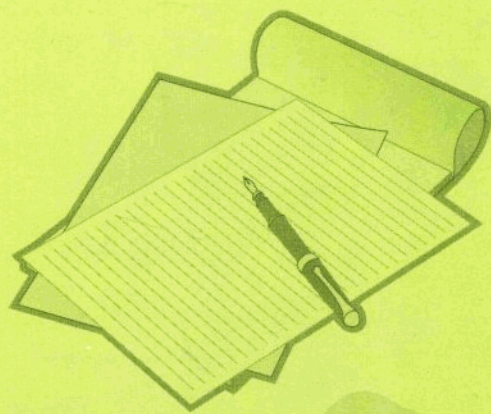


第十届陈维稷优秀论文奖 论文汇编

A COLLECTION OF OUTSTANDING ARTICLES
WINNING CHEN WEIJI PRIZE AT TENTH SESSION



中国纺织工程学会
China Textile Engineering Society

编者的话

第十届(2006—2007年)中国纺织工程学会陈维稷优秀论文奖评选工作,在各省市纺织工程学会和中国纺织工程学会各专业委员会的积极组织和推荐下,共收到涉及化纤、棉纺织、毛纺织、麻纺织、丝绸、针织、染整、服装、纺织机械与器材、测试仪器、环保和技术经济等专业的321篇论文。评审委员会根据“陈维稷优秀论文奖评选条例”和“实施细则”的相关规定,经58位同志组成的12个专业组细致负责的预评和21位同志组成的总评委全面周密的评选,共评出一等奖8篇、二等奖55篇、表扬奖113篇,另有5篇缓评,并在相关媒体上进行了公示。

第十届陈维稷优秀论文奖的评选工作已经圆满结束。在此,我们非常感谢各省市纺织工程学会、中国纺织工程学会各专业委员会的大力支持和帮助,感谢他们的积极组织与推荐,十分感谢预评组和评委会的专家们认真负责的工作态度以及对评审工作提出的宝贵意见。希望大家继续支持和关心两年一届的陈维稷优秀论文奖的评选活动,使获奖论文在纺织科技创新、节能、降耗、环保、优质高效等方面发挥应有的促进作用,使更多的中青年科技人才脱颖而出。

本汇编刊载了获一、二等奖的全部论文,并附表扬奖论文名录,以供同行交流与参考。参加本汇编编辑工作的有张怀良、梅自强、王竹林、郭建伟、张茹、尹耐冬、张洪玲、刘军、胡京平、高惠芳、黄猛、文美莲等,主编张怀良。

由于时间比较仓促,编辑和校对工作中难免出现差错,敬请广大读者指正和谅解。

中国纺织工程学会陈维稷优秀论文奖
评审委员会

二〇〇七年十二月

回顾与期望

——祝贺第十届陈维稷优秀论文奖颁奖

中国纺织工程学会陈维稷优秀论文奖评选活动,至今已举办十届了。它是由中国纺织工程学会第十九届全国会员代表大会于1989年决定设立的。在近二十年来连续十届的评选活动中,共有3138篇论文参评,503篇论文获奖,其中一等奖8篇、二等奖73篇、三等奖422篇、表扬奖828篇,由中国纺织工程学会向获一、二、三等奖的作者颁发奖金和奖状,向获表扬奖的作者颁发奖状。多年来,陈维稷优秀论文奖的评审活动按照评选条例的规定,坚持标准,第一届至第九届的一等奖连续空缺。从第十届起按修改以后的条例执行。

陈维稷优秀论文由各省、市纺织工程学会和中国纺织工程学会各专业委员会推荐,由专业评审组和总评委进行二级评审,公示之后再行表彰和奖励。设立陈维稷优秀论文奖的初衷,一是为了鼓励广大纺织科技工作者积极从事纺织科学技术活动,促进纺织工业学术水平的提高和科学技术进步,使学术活动更好地为纺织工业生产建设服务;二是为了发现和培养优秀的中青年纺织科技人才,激励他们不断努力,加速成才;三是为了纪念为我国纺织工业和纺织学会工作做出卓越贡献、长期担任中国纺织工程学会理事长的原纺织工业部副部长陈维稷同志。

在我国纺织工业结构调整和产业升级的进程中,一大批获奖论文的作者——中青年科技工作者脱颖而出,在行业和企业中的科学研究、技术革新以及教书育人等工作中担当了重任,所撰写的论文对纺织学科的学术水平提高和纺织工业的科技进步发挥了较好的推进作用。我相信,随着纺织工业的不断发展,随着产学研的密切结合,随着广大纺织科技工作者对撰写理论联系实际论文的重视,在今后的评选中,肯定会诞生越来越多的优秀论文。

在此,我向十届以来所有获奖论文的作者表示祝贺,希望他们在各自的岗位上刻苦钻研、努力工作、取得更大的成绩。同时,我们也深切缅怀我们的老领导、已故的陈维稷同志。希望广大中青年科技工作者在科技创新、生产实践、理论探讨等方面撰写更多、更优秀的论文。祝陈维稷优秀论文奖评选活动越办越好!

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized Chinese characters, likely '梅自强' (Mei Ziqiang).

二〇〇七年十二月

※编者注:梅自强,中国工程院院士,曾任中国纺织工程学会副理事长、陈维稷优秀论文奖评审委员会主任,现任学会高级顾问、陈维稷优秀论文奖评审委员会名誉主任。

目次

一等奖

聚偏氟乙烯中空纤维智能膜的制备及其性能研究.....	陈莉 王闻宇 于晓(1)
桑蚕丝素-RGD 融合蛋白的固态结构及其细胞粘附性分析	姚菊明 祝永强 李媛 励丽(9)
澳大利亚羊毛的环保型媒染染色	邢建伟 徐成书 贺江平 习智华 任燕(15)
三维机织复合材料力学性能的各向异性	杨彩云 李嘉禄(19)
湿法非织造二相流场固相沉降性能研究	程隆榛 于修业 薛文良(24)
剑杆织机步进电动机驱动模块式电子选纬装置设计与开发	张长栓(28)
耐蚀耐磨涂镀技术的应用	李飞 李卫权 李志伟 李海涛(31)
ASTM 类型纺织品热传导性能测试仪器的分析和研究	张森 宋湛华 邱学明 西康生(34)

二等奖

新型聚酯酰亚胺聚醚嵌段共聚物的合成及其纤维性能	兰建武 徐进(44)
芳腈纶纺丝溶液的流变性能研究	倪如青(48)
智能调温负离子牛奶蛋白纤维的试制研究	苗晓光(51)
熔纺聚偏氟乙烯中空纤维及其结构性能	李先锋 盛英峰 吕晓龙(55)
紧密纺纱技术应用与发展探讨	李妙福(61)
棉纺环锭细纱机高速纺纱技术的应用	李妙福(68)
转杯纺复合纱的加捻特征	张海霞 薛元 王善元(75)
芳腈纶纤维成纱毛羽及其主要影响因素	王付秋 汪晓峰 朱苏康(79)
功能性夜光纤维纱的生产技术探讨	汤龙世(83)
功能性腈纶与 eks 纤维混纺针织纱的生产实践	付刚 周全宝(86)
E7/6、PX2J 型精梳机梳理工艺的优化,纺纱质量与节棉双赢	钱雨时(89)
开展梭口工艺研究 全面提升织造水平	史博生(92)
数码多色经提花织物的规范化设计原理和方法.....	周赵 李启正(102)
京和走锭细纱机的技术改造.....	刘保强 阴建华 崔淑玲 李瑞洲 才英杰(106)
通过优化配毛提高毛条加工质量.....	张得昆 臧衍乐 张星 朱宝瑜(110)
桑皮纤维的结构和性能研究.....	华坚 彭旭东 郑庆康 王怀超 赵敏 左少纯(113)
蚕丝丝素中色氨酸含量及其在丝素纤维中的径向分布研究.....	郑今欢 周岚 邵建中(117)
SR 型茧质智能测试机的设计与应用	陈祥平 姚代芬 刘季平 范小敏 王建平(123)
大豆蛋白复合纤维/涤纶混纺针织物力学性能研究	杨庆斌 谢莉青 于伟东(126)
纳米自清洁羊绒针织品的研究与开发.....	孟家光 胡海霞 何艳芬 邱冠雄(131)
经编间隔织物压缩变形分析.....	缪旭红 葛明桥(134)
纳米二氧化钛在光自洁纺织品中的应用研究.....	郑光洪 赵习 姬照夫(138)

耐碱耐温淀粉酶性能及退浆工艺试验研究·····	蒲宗耀 陈松 黄玉华 赵健 宋绍玲(144)
防水透湿防静电织物的开发及应用·····	新云平(148)
芳纶—Nomex 染色性能探讨 ·····	谭艳君 余艳娥(152)
艺术染整创新及视觉审美风格简述·····	顾鸣 刘素琼 梁惠娥 钱卫东(157)
高分子钕胶的制备及其在化学镀织物中的应用 ·····	····· 陈文兴 姚玉元 吴雯 张利 吕慎水 杜莉娟(164)
纺织品上致敏性分散染料检测方法标准研究·····	王建平 洪晨跃 苏洪伟 郑宇英(169)
后配额时代禁用和限用的纺织化学品现状与对策·····	章杰(178)
染整企业如何应对环保挑战·····	唐沁宇(186)
数码无版印花技术的发展·····	唐志翔(192)
纳米抗紫外防水涂层织物的研究·····	郑今欢 钟幼芝 邵建中 刘今强(198)
Coolplus/CDP 经编织物的染整加工 ·····	周发华(203)
PTT/棉混纺织物的染色 ·····	杨栋樑(207)
玻璃纤维织物/聚氯乙烯复合材料隔声性能·····	····· 傅雅琴 倪庆清 姚跃飞 肖山宏 陈文兴 刘冠峰(212)
组合式 3D 机织增强复合材料树脂渗透性 ·····	祝成炎 申小宏 李艳清 朱俊萍(217)
芳砜纶在防护用品中的应用·····	张玉华 沙玉明 汪晓峰(220)
可再生植物纤维增强热塑性复合材料的研究·····	刘丽妍 黄故 王瑞(223)
运动服的功能与合理设计的基础·····	姜怀(228)
服装生命周期影响评价的研究·····	陈建伟 王珏(233)
基于热波皮肤模型评价热防护服用织物的热防护性能·····	朱方龙 张渭源(237)
服装定价的特殊性与双价值模型·····	胥朝阳 赵绪福 陈震彬 黎继子(243)
剑杆织机凸轮引纬机构运动的分析与优化·····	罗军 何勇 陈明 徐乃勇(248)
数控刀具在纺机制造中的应用·····	翟芳宇(252)
纺丝卷绕头关键件深孔车削技术·····	吴昌木 朱玉麟(255)
LB1239 型细纱机纺纱机理与质量分析 ·····	陈祖英(258)
数控刀具管理系统的建设与发展·····	仝文奇 张向阳 黄贯生(263)
基于织物单面压缩性质测试的苎麻机织物刺痒感客观评价研究·····	敖利民 郝崇文(267)
低温环境下多层衣着的湿传递特征的研究·····	周小红 王雪 蒋耀兴 王善元(276)
温差自然成层蓄冷系统·····	刘锦章(280)
双核金属酞菁负载改性蚕丝纤维制备新型空气净化材料的研究 ·····	····· 姚玉元 陈文兴 吕慎水 赵宝艳(285)
纳米光催化功能性滤料的试验研究·····	黄翔 梁才航 顾群(291)
应用信息化技术 实现现代化管理·····	黄晓弟(296)
打造纺织产业环境竞争力的战略探讨·····	倪武帆(299)
全方位、多层次推进品牌战略 ·····	黄健颖(306)
附录:表扬奖论文名录 ·····	(311)

一等奖

聚偏氟乙烯中空纤维智能膜的制备及其性能研究

陈莉, 王闻宇, 于晓

(天津工业大学 材料科学与化工工程学院, 天津 300160)

摘 要 采用一种新型方法(强碱处理)分别制备具有温度敏感和 pH 值敏感的聚偏氟乙烯中空纤维智能膜, 并对其环境响应性进行研究。结果表明, 对温度敏感的膜和对 pH 值敏感的膜可以分别通过控制温度和 pH 值的变化, 有效地控制纯水通量和卵清蛋白的截留率, 从而实现对不同分子量混合物质的有效分离。

关键词 聚偏氟乙烯; 中空纤维膜; N-异丙基丙烯酰胺; 丙烯酸; 敏感性

膜技术由于高效、实用、可调、节能和工艺简单等特点, 已被广泛应用, 并产生了极高的经济效益, 在工业发展和日常生活中扮演着重要的角色, 但是目前已应用于生产和科学研究的膜材料并不能响应环境的变化, 其膜的孔径大小不会随环境变化而改变, 因此目前对于含有不同分子量的多组分物质的分离, 往往需要采用孔径不同的几种过滤膜经过多次过滤才能得到所需成分, 从而使分离过程复杂化, 增加生产成本, 并影响分离的现代化进程。

聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的化学稳定性、热稳定性和力学性能, 是一种综合性能良好的分离膜材料。PVDF 膜最突出的特点是具有极强的疏水性, 但是其强疏水性也导致 PVDF 膜容易被污染、处理水基体系过程中阻力大、通量小, 必须通过亲水化等改性手段提高膜的抗污染能力, 降低膜运行过程的动力能耗。因此, 对 PVDF 膜进行改性, 以提高膜的亲水性、抗污染性、粘接性或赋予其生物相容性、智能性等成为当前的研究热点。

目前, 国内外对于 PVDF 智能膜的研究主要集中在对温度和 pH 值敏感的 PVDF 智能平板膜^[1-12]。与平板膜相比, 中空纤维膜以其比表面积大、过滤压力小等优点, 具有广泛的应用前景, 但关于 PVDF 中空纤维智能膜的研究国内外尚未发现有关报道。

本文以 PVDF 中空纤维为基膜, 以对温度敏感的 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和对 pH 值敏感的丙烯酸(AAc)为智能材料, 通过一种新方法(碱处理)对 PVDF 进行表面改性, 在 PVDF 中空纤维膜表面

接枝聚 N-异丙基丙烯酰胺凝胶、聚丙烯酸(PAAc)凝胶, 分别制备具有温度敏感和 pH 值敏感的 PVDF 中空纤维凝胶复合膜, 研究了所得复合膜的环境响应性、纯水通量以及截留率等性能。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

3 种 PVDF 中空纤维微孔膜: 泡点值分别为 0.07 MPa(1[#])、0.05 MPa(2[#])、0.09 MPa(3[#]), 天津工业大学膜天膜公司; N-异丙基丙烯酰胺(NIPA), 分析纯, 日本 KOHJIN 公司; 四丁基溴化铵(TBAB), 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 过硫酸胺(APS), 分析纯, 天津化学试剂一厂; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA), 化学纯, 天津市化学试剂研究所; N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TEMED), 分析纯, 北京金龙化学试剂有限公司; 丙烯酸(AAc), 分析纯, 天津化学试剂一厂; 其他药品均为国产分析纯。

1.2 PVDF 中空纤维凝胶复合膜的制备

将 PVDF 中空纤维膜放入配好的 2.5 mol/L KOH 溶液中, 水浴加热, 反应温度为 60 ℃, 反应时间为 1~10 min。用去离子水洗净碱处理后 PVDF 表面残存的 KOH。

将经碱处理后的 PVDF 中空纤维膜浸入 1 mol/L NIPA 或 1.5 mol/L AAc 单体的溶液中, 室温浸泡 3 h。将浸泡过的 PVDF 中空纤维膜分别放入含有引发剂 K₂S₂O₈ 的 4 组不同 MBAA 浓度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20174027); 天津市自然科学基金资助项目(033610511)

作者简介: 陈莉(1963—), 女, 教授, 博士生。主要研究方向为高分子材料。E-mail: chenlis@tjpu.edu.cn。

的溶液中,充 N_2 30 min 后密封,60 $^{\circ}C$ 水浴 1 h 后,分别制得 PVDF-*g*-PNIPA、PVDF-*g*-PAAc 中空纤维凝胶复合膜。用去离子水浸泡并用超声波清洗未反应的小分子和附着在膜表面的凝胶。

1.3 结构表征

分别将碱处理前后 PVDF 中空纤维膜与接枝后的 PVDF 中空纤维凝胶复合膜洗净干燥后,用德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱(FTIR)仪测定其红外光谱以表征其结构组成。用荷兰 FEI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察碱处理前后 PVDF 中空纤维膜与接枝后 PVDF 中空纤维凝胶复合膜的断面形貌。

1.4 断裂伸长率的测定

用莱州电子仪器有限公司 LLY-06 型电子纤维强力仪测试碱处理前后 PVDF 中空纤维膜试样的力学性能,试样长度 10 mm,拉伸速率 20 mm/min,测试温度 20 $^{\circ}C$,相对湿度 50%。

1.5 接枝率的测定

采用线密度法计算接枝率。试样均在烘箱中于 80 $^{\circ}C$ 下干燥 2 h,接枝率(Q_g)按下式计算:

$$Q_g = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_0} \times 100\%$$

式中: Q_0 为接枝前纤维膜的线密度; Q_1 为接枝后纤维膜的线密度。

1.6 纯水通量的测定

采用实验室自制的通量测试装置,测定碱处理前后 PVDF 中空纤维膜与接枝后 PVDF 中空纤维凝胶复合膜的纯水通量,工作压力为 0.1 MPa。通量 J ($L/(m^2 \cdot h)$)按下式计算:

$$J = V/tm$$

式中: V 为滤液体积, L ; t 为获得 V 体积滤液所需的

时间, s ; m 为有效截面积, m^2 。

1.7 截留率的测定

采用实验室自制的截留率测试装置,测定 PVDF 中空纤维膜与接枝后的 PVDF 中空纤维凝胶复合膜对不同过滤介质的截留率,工作压力为 0.1 MPa。截留率 $R(\%)$ 按下式计算:

$$R = (C_0 - C_p)/C_0 \times 100\%$$

式中: R 为截留率, $\%$; C_0 为原液质量浓度, mg/L ; C_p 为滤液质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 中空纤维凝胶复合膜的表征

以 PVDF 中空纤维膜为基膜,以 NIPA、AAc 作为智能材料,通过碱处理方法在 PVDF 中空纤维膜表面进行接枝改性,分别制备了具有环境响应性的 PVDF-*g*-PNIPA 和 PVDF-*g*-PAAc 中空纤维凝胶复合膜。PVDF 碳链四周被一系列性质稳定的氟原子包围,所以具有很高的化学稳定性,不易与其他物质反应。但 PVDF 在含有相转移催化剂的强碱溶液中能发生消除反应,脱除 HF 生成碳碳双键或三键。在 PVDF 膜表面所生成的碳碳双键或三键为 PVDF 与 AAc、NIPA 通过化学键结合提供了可能(见图 1)。

图 2 为 PVDF 中空纤维膜原样及经碱处理和接枝后中空纤维膜的红外谱图。由图 2 可见,C—F 键的特征峰在 1 050 cm^{-1} 附近。与 PVDF 中空纤维膜相比,碱处理后的 PVDF 中空纤维膜在该处的吸收峰明显减弱,但分别在 1 680~1 600 cm^{-1} 和 2 260~2 050 cm^{-1} 范围内出现较明显的吸收峰,这与碱处理后出现 C=C 键和 C≡C 键有关。因此,

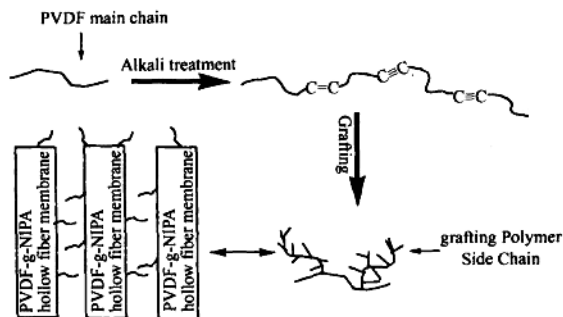
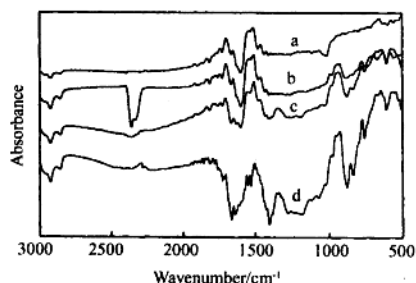


图 1 PVDF 表面接枝机制

PVDF 中空纤维膜经碱处理后分子链上 C—F 键减少,生成了一定数量的 C=C 键和 C≡C 键。



a—Pristine PVDF hollow fiber membrane;
b—Alkaline treated PVDF hollow fiber membrane;
c—PVDF-g-PNIPA hollow fiber membrane;
d—PVDF-g-PAAc hollow fiber membrane.

图2 碱处理前后及接枝后的 PVDF 中空纤维膜红外谱图

对于 PVDF-g-PNIPA 和 PVDF-g-PAAc 中空纤维膜,在 1664 cm^{-1} 和 2250 cm^{-1} 附近 C=C 键和 C≡C 键的特征吸收峰已经有明显减弱,而在 $1680\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,这与 NIPA 和 AAc 的分子链中都含有 C=O 有关,表明 NIPA 和 AAc 已经被接枝到 PVDF 膜表面上。

为了研究 PVDF 膜碱处理前后的膜结构变化,以及接枝对膜结构的影响,通过扫描电镜对膜断面进行了观察。图 3 分别为碱处理前后 PVDF 中空纤维膜、PVDF-g-PNIPA、PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜的断面形貌。由图可见,碱处理前 PVDF 膜孔分布均匀,而经碱处理后膜孔被破坏,接枝后 2 种膜均在基膜内表面及膜孔上附着了一层凝胶,说明已修复由碱处理而遭到破坏的膜孔。

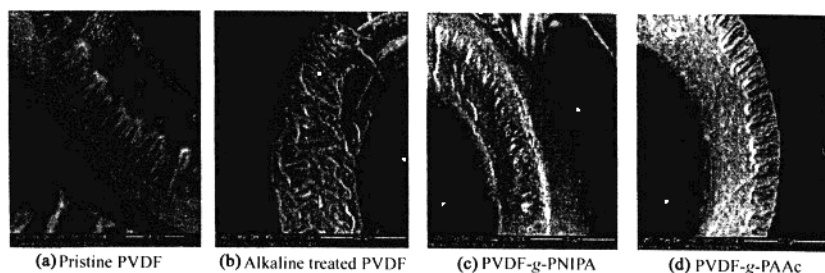


图3 碱处理及接枝前后 PVDF 中空纤维膜断面扫描电镜图

2.2 碱处理时间对膜性能的影响

由于 PVDF 中空纤维膜经碱处理后,膜表面及膜孔遭到破坏,从而可能对膜的力学性能产生影响。为此,研究了碱处理时间对 PVDF 中空纤维膜断裂

强度和断裂伸长率的影响。如图 4 所示,经强碱处理后的 PVDF 中空纤维膜断裂伸长率下降,而断裂强度随着碱处理时间的不同,呈现出先上升后下降的趋势。

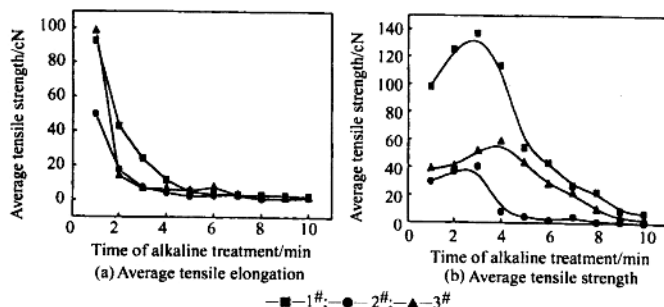


图4 碱处理时间对中空纤维膜力学性能影响

由图4可见,碱处理时间对PVDF中空纤维膜的力学性能有较大影响,碱处理时间越短,纤维膜就越显示柔性;碱处理时间越长,纤维膜就越显脆性。这主要是由于碱处理后,PVDF中空纤维膜分子链上脱去HF,形成了C=C键和C≡C键,键能提高,PVDF分子链更难于被破坏。而C=C键和C≡C键的柔韧性要小于C—C键,处理后纤维膜变脆。由于共轭的C=C出现,大大增加了长链分子的刚性,使PVDF中空纤维膜的韧性下降,故其在断裂伸长率上会有明显下降。表1列出3种中空纤维膜(1[#]、2[#]和3[#])较适宜的碱处理时间。

表1 各种纤维膜的最佳碱处理时间

样品编号	碱处理时间/min
1 [#]	3
2 [#]	3
3 [#]	4

图5所示为接枝后PVDF-g-PNIPA、PVDF-g-PAAc中空纤维凝胶复合膜的力学性能结果。由图可见,与碱处理后的PVDF膜相比,PVDF凝胶复合膜断裂强度基本没有变化,而断裂伸长增大,这主要是由于接枝后PVDF膜表面的不饱和键减少,纤维柔性增强所致,说明PVDF凝胶复合膜比碱处理后的PVDF膜的力学性能提高。

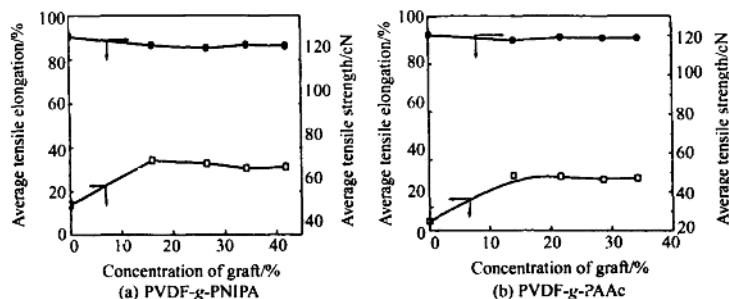
图5 接枝对1[#]PVDF中空纤维膜力学性能影响

表2、3分别为碱处理时间和交联剂浓度对PVDF-g-PAAc、PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜接枝率的影响。由表2、3可见,接枝率与碱处理时间的长短有关,碱处理时间越长,接枝率越大,因为随碱处理时间延长,PVDF中空纤维膜表面产生的C=C键和C≡C键数量增加,与表面双键参与反应的单体数量也随之增加。此外,凝胶复合膜的接枝率随交联剂浓度的增加而增大。

表2 PVDF-g-PAAc中空纤维凝胶复合膜的接枝率 %

MBAA 样品编号	0.01 mol/L	0.02 mol/L	0.04 mol/L	0.06 mol/L
1 [#] (3 min)	14.0	21.7	28.7	34.3
1 [#] (4 min)	29.1	32.2	39.3	41.7
2 [#] (3 min)	8.6	16.4	24.3	32.1
3 [#] (4 min)	18.8	23.8	34.7	45.5

表3 PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜接枝率 %

MBAA 样品编号	0.01 mol/L	0.02 mol/L	0.04 mol/L	0.06 mol/L
1 [#] (3 min)	16.1	26.6	34.3	41.9
1 [#] (4 min)	26.1	30.1	49.1	52.1
2 [#] (3 min)	16.7	20.5	31.4	36.4
3 [#] (4 min)	15.8	22.0	30.2	35.7

2.3 PVDF凝胶复合膜环境响应性能

纯水通量是研究膜性能的主要参数之一。对于PVDF-g-PNIPA、PVDF-g-PAAc中空纤维凝胶复合膜,由于在PVDF中空纤维膜表面上接枝的PNIPA、PAAc凝胶的体积会随环境(温度或pH值)的变化而膨胀或收缩,从而引起膜孔径的变化。以下研究2种中空纤维凝胶复合膜的纯水通量与环境(温度或pH值)的变化关系。

图6是不同接枝率的PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜纯水通量随温度变化曲线图。由图可见,PVDF中空纤维膜的纯水通量不具有温度敏感性。而PVDF-g-PNIPA凝胶复合膜具有温度敏感性,随温度升高,纯水通量增大,并在32℃附近纯水通量发生剧烈变化。PNIPA凝胶在水相中,体积随温度的升高而收缩,并在32℃附近发生剧烈收缩。对于PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜,由于PNIPA凝胶被接枝在膜表面和膜孔内,当其处于溶胀状态时,膜的孔道会部分被堵塞而使水通量降低,随着环境温度的升高,PNIPA凝胶收缩从而使膜孔径增大,最终导致水通量增大。此外,纯水通量随接

枝率的增加而减小。当接枝率达到一定值时,纯水通量所对应的温度敏感性减弱。这主要是因为当膜孔内接枝的 PNIPA 凝胶过多,接枝密度过大时,

PNIPA 凝胶体积的改变几乎不能影响孔径的变化,而使得 PVDF 中空纤维凝胶复合膜的环境响应性减弱。

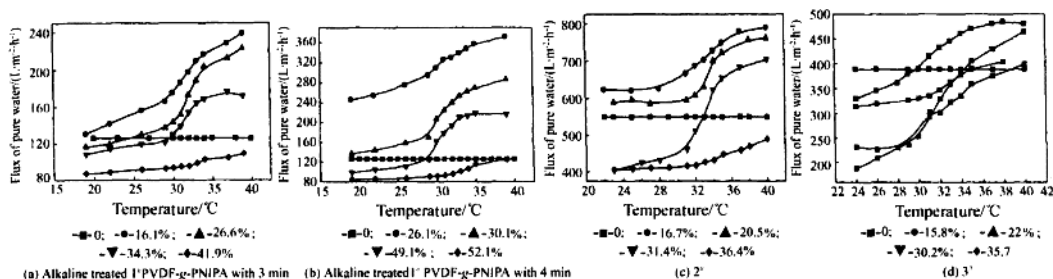


图 6 PVDF-g-PNIPA 膜水通量随温度的变化

图 7 是 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜纯水通量随 pH 值变化的关系曲线。将接枝后的 PVDF 中空纤维凝胶复合膜与 PVDF 中空纤维膜比较发现, PVDF 中空纤维膜的纯水通量对 pH 值没有敏感性,而凝胶复合膜的纯水通量则随 pH 值

升高而明显下降,并随接枝率的升高而减小。这是由于随 pH 值升高,凝胶复合膜上的 PAAc 凝胶膨胀,膜孔孔径变小,故纯水通量减小;随 pH 值降低,凝胶复合膜上的 PAAc 凝胶收缩,膜孔孔径变大,纯水通量升高。

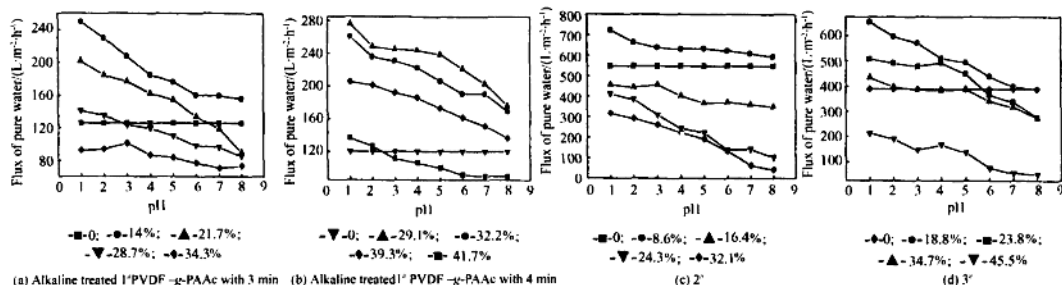


图 7 PVDF-g-PAAc 复合膜水通量随 pH 值的变化

2.4 中空纤维凝胶复合膜的分离性能

分别选用分子量不同的 3 种过滤介质:聚乙二醇(分子量 20 000)、卵清蛋白(分子量 47 000)和牛血清蛋白(分子量 67 000),研究 PVDF-g-PNIPA 中空纤维凝胶复合膜的分离性能。

图 8 为 PVDF 中空纤维膜与不同接枝率的 PVDF-g-PNIPA 中空纤维凝胶复合膜卵清蛋白截留率与测试温度的关系曲线。由图可见, PVDF 中空纤维膜卵清蛋白截留率不随温度的变化而变化,即不具有温度敏感性。而 PVDF-g-PNIPA 中空纤

维凝胶复合膜对卵清蛋白的截留率随测试温度升高而减小,在 32 °C 附近有较剧烈变化,具有温度敏感性。随温度升高,中空纤维凝胶复合膜上的 PNIPA 凝胶收缩,膜孔增大,卵清蛋白的截留率下降,特别当温度升高到 32 °C 附近时,PNIPA 凝胶体积剧烈收缩,导致膜孔径增大,截留率变化较大。此外,随接枝率增大,卵清蛋白的截留率升高,当接枝率达到 40% 以上时, PVDF 中空纤维凝胶复合膜的温度敏感性有所下降,这主要是因为接枝率越高,膜孔和膜表面的凝胶越多,膜孔径随温度变化越小所致。

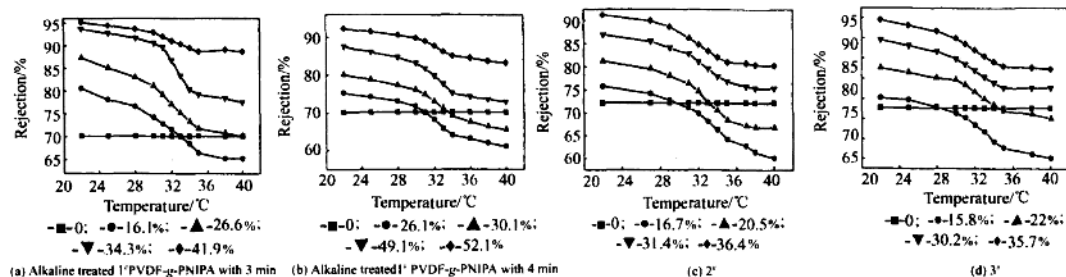


图8 不同接枝率的 PVDF-g-PNIPA 中空纤维凝胶复合膜卵清蛋白截留率与温度的关系曲线

图9分别为PVDF中空纤维膜与不同接枝率的PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜牛血清蛋白截留率与测试温度的关系曲线。同样,PVDF-g-PNIPA中空纤维凝胶复合膜对牛血清蛋白的截留率显示出温度敏感性。随接枝率增大,牛血清蛋白截留率降低,当接枝率达到25%以上时,PVDF凝胶复合膜的温度敏感性有所下降。牛血清蛋白的分子量为67000,分子量较大,接枝率不需要太高就可以将其截留到90%以上。因此,当接枝率达到25%左右时,温度响应性减弱。

由此可知,对于不同分子量的物质、不同膜孔径的PVDF膜,不同接枝率所表现的温度敏感性是不

一样的,因此,可以利用这一原理对2种或3种不同分子量的物质进行分离。表4汇总了几种凝胶复合膜接枝率、温度与不同分子量物质的截留率之间的关系,以1#PVDF凝胶复合膜为例,当接枝率为25.6%,牛血清蛋白截留率随温度的变化并不明显,截留率都在90%以上,而卵清蛋白截留率的变化很大,从72.9%增大到90.1%。对于PEG,无论温度如何改变均不能对PEG形成截留,截留率很低。因此,在接枝率为26.6%时,可以先将温度调为20℃,将PEG与卵清蛋白和牛血清蛋白分离,再将温度升高到40℃,将牛血清蛋白和卵清蛋白分离,从而达到用一种膜对不同分子量物质进行分离的目的。

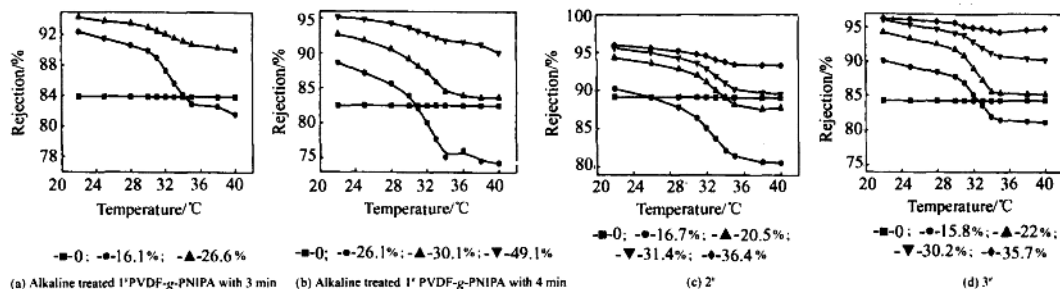


图9 不同接枝率的 PVDF-g-PNIPA 中空纤维凝胶复合膜牛血清蛋白截留率与温度的关系曲线

表4 各种凝胶复合膜接枝率、温度与截留率之间的关系

试样 编号	接枝 率/%	温度/℃	截留率/%		
			PEG	卵清蛋白	牛血清蛋白
1# (3 min)	26.6	22	8.9	87.6	95.2
		40	0.3	72.9	90.1
		20	12.3	93.7	98.8
1# (4 min)	30.4	40	1.8	77.6	97.2
		22	8.3	86.9	95.6
2# (3 min)	31.4	40	1.1	75.3	89.6
		20	10.2	89.6	96.1
3# (3 min)	30.2	40	1.8	77.8	90.2

图10为PVDF中空纤维膜卵清蛋白和牛血清蛋白截留率随pH值变化关系曲线。由图可见,当pH值在3~4附近时,截留率突然增大;而在其他pH值下,卵清蛋白和牛血清蛋白截留率基本保持不变。这主要是由于卵清蛋白和牛血清蛋白的等电点在pH值为3~4之间,此时卵清蛋白和牛血清蛋白在水中的溶解度最小,一部分卵清蛋白或牛血清蛋白可能沉淀出来,导致此时的截留率增大。因此,下面讨论卵清蛋白和牛血清蛋白截留率随pH值变化关系时,对pH值为3~4区间内不予讨论。

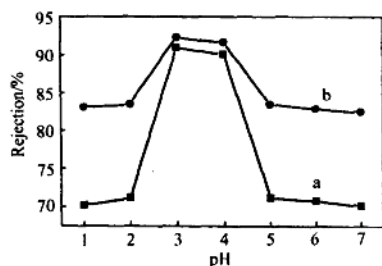


图 10 pH 值对 PVDF 中空纤维膜蛋白质截留率的影响

图 11 为 PVDF 中空纤维膜和不同接枝率的

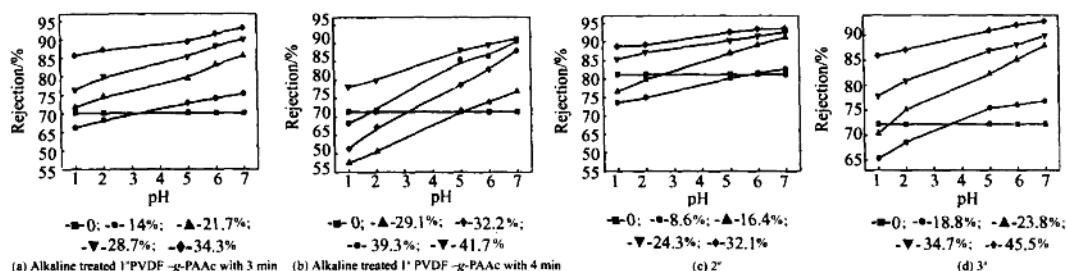


图 11 不同接枝率的 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜卵清蛋白截留率与 pH 值的关系曲线

图 12 为 PVDF 中空纤维膜和不同接枝率的 3 种 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜牛血清蛋白截留率与 pH 值的关系曲线。可见, PVDF 中空纤维膜牛血清蛋白截留率不随 pH 值的变化而改变, 而 PVDF-g-PAAc 凝胶复合膜的牛血清蛋白截留率则具有 pH 值敏感性, 同样, 对于同一种 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜而言, 随接枝率增大, 牛血清蛋白的截留率升高, 而对 pH 值的敏感程度有所下降。表 5 汇总了几种凝胶复合膜接枝率、pH 值与不同分子量物质的截留率之间的关系。可以看出, 对于同一种 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜, 过滤物质的分

子量越大, 其截流率越大, 而对 pH 值的敏感性就越小, 因此, 可以通过改变环境的 pH 值来对不同分子量的物质进行分离。以 1° 接枝率为 39.3% 的 PVDF-g-PAAc 中空纤维膜为例, 当 pH 值为 7 时, 卵清蛋白的截留率为 90.4%, 牛血清蛋白的截留率为 95.9%, 而 PEG 的截留率仅为 18%, 这样在 pH 值为 7 时, 可将 PEG 从牛血清蛋白和卵清蛋白溶液中分离出来; 当 pH 值变为 1 时, 卵清蛋白的截留率随 pH 值变化较大, 由截留率为 90.4% 下降到 68.2%, 而牛血清蛋白的截留率变化不大, 由 95.9% 变化到 91.2%。此时, 卵清蛋白可从牛血清蛋白溶液中分离。

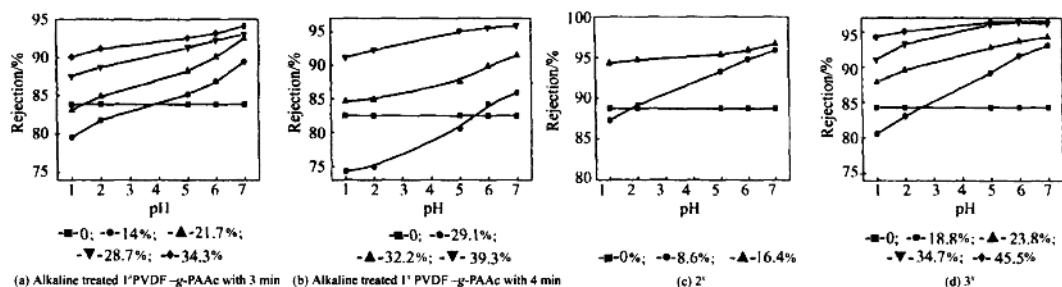


图 12 不同接枝率的 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜牛血清蛋白与 pH 的关系曲线

表 5 各种 PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜
接枝率、pH 值与截留率之间的关系

试样 编号	接枝 率/%	pH 值	截留率/%		
			PEG	卵清蛋白	牛血清蛋白
1 [#] (3 min)	28.7	1	7.4	79.3	87.6
		7	13	90.1	93.03
1 [#] (4 min)	39.3	1	9.6	68.2	91.2
		7	18	90.4	95.9
2 [#] (3 min)	16.4	1	6.1	76	94.3
		7	15	91.2	96.7
3 [#] (4 min)	34.7	1	14.8	77.3	91.1
		7	17.6	89.9	96.2

4 结 论

1) 采用碱处理法,在 PVDF 中空纤维膜表面接枝 PNIPA 和 PAAc 凝胶,分别制备出 PVDF-g-PNIPA、PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜。

2) 碱处理时间对 PVDF 中空纤维膜的力学性能影响较大,随碱处理时间延长,PVDF 中空纤维膜的断裂伸长率下降,断裂强度先上升后下降;接枝使 PVDF 中空纤维膜的断裂伸长率提高,断裂强度基本没有变化。

3) 交联剂浓度和碱处理时间对 PVDF 中空纤维凝胶复合膜接枝率有一定影响,交联剂浓度越大,接枝率越高;碱处理时间越长,接枝率越高。

4) PVDF-g-PNIPA 中空纤维凝胶复合膜具有温度敏感性,其纯水通量随接枝率升高而下降,卵清蛋白和牛血清蛋白截留率随温度的升高而降低,并在 32℃ 附近有较明显的变化。接枝率越大,截留率越高,但当接枝率升高到一定值时,温度敏感程度有所减弱。

5) PVDF-g-PAAc 中空纤维凝胶复合膜具有

pH 值敏感性,其纯水通量随接枝率升高而下降,卵清蛋白和牛血清蛋白截留率随 pH 值升高而升高。接枝率对截留率和 pH 值敏感程度也有一定的影响,接枝率越大,截留率越高,但当接枝率升高到一定值时,对 pH 值敏感程度有所减弱。

6) 对同一种凝胶复合膜而言,可以通过控制接枝率、改变外界环境,有效地将 PEG、卵清蛋白和牛血清蛋白 3 种不同分子量的物质进行分离。

参考文献:

- [1] Lei Ying, Kang E Te, Neoh K G, et al. Sci, 2003, 224: 93—106.
- [2] Lei Ying, Kang En T, Koon G Neoh. Macromol Mater Eng, 2003, 288: 11—16.
- [3] Lei Ying, Kang E T K G Neoh. Langmuir, 2003, 18: 6416—6423.
- [4] Olugebefola S C, Hester J F J. Membr Sci, 2002, 208: 375—388.
- [5] Lei Ying, Kang E T. J Membr Sci, 2002, 208: 361—374.
- [6] Satu Akerman, Kari Akerman. European Journal of Pharmaceutical Science, 1999(9): 137—143.
- [7] Lee Young Moo, Jin Kie Shim. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1245—1250.
- [8] Ruben Mazzei, Eduardo Smolkom. Nucl Instr and Meth B, 2000, 170: 419—426.
- [9] Satu Akerman, Pasi Viinikka. Int J Pharm, 1998, 164: 29—36.
- [10] Tommy Tarvainen, Timo Nevalainen. J Control Release, 2000, 66: 19—26.
- [11] Betz N, Begue J. Nucl Instr and Meth B, 2003, 208: 434—441.
- [12] Satu Akerman, Bror Svarfvar. Int J Pharm, 1999, 178: 67—75.

一等奖

桑蚕丝素-RGD 融合蛋白的固态结构
及其细胞粘附性分析姚菊明¹, 祝永强², 李媛¹, 励丽¹

(1. 浙江理工大学 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 浙江省中医药研究院, 浙江 杭州 310007)

摘要 利用基因工程方法把含有短肽 RGD 的氨基酸序列连接到桑蚕丝素蛋白的结晶序列 GAGAGS 上, 通过调节 DNA 的聚合度, 合成了具有 $[TGRGDSPA(GVPGV)_2GG(GAGAGS)_3AS]$ 一级结构、不同分子量的桑蚕丝素-RGD 融合蛋白, 并且通过在 M9 培养基中添加 $[3-^{13}C]Ala$ 的方法进行融合蛋白的稳定同位素标记。 ^{13}C CP/MAS NMR 结果显示, 融合蛋白中的 GAGAGS 部分具有与天然桑蚕丝素结晶部分相同的分子结构, 即 Silk I 处理后为均一的分子结构, 而 Silk II 处理后为不均一的分子结构, 它包含了 3 种不同的结构成分。另一方面, 对小鼠成纤维细胞 BALB/3T3 在不同蛋白材料载体上的粘附和增殖性能的测定结果显示, 融合蛋白对细胞的增殖性能与天然胶原蛋白相近, 表现出了比胶原蛋白更好的细胞粘附性能。该研究结果显示, 如果对桑蚕丝素-RGD 融合蛋白进行适当加工, 可能适合于组织工程支架材料的应用。

关键词 桑蚕丝素蛋白; RGD; 融合蛋白; 核磁共振; 细胞粘附性

桑蚕丝蛋白是一类非生理活性的结构性高分子材料, 它来源丰富, 除了被用于传统的纺织原料外, 在化妆品、食品、制药、新材料等领域正被不断地开发和利用。桑蚕丝蛋白包含了丝素(Fibroin)和丝胶(Sericin)。丝胶蛋白具有较差的生物相容性且容易引发过敏反应, 而丝素蛋白由于其优越的力学性能和相对良好的生物适应性, 易降解且降解产物易被人体吸收而不产生炎症反应等优点, 近年来, 以其为基材的各种细胞生长支架材料的研究受到关注, 成为组织工程中的一个热门研究领域^[1-3]。桑蚕丝素蛋白材料具有人工合成材料所不可比拟的优势, 但同时也存在着一些问题。首先是其力学性能和通透性、降解速度等方面的矛盾。桑蚕丝素蛋白的平均分子量相对较大, 一般多为 300~400 kD, 分子量高通常具有高强度, 但它的通透性、降解速度难以满足各种组织工程, 尤其是细胞培养支架的要求, 然而通过化学或酶降解, 蛋白质的分子量又很难得到有效控制。其次是桑蚕丝素蛋白与细胞之间的粘附性较差。细胞与细胞外基质或细胞培养的支架材料等的粘附是细胞生存与增殖所必需的, 这

种粘附主要通过一种被称之为粘合素的物质来介导的。粘合素分子在材料结合时所识别的只是材料中由数个氨基酸组成的短肽序列, 其中最重要的识别序列是基质或支架材料分子中的 RGD(精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸)序列, 大多数粘合素都可识别它^[4]。因此, 在材料表面固定 RGD 成为提高材料细胞粘附性能的有效手段^[2,5]。Kaplan 等^[2]曾利用共价修饰的方法, 在天然桑蚕丝素膜表面接入 RGD 等多肽。结果显示, 经 RGD 改性后的丝蛋白具有很好的促进骨细胞生长的性能。

桑蚕丝素蛋白分子的一级结构具有高度的重复性, 其中 70% 是由 GAGAGS 氨基酸序列组成, 也是丝素蛋白结晶区域(通称被称为 Cp fraction)的主要构成单元。在固态条件下, 桑蚕丝素蛋白具有 2 种不同的结晶结构, 称为 Silk I 和 Silk II。Silk I 为蚕儿吐丝前, 具有 β 转角的结构^[6]; 而 Silk II 为蚕儿吐丝后(即丝纤维), 由反平行 β 折叠为主构成的不均一结构^[7]。随着对桑蚕丝素蛋白的基因和分子结构的深入研究, 利用基因重组方法来合成类丝状蛋白质材料已经成为了可能。本文研究的是利用

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20101011);浙江省自然科学基金青年人才培养项目(R404066);人事部留学回国人员

择优资助项目以及教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介:姚菊明(1970—),男,博士生。主要研究方向为生物高分子。E-mail:yaoj@zist.edu.cn。

基因重组技术把含有短肽 RGD 的序列连接到桑蚕丝素蛋白的结晶序列 GAGAGS 上, 形成具有 [TGRGDSPA-(GVPGV)₂GG(GAGAGS)₃AS]_n (简称为 silk-RGD) 一级结构的桑蚕丝素-RGD 融合蛋白质。以期该融合蛋白具有如图 1 所示的结构特征, 从而使源于桑蚕丝素蛋白的序列在经过材料的加工成型后形成结构区, 主要提供材料的力学性能, 而含短肽 RGD 的序列形成功能区, 主要提供材料的细胞粘附性能。

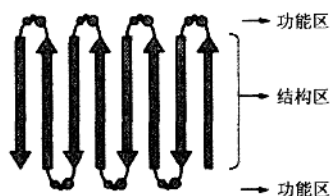


图 1 桑蚕丝素-RGD 融合蛋白的二级结构示意图

1 实验部分

1.1 材料

大肠杆菌 DH5 α 和 BL21 (DE3) 菌株、质粒 pET30a(+) 购自 Novagen; 质粒 pUC118、各限制性内切酶和连接酶等均为 Takara 产品; Rapid

Plasmid DNA Daily Mini-prep Kit 和 DNA Gel Extraction Kit 为 V-Gene(杭州)公司产品; 低聚核苷酸购自上海生物工程技术服务有限公司; IPTG、咪唑、尿素和乙醇等均为进口或国产分析纯试剂; 小鼠成纤维细胞 BALB/3T3 购自中国科学院上海生命科学研究所细胞资源中心。

1.2 桑蚕丝素-RGD 融合蛋白的制备

融合蛋白的具体制备方法已有文献详述^[8-9]。本文设计和合成了 4 种低聚核苷酸, 分别为 RGD-1, RGD-2, Silk-1 和 Silk-2 (核苷酸序列如表 1 所示)。RGD-1 和 RGD-2 经退火处理得到 DNA 编译 TGRGDSPAGVPGVGVPGVG 氨基酸序列, 而 Silk-1 和 Silk-2 经退火处理得到 DNA 编译 GGAGAGSGAGAGSGAGAGSAS 氨基酸序列, 其特点在于 DNA 片断的 2 端分别设计了 *Spe* I 和 *Nhe* I 限制性内切酶位点。2 个 DNA 单体连接后插入经改装的质粒 pUC118-linker 中的 *Spe* I 和 *Nhe* I 位点, 得到含有单倍体目 DNA 的 pUC118-linker-silk-RGD(1), 并不断地重复聚合连接而使之成为含多倍体目的 DNA 的 pUC118-linker-silk-RGD(*n*)^[9]。pUC118-linker-silk-RGD(*n*) 经 *Bam*HI 和 *Hind*III 切割后得到目的 DNA 大分子插入经同样 *Bam*HI 和 *Hind*III 处理的 pET30a(+) 中, 得到表达质粒 pET30a(+)-silk-RGD(*n*)。本文中 *n* 最大值为 10。

表 1 低聚核苷酸序列

简称	序列
RGD-1 5'	AATTC ACTAGTACCGGCCGTGGTGATTCTCCGGCTGGCGTACCAGGTGTTGGCGTTCCGGGTGTG 3'
RGD-2 5'	ACCCCCACACCCGGAACGCCAACACCTGGTACGCCAGCCGAGAAATCACCCAGCCCGGT ACTAGTG 3'
Silk-1 5'	GGGGGTGGTGCAGGTGCTGGCTCCGGTGCCGGCGCGGGAGCGGGGAGCGCAGGTTCT GCTAGCG 3'
Silk-2 5'	GATCC GCTAGCAGAACCTGCGCTGCCCCGCTCCCCGCGCCGCCACCGAGCCAGCACCTGCACC 3'

注: 带下划线的 ACTAGT 为 *Spe* I 位点, 而 GCTAGC 为 *Nhe* I 位点。

pET30a(+)-silk-RGD(*n*) 质粒经转化感受态细胞 BL21(DE3), 并接种于 TB 液体培养基中培养, 当 OD₆₀₀ 达到 0.5~1.0 左右时, 加入终浓度为 1 mmol/L 的诱导剂 IPTG 诱导蛋白质的表达并集菌。菌体重悬于冰冷的细胞裂解缓冲液并经超声波破碎、离心, 上清液即为澄清的细胞粗提物。该粗提物经 Ni 金属螯合层析、蒸馏水透析, 再经冷冻干燥得目的产物, 即桑蚕丝素-RGD 融合蛋白。

1.3 ¹³C 稳定同位素标记

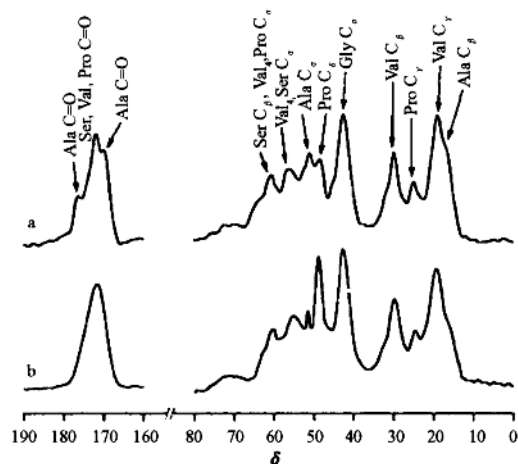
经改良后的 M9 培养基的组成成分如表 2 所示。将转化有 pET30a(+)-silk-RGD(*n*) 质粒的

BL21(DE3) 接种于 M9 培养基, 其培养和蛋白表达条件参照在 TB 培养基中培养时的条件, 蛋白的纯化同样采用 Ni 金属螯合层析。所得产物为 [3-¹³C]Ala 稳定同位素标记的桑蚕丝素-RGD 融合蛋白。

1.4 核磁共振谱测定

固态 ¹³C CP/MAS NMR 谱在 Chemagnetics CMX-400 核磁共振波谱仪上测定, 采用固态 MAS 探头, 3 mm ZrO₂ 转子。¹H MAS NMR 核磁共振频率为 400.1 MHz, 交叉极化接触时间 1 ms, 重复延迟为 3 s, 转子工作转速为 10 kHz, 谱图的

构,对几个主要的共振峰进行了归属。天然桑蚕丝素蛋白中, Gly 和 Ala 残基的含量较多,分别达到约 43 mol% 和 30 mol%,而且它们的碳原子,尤其是 Ala 残基的 C_β 碳的化学位移对分子结构的变化非常敏感,因此,常常被用来考察丝蛋白分子结构的转变。在图 4 中,通过比较各碳原子共振峰的峰宽以及化学位移的变化可以看出,桑蚕丝素-RGD 融合蛋白经过 LiBr 水溶液或甲酸的处理后,发生了明显的分子结构转变。然而,由于共振峰(如 Ala C_β 与 Val C_γ)的重叠,很难再从这 2 个 NMR 谱上得到进一步的分析结果。



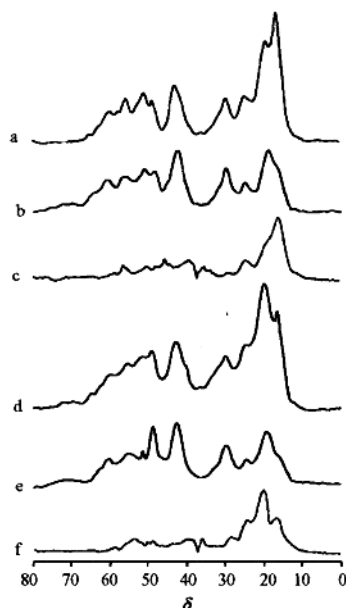
a—fusion protein silk-RGD (10)
after 9 mol/L aqueous LiBr solution treatment;
b—silk-RGD (10) after formic acid treatment.

图 4 融合蛋白 silk-RGD (10) 的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱

2.3 ^{13}C 稳定同位素标记融合蛋白 NMR 谱

稳定同位素标记是 NMR 测定分子结构中非常有效的方法。本文通过在 M9 培养基中添加 $[3-^{13}\text{C}]\text{Ala}$ 的方法来合成 ^{13}C 稳定同位素标记的桑蚕丝素-RGD 融合蛋白。图 5 中的 a、d 曲线分别为 $[3-^{13}\text{C}]\text{Ala}$ 标记的融合蛋白经 LiBr 水溶液和甲酸不同处理后的 NMR 谱,与未标记蛋白的 NMR 谱(图 5 中的 b、e 曲线)相比,Ala C_β 碳共振峰显著增强,而且由于不同处理引起的谱图变化也更明显,这一点进一步可以从稳定同位素标记前后的差谱得到证实(图 5 中的 c、f 曲线)。差谱显示,融合蛋白经 LiBr 水溶液处理并干燥后,Ala C_β 碳的共振峰为 $\delta=16.1$,而进一步经甲酸处理后,Ala

C_β 碳的共振峰移至 $\delta=20.1$,并且峰宽增大。



a— ^{13}C isotope labeled silk-RGD (10) after 9 mol/L aqueous LiBr solution treatment; b—silk-RGD (10) after 9 mol/L aqueous LiBr solution treatment; c—difference spectrum obtained by subtracting (b) from (a); d— ^{13}C isotope labeled silk-RGD (10) after formic acid treatment; e—silk-RGD (10) after formic acid treatment; f—difference spectrum obtained by subtracting (e) from (d).

图 5 融合蛋白 silk-RGD (10) 的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱及其差谱

据最新的研究^[6]发现,天然桑蚕丝素蛋白的结晶部分,即 C_p fraction 在 Silk I 结构时,Ala C_β 碳呈现的是 $\delta=16.5$ 处的单一共振峰;而 C_p fraction 在 Silk II 结构时,Ala C_β 碳的共振峰较宽,它实际上包含了 3 种成分,位于 δ 为 16.5, 19.6 和 21.9 处,分别对应于 3 种不同的分子结构,即一种畸变的 β 转角和 2 种反平行的 β 折叠,所占比例分别为 31%, 45% 和 23%^[7]。用同样的分析方法,对桑蚕丝素-RGD 融合蛋白经甲酸处理后的 Ala C_β 碳共振峰进行了分峰处理(图 6 中的 b),并以 LiBr 水溶液处理的融合蛋白谱图作对照(图 6 中的 a)。结果显示,甲酸处理后的融合蛋白 Ala C_β 碳共振峰同样包含了 3 种成分,分别位于 δ 为 16.1, 20.1 和 24.2 处,所占比例分别为 25%, 41% 和 34%。相对于天然桑蚕丝素蛋白 C_p fraction 的谱图,低场处的