比较两种丝素膜的结构、热分解机理与热力学参数

刘其春^{1,2}, 王昉^{1*}, 李莹莹^{1,2}, 于海洋^{1,2}, 马青玉³, 顾正桂^{2*}

1. 南京师范大学分析测试中心, 南京 210023

2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023

3. 南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: wangfang@njnu.edu.cn; guzhenggui@njnu.edu.cn

收稿日期: 2018-12-23; 接受日期: 2019-01-21; 网络版发表日期: 2019-03-18

国家自然科学基金(编号: 11474166)和江苏省高校自然科学基金(编号: 15KJB150018)资助项目

摘要 本文利用氯化钙-甲酸体系制备了来源于中国和泰国家蚕的两种丝素膜。通过扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱和X射线衍射以及热重分析技术, 分别表征了膜材料的形貌、分子构象、热稳定性以及热分解机理, 获得了动力学参数(活化能 E 和指前因子 A)和热力学参数($\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$), 并对其进行了比较研究。结果表明, 1.5 wt%浓度体系下的丝素膜结构主要呈现 β -折叠, 3.0 wt%浓度体系下的膜结构以无规线团或 α -螺旋为主; 3.0 wt%浓度下的膜在不同升温速率下的分解温度、活化能和活化焓均低于1.5 wt%浓度下的, 后者的热稳定性优于前者; 相同浓度体系下, 泰国丝素膜的 β -折叠含量略高于中国丝素膜, 具有更好的热稳定性; 通过Achar微分法和Coats-Redfern积分法计算发现, 两种丝素膜在464~594 K的热分解过程都遵循二维扩散机理。

关键词 丝素, 分子构象, 热分解机理, 热力学, 热分析

1 引言

在自然界众多的天然高分子材料中, 人们对蚕丝格外关注, 因为其除了具有吸湿性和鲜亮的光泽, 被人们用作高档的纺织材料之外, 它还具有良好的力学性能、生物相容性以及生物可降解性等, 可以应用于食品、医药、生物技术和日用精细化工等领域^[1-5]。

天然蚕丝经脱胶、溶解、冷冻干燥、自然干燥或通过静电纺丝等工序后, 可以制成再生丝素材料^[6-9]。但是, 再生丝素材料性能的优劣, 在很大程度上受到

其制备工艺的影响。制备方法可由无机盐水溶液^[10]、磷酸溶液^[11]或离子液体制备^[12], 然而, 这样获得的丝素蛋白溶液稳定性不够, 且存在蛋白析出或制备周期长的缺点^[13]。本课题组在前期制备出水溶性丝素膜^[14]。利用氯化钙-甲酸体系进行制备^[15], 不仅能有效解决上述难题, 还能够获得力学性能优良且不溶于水和具有纳米纤维结构的丝素膜^[16,17]。

由于受到生长环境和地域的影响, 同属于*Bombyx mori*科系的不同地域的蚕丝性能结构会有差异。例如, 同吃桑叶的来源于中国家蚕丝多数呈现白色, 来源于

引用格式: Liu Q, Wang F, Li Y, Yu H, Ma Q, Gu Z. Comparative studies of structure, thermal decomposition mechanism and thermodynamic parameters of two kinds of silk fibroin films. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1014–1029, doi: 10.1360/N032018-00265

泰国的家蚕丝呈金黄色, 它们的玻璃化转变温度和力学性能也不同^[14].

对于再生丝素材料的分析研究与表征手段有多种, 其中, 热分析技术是最有效的分析方法之一. 通过它可以评估材料的热稳定性, 包括热分解温度、热降解速率和老化时间等特性^[18-21], 同时也可以进行热力学和热分解动力学研究^[22-24]. 本课题组^[25]曾经制备了微孔聚乳酸支架材料, 利用Kissinger、Ozawa-Doyle和Vyazovkin方程进行热分解动力学计算, 并推算氮气环境下材料的降解时间和使用寿命. Sreeram等^[26]通过等温热重量分析法对聚对苯乙烯共轭聚合物膜进行反应动力学研究, 他们发现聚对苯乙烯脱氯化氢作用的活化能显著低于聚氯乙烯发生脱氯化氢作用所需的活化能, 后者可以在更低的温度下发生脱除氯化氢反应.

本文利用氯化钙-甲酸体系分别制备了来源于中国(MSF)和泰国家蚕(TSF)的两种丝素膜, 利用扫描电子显微镜(SEM)观察了膜材料的形貌, 傅里叶红外光谱(FTIR)和X射线衍射(XRD)技术表征膜材料的分子构象, 热重分析(TG)测定了膜材料的热稳定性和热分解特性, 并采用Kissinger、Ozawa和Vyazovkin数学模型计算了热分解过程的动力学参数, 探讨了其热稳定性机理和氯化钙浓度对膜材料热分解过程的热力学影响. 同时, 利用Achar微分法和Coats-Redfern积分法进行热分解最可几机理函数的判定, 并对两种来源的丝素膜进行了比较研究. 本研究提供的丝素膜的热变性、稳定性以及热分解机理和热力学参数等有用信息, 可以为丝素蛋白材料及其复合材料的合成研究以及实际生产工艺路线的选择提供帮助, 对促进绿色天然材料的实际利用, 具有重要的理论与实践意义.

2 实验部分

2.1 化学试剂及仪器

材料与试剂: 中国家蚕丝(丹东七月贸易有限公司); 泰国家蚕丝(泰国Nakornratchasima皇后养蚕中心); 无水氯化钙(96.00%, AR纯度), 甲酸(88.00%, AR纯度), 丙酮(99.50%, AR纯度), 广东汕头市西陇化工厂.

仪器: (1) 将材料放置在溅射仪内, 设置电流为20 mA, 每个面镀三次, 每次10 s; SEM的工作电压为10 kV, 工作距离为15 mm, 镀好膜的样品放入日本JEOL公司的JSM-7600F的扫描电子显微镜的样品腔

内, 进行形貌观察; (2) 将样品直接放在美国Thermo Nicolet公司NEXUS-670型FTIR光谱仪的Ge晶体上, 旋转OMNI采样器固定钮, 压住样品, 利用单反射ATR-OMNI采样器进行信号收集, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为32次, 光谱范围为 $1750\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 进行红外光谱测定; (3) 利用日本理学公司生产的D/max2500/pc型X射线衍射仪对样品进行测定, 使用Cu K α 辐射, 管压为40 kV、管流为200 mA, 衍射角 2θ 范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速率为 5° min^{-1} ; (4) 利用美国PerkinElmer公司生产的Pyris 1 TGA热重分析仪进行样品测定, 氮气气氛作为保护气, 氮气流速为 50 mL min^{-1} 的情况下, 升温速率分别为2、5、10和 15 K min^{-1} , 温度范围为室温 $\sim 900.00\text{ K}$.

2.2 丝素膜的制备

称取一定等质量的中国家蚕脱胶蚕丝, 分别置于1.50 wt%和3.00 wt%浓度的氯化钙-甲酸溶液中溶解, 配制成8.00 wt%的丝素蛋白溶液. 经过过滤、浇铸、去除溶剂、漂洗、风干, 获得氯化钙浓度1.50 wt%和3.00 wt%的中国家蚕丝素膜(MSF-1.5和MSF-3.0). 用上述同样方法制得泰国家蚕丝素膜(TSF-1.5和TSF-3.0).

3 结果与讨论

3.1 丝素膜的表现形貌

图1上层为中国家蚕丝素膜和泰国家蚕丝素膜的扫描电子显微镜图, 下层是对上层红色方框某个区域再放大(下层为放大50000倍的SEM)的形貌图. 可以看出, MSF在氯化钙溶液浓度为1.5 wt%时(图1(a)), 膜表面的纤维形成了三维的多孔结构. 50000倍下SEM观察, 可以看到均匀、致密的微纤维结构; 当浓度增大到3 wt%时(图1(b)), MSF的丝素纤维三维结构变得润滑, 在高倍下呈现紧密团状结构; 而泰蚕丝素膜TSF-1.5 (图1(c))表面的纤维出现膨润条状结构, 这可能是由于氯化钙首先渗透到纤维结构的内部, 与丝素中酪氨酸残基酚羟基邻位上的氢发生交换, 并破坏了链间的共价键^[15]; TSF-3.0表面平滑而突兀(图1(d)), 50000倍下SEM观察, 呈现细小纤维颗粒状, 说明丝素表面的纤维结构进一步膨润、溶失. 有文献指出^[8], 氯化钙浓度的增大会导致丝蛋白酚羟基邻位上的氢交换量增

图1 丝素膜MSF-1.5 (a)、MSF-3.0 (b)、TSF-1.5 (c)和TSF-3.0 (d)的SEM形貌图. 上图标尺: 10 μm , 下图标尺: 100 nm (网络版彩图)

Figure 1 SEM images of (a) MSF-1.5, (b) MSF-3.0, (c) TSF-1.5, (d) TSF-3.0 (top scale bar: 10 μm , bottom scale bar: 100 nm) (color online).

加, 纤维结构膨润, 直至发生溶解.

3.2 丝素膜的结构

图2是中国丝素膜MSF-1.5和MSF-3.0的红外光谱图, 从图中可以看出, MSF-1.5在酰胺I区的红外特征峰都出现在 1625 cm^{-1} , 酰胺II的红外特征峰都在 1523 cm^{-1} . 这表明MSF-1.5的结构主要是 β -折叠结构^[27], 并且在 1645 cm^{-1} 还有一个小肩峰, 说明MSF-1.5结构中还可能含有一定量的 β -turn结构^[28]. 当溶液中氯化钙浓度达到3.00 wt%时, 从图中可以看出酰胺I区只出现一个红外吸收峰(1645 cm^{-1}), 酰胺II区的峰出现在 1545 cm^{-1} , 这说明当氯化钙的浓度达到3.00 wt%时, 丝素蛋白结构中主要以无规线团结构为主. 有文献指出^[29,30], 钙离子会渗透到丝素纤维内部, 破坏蛋白分子内部的氢键和范德华力等次价键. 同时, 钙离子与丝素蛋白分子链上的丝氨酸、酪氨酸和侧链羟基发生配位, 使得红外吸收峰位向高波数移动, 蛋白结构由 β -折叠变成以无规线团为主. 因此可以推断, MSF-1.5中主要以 β 折叠为主, MSF-3.0中主要以无规卷曲为主. 表1为中国家蚕丝和泰国家蚕丝在酰胺I区和酰胺II区的红外特征峰归属. 从表中可以看出在相同浓度制备下的丝素膜在酰胺I区的特征峰归属是相同的(1.5%: 1625 cm^{-1} ; 3.0%: 1645 cm^{-1}); 但在酰胺II区有着显著

图2 MSF-1.5和MSF-3.0的红外光谱图(网络版彩图)

Figure 2 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of MSF-1.5 and MSF-3.0 (color online).

的差异: MSF-1.5和MSF-3.0的特征峰分别为 1523 和 1545 cm^{-1} ; TSF-1.5和TSF-3.0特征峰分别为 1522 和 1534 cm^{-1} . 因此, 两种丝素膜都随着氯化钙浓度的增加, 其对应的红外特征峰往高波数偏移. 这些结果表明, 氯化钙浓度对这两种丝素具有相同的影响.

一般认为, 丝素蛋白有两种结晶结构, 即silk I和silk II结构. silk I结构的主要构象是 α -螺旋和无规线团, 其对应的衍射角 2θ 在 12.2° 、 28.2° 、 24.7° 和 27.9° 附近, silk II结构(主要构象是 β -折叠)的主要衍射峰位在 18.9° 、 20.7° 和 24.0° 附近^[31,32]. 从XRD衍射图(图3)中

表 1 两种丝素膜的红外归属^{a)}Table 1 Attribution of infrared characteristic peak of two silk fibroin films^{a)}

样品	来源	氯化钙浓度 (%)	酰胺I区 (cm^{-1})	酰胺II区 (cm^{-1})
MSF-1.5	中国家蚕	1.5	1625	1523
TSF-1.5	泰国家蚕	1.5	1625	1522
MSF-3.0	中国家蚕	3.0	1645	1545
TSF-3.0	泰国家蚕	3.0	1645	1534

a) 以上红外实验为每个样品测试3次, 最大误差 $\Delta\nu \leq 2 \text{ cm}^{-1}$

图 3 MSF-1.5和MSF-3.0的X射线衍射图(网络版彩图)

Figure 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of MSF-1.5 and MSF-3.0 (color online).

可以看到, MSF-1.5在宽衍射峰中有两个小衍射峰, 分别在 22.6° 和 23.7° , 根据衍射峰位的判断, 这个丝素膜中含有一定量的silk II结构(β -折叠结构); MSF-3.0的宽衍射峰中也同样出现两个小衍射峰, 但与MSF-1.5相比, 其衍射峰都向高位偏移, 并且其对应的衍射峰位分别在 24.6° 和 27.3° , 这两处的衍射峰归属于silk I结构. 由此可见, 浓度提高使得MSF-3.0内含有较多的silk I结构. 这一现象表明, 较高的氯化钙浓度可能会破坏丝素蛋白分子链间的氢键, 使其silk II向silk I结构转变. 对丝素膜的XRD和FTIR谱图进行高斯函数拟合和计算 β -折叠含量, 列于表2. 从表2的XRD计算值看出, 氯化钙浓度为1.5%的丝素膜的 β -折叠含量分别为: 中国丝素为48.46%, 泰国丝素为50.23%; 氯化钙浓度为3.0%的丝素膜的 β -折叠含量分别为: 中国丝素膜为21.84%, 泰国丝素膜为22.69%. 说明氯化钙浓度使得silk II结晶含量少于MSF-1.5. FTIR实验数据拟合计算的结果与此结果一致(表2). 比较两种丝素膜中 β -折叠含量发现, 在相同浓度制备下, MSF的 β -折叠含量略低于TSF.

3.3 丝素膜的热分解机理

3.3.1 丝素蛋白的热稳定性

由图4可知, 中国家蚕丝素膜存在两个失重阶段: 第一阶段的失重台阶是在464 K之前, 这主要是一些自由水和低沸点化合物^[33], 失重量约为1%; 第二阶段失重是从464 K开始, 同时丝素膜在TG曲线上达到最大分解速率时所对应温度 T_p , 即DTG曲线上最大峰所对应的峰温在564~594 K之间, 并且在900.00 K时总失重量可达60%左右, 这一阶段可以认为是丝素膜中丝素蛋白分子间侧链和主链遭到破坏引起的分解失重^[34]. 从图4中可以看出, MSF-1.5的起始分解温度(T_{onset})比MSF-3.0高, 这可能是由于高浓度的钙离子对丝素蛋白分子间的氢键破坏程度更大, 使其silk II (β -折叠)含量减小, 导致其分子链段更加无序化, 非晶化程度增大, 从而使得膜的分解温度降低, 热稳定性下降^[35]. 在泰国丝素膜的实验中, 采用相同的实验条件进行测定, 结果列于表3. 其中, 泰国丝素膜TSF-1.5的 T_p 和 T_{onset} 分别为570.53和551.03 K; TSF-3.0的 T_p 和 T_{onset} 分别为566.92和545.81 K. 另外, 以 T_p 为参照温度, 发现该温度下MSF-1.5和TSF-1.5的残余量较多, 分别可达78.46%和77.80%, 当氯化钙浓度增加到3 wt%时, 膜的失重量会逐渐增加. 进一步说明了氯化钙浓度对两种丝素膜的稳定性具有相同的影响, 其中, 泰丝素蛋白膜有较好的热稳定特性.

3.3.2 丝素膜的热分解动力学参数

MSF-1.5、MSF-3.0、TSF-1.5和TSF-3.0的热分解动力学基础数据列于表4. 从表4中可以看出, 丝素膜起始分解温度和最大分解速率对应温度以及失重反应所对应的特征温度均随着升温速率的提高向高温方向偏移, 但不影响总失重量^[36,37]. 我们将对丝素膜第二阶段

表 2 两种丝素膜的FTIR和XRD的拟合结果^{a)}Table 2 Fitting results of two kinds of silk fibroin films by FTIR and XRD^{a)}

样品	来源	氯化钙浓度 (%)	β -折叠含量 (%)	
			XRD拟合计算	FTIR拟合计算
MSF-1.5	中国家蚕	1.5	48.46	45.88
TSF-1.5	泰国家蚕	1.5	50.23	48.86
MSF-3.0	中国家蚕	3.0	21.84	18.25
TSF-3.0	泰国家蚕	3.0	22.69	20.14

a) 以上XRD实验为每个样品测试3次, 最大误差 $d \leq 0.02$. 表中所有数据的误差范围为 $\pm 1\%$

图 4 MSF-1.5和MSF-3.0的热重曲线图(网络版彩图)

Figure 4 TG curves of MSF-1.5 and MSF-3.0 at a heating rate of 10 K min^{-1} (color online).

(464~900 K)的热分解反应进行动力学分析, 揭示其老化时间、热稳定性及反应机理等, 为丝素膜在不同应用领域上的研究提供更多有用信息。

图5是中国国家蚕丝素膜的不同升温速率(2、5、10和 15 K min^{-1})的热重曲线和热重微分曲线。可以看出, 随着升温速率的增大, 膜的分解曲线向高温方向发生偏移。这是由于升温较快, 使得材料对温度的热滞后现象较明显^[38]。由表4中的数据推测, 随着氯化钙浓度的增大, 最大升温速率下其分解温度与最小升温速率下的差值在逐渐增大。例如, 1.50 wt%浓度制备的中国丝素膜在 2 K min^{-1} 时的 T_{onset} 为 525.10 K , 在 15 K min^{-1} 时的 T_{onset} 为 551.69 K , 这两者的差值 ΔT_1 为 26.59 K , $3.00 \text{ wt\%}$ 浓度制备的膜的 ΔT_1 增加到 30.32 K 。同时, 泰国丝素膜也出现同样的情况。这可能是因为材料中无规线团含量占主导, 即无序化程度增加、取向度降低, 使得其热稳定性降低。因此, 在相同实验条件下, 高浓度制备的膜比低浓度下的膜易分解, 其起始分

解温度随着浓度增大而减小, 且受升温速率的影响也较大。

3.3.3 丝素膜热分解动力学机理

以中国家蚕丝素膜为例, 进行详细说明。从图5(A, B)中看出, 约从起始分解温度(Onset温度) 464 K 开始, 丝素膜的分子骨架断裂, 试样开始发生大规模分解反应, 分解速率逐渐增大, MSF-1.5和MSF-3.0的最大失重速率所对应的温度不超过 584 K 。之后, 分解速率开始逐渐减小。其中, MSF-1.5试样的DTG主峰中含有一微小肩峰(约 $594 \sim 774 \text{ K}$)。本文运用TG-DTG技术, 采用三种方法(Ozawa法、Kissinger法和Vyazovkin法^[39-41])分别对丝素膜在 $464 \sim 594 \text{ K}$ 和 $594 \sim 900 \text{ K}$ 这两个温度区间的两个分解过程进行了动力学参数(活化能 E 和指前因子 $\ln A$)计算, 其过程如下。

将表5中数据代入(1)、(2)和(3)式中进行线性回归拟合, 求得其相应的活化能 E_a 。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right] - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT_a} \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_a^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_a} + \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) \quad (3)$$

其中, β 为升温速率(K min^{-1}); A 为指前因子(s^{-1}); E_a 为转化率 α 下对应的活化能(kJ mol^{-1}); $g(\alpha)$ 为分解反应的积分函数; R 为理想气体常数($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T_p 为最大失重速率对应的温度(K); T_a 为转化率 α 下对应的温度(K)。

综合以上拟合结果, 将其计算结果列于表6和7。由表6中看出, Ozawa法和Vyazovkin法计算MSF-1.5的活

表 3 两种丝素膜在 10 K min^{-1} 的升温速率下的测得热分解数据^{a)}Table 3 Thermal decomposition data of two silk fibroin films measured at a heating rate of 10 K min^{-1} ^{a)}

样品	来源	T_{onset} (K)	T_p (K)	Residue mass- T_p (%)
MSF-1.5	中国家蚕	545.81	571.86	78.46
TSF-1.5	泰国家蚕	551.03	570.53	77.80
MSF-3.0	中国家蚕	542.78	568.43	76.75
TSF-3.0	泰国家蚕	545.81	566.92	75.39

a) T_{onset} 为样品的起始分解温度; T_p 为是TG曲线上分解速率达到最大时所对应的温度, 即DTG曲线上最大峰所对应的峰温

表 4 两种丝素膜的TG热分解特征温度^{a)}Table 4 The thermal decomposition characteristics of the temperature of two kinds of silk films^{a)}

样品	不同升温速率的 T_{onset} (K)				不同升温速率的 T_p (K)				ΔT_1 (K)
	2 K min^{-1}	5 K min^{-1}	10 K min^{-1}	15 K min^{-1}	2 K min^{-1}	5 K min^{-1}	10 K min^{-1}	15 K min^{-1}	
MSF-1.5	525.10	538.00	545.81	551.69	551.27	565.58	571.86	581.49	26.59
MSF-3.0	519.08	532.85	542.78	549.40	550.97	562.35	568.43	580.00	30.32
TSF-1.5	531.33	540.45	551.03	557.68	546.54	559.09	570.53	578.10	26.35
TSF-3.0	522.79	538.48	548.27	550.11	541.63	554.84	566.92	573.02	28.32

a) ΔT_1 为同一丝素在最大升温速率与最小升温速率下的起始分解温度差; T_p 为是TG曲线上分解速率达到最大时所对应的温度, 即DTG曲线上最大峰所对应的峰温

图 5 MSF-1.5 (A)和MSF-3.0 (B)在不同升温速率下的TG和DTG曲线。(a) 2 K min^{-1} ; (b) 5 K min^{-1} ; (c) 10 K min^{-1} ; (d) 15 K min^{-1} (网络版彩图)

Figure 5 TG and DTG curves of (A) MSF-1.5 and (B) MSF-3.0 at different heating rates. (a) 2 K min^{-1} ; (b) 5 K min^{-1} ; (c) 10 K min^{-1} ; (d) 15 K min^{-1} (color online).

化能分别为 158.35 和 $157.47\text{ kJ mol}^{-1}$, MSF-3.0的活化能分别 154.92 和 $154.08\text{ kJ mol}^{-1}$, 这两种方法计算的活化能数值很接近, Kissinger法计算MSF-1.5和MSF-3.0的活化能分别是 157.95 和 $153.98\text{ kJ mol}^{-1}$; 同样, 用Ozawa法和Vyazovkin法计算TSF-1.5的活化能分别为 189.81 和 $190.31\text{ kJ mol}^{-1}$, TSF-3.0的活化能分别 174.88 和 $173.85\text{ kJ mol}^{-1}$. 用Kissinger法计算TSF-1.5和TSF-

3.0的活化能分别是 189.55 和 $174.84\text{ kJ mol}^{-1}$. 从数值上可以发现, Ozawa法、Vyazovkin法和Kissinger法的计算结果均非常接近. 说明通过这三种方法所得到的两种丝素膜的热分解活化能较为准确可信. 为了得到更加准确的活化能, 我们分别将两种丝素膜下三种方法所得的活化能取平均值, 即MSF-1.5的平均活化能 E 为 $157.92\text{ kJ mol}^{-1}$, 指前因子 $\ln A$ 为 25.57 s^{-1} , MSF-3.0

表 5 不同升温速率下中国丝素膜的热分解温度

Table 5 Thermal decomposition temperatures of MSF-1.5 and MSF-3.0 at different heating rates

	β (K min ⁻¹) (464~594 K) ^{a)}				β (K min ⁻¹) (594~900 K) ^{a)}				α ^{b)}
	2 K	5 K	10 K	15 K	2 K	5 K	10 K	15 K	
T_a (K) ^{c)} (MSF-1.5)	489.54	497.81	507.45	518.30	594.90	597.28	608.06	619.68	0.10
	501.06	509.41	518.89	531.07	596.38	601.39	611.75	623.41	0.15
	512.58	521.01	530.32	543.83	599.36	605.57	615.53	627.14	0.20
	519.44	526.47	540.27	547.72	599.25	610.97	620.51	631.71	0.25
	526.30	531.93	550.22	551.61	594.98	616.36	625.48	636.27	0.30
	529.29	536.68	549.91	554.96	597.62	623.46	630.88	641.25	0.35
	532.27	541.43	549.59	558.31	598.25	629.63	636.27	646.22	0.40
	534.49	543.38	553.72	561.02	607.38	638.76	644.57	652.86	0.45
	536.70	545.33	557.85	563.73	616.50	647.88	652.86	659.56	0.50
	236.75	547.53	559.93	567.04	627.21	658.59	662.78	668.11	0.55
	536.70	549.73	562.01	570.34	637.91	669.29	672.69	676.71	0.60
	538.44	551.53	563.72	571.02	661.22	692.69	695.98	700.19	0.65
	540.17	553.33	565.43	571.70	684.52	715.93	719.27	723.66	0.70
	543.51	554.92	566.98	573.43	702.47	733.85	750.97	740.14	0.75
	546.84	556.51	568.52	575.16	720.41	751.79	752.67	756.62	0.80
	547.91	557.99	569.97	576.90	634.70	666.08	671.76	679.71	0.85
	548.98	559.47	571.41	578.64	548.98	598.36	590.85	602.79	0.90
T_p (K) ^{d)}	546.54	559.09	570.53	578.10	580.23	597.46	613.83	619.63	
T_a (K) ^{c)} (MSF-3.0)	488.19	497.76	507.39	517.65	594.14	604.84	614.28	623.11	0.10
	499.73	508.59	518.58	529.61	597.92	608.94	617.43	626.25	0.15
	511.26	519.42	529.76	541.56	601.69	613.03	620.58	629.39	0.20
	517.97	525.26	538.16	547.25	606.73	618.07	624.99	633.49	0.25
	524.68	531.09	546.56	552.93	611.77	623.14	629.39	637.58	0.30
	527.96	536.30	548.19	555.84	619.45	631.89	634.87	642.11	0.35
	531.24	541.50	549.81	558.74	627.12	634.67	640.34	646.63	0.40
	533.23	544.36	553.47	561.58	636.25	642.86	646.95	651.67	0.45
	535.21	547.21	557.12	564.41	645.37	651.04	653.56	656.71	0.50
	536.26	548.55	558.94	566.28	656.72	660.18	662.28	663.85	0.55
	537.31	549.88	560.76	568.14	668.07	669.32	670.99	670.99	0.60
	538.58	551.88	562.33	569.28	677.67	675.63	683.66	684.36	0.65
	539.84	553.88	563.90	571.42	689.64	690.06	693.47	695.06	0.70
	541.89	555.33	565.38	572.93	699.28	695.67	796.61	709.03	0.75
	543.93	556.78	566.86	574.43	715.06	716.31	722.15	722.99	0.80
	544.31	558.17	568.17	575.86	731.31	732.36	742.25	740.93	0.85
	544.68	559.56	569.48	577.28	747.56	748.43	756.2	758.81	0.90
T_p (K) ^{d)}	541.63	554.84	566.92	573.02	558.34	581.66	597.77	615.71	

a) β 是升温速率; b) α 表示转化率; c) T_a 为不同转化率下对应温度; d) T_p 是TG曲线上分解速率达到最大时所对应的温度, 即DTG曲线上最大峰所对应的峰温

表 6 不同转化率下中国丝素膜的动力学参数^{a)}Table 6 Kinetic parameters of MSF-1.5 and MSF-3.0 at different conversions^{a)}

α_1 ^{b)}	Ozawa法				Kissinger法				Vyazovkin法			
	MSF-1.5		MSF-3.0		MSF-1.5		MSF-3.0		MSF-1.5		MSF-3.0	
	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	E_a (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r
0.10	139.00	0.978	136.83	0.986	—	—	—	—	137.82	0.975	135.55	0.984
0.15	139.53	0.969	140.28	0.978	—	—	—	—	137.99	0.976	137.89	0.980
0.20	139.82	0.966	142.90	0.973	—	—	—	—	138.27	0.961	141.54	0.970
0.25	145.29	0.957	145.45	0.970	—	—	—	—	145.28	0.987	145.79	0.998
0.30	150.54	0.958	149.32	0.974	—	—	—	—	149.36	0.953	148.09	0.971
0.35	168.45	0.991	150.25	0.980	—	—	—	—	168.57	0.968	167.98	0.987
0.40	183.41	0.990	174.35	0.992	—	—	—	—	183.83	0.989	174.30	0.991
0.45	180.25	0.990	170.25	0.992	—	—	—	—	178.92	0.996	170.26	0.992
0.50	171.00	0.991	165.51	0.999	—	—	—	—	170.69	0.990	164.93	0.999
0.55	164.32	0.997	160.29	0.995	—	—	—	—	158.39	0.995	160.29	0.993
0.60	144.54	0.998	146.97	0.999	—	—	—	—	142.69	0.998	156.69	0.999
0.65	154.37	0.996	150.40	0.997	—	—	—	—	150.48	0.994	155.01	0.995
0.70	153.90	0.999	156.73	0.999	—	—	—	—	152.62	0.999	155.61	0.999
0.75	167.29	0.996	158.49	0.999	—	—	—	—	162.39	0.993	159.28	0.999
0.80	172.62	0.994	162.82	0.999	—	—	—	—	172.22	0.994	161.95	0.999
0.85	170.27	0.995	160.37	0.999	—	—	—	—	170.48	0.992	158.38	0.999
0.90	167.62	0.996	155.07	0.999	—	—	—	—	167.23	0.995	153.79	0.999
$\overline{E}_a$ (kJ mol ⁻¹) ^{d)}	158.35	—	154.92	—	157.95	0.999	153.98	0.999	157.47	—	154.08	—
$\ln A$ (s ⁻¹) ^{e)}	—	—	—	—	25.57	—	25.38	—	—	—	—	—

a) 动力学参数是在 15 K 升温速率下从 TG 曲线上 464~594 K 获得; b) α_1 是不同转化率; c) E_a 是降解过程中的活化能; d) $\overline{E}_a$ 是利用某一种方程计算的平均活化能; e) $\ln A$ 是指前因子的自然对数

的平均活化能 $\overline{E}$ 为 154.89 kJ mol⁻¹, 指前因子 $\ln A$ 为 25.38 s⁻¹; TSF-1.5 的平均活化能 $\overline{E}$ 为 189.89 kJ mol⁻¹, 指前因子 $\ln A$ 为 39.47 s⁻¹, TSF-3.0 的平均活化能 $\overline{E}$ 为 174.52 kJ mol⁻¹, 指前因子 $\ln A$ 为 36.38 s⁻¹. 根据膜材料的动力学计算结果来看, 高浓度氯化钙下制备的丝素膜的平均反应活化能 $\overline{E}$ 要低于低浓度下的. 众所周知, 反应活化能越低, 表明反应活性就越强, 分解反应就越容易发生, 因此, 高浓度氯化钙下制备的丝素膜就越易发生分解, 这与丝素膜 TG 分析的结论相一致.

另外, 从表 7 可以发现, 用 Ozawa 法和 Vyazovkin 法这两种方法计算 MSF-1.5 和 MSF-3.0 在 594~900 K 区间的活化能与 Kissinger 法计算的活化能差异较大, 且这两种方法计算的活化能随着转化率的增大均呈现先增

大后减小的变化趋势, 变化较大. 本文着重对 464~594 K 范围内的分解过程进行热分析动力学研究.

3.3.4 丝素蛋白膜热力学参数测定

通过将表 6 中计算的活化能、指前因子代入到式 (4~6), 计算其 DTG 曲线上的峰温 T_p 的热力学参数: 活化焓、熵以及吉布斯自由能, 并将结果列于表 8.

$$-\frac{E}{RT} + \ln A = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \ln \frac{k_B T}{h} \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (6)$$

其中, $\Delta G^\ddagger$ 为活化吉布斯自由能, $\Delta H^\ddagger$ 为活化焓, $\Delta S^\ddagger$ 为

表 7 不同转化率下中国丝素膜的动力学参数^{a)}

Table 7 Kinetic parameters of MSF-1.5 and MSF-3.0 at different conversions^{a)}

α_2^b	Ozawa法				Kissinger法				Vyazovkin法			
	MSF-1.5		MSF-3.0		MSF-1.5		MSF-3.0		MSF-1.5		MSF-3.0	
	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r	$E_a^{(c)}$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	r
0.10	174.76	0.996	181.59	0.994	—	—	—	—	179.65	0.996	186.96	0.993
0.15	177.11	0.997	192.12	0.995	—	—	—	—	187.88	0.997	199.7	0.992
0.20	192.87	0.996	197.33	0.994	—	—	—	—	198.58	0.996	203.37	0.993
0.25	207.84	0.998	207.36	0.993	—	—	—	—	202.45	0.995	211.69	0.992
0.30	224.56	0.996	219.85	0.993	—	—	—	—	231.17	0.996	226.92	0.993
0.35	247.01	0.999	275.39	0.991	—	—	—	—	253.07	0.993	289.72	0.991
0.40	275.56	0.990	301.31	0.992	—	—	—	—	285.25	0.990	312.38	0.992
0.45	297.61	0.992	266.72	0.999	—	—	—	—	355.46	0.997	292.72	0.991
0.50	411.03	0.993	549.35	0.994	—	—	—	—	427.39	0.994	572.98	0.993
0.55	648.11	0.992	896.33	0.993	—	—	—	—	521.53	0.995	601.8	0.994
0.60	743.69	0.991	1073.93	0.930	—	—	—	—	776.91	0.992	1123.95	0.929
0.65	597.09	0.947	564.08	0.978	—	—	—	—	602.53	0.987	800.5	0.994
0.70	502.05	0.658	770.73	0.946	—	—	—	—	522.02	0.650	804.65	0.944
0.75	786.09	0.789	647.12	0.987	—	—	—	—	702.55	0.943	702.52	0.956
0.80	1215.65	0.949	597.06	0.930	—	—	—	—	1271.85	0.949	621.45	0.928
0.85	669.92	0.994	297.17	0.976	—	—	—	—	402.55	0.957	202.42	0.937
0.90	164.75	0.995	151.92	0.999	—	—	—	—	169.41	0.995	156.03	0.999
$\overline{E}_a$ (kJ mol ⁻¹) ^{d)}	503.47	—	486.15	—	134.46	0.998	95.94	0.994	453.46	—	477.36	—
$\ln A$ (s ⁻¹) ^{e)}	—	—	—	—	18.35		12.18		—	—	—	—

a) 动力学参数是在 15 K 升温速率下从 TG 曲线上 594~900 K 获得; b) α_1 是不同转化率; c) E_a 是降解过程中的活化能; d) $\overline{E}_a$ 是利用某一种方程计算的平均活化能; e) $\ln A$ 是指前因子的自然对数

活化熵, h 为普朗克常数($6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$), R 为气体常数($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), k_B 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T 为绝对温度(K).

从表8中看出, $\Delta G^\ddagger > 0$ 表明丝素膜的分解过程并不是自发进行的, 需要外界提供能量才会发生热分解. 表8中MSF-1.5和MSF-3.0这些热力学参数都为正值, 说明TSF-1.5和TSF-3.0的分解过程需要吸收一定的能量($\Delta G^\ddagger > 0$), 在丝素膜分解过程中非共价键的断裂($\Delta H^\ddagger > 0$)及丝素蛋白的结构打开增加了体系的无序性($\Delta S^\ddagger > 0$)^[42]. 但我们发现MSF-3.0不同的升温速率所对应的 $\Delta G^\ddagger$ 和 $\Delta H^\ddagger$ 都比MSF-1.5的要小, 说明MSF-3.0较易发生分解行为, MSF-3.0中的非共价键数量较MSF-1.5要少, 即较高浓度的钙离子对丝素蛋白分子链段间

的非共价键(氢键)破坏程度较大, 使得其链段无序程度增大, 即MSF-3.0较MSF-1.5的结晶程度要低, 这一结果与FTIR和XRD分析结果一致. 此外, 由于反应速率受活化能的影响: 活化能越大, 分解反应速率越慢^[43]. 从表8中看出MSF-1.5的平均活化能 $\overline{E}$ 比MSF-3.0大, 所以MSF-1.5的热分解反应速率较MSF-3.0要缓慢, MSF-1.5样品的热稳定性比MSF-3.0要好.

3.3.5 丝素膜的等温失重时间比较

$$\log t \cong \log \left(\frac{E}{\beta R} \right) - 2.315 + \frac{E}{2.303RT_H} - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

利用式(7)可以计算丝素膜的等温失重时间^[44], 其中, β (升温速率)为 15 K min^{-1} , T 在 β 升温速率下达到某

表 8 两种丝素膜在 T_p 温度下的热力学参数^{a)}Table 8 Thermodynamic data of two kinds of silk fibroin films at T_p ^{a)}

样品	来源	氯化钙浓度 (%)	β (K min ⁻¹)	T_p (K) ^{b)}	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) ^{c)}	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) ^{d)}	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ^{e)}
MSF-1.5	中国家蚕	1.5%	2	546.44	148.67	190.35	77.36
			5	559.09	147.56	189.79	77.45
			10	570.53	146.36	190.34	76.23
			15	578.10	145.47	188.35	76.15
MSF-3.0	中国家蚕	3.0%	2	541.63	147.35	176.01	51.35
			5	554.84	147.25	175.04	51.04
			10	566.92	146.02	173.56	50.86
			15	573.02	145.27	172.97	49.79
TSF-1.5	泰国家蚕	1.5%	2	552.65	146.46	185.69	70.59
			5	563.64	145.57	185.46	70.38
			10	572.29	145.07	185.67	70.25
			15	579.90	145.48	189.79	70.36
TSF-3.0	泰国家蚕	3.0%	2	549.25	145.04	169.58	44.59
			5	562.34	145.38	169.43	43.86
			10	571.78	144.02	169.59	43.69
			15	578.22	144.57	169.04	43.27

a) 热力学参数是从TG曲线上464~594 K获得, 其中升温速率为2、5、10和15 K min⁻¹; b) T_p 为TG曲线上分解速率达到最大时所对应的温度, 即DTG曲线上最大峰所对应的峰温; c) $\Delta G^\ddagger$ 是吉布斯自由能; d) $\Delta H^\ddagger$ 是活化能; e) $\Delta S^\ddagger$ 是活化熵

失重量时所对应的温度. 通过式(7)可计算任意温度 T_H 下达到某一失重量所需的时间 t . 经计算, MSF-3.0在464 K下失重0.50%所需时间为5.2 s左右, 而MSF-1.5在464 K下失重0.50%所需时间则约为13.5 s. 说明MSF-1.5较MSF-3.0有更很好的热稳定性. 在之前的研究中^[26], 我们选用泰国家蚕丝(TSF)在相同氯化钙浓度体系下制备了丝素膜, 并进行了等温时间的比较, 其结果列于表9. TSF-3.0在464 K下失重0.50%所需时间为5.5 s左右, 而TSF-1.5在464.15 K下失重0.50%所需时间则约为52.6 s, 说明在相同浓度体系下制备得到的丝素膜, TSF具有更好的热稳定性.

3.3.6 丝素膜的热分解最可几机理函数判定

本研究中采用Achar和Coats-Redfern两种方法对MSF-1.5进行热分解机理推测, Achar法和Coats-Redfern法分别如下^[45].

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT_a} \quad (8)$$

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T_a^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT_a} \quad (9)$$

表 9 两种丝素膜在464 K下失重0.50%所需的时间

Table 9 The time of weightlessness for 0.50% under 464 K

样品	来源	氯化钙浓度 (%)	t (s)
MSF-1.5	中国家蚕	1.5	13.8
TSF-1.5	泰国家蚕	1.5	52.6
MSF-3.0	中国家蚕	3.0	5.4
TSF-3.0	泰国家蚕	3.0	5.5

其中, α 为转化率; $f(\alpha)$ 为微分形式机理函数; $g(\alpha)$ 为积分形式机理函数; β 为升温速率(K mol⁻¹); $\ln A$ 为指前因子(s⁻¹); E_a 为转化率 α 下对应的活化能(kJ mol⁻¹); R 为理想气体常数(8.31 J K⁻¹ mol⁻¹); T_a 为转化率 α 下对应的温度(K).

将TG和DTG曲线(图5)中15 K min⁻¹升温速率下MSF-1.5和MSF-3.0的不同转化率所对应动力学基础数据列于表10. 将表10中的数据分别代入式(8)和(9)中, 再进行线性拟合, 求出不同机理函数所对应的动力学参数, 如活化能 E_a 、指前因子 $\ln A$ 和相关系数 r (表11和12).

根据文献^[46]: (1) E_a 和 $\ln A$ 符合热分解反应的一般

表 10 中国丝素膜的热分解动力学基础数据^{a)}

Table 10 Kinetics of thermal decomposition based data of China silk film^{a)}

编号	$\alpha^b)$	$T_a(K)^c)$				$(da/dr)(\% \min^{-1})^d)$			
		MSF-1.5	TSF-1.5	MSF-3.0	TSF-3.0	MSF-1.5	TSF-1.5	MSF-3.0	TSF-3.0
1	0.10	524.30	544.19	517.65	527.12	8.90	10.79	4.37	5.42
2	0.15	534.07	549.96	529.6	535.99	12.84	8.24	8.59	8.10
3	0.20	543.83	555.73	541.56	544.87	16.77	10.45	12.81	10.78
4	0.25	547.72	560.37	547.25	549.09	18.62	13.29	18.46	14.60
5	0.30	551.61	565.02	552.93	553.32	20.46	15.28	24.11	18.42
6	0.35	554.96	569.12	555.84	558.63	21.61	17.38	28.64	20.87
7	0.40	558.31	573.21	558.74	563.94	22.75	20.34	33.16	23.31
8	0.45	561.03	575.84	561.58	567.12	23.46	21.69	37.31	24.85
9	0.50	563.74	578.47	564.41	570.29	24.17	23.46	41.45	26.39
10	0.55	567.04	581.15	566.28	572.92	24.27	22.35	44.47	27.79
11	0.60	570.34	583.83	568.14	575.55	24.36	25.58	47.48	29.18
12	0.65	571.02	586.42	569.78	577.79	24.23	23.24	50.87	29.90
13	0.70	571.70	589.01	571.42	580.02	24.10	23.45	54.26	30.62
14	0.75	573.43	591.57	572.93	581.66	24.32	22.58	55.39	30.65
15	0.80	575.16	594.13	574.43	583.30	24.08	21.17	56.52	30.70
16	0.85	576.90	596.67	575.86	586.68	24.01	20.57	50.49	30.53
17	0.90	578.64	599.21	577.28	590.05	23.98	20.14	44.46	30.17

a) 动力学参数是从TG曲线上464~594 K获得, 其中升温速率为15 K min⁻¹, b) α 是转化率; c) T_a 为转化率 α 所对应的温度; d) da/dr 是两种丝素膜的转化率 α 的变化速率

规律(E_a 值在80.00~250.00 kJ mol⁻¹, $\ln A$ 在16.12~69.08 s⁻¹); (2) 相关系数 $r>0.990$; (3) 由微分和积分两种方法所得平均 $\ln A$ 值与Kissinger中所测的 $\ln A$ 值最为接近; (4) 由微分和积分两种方法所得活化能的平均值与Ozawa法得到的平均活化能最为接近. 如果同时满足以上4个条件, 那么所对应的机理函数即为热分解反应最可几机理函数^[47].

比较表11中的 E_a 、 $\ln A$ 和 r , 可以看出只有函数序号为24的机理函数同时满足上述4个条件, 因此MSF-1.5的热分解反应的机理函数为

$$f(\alpha) = 4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}, g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$$

采用与小节3.3.6中所述的相同方法, 计算MSF-3.0在464~594 K分解阶段的动力学所对应的动力学参数, 求得活化能 E_a 、指前因子 $\ln A$ 以及相关系数 r (表12). 通过与上述判定机理函数的4点要求相比较, 结果发现, 也只有24号的机理函数最合适. 故其最可几机理函数仍为:

$$f(\alpha) = 4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}, g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$$

结果表明, 用上述同样方法计算TSF-1.5和TSF-3.0, 求得TSF-1.5的热分解反应的机理函数为: $f(\alpha)=-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$, $g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$; TSF-3.0的最可几机理函数仍为: $f(\alpha)=-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$, $g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$. 结果表明, 两种丝素膜都遵循化学反应过程^[48,49].

4 结论

本文利用1.5 wt%和3.0 wt%浓度的氯化钙-甲酸体系分别制备了中国丝素膜和泰国丝素膜, 并进行了比较研究. 结果发现, 氯化钙浓度对两种丝素膜有着相同的影响机制, 较低氯化钙浓度(1.5 wt%)体系下制备的丝蛋白膜主要呈现 β -折叠结构; 氯化钙浓度增大到3.0 wt%, 膜中丝蛋白以无规线团或 α -螺旋结构为主; 在相同浓度制备下得到的两种丝蛋白膜中, MSF的 β -折叠含量略低于TSF.

表 11 MSF-1.5 的热分解微分法和积分法计算结果^{a)}Table 11 Results of MSF-1.5 thermal decomposition in differential method and integral method^{a)}

编号	Achar法				Coats-Redfern法			
	$f(x)^{a)}$	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (s ⁻¹)	$r^c)$	$g(x)^{b)}$	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (s ⁻¹)	$r^c)$
1	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$	-2.06	2.11	-0.071	$\frac{1}{\alpha^4}$	23.848	-4.00	0.995
2	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	8.94	4.68	0.292	$\frac{1}{\alpha^3}$	34.85	-1.33	0.996
3	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	30.94	9.67	0.7184	$\frac{1}{\alpha^2}$	56.85	3.74	0.997
4	1	65.47	17.11	0.631	α	122.85	18.24	0.997
5	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$	162.95	38.23	0.978	$\frac{2}{\alpha^3}$	78.85	8.64	0.997
6	α	-6.57	2.67	-0.175	$\ln \alpha$	—	—	—
7	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	135.97	33.14	0.991	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	104.99	14.82	0.992
8	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	112.71	27.92	0.992	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	76.46	8.46	0.991
9	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	89.45	22.58	0.992	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	47.92	1.94	0.990
10	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	77.82	19.83	0.992	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	33.65	-1.44	0.989
11	$\alpha(1-\alpha)$	78.97	21.98	0.957	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$	737.10	149.23	0.964
12	$\frac{1}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	322.03	73.67	0.987	$[- \ln(1-\alpha)]^2$	333.28	64.383	0.992
13	$\frac{1}{3}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	461.58	103.65	0.985	$[- \ln(1-\alpha)]^3$	504.5	101.10	0.992
14	$\frac{1}{4}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	601.13	133.52	0.984	$[- \ln(1-\alpha)]^4$	675.72	137.71	0.993
15	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	139.71	33.05	0.999	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.61	21.69	0.998
16	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	153.97	35.87	0.999	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	147.33	22.85	0.997
17	$\frac{1}{2}\alpha-1$	—	—	—	α^2	254.86	46.43	0.998
18	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$	236.49	53.67	0.999	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	276.52	50.715	0.999
19	$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	280.03	61.99	0.996	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$	303.82	55.458	0.997
20	$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}$	223.01	49.12	0.997	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	285.49	51.265	0.998
21	$1-\alpha$	182.48	43.40	0.989	$-\ln(1-\alpha)$	162.07	27.36	0.992
22	$(1-\alpha)^2$	268.02	62.71	0.953	$1/(1-\alpha)$	84.48	11.48	0.788
23	$1(1-\alpha)^3$	353.55	82.71	0.926	$\left[\frac{1}{1-\alpha}\right]^2$	178.12	33.29	0.804
24	$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$	161.10	37.19	0.997	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$	150.85	23.38	0.996
25	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{2}{3}}$	39.92	11.91	0.489	$(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$	37.66	0.13	0.753

(续表11)

26	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}}\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	365.57	81.30	0.975	$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^2$	384.01	74.55	0.980
27	$6(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	90.94	22.46	0.998	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	69.09	6.15	0.996
28	$4\left\{(1-\alpha)\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$	122.54	29.79	0.986	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$	65.73	5.54	0.998
29	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	11.41	5.47	0.125	$1-(1-\alpha)^2$	96.24	12.66	0.983
30	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	-74.12	-13.43	-0.444	$1-(1-\alpha)^3$	77.78	8.64	0.961
31	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	-159.66	-32.45	-0.608	$1-(1-\alpha)^4$	64.36	5.65	0.937

a) 动力学参数是从TG曲线上 464~594 K 获得, 其中升温速率为 15 K min⁻¹; b) $f(x)$ 为微分形式机理函数; c) $g(x)$ 为积分形式机理函数; d) r 为相关系数

表 12 MSF-3.0 的热分解微分法和积分法计算结果^{a)}Table 12 Results of MSF-1.5 thermal decomposition in differential method and integral method^{a)}

编号	Achar法				Coats-Redfern法			
	$f(x)^{b)}$	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (s ⁻¹)	$r^{d)}$	$g(x)^{c)}$	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (s ⁻¹)	$r^{d)}$
1	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$	16.75	6.32	0.646	$\alpha^{\frac{1}{4}}$	21.50	-4.59	0.880
2	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	26.94	8.73	0.808	$\alpha^{\frac{1}{3}}$	31.69	-2.08	0.925
3	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	47.33	13.37	0.925	$\alpha^{\frac{1}{2}}$	52.08	2.65	0.964
4	1	82.27	20.92	0.790	α	113.24	16.1402	0.987
5	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$	169.64	39.90	0.994	$\alpha^{\frac{2}{3}}$	72.46	7.22	0.989
6	α	-13.83	1.35	0.560	$\ln \alpha$	—	—	—
7	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	136.92	33.61	0.958	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	95.03	12.63	0.987
8	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	110.89	27.80	0.95	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	69.01	6.78	0.985
9	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	84.86	21.87	0.936	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	42.98	0.79	0.978
10	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	71.85	18.82	0.925	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	29.96	-2.33	0.971
11	$\alpha(1-\alpha)$	66.66	19.63	0.817	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$	791.63	161.02	0.951
12	$\frac{1}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	345.14	78.88	0.975	$[- \ln(1-\alpha)]^2$	303.26	57.96	0.984
13	$\frac{1}{3}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	501.31	112.42	0.978	$[- \ln(1-\alpha)]^3$	459.42	91.51	0.982
14	$\frac{1}{4}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	657.48	145.84	0.981	$[- \ln(1-\alpha)]^4$	615.59	124.93	0.981
15	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	148.73	35.22	0.992	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	128.61	19.08	0.988

(续表12)

16	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	162.14	37.86	0.984	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	134.41	20.04	0.988
17	$\frac{1}{2}\alpha-1$	—	—	—	α^2	235.55	42.30	0.988
18	$-\ln(1-\alpha)^{-1}$	264.65	59.91	0.997	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	254.35	45.97	0.988
19	$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	305.63	67.71	0.988	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$	277.89	49.91	0.986
20	$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}$	251.97	55.52	0.998	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	262.09	46.26	0.988
21	$1-\alpha$	188.97	45.06	0.966	$-\ln(1-\alpha)$	147.09	24.11	0.987
22	$(1-\alpha)^2$	269.46	63.34	0.919	$1/(1-\alpha)$	71.41	8.53	0.982
23	$1(1-\alpha)^3$	349.95	82.31	0.889	$\left[\frac{1}{1-\alpha}\right]^2$	151.9	27.57	0.976
24	$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$	168.85	39.10	0.980	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$	137.44	20.46	0.988
25	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{2}{3}}$	54.83	15.28	0.670	$(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$	31.17	-1.44	0.978
26	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}}\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	386.12	85.99	0.961	$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^2$	346.78	66.59	0.982
27	$6(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	90.402	22.60	0.976	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	62.66	4.70	0.982
28	$4\left\{(1-\alpha)\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$	120.13	29.55	0.940	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$	59.76	4.19	0.986
29	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	28.00	9.19	0.322	$1-(1-\alpha)^2$	90.01	11.29	0.968
30	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	-52.49	-8.69	0.341	$1-(1-\alpha)^3$	73.69	7.73	0.882
31	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	-133.00	-26.68	0.531	$1-(1-\alpha)^4$	61.69	5.06	0.603

a) 动力学参数是从TG曲线上464~594 K获得, 其中升温速率为15 K min⁻¹; b) $f(x)$ 为微分形式机理函数; c) $g(x)$ 为积分形式机理函数; d) r 为相关系数

分别运用Kissinger、Ozawa和Vyazovkin方法进行线性回归拟合求解其活化能发现, 在464~594 K温度区间, 这三种方法求得的活化能相差不大. MSF-1.5和MSF-3.0的平均活化能分别为157.92和154.89 kJ mol⁻¹. TSF-1.5和TSF-3.0分别为189.89和174.52 kJ mol⁻¹; 根据DTG曲线上最大的峰值温度计算出了热力学参数($\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$). $\Delta G^\ddagger > 0$ 表明, MSF-3.0不同升温速率所对应的 $\Delta G^\ddagger$ 和 $\Delta H^\ddagger$ 的值都比

MSF-1.5的要小, 可见MSF-3.0更容易发生热分解行为. TSF呈现相同的情况. 此外, 通过等温失重时间计算发现, 在464 K下, MSF-3.0失重0.50%需要5.2 s左右, 而MSF-1.5大约需要13.5 s, 说明MSF-1.5较MSF-3.0有更好的热稳定性. TSF呈现相同性质. 在相同浓度体系下制备得到的丝素膜, 泰国丝素膜具有更好的热稳定性. 另外, 中国丝素膜和泰国丝素膜的热分解机理都遵循二维扩散机制, 符合Valensi方程.

参考文献

- 1 Ha AW, Kang HJ, Kim SL, Kim MH, Kim WK. *Prev Nutr Food Sci*, 2018, 23: 70–76

- 2 Yu S, Yang W, Chen S, Chen M, Liu Y, Shao Z, Chen X. *RSC Adv*, 2014, 4: 18171–18177
- 3 Chen M, Shao Z, Chen X. *J Biomed Mater Res*, 2012, 100A: 203–210
- 4 Koh LD, Cheng Y, Teng CP, Khin YW, Loh XJ, Tee SY, Low M, Ye E, Yu HD, Zhang YW, Han MY. *Prog Polym Sci*, 2015, 46: 86–110
- 5 Numata K, Ifuku N, Masunaga H, Hikima T, Sakai T. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 1937–1946
- 6 Byette F, Bouchard F, Pellerin C, Paquin J, Marcotte I, Mateescu MA. *Polym Bull*, 2011, 67: 159–175
- 7 Zhou J, Zhang B, Shi L, Zhong J, Zhu J, Yan J, Wang P, Cao C, He D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 21813–21821
- 8 Nultsch K, Germershaus O. *Eur J Pharm Sci*, 2017, 106: 254–261
- 9 Zhang F, Lu Q, Yue X, Zuo B, Qin M, Li F, Kaplan DL, Zhang X. *Acta Biomater*, 2014, 12: 139–145
- 10 Matsumoto K, Uejima H, Iwasaki T, Sano Y, Sumino H. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 503–511
- 11 Zhang C, Song D, Lu Q, Hu X, Kaplan DL, Zhu H. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 2148–2153
- 12 Lu Q, Hu X, Wang X, Kluge JA, Lu S, Cebe P, Kaplan DL. *Acta Biomater*, 2010, 6: 1380–1387
- 13 Rockwood DN, Preda RC, Yücel T, Wang X, Lovett ML, Kaplan DL. *Nat Protoc*, 2011, 6: 1612–1631
- 14 Wang F, Wolf N, Rocks EM, Vuong T, Hu X. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 122: 1069–1076
- 15 Wang F, Yu H, Gu ZG, Si L, Liu Q, Hu X. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 130: 851–859
- 16 Wang F, Chandler P, Oszust R, Sowell E, Graham Z, Ardito W, Hu X. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 127: 923–929
- 17 Liu Q, Wang F, Gu Z, Ma Q, Hu X. *Int J Mol Sci*, 2018, 19: 3309
- 18 He T, Yue KF, Chen SP, Zhou SP, Yan N. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 1397–1407
- 19 Zhang W, Wang C, Li G, Liu Y, Che D. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2017, 12: 406–414
- 20 Poulsen M K, Nellesmann B, Bibby B M, Stødkilde-Jørgensen H, Pedersen S B, Grønbaek H, Nielsen S. *Body Image*, 2018, 20: 2504–2509
- 21 Yu HY, Wang F, Liu QC, Ma QY, Gu ZG. *Acta Phys-Chim Sin*, 2017, 33: 344–355
- 22 Zheng L, Fan BH, Pu XX, Pan Y, Dong JX, Guan W. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31: 2036–2046
- 23 Li J, Chen LJ, Wang JL, Lan GC, Hou C, Li M. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31: 2049–2059
- 24 Huo JX, Song SW, Jin CW, Ren N, Gen LN, Zhang JJ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 901–911
- 25 Wang F, Sheng SJ, Guo GP, Ma QY. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 2505–2512
- 26 Sreeram A, Patel NG, Venkatanarayanan RI, DeLuca SJ, Yuya PA, Krishnan S. *Polym Testing*, 2014, 37: 170–178
- 27 Paquet-Mercier F, Lefèvre T, Auger M, Pézolet M. *Soft Matter*, 2012, 9: 208–215
- 28 Aytemiz D, Fukuda Y, Higuchi A, Asano, A, Nakazawa CT, Kameda T, Yoshioka T, Nakazawa Y. *Polymers*, 2018, 10, 874: 1–12
- 29 Xie H, Wang J, He Y, Gu Z, Xu J, Li L, Ye Q. *RSC Adv*, 2017, 7: 46036–46044
- 30 Han FX, Shi C, Yang HL, Li B. *Springer Ser Biomater Sci Eng*, 2017, 9: 449–472
- 31 Yang R, Wu P, Wang X, Liu Z, Zhang C, Shi Y, Zhang F, Zuo B. *RSC Adv*, 2018, 8: 22069–22077
- 32 Minoura N, Aiba SI, Higuchi M, Gotoh Y, Tsukada M, Imai Y. *Biochem Biophys Res Commun*, 1995, 208: 511–516
- 33 Wang J, Yu F, Qu L, Meng X, Wen G. *Biomed Mater*, 2010, 5: 041002
- 34 Feng X, Chen J, Zhang J, Guo Y. *Acta Chim Sin*, 2006, 64: 2281–2292 (in Chinese) [冯新星, 陈建勇, 张建春, 郭玉海. 化学学报, 2006, 64: 2281–2292]
- 35 Huang B, Dai Y, Ban XX, Jiang W, Zhang ZH, Sun KY, Lin BP, Sun YM. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31: 1621–1629
- 36 Wang YM, Liu L, Luo YF. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24: 1100–1104
- 37 Cao X, Gao J, Du Y. *Polym Mater Sci Eng*, 2011, 6: 106–109 (in Chinese) [曹新鑫, 高俊刚, 杜永刚. 高分子材料科学与工程, 2011, 6: 106–109]
- 38 Fernandez A, Saffé A, Pereyra R, Mazza G, Rodriguez R. *Appl Thermal Eng*, 2016, 106: 1157–1164
- 39 Tao H, Kaplan DL, Omenetto FG. *Adv Mater*, 2012, 24: 2824–2837
- 40 Chaiyo N, Muangthua R, Niemcharoen S, Boonchom B, Seeharaj P, Vittayakorn N. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 107: 1023–1029
- 41 Kandelbauer A, Wuzella G, Mahendran A, Taudes I, Widsten P. *Chem Eng J*, 2009, 152: 556–565
- 42 Zhuo L, Kou K, Yao P, Wu G, Wang Y. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 119: 2039–2051
- 43 Guo H, Wang Y, Ni X. *J China Univ Min Technol*, 2016, 45: 591–596 (in Chinese) [郭慧, 王延斌, 倪小明. 中国矿业大学学报, 2016, 45: 591–596]
- 44 Liu W, Lin M. *Guangdong Chem Ind*, 2004, 31: 6–8 (in Chinese) [刘文峰, 林木良. 广东化工, 2004, 31: 6–8]

- 45 Liu S, Chen M, Hu Q, Wang J, Kong L. *Bioresource Tech*, 2013, 129: 381–386
- 46 Yang SR, Zhang JH, Jiang BG, Yang ZH. *Thermochim Acta*, 1991, 176: 209–220
- 47 Zhang JJ, Wang RF, Wang SP, Liu HM, Li JB, Bai JH, Ren N. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 79: 181–186
- 48 Vlaev L, Nedelchev N, Gyurova K, Zagorcheva M. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, 81: 253–262
- 49 Zhang J, Zhang W. *Chin Ceram*, 2013, 10: 29–31 (in Chinese) [张坚, 张薇. 中国陶瓷, 2013, 10: 29–31]

Comparative studies of structure, thermal decomposition mechanism and thermodynamic parameters of two kinds of silk fibroin films

Qichun Liu^{1,2}, Fang Wang^{1*}, Yingying Li^{1,2}, Haiyang Yu^{1,2}, Qingyu Ma³, Zhenggui Gu^{2*}

¹ Center of Analysis and Testing, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

² School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

³ School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

*Corresponding authors (email: wangfang@njnu.edu.cn; guzhenggui@njnu.edu.cn)

Abstract: The silk fibroin films from Chinese and Thai silkworms were prepared by a new method of calcium chloride-formic acid system. The films were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The morphological, molecular conformation and thermal stability of the material and the thermal decomposition mechanism were obtained as well as the kinetic parameters (activation energy E , pre-exponential factor A) and thermodynamic parameters ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$), and a compare research were performed. The results showed that the structure of silk fibroin film under 1.5 wt% concentration system mainly appeared β -sheet, and the membrane structure under 3.0 wt% concentration system was dominated by random coils or α -helix; At the different heating rate, the decomposition temperature, activation energy and activation enthalpy of 3.0 wt% concentration system were all lower than those of 1.5 wt%, and the latter has better thermal stability than the former. Under the same concentration, the β -sheet content of Thai silk fibroin film is slightly higher than that of China and it had better thermal stability. It was found by Achar differential method and Coats-Redfern integration method that the thermal decomposition process of silk fibroin film follows the cylindrical symmetry (two-dimensional diffusion) mechanism at 464–594 K.

Keywords: silk fibroin, molecular conformation, thermal decomposition mechanism, thermodynamics, thermal analysis

doi: [10.1360/N032018-00265](https://doi.org/10.1360/N032018-00265)