

# 蜘蛛丝的皮芯层及原纤化构造

潘志娟 李春萍 刘 敏 盛家镛

(苏州大学材料工程学院, 苏州, 215021)

摘 要: 蜘蛛丝的微观形态结构是决定其力学性能的重要因素, 为了探索蜘蛛丝优异力学性能的形成机理, 研究大腹园蛛牵引丝、蛛网框丝和包卵丝的微观形态结构特征, 得出三种蜘蛛丝都具有原纤化和皮芯层结构。

关键词: 蜘蛛丝 微观结构 皮芯层 原纤化

中图法分类号: TS 102.33 文献标识码: A

天然蛋白质纤维蚕丝和羊毛都有原纤化构造, 这种原纤化结构对纤维的机械性能有重要作用。蜘蛛丝也为蛋白质纤维, 并具有远超过蚕丝和羊毛的综合力学性能, 但从其结晶度及晶区的取向来看与蚕丝有较大的差距, 结晶度只有蚕丝的一半, 取向度也不高<sup>[1]</sup>, 因此仅从分子在纤维内的排列来理解蜘蛛丝的优异力学性能显然是不够的。在基本组成相同的情况下, 微观形态结构是决定纤维性能的重要因素之一, 为了能充分了解蜘蛛丝力学性能的形成机理, 对其微观结构的系统分析是十分必要的。

国外的研究人员已就蜘蛛丝的微细结构进行了

较多的研究, S. F. Y. Li, Masayoshi Kitagawa, Augsten K. 等分别利用原子力显微镜(AFM)、SEM、TEM分析了 *Nephilia Clavipes* 牵引丝的微细结构<sup>[2-5]</sup>, 发现了牵引丝的皮芯层结构特征。F. Vollrath, Z. Z. Shao 等利用 TEM 对 *Nephilia* 牵引丝的研究显示<sup>[6-7]</sup>, 这两种蜘蛛牵引丝截面内存在着不均匀性, 纤维的芯层含有微小的伸展状的微管, 这些微管可能对蜘蛛丝的力学性能有重要作用。国内对蜘蛛丝微观形态结构

国家自然科学基金资助项目, 编号: 50173018; 江苏省青年创新人才基金资助项目, 编号: 2002402。

的研究还很少,本文以大腹园蛛丝为对象,利用 SEM 技术观察经过物理、化学处理的蜘蛛丝的形态,探索其内部的皮芯层和原纤化结构特征,并分析蜘蛛丝的微观形态结构和其力学性能间的关系。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

牵引丝、包卵丝和蛛网框丝,取样方法见文献[8]。取出清醒的活体蜘蛛在其尾部因逃生而分泌出牵引丝丝端后,用胶带将其固定于试样台上,将丝端粘在直径 2 cm 左右的圆形滚筒上,用自制的卷取装置以 2 cm/s 的速度卷绕得到人工卷取牵引丝。

### 1.2 实验方法

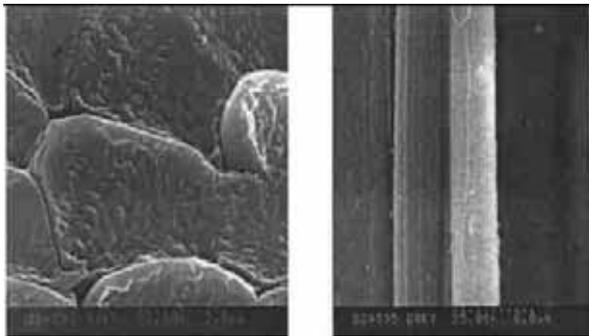
用哈氏切片器分别切取牵引丝、包卵丝和蛛网框丝的横截面切片,将丝纤维及其横截面切片用火棉胶固定在试样台上,经离子刻蚀、喷金处理后在日立 S-520 型扫描电子显微镜下观察其形态结构。离子刻蚀:电压 1 kV,电流 7 mA 条件下刻蚀 20 min。

糜蛋白酶处理:在一定浓度的磷酸氢二钠和磷酸二氢钠组成的缓冲液中加入适量的糜蛋白酶,将一定量的蜘蛛丝纤维放入该溶液中,并在 40℃ 的条件下振荡 1 h,自然干燥后放入干燥缸内备用。

## 2 实验结果

### 2.1 蜘蛛牵引丝的原纤化与皮芯层结构

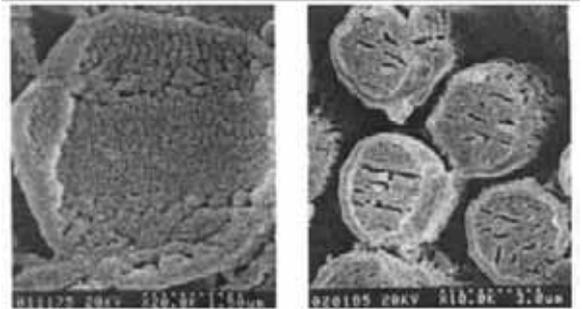
图 1 所示为人工卷取蜘蛛牵引丝的纵向和断面



(a) 断面(8000 ×) (b) 纵向(5000 ×)  
图 1 人工卷取牵引丝的形态结构图

形态结构。人工卷取的蜘蛛丝纵向有明显的沟状条纹,其断面内含有大量更细小的微纤维,说明牵引丝具有原纤化结构。虽然经深度麻醉的蜘蛛牵引丝内也有显著的原纤化结构特征<sup>[9]</sup>,但天然牵引丝的断面是光滑均匀的<sup>[10]</sup>,为了进一步探明牵引丝的原纤化特征,将其丝截面切片先离子刻蚀再在电镜下观察。如图 2(a) 所示,经离子轰击后被刻蚀掉的部分所占的比例远小于非结晶部分,并且残留的部分呈“团簇”状,与蚕丝丝素纤维离子刻蚀后的形态相似。

在离子刻蚀中,牵引丝、蛛网框丝被去除的部分应为原纤间较薄弱的环节,而残留的部分为原纤簇,证明蜘蛛牵引丝确实与蚕丝丝素纤维相似也具有原纤化结构<sup>[11]</sup>。



(a) 离子刻蚀 (20000 ×) (b) 离子刻蚀 + 糜蛋白酶 (10000 ×)

图 2 牵引丝离子刻蚀及糜蛋白酶处理后断面图

图 2(b) 所示为天然牵引丝先用糜蛋白酶处理再进行离子刻蚀的断面形态,图片上明显反映出蜘蛛牵引丝具有皮芯层结构,并且皮层比芯层稳定,离子刻蚀后几乎没有较不稳定的结构被去除,说明皮层和芯层可能是由两种不同的蛋白组成的,皮芯层分子排列的稳定性也不同,皮层蛋白的结构更稳定。

### 2.2 蛛网框丝和包卵丝的原纤化与皮芯层结构

图 3 所示,蛛网框丝的断面形状为圆形,断面并非光滑平整,而带有无规的“细纤”分布,尤其在切片时被挤压的部分更加明显,这说明纤维断面内存

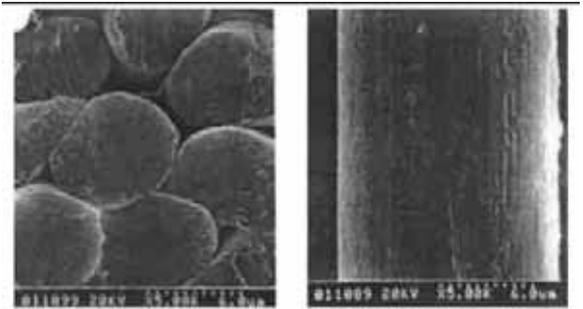


图 3 蛛网框丝的形态结构图

在不均匀的分子排列,有原纤化的迹象。纵向表面带有少量沟槽,尤其是特大蜘蛛的框丝,其纵向的沟槽特征更加明显,这进一步说明了蛛网框丝具有原纤化结构。包卵丝因切片时纤维间的挤压而在其断面上出现了比蛛网框丝更明显的分纤化的趋向,如图 4 所示。由此可以判断,蜘蛛包卵丝也具有原纤化结构。

蛛网框丝和包卵丝离子刻蚀后的断面形态显示了与牵引丝及丝素纤维相似的结果,进一步说明,这两种蜘蛛丝同样具有原纤化构造。包卵丝经离子刻蚀和糜蛋白酶处理后再离子刻蚀的断面形态,清楚

地显示出这种纤维的皮芯层结构特征。



图 4 挤压状态的包卵丝



图 5 离子刻蚀蛛网框丝

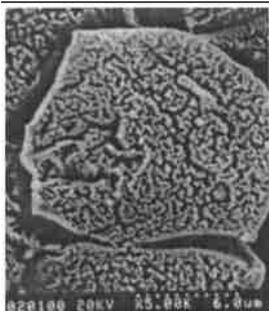


图 6 离子刻蚀包卵丝



7 糜蛋白酶 + 离子刻蚀包卵丝

### 3 分析

蜘蛛丝的皮芯层和原纤化结构对其力学性能有重要作用。对蜘蛛主腺体生物纺丝机制的研究表明<sup>[12-13]</sup>：皮层和芯层是由腺体的两个不同区域分泌的，皮层液状蛋白为六角形的柱状液晶，芯层的纺丝液是浓度为 50% 的黄色液体，纺丝过程中，液晶状的皮层在外力场的作用下更易取向排列，并且根据溶液纺丝法的原理，皮层凝固速度高于芯层，因此在蜘蛛腺体的牵引区内，皮层的拉伸效果比芯层更好，从而使皮层分子排列的规整程度高于芯层。在外力作用下，皮层相当于纤维的鞘，其相对于内层更致密的结构，对纤维具有良好的保护作用，使纤维在外力作用下表现出较高的刚度。在纤维受外力作用分子链逐渐伸直的阶段，皮层致密的结构可使纤维的断裂有一个缓冲过程，直至芯层的原纤和原纤内的分子链完成沿外力场方向的取向、重排和形成新的结合，因此皮层致密稳定的结构对提高纤维的强度有重要作用。图 8 所示牵引丝的断口特征显示，存在明显的皮层龟裂破坏和芯层的逐渐断裂特征，牵引丝的断裂过程为典型的延性破坏。



图 8 牵引丝断口

蜘蛛丝皮层和芯层在拉伸阶段“各司其职”，使纤维在受外力作用时各部分都能被有效地利用，也是蜘蛛丝具有高强度、高断裂伸长的重要原因。另外，皮层的存在对纤维的弹性也有一定的作用，其较致密稳定的结构能促使分子链变形后的回复。纤维内的原纤是承担外界负荷的基本单元，如果原纤沿纤维轴线方向具有良好的取向，则承担负荷的基本单元多，对提高纤维强力是十分有利的。关于大腹园蛛丝中的原纤沿纤维轴线方向的排列状态尚不清楚，有待于进一步的研究。

### 4 结论

大腹园蛛牵引丝、蛛网框丝及包卵丝都具有原纤化的结构。牵引丝经酶处理及离子刻蚀后，显示出明显的皮芯层构造，并且皮层结构的稳定性比芯层好。包卵丝与牵引丝有相似的皮芯层，但皮层较牵引丝的薄。蜘蛛丝的皮芯层结构使纤维在外力作用下，由外层向内层逐渐断裂。结构致密的皮层在赋予纤维一定刚度的同时，在拉伸起始阶段承担较多的外力，一旦内层的原纤及原纤内的分子链因外力作用而沿纤维轴线方向形成新的排列结构后，纤维内层即能承担很大的负荷，并逐渐断裂，因此蜘蛛丝最终表现出很大的拉伸强度和伸长能力，外力破坏单位体积纤维所要做的功很大。

### 参 考 文 献

- 1 潘志娟等. 蜘蛛丝的结晶结构及其取向. 科学技术与工程, 2002 (6) :30 ~ 32.
- 2 S. F. Y. Li et al. Comparative Study of the Internal Structure of Kelvar and Spider Silk by Atomic Force Microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A., 1994(4) :1 891 ~ 1 894.
- 3 S. F. Y. Li et al. New Internal Structure of Spider Silk Revealed by Atomic Force Microscopy. Biophysical Journal, 1994 (66) :1 209 ~ 1 212.
- 4 Kitagawa et al. Microstructure of Spider Dragline. J. Soc. Mat. Sci., 2001 (50) :1 213 ~ 1 217.
- 5 Augsten K et al. Glycoproteins and Skin-core Structure in Nephila Clavipes Spider Silk Observed by Light and Electron. Scanning, 2000 (1) :12 ~ 15.
- 6 S. Frische et al. Elongate Cavities and Skin-core Structure in Nephila Spider Silk Observed by Electron Microscopy. J. Microscopy, 1998 (189) :64 ~ 74.
- 7 Z. Shao et al. Heterogeneous Morphology of Nephila Edulis Spider Silk and its Significance for Mechanical Properties. Polymer, 1999 (40) : 4 709 ~ 4 711.
- 8 李春萍等. 大腹园蛛丝的拉伸机械性能. 丝绸, 2002(9) :46 ~ 48.
- 9 潘志娟等. 大腹园蛛牵引丝的结构与性能分析. 中国纺织大学学报, 2000(5) :82 ~ 84.
- 10 潘志娟等. 大腹园蛛丝的形态结构. 材料科学与工程, 2002(4).
- 11 北条舒正. 续娟丝的构造. 日本:信教印刷株式会社, 1980 :214.
- 12 Fritz Vollrath et al. Liquid Crystalline Spinning of Spider Silk. Nature, 2001(410) :541 ~ 548.
- 13 D. P. Knight et al. Hexagonal Columnar Liquid Crystal in the Cells Secreting Spider Silk. Tissue and Cell, 1999(31) :617 ~ 620.