

桑蚕丝素蛋白的结构、形态及其化学改性

于同隐 邵正中

(复旦大学材料科学系, 上海, 200433)

摘要 通过对桑蚕吐丝机构的描述, 着重从高分子科学的角度介绍桑蚕丝和蚕丝素蛋白大分子的组成、形态及各种化学、物理性质, 讨论了蚕丝素蛋白的纤维化机理, 并简述了丝素蛋白纤维的化学接枝改性及其应用。

关键词 蚕丝、丝素蛋白、丝胶、纤维化、接枝共聚

前 言

随着高分子科学的不断发展, 人们对生物大分子这一交叉学科的兴趣与日俱增, 从高分子科学的角度研究生物大分子如各种蛋白质、酶、核酸等已引起科学家们的的高度重视^[1]。一些学者认为^[2]: “从基础科学的角度看, 高分子化学今后的主要目标, 应该是阐明生命科学中高分子化学基础, 或者说高分子模拟, 如酶的模拟、生物膜的模拟……等等”。这类研究已经成为目前高分子研究中的一个活跃的新领域, 对推动高分子科学和生命科学的发展都具有相当重要的意义。

桑蚕丝纤维是人类最早利用的天然蛋白质之一, 其织物的特色是众所周知的, 同时, 作为基础研究的对象, 它具有纯度高 来源广等一系列优点。近百年来, 世界各国的科学家们进行了大量的研究, 文献^[3]已有所评述。在本文中, 我们介绍近二、三十年来蚕丝研究工作中的进展, 特别着重介绍作为蚕丝生产大国之一的我国的进展。

蚕丝的组成、结构和性能

1. 蚕丝的构成

桑蚕丝主要是由丝素蛋白 (fibroin) 和

丝胶 (sericin) 两部分构成。丝素蛋白是蚕丝的主要部分, 约占总重量的70%, 丝素蛋白分子以反平行折叠链 (β -sheet) 构象为基础, 形成直径约为10nm的微纤维, 无数微纤维密切结合 (但仍留有大量空隙) 组成直径约1 μ m的细纤维, 约100根细纤维沿长轴排列, 构成直径为10~18 μ m的单纤维, 这种单纤维就是丝素蛋白纤维^[4]。丝胶约占蚕丝总重的25%, 它作为蚕吐丝过程中的保护物及胶粘剂包在丝素蛋白纤维的外部, 再加上5%左右的杂质, 就形成了蚕丝。丝胶部分是溶于水的, 可以用水煮沸的方法分离, 因而在一般意义上, 现在所研究的蚕丝纤维指的就是丝素蛋白纤维。

2. 蚕丝的化学组成

丝素蛋白大分子由18种氨基酸组成, 其



于同隐 教授, 博士生导师。

早年毕业于密西根大学, 获博士学位。在分子科学的教学和科研方面有很高的造诣, 曾在高聚物粘弹性多相体系、缩聚过程动力学等诸多领域内发表了大量文章。近年来, 正致力于生物大分子材料的研究。

中甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala) 和 丝氨酸 (Ser) 占总组成的85%左右, 三者的摩尔比为4:3:1^[5,6], 其中带亲水基团的丝氨酸、酪氨酸 (Tyr)、门冬氨酸 (Asp) 等氨基酸占总量的31%, 酸性氨基酸要多于碱性氨基酸。丝胶中所含的氨基酸种类与丝素蛋白完全相同, 但其中带亲水侧基团的氨基酸含量远超过在丝素蛋白中的含量, 占总组成的61%左右^[7]。由于蛋白质序列测定较为困难, 对有着很高分子量的丝素蛋白和丝胶更是如此, 故这方面的工作多年来进展不大, 人们对蚕丝中蛋白质的实际序列结构仍知之甚少。

3. 丝素蛋白分子的分子量

30多年来, 人们用各种手段对丝素蛋白分子的分子量进行了多次测定, 但其结果总是差别很大, 只是在近期才统一到 $3.6 \sim 3.7 \times 10^5$ 这个数量值上来^[8]。但是丝素蛋白分子究竟是一种单元还是由两种亚单元连接而成, 目前尚有争议, 一些科学家^[6,9,10]通过切断肽链中的S—S键进行测定, 认为丝素蛋白分子是由两种亚单元组成的, 大亚单元的分子量为 $2.8 \sim 3.0 \times 10^5$, 小亚单元分子量为 $2.0 \sim 3.0 \times 10^4$, 而另一些观点则认为丝素蛋白分子中只存在一种单元。最近, 李和于^[11]在对桑蚕中部丝腺中段的丝素蛋白样品的SAXS测量中, 发现丝素蛋白中沿吐丝方向存在两种似棒状结构, 其宽度相等, 长度相差一个数量级, 数目之比约为1:1.4, 这个结果从一定程度上支持了丝素蛋白分子是由两种亚单元组成的看法。

4. 丝素蛋白大分子的聚集态结构

丝素蛋白的聚集态结构包括结晶与无定形两大部分。它的结晶度一般在50~60%左右^[12], 一些研究工作者利用 α -糜蛋白酶对芳香族氨基酸如酪氨酸、苯丙氨酸 (Phe)、色氨酸 (Try) 等的羧基端肽键的专一性水解特点, 并运用氨基酸自动分析仪, 详尽地研究了各个氨基酸在这两部分中的分布情

况^[12~14], 表明带有较大侧基的氨基酸 (Phe、Tyr、Try等) 主要存在于无定形部分, 同时, 极性氨基酸在丝素蛋白无定形区中的含量要超过在结晶区中的含量。丝素蛋白的结晶部分主要是Gly、Ala和Ser 3种氨基酸按特定顺序排列而成。早在1928年, Meyer等^[15]就提出了 {Gly-Ala}_n 交替排列的多肽模型来模拟丝素蛋白的结晶部分。随后, Lucas等^[16]运用更精确的模型 {Ser-Gly-(Ala-Gly)}_n 来描述丝素蛋白的晶体结构。丝素蛋白分子链在晶体中的排布一般可分为两类^[17,18], 即Silk I和Silk II。前者目前有曲柄模型和松散螺旋模型两种说法; 后者的分子链通常认为是反平行的 β -Sheet结构^[19]。同时, Kataguta等^[13,14]曾利用模型 {Gly-Ala-Val-Gly-Ala-Gly-Tyr}_n 来模拟丝素蛋白无定形部分中氨基酸的排布序列。根据这些研究, 志村等^[6]认为丝素蛋白大分子是一种类嵌型分子 (图1), 分子由18~22个重复单元组成, 每个重复单元包含结晶区与非结晶区, 结晶区分子量为4100, 非结晶区分子量为3800。

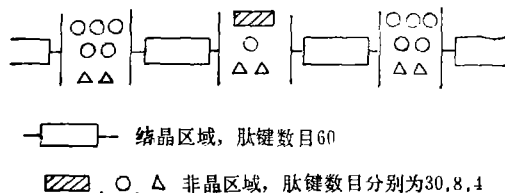


图 1 丝素蛋白分子嵌段模型

5. 丝素蛋白纤维的构象

蛋白质的功能与其分子链的构象有直接关系。人们以生丝以及再生丝素蛋白水溶液为对象, 采用多种不同方法, 研究了丝素蛋白纤维的构象^[20~22]。生丝中分子链的构象为不溶于水的 β -sheet, 丝素蛋白在水溶液中当浓度很低时呈无规线团 (random coil), 但浓度超过5%后, 溶液中出现 α -螺旋构象 (α -helix), 其含量随浓度增加而迅速增加^[23]。

6. 蚕丝的热性能、力学性能和光性能

自40年代起,人们就开始研究蚕丝受热后的强度、延伸率、重量和色泽的变化^[24],发现从175℃开始蚕丝逐步失重,颜色由白变黄,至280℃时完全变黑。随后,Schwenker^[25]、石川等^[26]用DSC研究,表明在100℃附近蚕丝开始脱水,305℃时观察到样品的分解峰。对于无定形态的再生丝膜,它的玻璃化转变出现在173℃,当温度超过180℃后,无规线团态的丝素蛋白随着氢键形式变化(由分子内氢键变为分子间氢键)向β晶形转变^[27]。

Iizuka^[28,29]曾指出桑蚕丝的力学性能与蚕茧的颜色、品种及在茧中的部位无关,而仅与蚕丝的尺寸线性相关。同时,通过对生丝在拉伸过程中的表面形貌及断口的观察有人提出了生丝断裂过程的几种典型模型^[30]。

丝素蛋白分子中含有一定量的苯环及其它共轭结构,容易吸收紫外光而变性,因而,在紫外线辐照前后,蚕丝的热性能和力学性能有巨大的差别(表1)^[31,32]。叶^[33]、

表 1 紫外线辐照前后蚕丝的性能^[32]

	分解温度 ℃	断裂强度 N/m ²	断裂伸长率 %
UV辐射前	335	3.58×10^8	28.7
UV辐射14小时	330	2.90×10^8	18.9

封^[34]等曾系统地研究了蚕丝在紫外光照射下泛黄以及其氨基酸含量变化的情况,发现蚕丝的泛黄度随照射时间的增加而增加,丝内各种氨基酸随泛黄度的增加在不同程度上被破坏,在水的存在下此现象更为严重。

蚕丝腺体内丝素蛋白的形态及其纤维化机理

1. 蚕的吐丝机构

桑蚕的吐丝机构主要由丝腺体和吐丝管

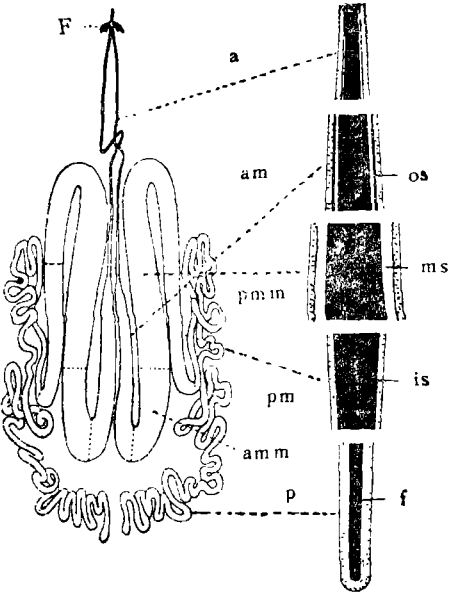


图 2 成熟桑蚕的丝腺体

a 前部; am 中部前区; amm 中部中区前段; F 吐丝管; P 后部; pm 中部后区; pmm 中部中区后段; f 丝素蛋白; is 内层丝胶; ms 中层丝胶; os 外层丝胶

表 2 蚕丝的形成

吐丝机构		机 能
后部丝腺		合成丝素蛋白质
中部丝腺	后区	分泌内层丝胶
	中区后段	分泌中层丝胶
	中区前段	分泌次外层丝胶和外层丝胶
	前区	分泌外层丝胶
前部丝腺		丝素蛋白除水,成为有规则 的分子形态
吐丝管	共通管	丝素蛋白α型分子的排列(纤维化准备)
	压丝部	分子延伸,丝素蛋白β化, 排列和结晶开始
	吐丝部	由于吐丝,分子β化,纤维化完毕

两部分组成,熟蚕的丝腺体形式如图2所

示^[41]，表2列出了蚕丝的形成过程^[38]。

2. 丝素蛋白在丝腺体内部的构象

在前面我们论述了蚕丝纤维的构象，很自然人们会想到实际丝素蛋白在丝腺体中的情况。事实上，丝素蛋白在丝腺体内各部位所处的条件有较大的差异（表3）^[36]，大家

表 3 不同丝腺体部位丝素蛋白的情况

丝腺部位	后部	中 部			前部	吐丝管
		后段	中段	前段		
pH值	—	5.62	5.18	5.00	4.80	—
丝素蛋白浓度	12%	30%			30%	水含量 30%
粘 度	低	高	中等	低	—	

所关心的是此类差异如何影响丝素蛋白的构象？宫泽^[37]和盛^[38]等分别采用IR和圆二色性（CD）研究了在不同部位丝素蛋白的二级结构，认为后、中部丝腺内液状丝素蛋白的分子构象以random coil为主，直至丝腺体的前部，才有少量 β -sheet出现，不存在 α -helix构象。Asakura等^[18,39]用¹³C-NMR研究了熟蚕中部丝腺体中的丝素蛋白，也没有发现 α -helix构象的存在。而Itoh等^[40]却在中部丝腺体内观察到有少量的丝素蛋白分子以 α -helix构象出现。由于以上实验中的样品均预先经过化学或物理处理（干燥、冷冻、稀释、甲醇浸泡等），故不足以反映丝素蛋白在丝腺体中的真实情况。我们实验室最近将液状丝素蛋白从熟蚕中取出，直接进行Raman光谱、SAXS和CD谱测量，了解到蚕中部丝腺内丝素蛋白分子链构象是由random coil和 α -helix共同构成，提出了适用于高浓度的中部丝腺丝素蛋白相应的分子模型（图3），并且进一步采用LAXS证实了沿蚕的吐丝方向，丝素蛋白大分子的构象由 α -helix和random coil向 β -sheet逐步转变^[41]。

3. 液体丝素蛋白的成膜

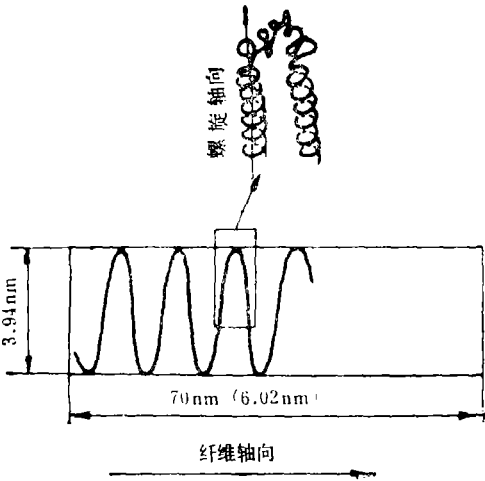


图 3 中部丝腺丝素蛋白大分子折叠链模型

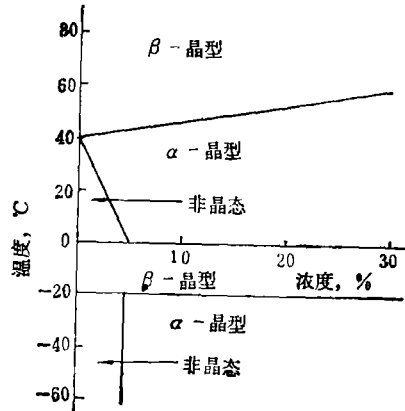


图 4 不同成膜温度和浓度对丝素膜晶形的影响

由液状丝素蛋白所形成的膜作为研究丝素蛋白聚集态的结构，近年来一直受到重视。Magoshi等^[42]曾详尽地研究了丝素蛋白溶液在不同浓度和温度下成膜后样品的结晶形态（图4）。实际上，成膜时支持基质对膜的晶态也有一定的影响：在PP、PE、PET、PC、PMMA、PTFE等基质上浇铸所得的丝素膜均是无定形态的，在尼龙66上却能够得到 α -晶形的丝素膜。由于丝素蛋白是亲水性的生物大分子，所形成的生物膜是含有较多亲水基团的多肽结构，必将有利于膜

对亲水性小分子的选择性渗透。大量的研究结果已表明^[43~45], 丝素蛋白膜的选择性渗透与膜的聚集态结构(主要是非晶区部分)有很大的关系。

4. 液状丝素蛋白在丝腺体内的液晶态

蚕的吐丝与一般的纺丝过程不完全相同, 丝素蛋白分子量高, 丝纤维的强度大, 溶液粘度低, 但纺丝条件弱。Magoshi等^[46]曾假定在蚕丝腺体前部丝素蛋白具有液晶态的有序结构, 并报道了用手从前部丝腺拉出的丝蛋白具有向列型的液晶态^[47,48]。但是由于丝素蛋白在前部丝腺中受到的剪切速率较中部丝腺大6个数量级, 因此并不清楚该液晶态是在高剪切力及拉伸条件下产生的, 还是原来就存在于中部丝腺内。李和于^[49]通过偏光显微镜和双折射测量首次证实, 在缺乏剪切应力作用的中部丝腺丝蛋白存在液晶有序态, 初步认定蚕的吐丝具有液晶纺丝的特点。

5. 丝素蛋白大分子的纤维化机理

对于丝素蛋白纤维化机理的认识, 人们经历了一段漫长的道路。最初认为蚕吐丝过程中存在着生物酶, 类似于血液凝固中酶的作用机制^[50]。Meyer等^[51]又提出蚕在吐丝过程中由于应力的作用才使液状丝素蛋白取向、结晶, 最后形成蚕丝纤维。Iizuka^[52]首先系统地研究了再生丝水溶液的流变行为, 发现在剪切速率达到某一临界值后, 溶液粘度急剧增大, 由此所产生的很高剪切应力并不随粘度计的停转而消失, 说明在溶液中产生了三维结构物质。随后, Yamaura^[53]讨论了在不同搅拌速率下, 再生丝水溶液生成结晶纤维的产率和结构: 当搅拌速率增大时, 丝纤维产率也增大, 且丝素蛋白的构象从原先水溶性的random coil变成由 β -sheet组成的丝纤维。这些都证实了丝素蛋白纤维化过程是蛋白质在应力条件下的变性。但在上述实验时, 试样均为再生丝水溶液, 且剪切速率又大大高于蚕吐丝时的速率, 与实际情

况仍相差较大, 因而说服力不强。另外, 片岡^[54]采用将丝腺体放在两片金属片之间加压的方法, Magoshi^[55]用拉伸丝腺体中丝素蛋白的方法都得到了与蚕丝类似的纤维, 进一步明确了丝素蛋白纤维化过程中应力的重要性。李和于^[22]通过将活蚕中取出的丝素蛋白直接在拉力机上拉伸, 用Raman光谱检测, 了解到拉伸速率、倍数及试样本身对其纤维化进程的影响, 首次在微观结构水平上揭示了丝素蛋白在应力作用下构象变化的全过程, 并提出了相应的转变模型(图5)^[56], 使人们对蚕吐丝过程的认识前进了一大步。当然, 丝素蛋白的变性还可以通过改变温度、pH值和加入有机溶剂等方法来实现, 关于这方面的工作, 文献^[57,58]已有报道。

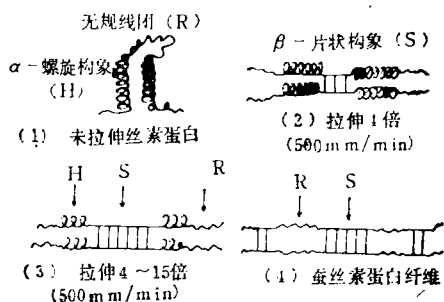


图5 应力条件下, 中部丝腺丝素蛋白构象变化模型

蚕丝纤维的接枝共聚及

其产物的形态和性能

丝素蛋白纤维具有许多优良的使用性能, 但也存在一些有待克服的缺陷。为此, 作为蛋白质的一种化学修饰改性方法, 丝素蛋白纤维的接枝共聚受到人们的广泛重视^[59]。由于接枝共聚不会破坏蚕丝纤维主链, 可保持其原有的特性。共聚后生成的接枝链, 分布于纤维大分子的结构中。所以, 采用不同性能的单体, 可使接枝纤维在粘弹性、抗水性、染色性、尺寸稳定性和热稳定性等方面有所改善。

1. 接枝共聚的引发机理

通常, 烯类单体在丝素蛋白纤维上的接枝聚合, 是通过化学引发的方法来实现的。最常用的化学引发体系有3类: (1) 高价金属离子及还原剂组成的氧化还原引发体系;

(2) 非金属化合物组成的氧化还原引发体系; (3) 光敏剂引发体系。其中, 以 Ce^{4+} 及还原剂组成的引发剂的接枝共聚效率最高。关于这3类引发体系的引发机理和动力学过程的研究已有了较为详尽的综论^[60, 61]。近来, Gupta等^[62]研究了 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (N, N' -MBA) 在乙酰丙酮氧钒 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 络合物作用下与蚕丝纤维的接枝反应。反应之所以能发生是由于 N, N' -MBA的 π 电子与金属络合物的配位增加了M—O键的均裂, 使单体容易产生游离基。刘和于^[63]则采用不外加任何引发剂的方法将2-羟基-4-丙烯酰氧二苯酮 (HAOBP) 等几种抗紫外颜料接枝共聚至丝纤维上, 其接枝效率高于 Ce^{4+} 引发体系, 并明确了蚕丝纤维中固有的微量Cu的存在是该体系能够发生接枝共聚的关键。

2. 接枝部位的研究

丝素蛋白纤维由18种氨基酸构成, 除去最简单的Gly外, 每种氨基酸的侧基结构不同, 因而有关丝纤维接枝共聚中的接枝部位问题总是众说纷纭, 有人认为Ala和Ser存在聚合活性, 也有不少人认为活性中心与丝纤维中的羟基和氨基有关^[64]。Arai等^[65]通过分析认为在过硫酸盐引发丝素蛋白纤维接枝共聚中甲硫氨酸 (Met) 是共聚反应的接枝点。刘和于^[66]首先采用红外差谱技术和Raman光谱研究了丝素蛋白纤维的接枝部位, 证实了无论是 Ce^{4+} 引发体系还是没有外加引发剂的接枝共聚, 其接枝链均产生在丝素蛋白分子中半胱氨酸 (Cys) 的巯基 (—SH) 上。以上的分析使我们初步认识到, 在丝素蛋白纤维的接枝共聚中, 接枝部位可能是由多种因素 (如引发剂体系、单体、反

应介质等) 所决定的, 有关问题还有待进一步的研究。

3. 丝素蛋白纤维接枝共聚产物的形态和物理性能

迄今为止, 有关各种单体在不同引发体系中与丝纤维接枝共聚反应规律的信息获得较多, 但对接枝产物的结构分析和性能测试却很不够。早期的工作大多只局限于丝纤维接枝产物的抗水性、抗皱性和其它各种后整理性能, 对其形态、力学性能、热性能以及抗紫外性能的研究则主要是最近几年的工作。

80年代后期, 塚田等^[67~69]报道了蚕丝纤维接枝共聚物的热性能和力学性能。他们通过DSC测量发现PMMA接枝产物与丝素蛋白和PMMA的相容性较差, 并且当MMA在丝纤维上的接枝量增加时, 由于PMMA接枝物与丝素蛋白之间的立体阻碍, PMMA热分解温度的上升幅度要大于丝素蛋白分解温度的上升。X射线衍射实验证实MMA的接枝对丝素纤维本身结晶形态无影响, 说明在接枝过程中MMA首先聚集于丝纤维的无定形区域后再发生聚合。当MMA接枝大于55%后, 丝纤维的尺寸增大很多, 拉伸强度随之减小而断裂伸长率略有上升。刘^[70]通过¹H-NMR发现在MMA接枝过程中, 由于丝素蛋白分子中Met侧基发生了由顺式向反式的构象转变, 所产生的PMMA接枝链和均聚链均具有一定的等规度, 且接枝链的等规度略高于均聚链。

单或双环氧化合物也能和蚕丝纤维进行接枝改性, 当环氧化物在丝纤维上接枝率小于10%时, 改性蚕丝纤维的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高。有证据证明, 在环氧化物和丝素蛋白纤维反应时, 相邻的分子间形成了某种化学交联^[71]

近来, 刘和于^[63]将有颜色的烯类紫外稳定剂接枝到蚕丝素蛋白纤维上, 首先提出了把蚕丝染色和抗紫外改性在同一步完成的

新型改性工序, 所得到的产物不仅色泽鲜艳、牢固, 并且通过对比, 发现用无外加引发剂聚合的方法将抗紫外颜料接枝到丝纤维上所得到的改性物, 其热稳定性和抗紫外性有明显的改善, 而力学性能却没有下降, 远远优于通过 Ce^{4+} 引发体系引发接枝所得到的产物。

结 束 语

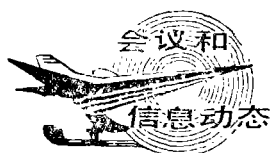
从古至今, 丝织品一直与人们的生活息息相关。可以预计, 今后对蚕丝的研究将在更为广泛的范围内展开, 如: 丝胶的研究和利用, 丝素蛋白、丝胶的模拟合成等。同时, 如何将现有的蚕丝研究成果系统化和实用化, 也将是今后研究工作中的一个重要课题。

参 考 文 献

- [1] Cebelein, C. G. and Carraker, Jr., "Bioactive Polymeric System-An Overview", Plenum Press, New York and London, 1985.
- [2] 钱人元, 材料科学与工程, 1985, 1, 1.
- [3] Iizuka, E., *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sym.*, 1985, 41, 163.
- [4] Akai, H., *Experientia*, 1983, 39, 443.
- [5] 钱国祚等, 纺织学报, 1981, 2, 2.
- [6] 小松计一, 皮革化学, 1982, 28(1), 1.
- [7] 小松计一, 皮革化学, 1981, 27(4), 193.
- [8] 盛家镛, 丝绸, 1988, 10, 45.
- [9] Vincenzo, T., et al., *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 1159.
- [10] 志村亮助, 蛋白质、核酸、酵素, 1982, 27, 1827.
- [11] 李光宪、于同隐, 科学通报, 1989, 23, 1656.
- [12] 梅士英等, 纺织学报, 1981, 2, 10.
- [13] Kataguta, Y., et al., 日本蚕丝学雜誌, 1984, 53(2), 165.
- [14] Kataguta, Y., et al., 日本蚕丝学雜誌, 1984, 53(3), 226.
- [15] Mayer, K. H. and Mark, H., *Berichte*, 1928, 61, 1933.
- [16] Lucas, F., et al., *Biochem. J.*, 1937, 66, 468.
- [17] Lotz, B., *Biochimie*, 1979, 61, 205.
- [18] Asakura, T., et al., *Nature*, 1950, 165, 319.
- [20] 塚田益裕, 日本蚕丝学雜誌, 1979, 48(4), 30.
- [21] 北條舒正, 《統絹系の構造》, 信州大学纤维学部, 1980, 293.

- [22] Li, G. X. (李光宪), et al., *Applied Spectroscopy*, 1989, 9,
- [23] 片岡紘三等, 纤维学会昭和55年次大会講演要旨, 1980, 29.
- [24] 白樫侃, 纤维工业学会志, 1942, 8, 119.
- [25] Schwenker, R. F. and Dusenbury, J. H., *Text. Res. J.*, 1961, 31, 800.
- [26] 石川博等, 纤维学会志, 1969, 25, 37.
- [27] 马越淳, 中村茂夫, 熱測定, 1987, 14(2), 58.
- [28] Iizuka, E., *Biorheology*, 1965, 2, 1.
- [29] Iizuka, E., et al., *Biorheology*, 1983, 20, 459.
- [30] 张瑞林, 纺织学报, 1985, 6, 542.
- [31] Tsukada, M. and Hirabagashi, K., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 507.
- [32] 刘剑洪、于同隐, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 1043.
- [33] 叶德太、蒋宝永, 丝绸, 1988, 2, 9.
- [34] 骆文正、封云芳, 浙江丝绸工学院学报, 1990, 2.
- [35] 蒋猷龙, 《家蚕的生活和习性》, 农业出版社, 1980.
- [36] Mogoshi, J., et al., *Proc. 7th Inter. Wood Text. Res. Conf., Tokyo*, 1985, 1, 329.
- [37] 官泽辰雄, 化学と工业, 1962, 15, 137.
- [38] 盛家镛、刘焕伦, 纺织学报, 1984, 5, 715.
- [39] Asakura, T., et al., *Macromolecules*, 1983, 16, 1024.
- [40] Itoh, K., et al., *Proc. 6th Inter. Conf. Raman Spectroscopy*, 1978, 2, 290.
- [41] 李光宪、于同隐, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 791.
- [42] Magoshi, J., et al., *Proc. 7th Inter. Wood Text. Res. Conf. Tokyo*, 1985, 1, 337.
- [43] 広津敏博等, 纤维学会志, 1988, 44(2), 72.
- [44] 北村爱夫等, 纤维学会志, 1988, 44(4), 229.
- [45] Makoto, O., et al., *J. Appl. Polym. Phys. Jpn.*, 1988, 36, 535.
- [46] Magoshi, J., et al., *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 1980, 25, 747.
- [47] Ibid, *Polymer Commun.*, 1985, 26, 60.
- [48] ibid, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 1985, 41, 187.
- [49] Li, G. X. (李光宪) and Yu, T. Y. (于同隐), *Makrol. Chem. Rap. Commun.*, 1989, 10, 387.
- [50] Bamford, C. H., et al., "Synthetic Polypeptides", Acad. Press, New York, 1956, 369.
- [51] Meyer, K. H., and Jeannerat, J., *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 22.
- [52] Iizuka, E., *Biorheology*, 1966, 3, 141.
- [53] Yamaura, K., et al., *J. Macromol. Sci. - Phys.*, 1982, B21, 46.
- [54] 片岡紘三, 高分子论文集, 1974, 31, 484.
- [55] Magoshi, J., et al., *Polym. Commun.*, 1985, 26, 309.
- [56] 李光宪, 复旦大学博士学位论文, 1989, 42.

(下转第189页)



中国化学会第六届裂解色谱学术报告会在广州召开

中国化学会第六届裂解色谱学术报告会于6月1日至5日在广州举行。会议发表了包括高分子科学与工业应用、天然与生物大分子研究、石油与食品化学、侦缉科学以及裂解色谱技术方面的论文56篇。与会代表90人。会议特邀了著名专家、日本名古屋大学栢植新教授以及日本分析工业大栗直毅博士分别作了“高分辨裂解色谱表征功能高分子”和“裂解——烷基化色谱新技术”等专题演讲，并就此广泛地进行交流讨论。会议期间还组织了实验技术和仪器方面的座谈。整个会议学术气氛活跃，广东电视台还作了新闻报道。

自第一届会议（1980年）以来10年间，国际上裂解色谱技术和应用发生了巨大的变化“高分辨裂解色谱”已趋成熟，数据解析和应用也有了突跃。从本届会议报告看出，国内在采用高分辨技术后已取得一批较高水平成果，应用范围已从合成高分子扩展到天然与生物大分子研究，包括医学、中草药在内的新探索引起了广泛的兴趣。计算机模拟和数据处理方面也取得进展。此外10年来在推广普及，活跃学术交流，促进国内外合作方面也获得了较好的社会效果。

(金熹高)

(上接第160页)

- [57] 马越淳, 高分子, 1985, 34(2), 98.
- [58] Bhat, N. V. and Ahirrao, S. M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 1273.
- [59] Mishra, M. K. *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem.* 1980, C19(2), 193.
- [60] Lenka, S., *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1982-83, C22(2), 303.
- [61] 巫拱生, 纺织学报, 1983, 5, 315.
- [62] Gupta, K. C. et al., *J. Appl. Polym. Sci* 1987, 33, 2849.
- [63] 刘剑洪、于同隐, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 0147.
- [64] 叶金兴, 丝绸, 1988, 10, 9.
- [65] Arai, K et al., *J. Appl. Polym. Sci.; Appl. polym. Symp.*, 1977, 18, 545.
- [66] 刘剑洪、于同隐, 待发表文章。
- [67] 塚田益裕等, 日本蚕丝学杂志, 1987, 56(2), 157.
- [68] Tsukada, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 965.
- [69] Ibid, 1988, 35, 2133.
- [70] 刘剑洪, 复旦大学博士学位论文, 1989.
- [71] 塚田益裕等, 日本蚕丝学杂志, 1987, 56(4), 323.

The Structure, Morphology and Modification of Silk Fibroin

Yu Tongyin and Shao Zhengzhong

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

Summary Through the description of silkworm's spinning organ, the constituents, morphology, chemical and physical properties of silk and fibroin are reviewed with emphasis on polymer science and the fibrosis mechanism of fibroin is discussed. The chemical grafts of silk and their applications are briefly described.

Key words silk, fibroin, sericin, fibrosis, grafting copolymerization