

芳伯胺染料/甲醛复合修饰蚕丝的结构性能研究

郑金平^{1a}, 陈维国¹, 崔志华¹, 江 华¹, 高 普¹, 孙岩峰²

(1. 浙江理工大学 a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2. 浙江吉化集团股份有限公司, 杭州 311227)

摘要: 基于三组分 Mannich 反应蛋白质修饰的基本原理, 采用自制的芳伯胺染料作为修饰显色剂的手段, 文章研究了芳伯胺染料/甲醛复合对蚕丝素蛋白发生共价键合修饰的同时, 甲醛与蚕丝素蛋白氨基酸残基反应形成交联产物及其对蚕丝结构及性能的影响, 为实现蛋白质材料功能化的修饰提供一定的理论依据。采用以氨基酸模拟蚕丝氨基酸残基与甲醛的反应, 通过质谱和红外光谱等分析手段, 表征了甲醛与蚕丝素蛋白中氨基酸残基之间的交联作用。通过测定蚕丝的断裂强力、断裂伸长、折皱回复角等物理指标, 进一步揭示了甲醛与蛋白质氨基酸残基发生交联对蚕丝织物性能的影响。

关键词: 芳伯胺; 染料; 蚕丝; 醛; 交联; 结构

中图分类号: TS190.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)03-0007-08

引用页码: 031102

Research on the structure and properties of silk modified with aromatic primary amine dye/formaldehyde

ZHENG Jinping^{1a}, CHENG Weiguo¹, CUI Zhihua¹, JIANG Hua¹, GAO Pu¹, SUN Yanfeng²

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Ji-Hua group Co., Ltd., Hangzhou 311227, China)

Abstract: Based on the basic principle of three-component Mannich reaction protein modification, the self-made aromatic primary amine dye was used as the color developing reagent. In this paper, aromatic amine dye/formaldehyde complex was covalently bonded to silk fabric. In addition, the cross-linking products formed by the reaction of formaldehyde solution with amino acid residues and their effects on the structure and properties of silk were studied to provide some theoretical basis for the realization of functionalization of protein material. Amino acid was applied to simulate the reaction of protein amino acid residues and formaldehyde. The cross-linking function between formaldehyde and amino acid residue in the protein was characterized by mass spectra and infrared spectroscopy. By measuring the tensile strength, elongation at break and wrinkle recovery angle of silk fabrics, the influence of cross-linking between formaldehyde and amino acid residue in the protein on silk fabric properties was further revealed.

Key words: aromatic primary amine; dye; silk; formaldehyde; cross-linking; structure

蛋白质的化学修饰是通过引入部分取代基或功能片段, 以实现蛋白质材料功能化的手段。自 20

世纪 50 年代以来, 蛋白质化学修饰获得了越来越多的关注和投入, 其研究领域越来越宽。近年来, 相继有不少报道介绍了有关蛋白质化学修饰的研究进展^[1-2]。

Mannich 反应是将含有活泼氢的化合物与甲醛和二级胺或氨缩合, 生成 β -氨基(羰基)化合物的有机化学反应。Mannich 反应在化学合成、医药制备等方面有着广泛的用途。Joshi 等^[3]发现芳胺类

收稿日期: 2017-07-25; 修回日期: 2018-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176); 浙江省自然科学基金项目(LY16B060006)

作者简介: 郑金平(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为生态染整技术。通信作者: 陈维国, 教授, wgchen62@126.com。

物质可以通过 Mannich 反应高选择性地修饰蛋白质的酪氨酸残基。根据这个原理,本课题组合成了含芳伯胺的染料作为修饰显色剂,尝试将芳伯胺染料/醛组份复合对蚕丝素蛋白进行 Mannich 反应修饰,以期借助含芳伯胺染料作修饰显色剂,直观地表征该修饰的发生和效率^[4]。然后,采用非质子极性溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)具有对染料和染色物之间离子键结合的剥离作用,可以进一步验

证芳伯胺染料/醛组份复合对蚕丝修饰的共价键结合作用^[5]。

芳伯胺染料/醛组份复合修饰蚕丝的反应分两个阶段进行:第一阶段,醛类先和芳伯胺染料反应失去一分子水,形成席夫碱;第二阶段,形成的席夫碱和蚕丝上的酪氨酸残基发生亲电取代反应,以共价键的形式和蚕丝连接在一起。该蛋白质修饰反应机理如图1所示。

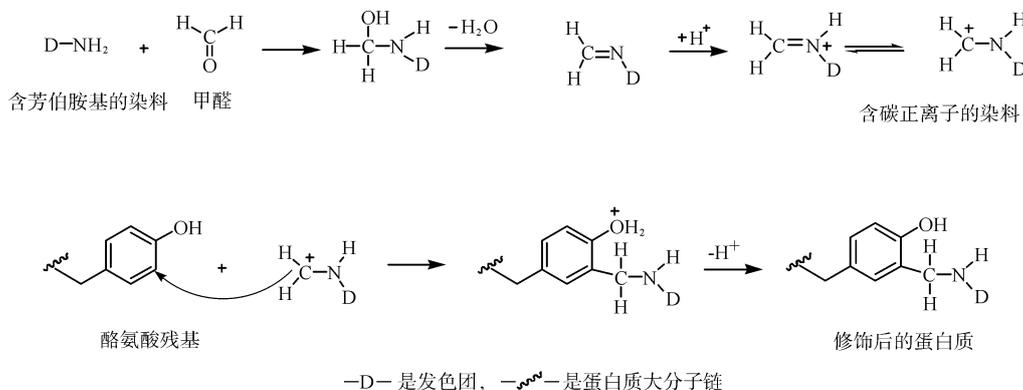


图1 芳伯胺染料/甲醛组份复合修饰蛋白质酪氨酸残基的 Mannich 反应显色机理

Fig. 1 The Mannich reaction and coloration mechanism in modification of tyrosine residues of protein by Aromatic amine dye/formaldehyde complex

甲醛作为活泼的小分子醛类试剂,在药学和分子生物学领域蛋白质的化学修饰方面得到了广泛应用。甲醛能够快速地渗透细胞膜,参与细胞内蛋白质交联。可以看到,甲醛不仅能够与芳伯

胺染料、蚕丝素蛋白反应实现 Mannich 反应修饰,还能够参与氨基酸残基(氨基)或端位之间的交联反应,从而形成复杂的、网络状的蛋白质交联产物^[6-7](图2)。

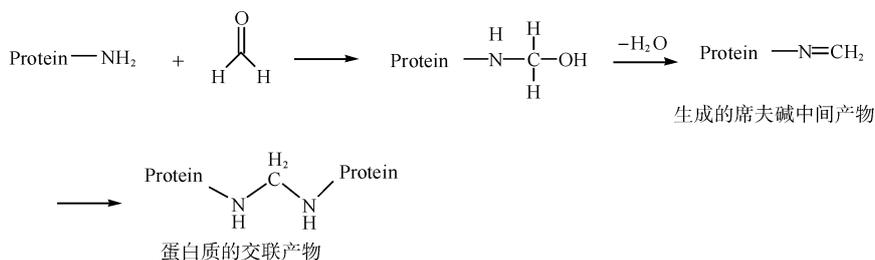


图2 甲醛对蛋白质的交联机理

Fig. 2 The cross-linking mechanism of formaldehyde for proteins

本文基于 Mannich 反应基本原理,利用自制的芳伯胺染料作为修饰物和修饰显色剂,对蚕丝进行修饰和显色表征。并针对 Mannich 反应修饰之外,甲醛与氨基酸残基反应形成的交联产物及其对蚕丝结构及性能的影响进行研究。通过测定蚕丝的断裂强力、断裂伸长率、折皱回复角等物理指标,揭示甲醛与蛋白质氨基酸残基的交联对蚕丝织物性能的影响;同时选用氨基酸(色氨酸及精氨酸)模拟蚕丝的氨基酸残基与甲醛的反应,借助质谱和红外光谱等

手段,表征甲醛处理后蚕丝的化学结构变化。

1 实验

1.1 材料与仪器

织物: 11205 电力纺练白蚕丝绸,平方米质量为 40 g/m²(喜得宝丝绸有限公司)。

化学试剂: 冰醋酸、醋酸钠、甲醛水溶液(37.0% ~ 40.0%)、乙酰丙酮为分析纯试剂,商品酸性橙 II 为

工业样品(龙光化工有限公司),芳伯胺橙色染料 D3 为自制品^[4](图 3)。



图 3 酸性橙 II 和橙色染料 D3 的分子结构式

Fig. 3 Molecular structures of acid orange II and orange dye D3

仪器: US560-Q2 振荡染色机(佛山市容桂瑞邦机电设备厂), SF600-PLUS 测色配色仪、LCQ Fleet 质谱仪(美国 Thermo 公司), Nicolet Avator 170 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Cary40 紫外/可见分光光度计(美国 Varian 公司)。

1.2 测试方法

1.2.1 芳伯胺染料/甲醛复合处理蚕丝实验

染色条件: 染料 2%, 温度 30 °C, 染料: 醛(摩尔比) = 1:30, pH 4, 浴比 1:50, 时间 10 h。然后用去离子水冲洗干净, 晾干。不含氨基的酸性染料/甲醛复合对蚕丝染色实验采用相同方法。

皂洗条件: 皂片 5 g/L, 浴比 1:75, 温度 60 °C, 时间 30 min。然后用去离子水冲洗干净, 晾干。

1.2.2 DMF 剥色实验

染色蚕丝织物经 DMF 剥色的方法来检测 Mannich 反应修饰中染料和蚕丝之间的共价键结合方式。其中剥色温度为 70 °C, 剥色时间 30 min, 剥色浴比 1:75。

1.2.3 甲醛处理蚕丝实验

配置不同摩尔浓度(1、20、50、70、100 mmol/L)的甲醛溶液, 用乙酸和乙酸钠调节 pH 4, 温度 30 °C, 时间 10 h。

1.2.4 溴化锂溶解蚕丝实验

溶解处理条件: 温度 90 °C, 溴化锂 10 g, 去离子水 30 mL。甲醛处理蚕丝的条件: 甲醛(100 mmol/L)处理蚕丝 12 h, 温度 30 °C。

1.2.5 甲醛与氨基酸反应实验

为模拟甲醛与蛋白质中氨基酸残基的反应, 采用如下反应条件: 摩尔比为 $n(\text{醛}): n(\text{氨基酸}) = 3:1$, 用乙酸和乙酸钠调节 pH 4, 温度 30 °C, 时间 10 h。

1.2.6 表观色深值测试

采用美国 SF600-PLUS 测色配色仪测试织物的

K/S 值, D_{65} 光源, 10° 视场。测试样品折叠 8 层, 3 次测量取平均值。

1.2.7 蚕丝织物含醛残留量测试

将芳伯胺染料/甲醛修饰皂洗后的蚕丝织物分 3 组, 剪碎放在 40 °C 的水浴中萃取一段时间, 加入乙酰丙酮显色, 用分光光度计在 416 nm 的波长下测试其吸光度。样品吸光度的计算如下式所示:

$$A = A_s - A_b - A_d \quad (1)$$

式中: A 为校正吸光度; A_s 为试验样品中测得的吸光度; A_b 为空白试剂中测得的吸光度; A_d 为空白样品中测得的吸光度。

设计三组平行实验, 对校正后的吸光度数值取其平均值, 对照标准的甲醛工作曲线, 查出甲醛的含量, 计算出纺织品上游离的甲醛含量。

1.2.8 蚕丝溶解度测试

将未溶解的蚕丝用滤纸进行过滤, 将未溶物用去离子水清洗, 干燥, 称量, 得到未溶物的干态质量, 并由此计算蚕丝的溶解率^[8]。计算公式为:

$$S/\% = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: S 为蚕丝的溶解率, %; W_0 为实验中初始蚕丝的干态质量, g; W_1 为未溶解物烘干后的总干态质量, g。

1.2.9 质谱分析

采用美国 LCQ Fleet 质谱仪, 离子源: ESI; 离子化模式: 正、负离子; 质荷比范围: m/z 100 ~ 2 000。

1.2.10 红外光谱分析

采用傅里叶变换光谱技术, 使用 ATR 法在测定甲醛处理后蚕丝的红外光谱图, DTGS 监测器, 测试波数范围: 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

1.2.11 织物性能测试

拉伸强度: 按照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分: 断裂强度和断裂伸长率的测定(条样法)》测试;

折皱回复性: 按照 GB/T 3819—2013《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》测试;

织物含醛残留量: 按照 GB/T 2912.1—2009《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分: 游离和水解》测试。

2 结果与分析

2.1 芳伯胺染料/甲醛复合修饰蚕丝及其显色作用

将自制的修饰显色剂芳伯胺染料与甲醛复合同浴修饰蚕丝织物后, 进行皂洗去除黏附在纤维表面

的芳伯胺染料和醛, 然后进行 DMF 剥色处理, 修饰后着色织物的色深值 K/S 值如图 4 所示。同样, 把不含芳伯胺结构的酸性橙 II 在相同条件下与甲醛同浴处理蚕丝纤维, 然后进行皂洗和 DMF 剥色, 色深值变化也作于图 4 进行对比。

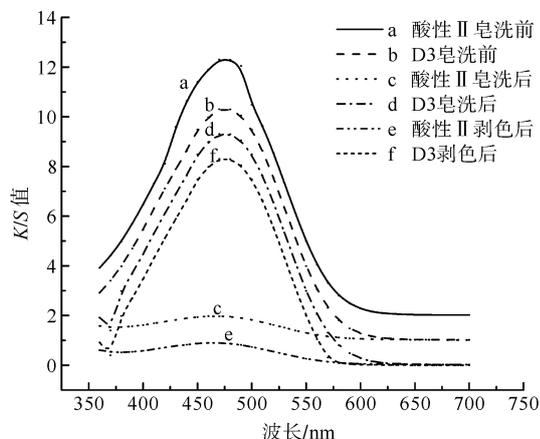


图 4 橙色芳伯胺染料 D3 与酸性橙 II 处理的蚕丝皂洗前后及 DMF 剥色后 K/S 值

Fig. 4 K/S values of silk modified by orange aromatic primary amine dye D3 or acid orange II before and after soaping and after DMF stripping

芳伯胺染料 D3 与不含芳伯胺结构的酸性橙 II 分别与甲醛复合处理蚕丝纤维后, 蚕丝织物经过皂洗和 DMF 剥色后产生了不同程度的色深值变化。从图 4 可以看出, 芳伯胺染料在低温条件下与醛复合修饰蚕丝织物, 皂洗前蚕丝织物 K/S 值为 10.26, 皂洗后为 9.30, 再经 DMF 剥色后蚕丝织物的 K/S 值为 8.37。芳伯胺染料在低温条件下与醛复合修饰能够使染料在蚕丝织物上获得比较高的着色性和较好的结合牢度, 说明染料与纤维形成共价键结合^[3,9]。而不含芳伯胺的酸性染料橙 II 在皂洗前 K/S 值为 12.31, 获得高于芳伯胺染料的色深值, 而皂洗后的 K/S 值为 1.97, 经过进一步 DMF 剥色处理后 K/S 值只有 0.89。

采用芳伯胺染料作为修饰显色剂, 在蚕丝蛋白的显色和剥色处理现象中可以看出反应是否发生了共价键结合, 由图 4 可知低温处理条件下不含芳伯胺的酸性染料只有少量与蚕丝以离子键结合, 而未能形成稳定的共价结合。因此, 可以看出芳伯胺染料结构中芳伯胺的氨基在其修饰蚕丝中具有至关重要的作用, 从而佐证了芳伯胺染料与蚕丝素蛋白在甲醛参与下发生了 Mannich 反应, 形成了稳定的共价键结合。

2.2 蚕丝织物含醛残留量分析

为了检测芳伯胺染料/甲醛复合修饰蚕丝皂洗后织物上残留的游离甲醛含量, 参照 1.2.7 含醛残留量的测试方法, 测试芳伯胺染料 D3 与甲醛通过复合修饰法获得的蚕丝织物含醛残留量的结果如表 1 所示。由表 1 可知, 芳伯胺染料与甲醛复合获得的蚕丝织物上的甲醛残留量三组测试值均小于 75 mg/kg。根据 GB 18401—2010《国家纺织产品基本安全技术规范》对纺织品(包括面料和辅料)中所含的甲醛的限定标准规定, 直接接触皮肤的为 75 mg/kg; 非直接接触皮肤类为不超过 300 mg/kg。因此, 芳伯胺染料/甲醛复合修饰的蚕丝织物可制作直接接触皮肤类、非直接接触皮肤类及装饰类的其他标准规格的用品, 例如应用型的蛋白质材料等。

表 1 芳伯胺染料/甲醛复合修饰蚕丝含甲醛残留量

Tab. 1 The silk containing formaldehyde residual modified by aromatic amine dye/formaldehyde compound

提取方法	测得织物的甲醛含量			平均值
乙酰丙酮法/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	50.5	48.5	37.0	45.3

2.3 芳伯胺染料/甲醛复合修饰对蚕丝织物物理机械性能的影响

虽然在甲醛参与下修饰显色剂芳伯胺染料与蚕丝素蛋白可以发生 Mannich 反应, 形成稳定的共价键结合, 但考虑到在修饰过程中甲醛对蚕丝素蛋白同时具有交联作用, 这个过程也会影响蚕丝素蛋白的结构和性能。为此, 采用不同摩尔浓度的甲醛溶液处理蚕丝, 测试其物理机械性能, 考察其对蚕丝织物的断裂强力、断裂伸长率和折皱回复角的影响, 测试数据见表 2。由表 2 可知, 在甲醛摩尔浓度 100 mmol/L 以下时, 处理后蚕丝织物的断裂强力随着甲醛浓度的增大而迅速增大, 并在 70 mmol/L 后变化趋于平缓; 但蚕丝织物断裂伸长率变化不明显。甲醛处理后织物的折皱回复角相对于原织物有所提高, 在甲醛摩尔浓度 50 mmol/L 时达到最高, 进一步增加后反而下降, 但仍高于未处理蚕丝织物。由上述结果可知蚕丝织物的断裂强力和折皱回复角增加, 可以推测甲醛在蚕丝蛋白大分子间形成了一些稳定的共价交联; 而断裂伸长率没有太明显的变化, 分析认为是由于蚕丝的无定型区较大, 尽管形成了一些分子间的交联, 蚕丝受拉伸作用时大分子链段间的相对滑移没有受到明显的影响。

表 2 甲醛处理后蚕丝的物理机械性能测试
Tab. 2 Physical and mechanical properties of formaldehyde-treated silk

摩尔浓度 / (mmol · L ⁻¹)	断裂 强力 /N	断裂伸 长率 /%	折皱回复角 / (°)
0	650.3	32.1	223.5
1	673.3	32.1	293.2
20	683.6	32.4	308.3
50	708.8	32.8	283.3
70	712.8	33.3	280.1
100	713.8	32.1	280.0

2.4 芳伯胺染料/甲醛复合修饰对蚕丝溴化锂溶解性能的影响

为了研究甲醛溶液对蚕丝的溶解性和大分子结构稳定性的影响,在相同条件下,将未处理的蚕丝和在 100 mmol/L 甲醛溶液中处理过的蚕丝采用溴化锂溶液进行溶解对比实验,测试并对比两者的溶解速率,结果如图 5 所示。将未处理的蚕丝和甲醛溶液处理后的蚕丝在溴化锂溶液进行溶解,溶液中的溴化锂水溶液逐步进入蚕丝纤维中,破坏分子间的范德华力和氢键等结合力,把分子链拆开,形成孤立的大分子而使之全部溶解^[10]。由图 5 可知,未处理的蚕丝样在 90 °C 溴化锂水溶液中经过 2 h 即可完全溶解。但经甲醛处理后的蚕丝织物,需要经过 4 h 才能完全溶解,溶解时间变长。分析认为是由于甲醛处理后蚕丝大分子之间形成的共价交联,使其不易被溴化锂水溶液溶解。

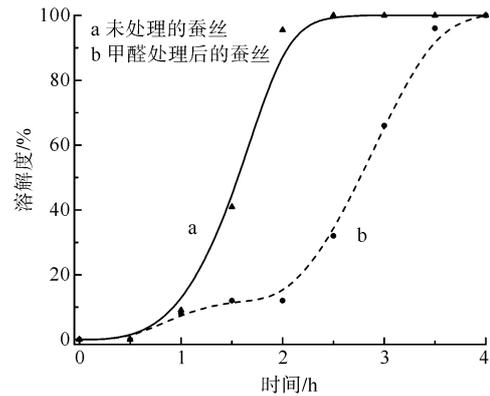


图 5 蚕丝在溴化锂水溶液中的溶解性
Fig. 5 Solubility of silk in lithium bromide aqueous solution

2.5 甲醛与氨基酸发生共价交联的质谱分析

以某些活泼氨基酸(色氨酸、精氨酸)模拟蚕丝素蛋白氨基酸残基(氨基)与甲醛溶液反应,探究甲醛与蚕丝蛋白的交联机理,其中推导色氨酸与醛的交联反应式如图 6 所示。在 Mannich 反应修饰蛋白质中采用的甲醛,可以通过桥接作用与氨基酸的氨基以共价键形式相连,生成 Mannich 反应的中间产物席夫碱,在酸性条件下,甲醛容易与色氨酸上的残基发生反应生成羟甲基加合物 A,再发生缩合反应生成席夫碱 B^[11]。从而甲醛和氨基酸的氨基反应形成活泼的中间体,再进一步与色氨酸发生反应,形成交联,再和一分子甲醛缩合生成产物 C,其理论相对分子质量 432. 18。研究表明,色氨酸与甲醛先结合形成羟甲基产物再脱去一分子的水,反应生成的席夫碱结构不稳定又进一步发生分子间缩合^[12-13]。

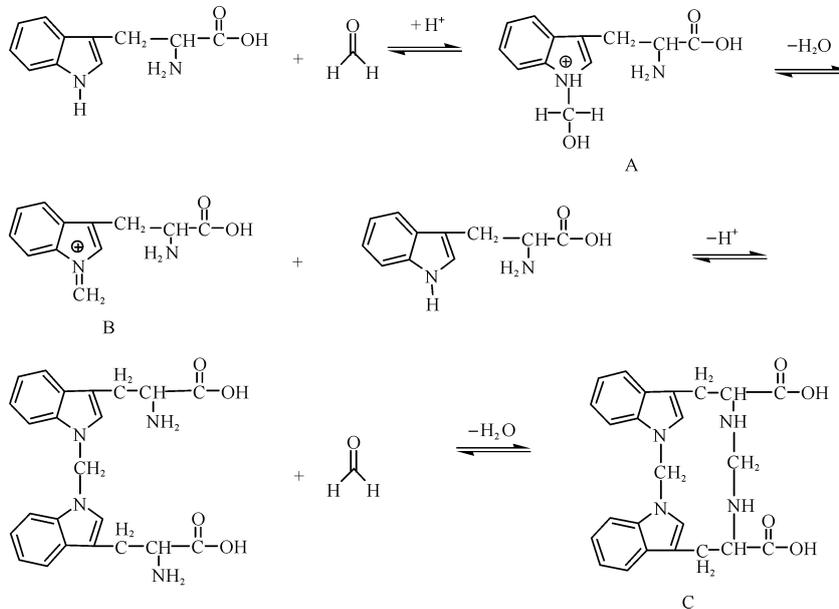


图 6 色氨酸与甲醛可能发生的交联反应式
Fig. 6 The possible cross-linking reaction of tryptophan and formaldehyde

对色氨酸与甲醛模拟反应液进行质谱分析,其结果见图 7。从图 7 可以看出,在质谱 ESI 负模式下,色氨酸与甲醛反应液的质谱图中有较强的 $[M-H]^-$ 准分子离子峰 m/z 431.19 和 $[M-2H]^{2-}$ 分子离子峰 m/z 215.16, 其中 215.16 是

由于产物中含有两个 $-COOH$, 极易失去两个 H 质子产生的双电荷离子峰, 而 431.19 在负模式下产物 C 失去 H 质子后, 相对分子质量减 1, 实际相对分子质量为 432.19, 与理论推测产物 C 的相对分子质量相吻合。

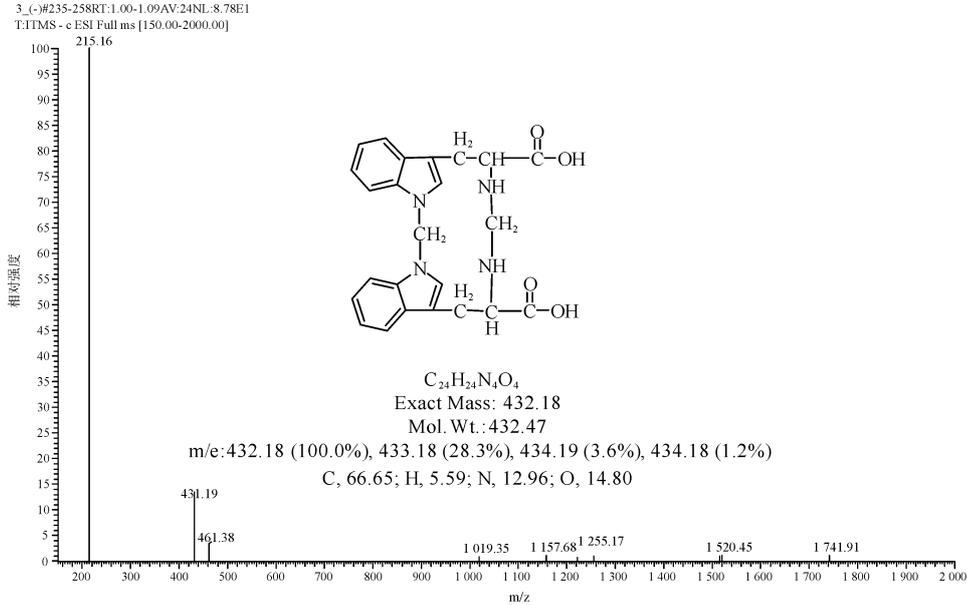


图 7 色氨酸与甲醛交联反应产物质谱图

Fig. 7 Mass spectrometry of cross-linking reaction product of tryptophan and formaldehyde

精氨酸与甲醛的反应原理与色氨酸的相同, 但是由于精氨酸中含有较多的氨基, 在与甲醛反应时, 每一分子的精氨酸消耗了两分子的甲醛。在酸性条件下, 两分子甲醛与一分子精氨酸上的残基发生反

应生成羟甲基加合物, 再发生缩合反应生成席夫碱, 并脱去两分子的水分子, 从而甲醛和精氨酸的氨基反应形成活泼的中间体席夫碱。再进一步与精氨酸发生反应, 形成交联, 推测其交联反应式, 如图 8 所示。

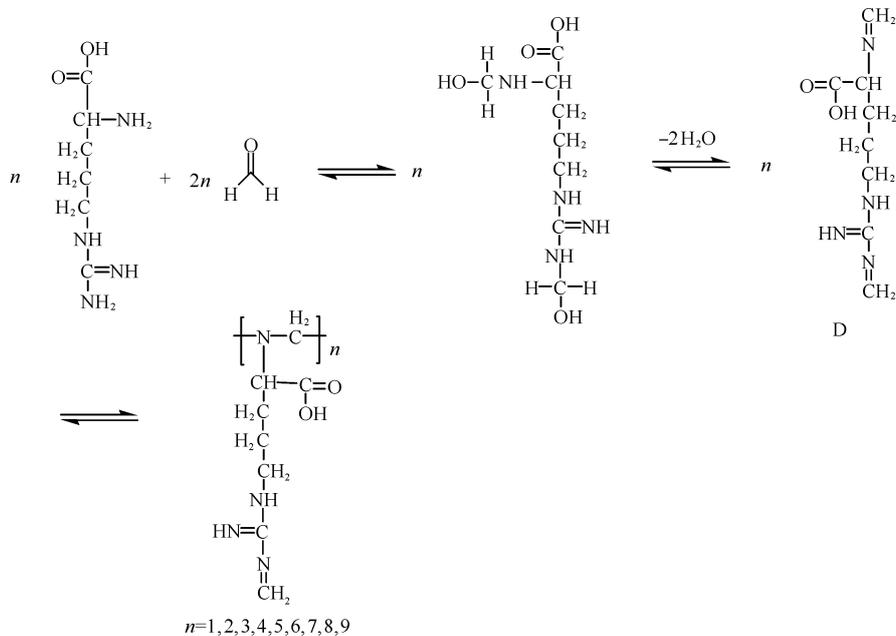


图 8 精氨酸与甲醛可能发生的交联反应式

Fig. 8 The possible cross-linking reaction of tryptophan with formaldehyde

对精氨酸与甲醛模拟反应液进行质谱分析结果见图 9。从图 9 可以看出,精氨酸与甲醛反应液 ESI 质谱图的负模式中出現很强的 $[M-H]^-$ 准分子离子峰 m/z 197.00。精氨酸为碱性氨基酸,分子中含有四个 $-NH_2$,所以氨基活性较高,容易被甲醛的活泼 C 原子进攻。出現有很强的 $[M-H]^-$ 准分子离子峰 m/z 197.00,则生成的产物 D 的实际相对分子质量为 198.00。一分子精氨酸与两分子的甲醛反应脱去

两分子的水刚好是 198.00。然后依次出現有很强的 $[M-H]^-$ 分子离子峰 m/z 395.05, 593.15, 692.31, 791.16, 989.27, 1188.18, 1385.61, 1584.34。依次与产物 D 成递增倍数关系,形成了大分子的交联产物。相对于色氨酸来说,在甲醛的作用下,精氨酸由于分子内含有多个氨基,其使蚕丝蛋白大分子的交联反应更剧烈,造成的蚕丝蛋白交联更为复杂,容易形成大分子链段之间的交联。

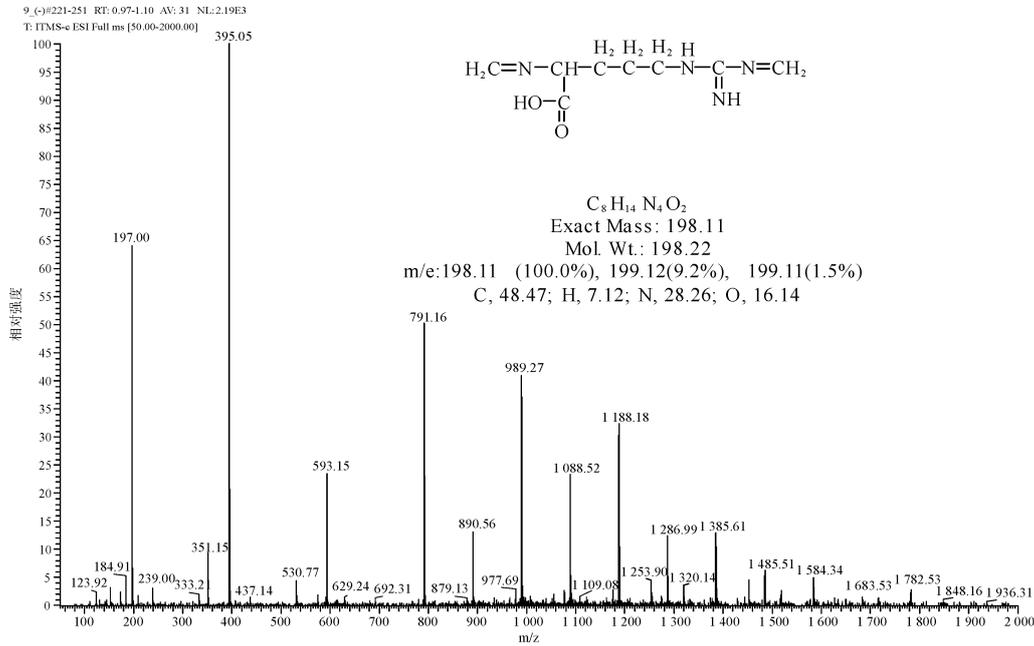


图 9 精氨酸与甲醛交联反应产物质谱图

Fig. 9 Mass spectrometry of cross-linking reaction product of arginine and formaldehyde

2.6 甲醛与氨基酸发生共价交联的红外光谱分析

为了进一步研究甲醛与蚕丝蛋白的交联反应,采用 100 mmol/L 甲醛处理的蚕丝与未处理的蚕丝对比红外谱图,如图 10 所示。由图 10 可知, 1228 cm^{-1} 谱带归属于蚕丝蛋白酰胺 III 带中无规线团(构成无定形区)的特征吸收, 1510 cm^{-1} 为酰胺 II 的 $-NH-$ 的变形振动^[14-15]。 1610 cm^{-1} 峰属于酰胺键的特征吸收峰之一(又称酰胺 I 带)。 1069 cm^{-1} 属醚键特征吸收峰。甲醛处理后蚕丝出现了新峰 2925 cm^{-1} 和 2862 cm^{-1} 对应的为 $-CH_3$, $-CH$ 的伸缩振动峰。甲醛处理后相对比未处理的蚕丝出现的两个新峰,分析认为是由于甲醛与蚕丝氨基酸残基的氨基发生羟甲基化反应所形成的新峰,也可能是由于甲醛溶液处理蚕丝后交联形成 $-CH_2-$ 所导致的。

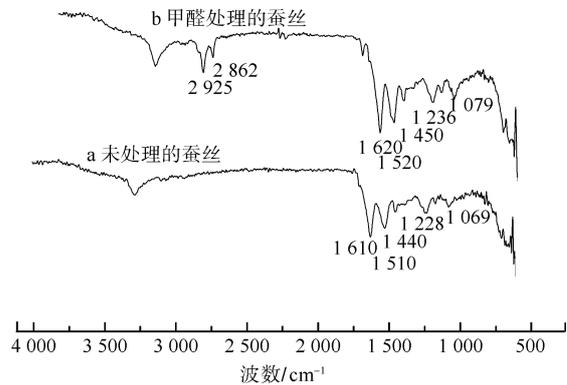


图 10 蚕丝的红外谱图

Fig. 10 The infrared spectra of silk

伯胺染料/甲醛组分复合处理,通过 DMF 剥色,证明了芳伯胺染料/醛组分复合可以通过 Mannich 反应对蚕丝素蛋白进行显色性修饰,并形成稳定的共价键结合。除此显色性修饰之外,在不含芳伯胺染料修饰显色剂情况下,测试甲醛溶液处理蚕丝后其物理机械性能的变化和溶解性能,揭示了上述修饰作用

3 结论

对脱胶精练过的蚕丝织物在低温条件下采用芳

的同时,甲醛对蚕丝纤维的物理机械性能造成了一定的影响,使蚕丝织物的断裂强力和折皱回复角提高,而断裂伸长率没有太明显的变化,甲醛处理后的蚕丝素蛋白的耐溴化锂水溶液溶解稳定性得到提高。通过红外光谱、质谱分析等测试分析,发现甲醛与色氨酸及精氨酸复合处理后,甲醛与蚕丝蛋白氨基酸残基间发生了交联反应。研究结果为进一步开展蛋白质材料的 Mannich 反应修饰提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 严锐,黄金营. 蛋白质化学修饰的研究进展 [J]. 化学工业与工程,2005,22(1):53-76.
YAN Rui, HUANG Jinying. Progress in chemical modification of protein [J]. Chemical Industry and Engineering,2005,22(1):53-76.
- [2] BANDGAR B P, PATIL S A, KORBAD B L, et al. Synthesis and biological evaluation of a novel series of 2,2-bisaminemethylated aurone analogues as anti-inflammatory and antimicrobial agents [J]. European Journal of Medicinal Chemistry,2010,45(7):3223-3527.
- [3] JOSHI N S, WHITAKER L R, FRANCIS M B. Three-component mannich-type reaction for selective tyrosine bioconjugation [J]. Journal of the American Chemical Society,2004,126(49):15942-15943.
- [4] 范素菊. 芳伯胺酸性染料对蛋白质纤维 Mannich 反应染色及构效关系 [D]. 杭州:浙江理工大学,2015.
FAN Suju. The Aromatic Primary Amine Acid Dyes Dyeing Protein Fibers Base on Mannich Reaction and Structure-activity Relationship [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University,2015.
- [5] ZHAO X J, CUI Z H, WANG R L, et al. Synthesis of an electron-rich aniline-containing dye and its dyeing behaviors on silk through a three-component Mannich-type reaction [J]. Chinese Chemical Letters,2015(2):259-262.
- [6] 曹正国,李成章. 常用蛋白交联方法及其对胶原的影响 [J]. 国外医学. 生物医学工程分册,2001,24(4):187-191.
CAO Zhengguo, LI Chengzhang. The common protein cross-linking methods and their effects on collagen [J]. Foreign Medical Sciences Biomedical Engineering, 2001, 24(4):187-191.
- [7] BRENT W, JUDY T, JUERGEN K S. Utility of formaldehyde cross-linking and mass spectrometry in the study of protein-protein interactions [J]. Mass Spectrometry, 2008, 43:699-715.
- [8] 张恒,李戎,王魁,等. 还原法与离子液体溶解法制备羊毛角蛋白膜 [J]. 纺织学报,2015,36(6):55-59.
ZHANG Heng, LI Rong, WANG Kui, et al. Preparation of wool keratin membranes prepared by ionic liquid method and reduction C method [J]. Journal of Textile Research,2015,36(6):55-59.
- [9] RDOVA A C. The direct catalytic asymmetric Mannich reaction [J]. Accounts of Chemical Research, 2004, 37:102-109.
- [10] SUN P, LIU Z T, LIU Z W. Particles from bird feather: a novel application of an ionic liquid and waste resource [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,170(2):786-790.
- [11] 王子健,杨静波,李光谱,等. 低浓度甲醛对多肽和蛋白化学修饰的质谱研究 [J]. 分析化学,2016,44(8):42-54.
WANG Zijian, YANG Jingbo, LI Guangpu, et al. Chemical modifications of peptides and proteins with low concentration formaldehyde studied by mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2016,44(8):42-54.
- [12] 王碧,叶勇,程劲,等. 胶原蛋白制备生物医学材料的特征及改性方法 [J]. 化学世界,2003(11):606-610.
WANG Bi, YE Yong, CHENG Jing, et al. Properties and modifying ways of collagen for biomedical material [J]. Chemical World,2003(11):606-610.
- [13] SINZ A. Chemical cross-linking and mass spectrometry to map three-dimensional protein structures and protein-protein interactions [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2006, 25:663-682.
- [14] 杜姗,蒲丛丛,何建新,等. 钙盐处理对柞蚕丝与桑蚕丝结构和性能的影响 [J]. 东华大学学报(自然科学版),2009,35(6):674-679.
DU Shan, PU Congcong, HE Jianxin. et al. The effects of calcium salt treatment on the structures and properties of tussah and mulberry silk [J]. Journal of Donghua University (Natural Science),2009,35(6):674-679.
- [15] 邵建中,王东升,郑今欢,等. 蚕丝素表面结构与活性染料染色性能的关系 [J]. 染整技术,2003,25(5):297-298.
SHAO Jianzhong, WANG Dongsheng, ZHENG Jinhuan, et al. Relationship between surface structure of fibroin and the dyeing behavior with reactive dye [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal,2003,25(5):297-298.