

蚕丝蛋白的结构和功能

刘永成 邵正中 孙玉宇 于同隐

(复旦大学高分子科学系,教育部聚合物分子工程实验室,上海,200433)

提要 较为全面地综述了最近几十年国内外关于蚕丝蛋白的组成、结构、性能及其应用的研究和作者课题组十几年来在蚕丝蛋白方面的工作。

关键词 蚕丝蛋白,组成,结构,性能,应用

从基础科学的角度看,高分子化学今后的主要研究目标应该是阐明生命科学中的高分子化学基础或者说高分子化学模拟,如酶的模拟,生物膜的模拟等^[1]。生物大分子是目前高分子领域中很活跃而且富有挑战性的一个研究领域,蛋白质是一类重要的生物大分子。蚕丝是人类最早利用的天然蛋白质之一,作为一种性能优良的纤维,主要应用于纺织品中。近来它还应用于生物技术、医药、精细化工等诸多方面,引起人们的广泛关注,已有好几本专著进行总结^[2~4]。蚕丝具有纯度高,来源广等一系列优点。尤其我国是丝的生产大国,家蚕生丝产量已占世界一半^[5],对其进行详细的研究无论从基础科学还是从应用科学来看都是很有意义的^[6]。

1 蚕丝的组成

茧丝是由丝素蛋白(Fibroin)和丝胶(Sericin)两部分组成,丝胶包在丝素蛋白的外部,约占重量的25%,蚕丝中还有5%左右的杂质,丝素蛋白是蚕丝中主要的组成部分,约占重量的70%。丝素蛋白以反平行折叠链构象(β -sheet)为基础,形成直径大约为10nm的微纤维,无数微纤维密切结合组成直径大约为1 μ m的细纤维,大约100根细纤维沿长轴排列构成直径大约为10 μ m~18 μ m的单纤维,即蚕丝蛋白纤维^[7]。

丝素蛋白中包含18种氨基酸,其中侧基较为简单的甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)和丝氨酸

(Ser)约占总组成的85%^[8,9],三者的摩尔比为4:3:1,并且按一定的序列结构排列成较为规整的链段,这些链段大多位于丝素蛋白的结晶区域;而带有较大侧基的苯丙氨酸(Phe)、酪氨酸(Tyr)、色氨酸(Trp)等主要存在于非晶区域^[10]。丝素蛋白的分子量很高,由于品种很多,以致于不同研究小组得到的结果相差较大,普遍认为在 $(3.6\sim3.7)\times10^5$ 的范围^[11]。

丝素蛋白的组成包含几个亚单元,过去一直没有定论,具有不同的说法^[12~16]。作者用十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)方法研究,发现丝素蛋白是由分子量为 2.80×10^5 、 2.30×10^5 和 0.25×10^5 的3种亚单元组成,并且进一步证明丝素蛋白中存在两个或更多个非二硫链连接的独立亚单元^[17]。

丝素蛋白和其他蛋白一样,除了包含C、H、O、N四种元素以外,还含有多种其他元素组



刘永成 1963年生于浙江。1984年7月毕业于宁波大学师范学院。1986年9月考入中科院兰州化物所,在姚钟麒研究员指导下从事有机合成。1989年7月获得理学硕士后回宁波大学,协助陈珊妹教授创建应用与工程化

学研究所和膜科学实验室,从事膜科学技术研究工作。1993年9月考入复旦大学,师从于同隐教授,在生物大分子领域里进行研究工作。1996年7月获理学博士后,留校任教,已有40余篇论文发表在国内外核心期刊上。

成, 这些元素对丝素蛋白的性能及蚕吐丝的机理等有直接关系, 作者用质子诱导 X 发射光谱 (PIXE) 对多种丝素蛋白进行研究发现, 它含有 K、Ca、Si、Sr、P、Fe、Cu 等元素, 这些元素与丝素蛋白之间的相互关系正在探索之中^[18]。

2 丝素蛋白的结构

丝素蛋白的聚集态结构被认为由结晶态和无定形态两大部分组成, 结晶度在 50%~60% 左右^[19], 曾提出了一种嵌段分子模型。作者通过偏振拉曼 (Raman) 光谱首次发现蚕的前部丝腺内丝素蛋白以向列型液晶态形式存在, 用小

角 X 散射 (SAXS) 测得含有两种似棒状结构, 其宽度方向尺寸大小均为 3.94nm, 长度方向尺寸分别为 6.02nm 和 7.0nm^[20]。

丝素蛋白分子的构象可分为二类, 即 Silk I 和 Silk II 结构, Silk I 结构包括无规线团 (random coil) 和 α螺旋 (αhelix), Silk II 结构呈反平行 β折叠 (βsheet)。作者用红外光谱 (IR)、拉曼光谱 (Raman)、圆二色谱 (CD)、广角 X 散射 (LAXS) 研究了这些构象及其转变^[21~27], 具体的谱图特征如表 1。

作者还用隧道扫描电镜 (STM) 得到了这两类构象及其中间状态的图像, 如图 1 所示。

表 1 丝素蛋白的结构特征谱图

方法	Silk I 结构特征	Silk II 结构特征	参考文献
IR	1653cm ⁻¹ (酰胺 I),	1627cm ⁻¹ (酰胺 I),	[21, 22]
	1543cm ⁻¹ (酰胺 II),	1531cm ⁻¹ (酰胺 II),	
	1243cm ⁻¹ (酰胺 III),	1236cm ⁻¹ (酰胺 III),	
	669cm ⁻¹ (酰胺 V),	695cm ⁻¹ (酰胺 V)	
Raman	1660cm ⁻¹ (酰胺 I),	1676cm ⁻¹ (酰胺 I),	[23~27]
	1252cm ⁻¹ (酰胺 III),	1233cm ⁻¹ (酰胺 III),	
	1270cm ⁻¹ (酰胺 III),		
CD	206nm, 218nm (负峰)		[25, 26]
	192nm (正峰)		
LAXS		0.430nm, 0.476nm	[23]



(a) 14.07nmX14.07nm (b) 14.07nmX14.07nm (c) 3.52nmX3.52nm

图 1 桑蚕丝腺体中部不同部位丝素蛋白的 STM 图像
a-后区;b-中区;c-前区

图 1a 是丝腺中部后区中丝素蛋白的 STM 图, 其构象主要为无规线团和直径大于 4.9nm 的组合螺旋 (coiled-coil)^[28, 29], 即几个 α螺旋的集合体或称绳形结构。当从后区向中区推进时, 水

分不断被腺体吸收, 溶液变浓, α螺旋逐渐稳定地独立存在, 图 1b 就是 α螺旋构象丝素蛋白的 STM 图, 组合螺旋的直径变小 (2.1nm~3.7nm 之间) 逐渐向单个的 α螺旋过渡。图 1c

是在中部前区的丝素蛋白的构象,其链间距减少至 0.2nm 左右,接近 β 片状构象。从 Silk I 结构到 Silk II 结构的转变可以通过改变温度、溶剂极性(如甲醇,乙醇,甲酸,二甲基甲酰胺等)、溶液 pH 变化和应力作用加以完成^[29]。

3 丝素蛋白的性能

丝素蛋白由于具有多孔性及较高的吸水回潮率,因此透气性好、光滑柔软、手感好、穿着舒适。从 40 年代起,人们发现其从 175℃ 开始逐步失重,颜色由白变黄,至 280℃ 完全变黑^[30]。Schwenker^[31]、石川博^[32]等用 DSC 研究,发现在 100℃ 附近蚕丝开始脱水,305℃ 时观察到样品分解。对于无定形态的丝素蛋白膜,它的玻璃化转变出现在 173℃,当温度超过 180℃ 以后,无规线团向 β 结构转变^[33]。

蚕丝素蛋白的力学性能随其存在的形式不同而不同,以纤维形式存在时力学性能较好,通过对生丝在拉伸过程中的表面形貌及断口的观察提出了断裂过程的几种模型^[34]。作者发现丝素蛋白膜在干燥状态下和有机溶液体系中很脆^[22,35,36]。

丝素蛋白分子中因含有一定量的羟酚基及其它结构,容易吸收紫外光而变性,对其性能有很大影响,表 2 表明了紫外光对力学性能的影响^[37,38],随照射时间的增加,丝素蛋白泛黄程度也增加,特别是在有水存在下,泛黄更为严重^[39,40]。

4 蚕丝的改性

丝素蛋白虽然具有很多优良的使用性能,但在紫外光照射下,氨基酸组成发生裂解,白度明显下降,力学性能和热性能也大幅度下降^[37],而且丝素蛋白又难于染色和易于褪色等,为了使缺陷得以改善,必须进行改性,改性可以用生物学的基因方法来改善蚕的品种,也可以采用化学和物理的方法加以改进。下面介绍化学改性和高分子共混两种方法。

4.1 接枝

日本和印度在丝素蛋白纤维的接枝聚合改性方面作了大量的研究^[41~43]。作者用 Ce^{4+} 引发体系首次将强紫外吸收稳定剂 2-羟基-4-丙烯酰氧二苯酮(HAOBP)接枝到丝素蛋白纤维上,纤维的抗紫外辐照性能、热稳定性能明显得到改善,且力学性能没有下降^[38],其具体数据见表 2。

为了改善蚕丝的染色性能,作者将 3 种染料单体 2-羟基-4-丙烯酰氧二苯酮(HAOBP)、1-羟基-2-丙烯酰氧蒽醌(HAOAQ)和 1,5,8-三羟基-2-丙烯酰氧蒽醌(THAOAQ)采用无引发剂体系分别接枝到蚕丝上,所得到的产物不仅色泽鲜艳、不褪色,而且热稳定性和抗紫外性得到明显的改善,力学性能也没有下降,成功地使蚕丝染色和抗紫外改性在同一步完成,将接枝整理工序和染色工序简化为一道工序。作者发现其接枝链均产生于丝素蛋白分子中的半胱氨酸(Cys)的巯基($-SH$)上,且接枝后,丝素蛋白分子中的蛋氨酸(Met)侧基发生了由 gauche 向 trans 的构象转变,接枝链和均聚链的立体结构均具有一定的等规度,接枝链的等规度略高于均聚链^[38,44,45]。

4.2 共混

共混是普遍采用的改进高分子性能的一种简便易行的方法。为了发挥蚕丝和腈纶两者的优点,克服彼此的缺点,作者把这两者进行了共混,发现它们是部分相容的,部分丝素蛋白呈“蜂窝”状结构分散于聚丙烯腈组份中,另一部分丝素蛋白在复合纤维的外部,即聚丙烯腈被丝素蛋白包埋在中间,使复合纤维的吸湿性得到了改善,其相对吸湿速率甚至超过蚕丝。含量高的聚丙烯腈组份的晶型基本未变,只是聚丙烯腈的晶粒尺寸变小,结晶度有所下降^[46,47]。作者研究了不同丙烯酸甲酯(MA)含量的丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物(PANMA)与丝素蛋白的相容性,发现 PANMA 中的羰基能与丝素蛋白中的极性基团形成氢键,且强度随 PANMA 中 MA 含量的不同而变化。即使当氢键作用最

强时, PANMA 与丝素蛋白也未能完全互溶, 只是相容性有了较大改善; 当改变温度时, 氢键的种类及强度都随之发生变化, 这是由于丝素蛋白中有多种可与 PANMA 形成氢键的基团, 故室温观察到的很可能是多种氢键的叠加。为此我们提出了“氢键平均化”的概念和“分子间特殊相互作用诱导构象转变”的机理^[48~50]。

为了克服蚕丝蛋白膜在干燥状态和有机体

系中变脆的缺点, 作者将其与成膜性能良好的合成高分子聚乙烯醇进行共混, 虽然共混膜外观均匀透明, 通过 SEM 发现两组分不完全相容, 有明显的分相结构, 通过 FT-IR 发现两组分子间的相互作用不强, 但制得的共混膜性能却有所变化, 表现在吸水性大大改善, 力学性能也有所改进, 因此可以在干燥状态和有机体系中使用^[23,36]。

表 2 蚕丝接枝前后的物理性能比较

样品品种	条件	分解温度/℃	断裂强度/N · mm ⁻²	断裂伸长/%
未接枝蚕丝	没有紫外辐照	335	358	28.7
接枝蚕丝	没有紫外辐照	342	367	23.4
未接枝蚕丝	紫外辐照 14h	330	290	18.9
接枝蚕丝	紫外辐照 14h	341	362	21.6

作者对壳聚糖-丝素蛋白共混膜进行结构研究表明共混膜中的两组份间存在着较强的相互作用, 它们是基本相容的^[50]。同时发现壳聚糖使丝素蛋白的构象发生转变, 这是由于两者之间存在着较强的氢键相互作用, 以刚性的壳聚糖分子链为模板将丝素蛋白分子链拉直从而诱导丝素蛋白的构象由无规线团或 α 螺旋向 β 折叠转变, 壳聚糖-丝素蛋白合金膜是一种优良的水优先吸附性膜。

共混改性的工作, 有许多研究小组在进行, 他们研究的共混体系有丝素蛋白-聚乙烯醇^[51,52], 丝素蛋白-纤维素^[53], 丝素蛋白-海藻酸钠^[54], 丝素蛋白-聚谷氨酸钠^[55]和丝素蛋白-壳聚糖^[56,57]等, 这些工作还处于研究的起步阶段。

5 蚕丝的应用

长期以来, 蚕丝的主要价值体现在纺织工业上, 最近几年对它的不断研究、开发, 它的应用范围已涵盖食品、医药、精细化工、生物技术等诸多领域, 如应用于手术后的缝合线、涂料、化妆品、药物的缓慢释放、分离膜及生物活性物的固定化和生物传感器的制作等。

5.1 共混纺丝

作者通过用丝素蛋白和聚丙烯腈共混在 NaSCN 水溶液进行湿法纺丝, 成功地纺制出丝素蛋白含量为 15% 的丝素蛋白-聚丙烯腈共混复合纤维, 纤维的力学性能达到常规服用纤维的要求, 纤维的外观光泽和手感与蚕丝的相似。纤维的吸湿性能较腈纶有一定的改善, 染色性能也得以增强, 使纤维的染色品种大大扩展, 阳离子染料、酸性染料等都用于复合纤维的染色, 并且均可以得到一定深度的色谱^[46]。

5.2 酶的固定化和生物传感器

虽然许多高分子材料应用于酶生物传感器的制作^[58], 蚕丝素蛋白作为一种酶的固定基材, 其最为突出的优点在于酶的固定化基于它从水溶性的 Silk I 结构转变为稳定的水不溶的 Silk II 结构, 而不需要任何交联剂, 只要改变溶剂、温度等因素就能达到。

Fukui 研究小组首次报道蚕丝用于 β 葡萄糖苷酶 (β glucosidase) 的固定化^[59], 在 1987 年开始, Asakura 研究小组进行了用活蚕腺体中得到的丝素蛋白固定葡萄糖氧化酶 (glucose oxidase)^[60~72]。作者研究小组于 1991 年开始用活蚕腺体中得到的丝素蛋白研究酶的固定化工

作,制得了第一代葡萄糖生物传感器^[73~75]和脲酶电极^[76,77]。为了缩短传感器的响应时间和克服活蚕来源受季节影响的限制,作者把再生丝素蛋白应用于酶的固定化和生物传感器的制作^[78],并用红外光谱、电子吸收光谱和扫描电镜观察酶在丝素蛋白膜中的形态,发现酶与丝素蛋白之间的相互作用很弱,它们以聚集态的形式存在,其SEM照片如图2,图2a为膜表面的电镜照片,亮区为酶;图2b为断面照片,暗区为酶的区域,不均匀地分散在丝素蛋白膜中,并制得第二代生物传感器^[78~92],它具有信号响应快、检测的线性范围宽、重现性好、寿命长的良好性能可以在较宽的pH值、温度范围下使用。用再生丝素蛋白和过氧化物酶的共混膜制得的电流型过氧化氢生物传感器还可以应用于有机体系中过氧化氢的检测,并可以同时固定葡萄糖氧化酶和过氧化物酶。

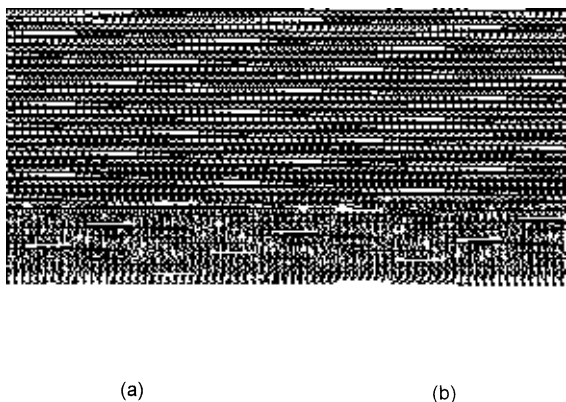


图2 丝素蛋白和葡萄糖氧化酶共混膜的SEM照片
a—膜的表面;b—膜的断面

但是,再生丝素蛋白在有机体系中或在干燥状态下容易变脆,影响使用。为了克服这个缺陷,作者采用了丝素蛋白和聚乙烯醇共混物来固定酶,发现此共混的致密均质膜应用于葡萄糖生物传感器其响应速度较慢,为此制备了多孔膜,其响应时间随膜的孔隙增多而缩短,但其检测范围基本不变,使用寿命和重现性等性能也几乎与用再生丝素蛋白和葡萄糖氧化酶的共混膜制得的电流型葡萄糖生物传感器的相

同^[35,36,93~96],它也可以用于固定过氧化物酶^[97,98],由此可见,再生丝素蛋白和它与聚乙烯醇共混物作为酶的固定化材料具有广泛的应用前景。

5.3 智能性水凝胶

作者还对壳聚糖-丝素蛋白合金膜中的壳聚糖进行交联,使之成为一种semi-IPN的结构,结果表明合金膜(亦可称为配合物膜)在不同的pH缓冲溶液和不同浓度的盐溶液(特别三价离子盐溶液,如 Al^{3+} 溶液)中均表现出良好的敏感性,具有智能性水凝胶的性能^[99]。此外配合物膜在不同的pH缓冲溶液或不同浓度的 Al^{3+} 溶液中交替溶胀、收缩的行为具有良好的重复可逆性,符合作为人工肌肉的条件;而控制异丙醇-水体系中添加的 Al^{3+} 浓度,可以控制配合物膜的溶胀,进而控制膜的自由体积,以达到作为化学阀门控制膜的渗透蒸发通量的目的,应用前景是宽广的。

6 展望

蚕丝既然是我国大量生产的品种,如何发挥它的优势,应该重视。在纺织工业上要提高质量,如提高染色牢度、改善泛黄、增加新品种等,这里面有许多理论问题,如蚕丝接枝、氢键、络合等。在其他工业部分,充分利用蚕丝蛋白的性能,如在化妆品、食品、保健品等方面都有很好的发展前景。对它的结构和性能的研究尤其值得重视,对蚕丝蛋白的组成和结构,知道得还不全面,有待于作仔细的分析研究。例如对组成蚕丝蛋白的亚基还没有定论,各个亚基中的序列结构知道得还很少。各个亚基对蚕丝的结晶和强度的影响也是有待研究的问题。其次对蚕的吐丝过程还不完全了解,包括构象的变化、水含量、pH值、切变应力和微量金属原子的影响,都是值得研究的问题。在这些研究的基础上,用基因工程在蚕体外进行蚕丝蛋白及其模拟物的生产,用化学合成方法来模拟丝的生产,用理论方法来建立新型蚕丝蛋白的模型,都是值得注

意的问题。

致谢:本项目受到国家自然科学基金和国家攀登计划的资助。

7 参考文献

- 1 钱人元·材料科学与工程,1985,1:1
- 2 Fraser R D B, MacRae T P·Conformation in Fibrous Proteins·New York:Academic, 1973
- 3 Byrom D·ed·Novel Materials in Biological Sources·New York:Stockton Press, 1991
- 4 Kaplan D, Adams W W, Farmer B, Viney C·ed·Silk Polymers, Materials Science and Biotechnology, Washington DC:American Chemical Society, 1994
- 5 夏建国·蚕业,1989,(3):51
- 6 于同隐,邵正中·高分子通报,1990,(3):154
- 7 Akai H·Experientia, 1983,39:443
- 8 小松计一·皮革化学(日),1982,27(4):193
- 9 钱国坻,梅士英·纺织学报,1981,2:2
- 10 Lots B, Cesari F C·Biochimie, 1979,61:205
- 11 盛家镛·丝绸,1988,10:45
- 12 Tashiro Y, Otsuki E·Biochimica et Biophysica, 1970,214:265
- 13 Sasaki T, Noda H·Biochimica et Biophysica Acta, 1973,310:91
- 14 Sprague K U·Biochemistry, 1975,14(5):925
- 15 Trefiletti V, Conio G, Pioli F, et al·Makromol Chem, 1980,181:1159
- 16 Yamaguchi K, Kikuchi Y, Takagi T, et al·J Mol Biol, 1989,210:127
- 17 于同隐,蔡再生,黄伟达·高等学校化学学报,1996,17(5):829
- 18 Liu Y, Yu T, Yao H, Yang F·J Appl Polym Sci, in press
- 19 梅士英等·纺织学报,1981,2:10
- 20 Li G, Yu T·Makromol Chem Rapid Commun, 1989,10:387
- 21 Qian J, Liu Y, Liu H, Yu T, Deng J·Anal Biochem, 1996,236:208
- 22 Liu Y, Qian J, Liu H, Deng J, Yu T·J Appl Polym Sci, 1996,61:641
- 23 于同隐,李光宪·高分子学报,1993,4(4):415
- 24 邵正中,吴冬,李光宪,彭励吾,于同隐,郑思定·光散射学报,1995,7(1):2
- 25 李光宪,于同隐·科学通报,1989,(21):1656
- 26 Li G, Yu T·Chinese Sci Bull, 1990,35(10):854
- 27 Zheng S, Li G, Yao W, Yu T·Applied Spectroscopy, 1989,43(7):1269
- 28 Carolyn C, Parry D A D·Trends Biochem·Sci, 1986,11:245
- 29 于同隐,张胜,邵正中·高等学校化学学报,1996,17(2):323
- 30 白 侃·纤维工业学会志,1942,8:119
- 31 Schwenker R F, Dusenburg J H·Text Res J, 1961,31:800
- 32 石川博·纤维学会志,1969,25:37
- 33 马越淳,中村茂夫·热测定,1987,14(2):58
- 34 张瑞林·纺织学报,1985,6:542
- 35 Liu Y, Liu H, Qian J, Deng J, Yu T·J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1996,A33(2):209
- 36 Liu Y, Zhang X, Liu H, Yu T, Deng J·J Biotechnol, 1996,46:131
- 37 Tsukada M, Hirabagashi K·J Polym Sci Polym Lett Ed, 1980,18:507
- 38 刘剑洪,于同隐·复旦学报(自然科学版),1994,33(4):371
- 39 叶德太,蒋宝冰·丝绸,1988,2:9
- 40 骆文正,封云芳·浙江丝绸工学院学报,1990,7(2):52
- 41 Lenka S·J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1982-83,C22(2):303
- 42 Minoru I, Tatsuro O·J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1982-83,C22(2):261
- 43 Minoru I, Tatsuro O·J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1983,C23(2):247
- 44 刘剑洪,于同隐·功能高分子学报,1989,2(4):261
- 45 刘剑洪,于同隐·功能高分子学报,1990,3(4):303
- 46 于同隐,王雪芹·CN,94114071.7,公开号:CN1107906A
- 47 Sun Y, Shao Z, Ma M, Hu P, Liu S, Yu T·J Appl Polym Sci, 1997,65:959
- 48 Sun Y, Shao Z, Hu P, Yu T·J Polym Sci, Part B: Polym Phy Ed, 1997,35:1405
- 49 孙玉宇,刘永成,马明华,邵正中,陈新,于同隐·高等学校化学学报,1998,19(1):135
- 50 Chen X, Li W, Yu T·J Polym Sci, Part B: Polym Phy Ed, 1997,35:2293
- 51 Yamaura K, Kuranuki N, Suzuki M, Yanigami T, Matsuzawa S·J Appl Polym Sci, 1992,45:1171
- 52 Tsukada M, Freddi G, Grighton J S·J Polym Sci, Polym Phys, 1994,32:243
- 53 Freddi G, Romano M, Massafra M R, Tsukada M·J Appl Polym Sci, 1995,56:1537
- 54 Liang C, Hirabayashi K·J Appl Polym Sci, 1992,45:1937
- 55 Liang C, Hirabayashi K·Sen'i Gakkaishi, 1990,46(12):535
- 56 Kako T, Katayama K·Nippon Sanshigaku Zasshi, 1988,57(1):31

57

Liang C, Hirabayashi K, Sen'i Gakkaishi, 1991, 47(7) : 334

58

Liu Y, Yu T · J Macromol Sci C-Review in Chem & Phys, 1997, C37(3) : 459

59

Miyairi S, Sugiura M, Fukui S · Agric Biol Chem, 1978, 42(9) : 1661

60

Asakura T · Bioindustry, 1987, 4 : 36

61

Kuzuhara A, Asakura T, Tommoda R, Matsunaga T · J Biotech, 1987, 5 : 199

62

Demura M, Asakura T · Biotechnol Bioeng, 1989, 33(5) : 598

63

Demura M, Asakura T · Kuroo T · Biosensors, 1989, 4(6) : 61

64

Asakura T, Demura M · Sen'i Gakkaishi, 1989, 45(60) : 252

65

Asakura T, Yoshimizu H, Kakizaki M · Biotechnol Bioeng, 1990, 35(5) : 511

66

Demura M, Komura t, Asakura T · Bioelectrochem Bioenerg, 1991, 26(2) : 167

67

Demura M, Sakura T · J Membr Sci, 1991, 59 : 39

68

Demura M, Takenoshita H, Kaneko M, Asakura T · J Seric Sci, Jpn, 1992, 61(1) : 66

69

Asakural T, Itaguchi M, Demura M, Sakai H, Komatsu K · J Appl Polym Sci, 1992, 46(1) : 49

70

Memura D, Asakura T, Nakamura E, Tamura H · J Biotech, 1989, 10 : 113

71

Yoshimizu H, Asakura T · Appl Polym Sci, 1990, 40 : 27

72

Asakura T, Kanetake T, Memura D · Polym-Plast Technol Eng, 1989, 28(4) : 453

73

方跃, 邵正中, 于同隐, 邓家祺, 于同隐 · 科学通报, 1992, (4) : 327

74

Fang Y, Shao Z, Deng J, Yu T · Chinese Sci Bull, 1992, 37(17) : 436

75

邵正中, 方跃, 于同隐, 邓家祺 · 高等学校化学学报, 1991, 12(6) : 847

76

邵正中, 方跃, 邓家祺 · 化学学报, 1995, 53 : 883

77

Fang Y, Shao Z, Deng J, Yu T · Electroanalysis, 1992, (4) : 669

78

于同隐, 刘永成 · CN, 95000641 · X, 公开号: CN1128764A

79

钱江红, 刘永成, 刘海鹰, 于同隐, 邓家祺 · 高等学校化学学报, 1995, 16(10) : 1539

80

钱江红, 刘海鹰, 邓家祺, 刘永成, 于同隐, 赵慧玲, 胡德珍 · 分析化学, 1996, 24(3) : 300

81

Liu Y, Liu H, Qian J, Deng J, Yu T · J Chem Tech Biotechnol, 1995, 64 : 269

82

Liu Y, Liu H, Qian J, Deng J, Yu T · Electrochim Acta, 1995, 41 : 77

83

Liu Y, Liu H, Qian J, Deng J, Yu T · Fresenius J Anal Chem, 1996, 355 : 78

84

Liu Y, Liu H, Qian J, Deng J, Yu T · Anal Chim Acta, 1995, 316 : 65

85

Yu T, Liu H, Deng J, Liu Y · J Appl Polym Sci, 1995, 58 : 973

86

Qian J, Liu Y, Liu H, Yu T, Deng J · J Electroanal Chem, 1995, 397 : 157

87

Qian J, Liu Y, Liu H, Yu T, Deng J · Fresenius'J Anal Chem, 1996, 354 : 173

88

Zhang X, Liu H, Liu Y, Yu T, Deng J · Anal lett, 1995, 28(9) : 1539

89

Liu H, Liu Y, Qian J, Yu J, Deng J · Talanta, 1996, 43 : 111

90

Liu H, Liu Y, Qian J, Yu J, Deng J · Microchem J · 1996, 53 : 241

91

Liu H, Qian J, Liu Y, Yu T, Deng J · Anal Proc, 1995, 32 : 475

92

Qian J, Liu Y, Liu H, Yu T, Deng J · J Chem Tech Biotechnol, 1996, 67 : 281

93

Liu Y, Chen X, Qian J, Liu H, Shao Z, Deng J, Yu T · Appl Biochem Biotechnol, 1997, 62(2) : 105

94

Qian J, Liu Y, Liu H, Yu T, Deng J · Electroanalysis, in press

95

Liu H, Liu Y, Qian J, Yu T, Deng J · Bioelectrochem Bioenerg, 1996, 39 : 303

96

于同隐, 邵正中, 刘永成, 钱江红, 刘海鹰, 邓家祺, 胡德珍, 赵慧玲 · 高等学校化学学报, 1996, 17(4) : 651

97

Liu Y, Qian J, Liu H, Deng J, Yu T · Enzyme Microb Technol, 1997, 21

98

Liu H, Liu Y, Qian J, Yu T, Deng J · Fresenius'J Anal Chem, 1997, 357 : 302

99

陈新, 李文俊, 钟伟, 葛昌杰, 王汉夫, 于同隐 · 高等学校化学学报, 1996, 17(6) : 968

(下转第 50 页)

34

Kim Y, et al·Polym Bull, 1995, 34: 175

35

Kim Y, et al·J Polym Sci, Part B·Polym Phys, 1995, 33: 2075

36

Ree M, Yoon D Y, Volksen W, ACS Polym Prepr, 1990, 31(1): 613

37

Dubois J C, Bureau J M, in "Polyimides and other High-Temperature Polymers", edited by B Sillion, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V, 1991, 461

38

冯威、李佐邦等·功能高分子学报, 1996, 9: 125

39

侯豪情、李悦生、丁孟贤等·功能高分子学报, 1996, 9: 279

40

Mukerji P K·Polym Advan Technol, 1993, 4: 309

41

Chakravorty K K·Polym·Advan Technol, 1993, 4: 251

42

Ahne H, Leuschner R, Rubner R, Polym Advan Technol, 1993, 4: 217

43

杨正华、李悦生、丁孟贤等·液晶通讯, 1995, (2): 77

44

横山泰明等·日本公开特许公报, 平 2-291527

45

Murata M, et al·Jnp J Appl Phys, 1992, 31:L189

46

Nakajima Y, et al·Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 237: 111

47

Murata M, et al·Jnp J Appl Phys, 1993, 32:L679

48

Bergmeister J J, Rancourt J D, Taylor L T·ACS Polym Prepr, 1991, 32(1): 81

49

Uekita M, et al·Thin Solid Films, 1988, 160: 21

50

Carter K R, Dipietro R A, Sanchez M I, et al·Chem Mater, 1997, 9: 105

Synthesis and Application of Aromatic Polyamide Ester

Tong Yuejin, Li Yuesheng, Ding Mengxian

(PCLCC^{**}, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary Aromatic poly(amide ester) is important precursor of aromatic polyimide·Synthesis motheds, physical and chemical properties of aromatic poly(amid ester) as well as its application in microelectron were reviewed·

Key words Polyimide, Polyamide ester, Molecular composite, Optical active resin, Alignment
* * Polymer Chemistry Laboratory, Chinese Academy of Sciences and China Petro-Chemical Corporation·

(上接第 23 页)

The Structure and Function of Silk Fibroin

Liu Yongcheng, Shao Zhengzhong, Sun Yuyu, Yu Tongyin

(The Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Summary This paper describes the results obtained in recent decades on the components, structures, properties and applications of silk fibroin and the major work on silk fibroin in our group·

Key words Silk fibroin, Component, Structure, Property, Application