

DOI: 10.19398/j.att.201710024

引用格式:董晶,赵坤伟,程金亮,汪亮.蜘蛛丝纤维的研究现状与展望[J].现代纺织技术,2019,27(1):15-19.

蜘蛛丝纤维的研究现状与展望

董晶¹,赵坤伟¹,程金亮²,汪亮³

(1.四川省纺织科学研究院,成都 610000;2.中盈化纤有限公司,
浙江桐乡 314513;3.成都海蓉特种纺织品有限公司,成都 610000)

摘要:概述了近期国内外丝蛋白及纤维的合成及改性研究现状,发现人造蜘蛛丝蛋白主要来源于基因改变后的桑蚕、大肠杆菌等,对蜘蛛丝纤维物理力学性能的改性方法主要集中在蛛丝蛋白改性、纺丝方法转变、紫外辐射及与其他纺丝液复合纺丝等。通过蜘蛛丝纤维与其他纤维的物理性能比较得知,蜘蛛丝纤维断裂伸长率高(43.4%)、拉伸强力大、耐疲劳性好。同时,简述了蜘蛛丝纤维在复合材料、医用仿生材料以及纺织材料等领域的应用情况,并对蜘蛛丝纤维今后的发展进行了展望。

关键词:蜘蛛丝纤维;合成改性;复合材料;医用仿生材料;纺织材料

中图分类号:TS102.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-265X(2019)01-0015-05

Research Status and Prospect of Spider Silk Fiber

DONG Jing¹, ZHAO Kunwei¹, CHEN Jinliang², WANG Liang³

(1. Sichuan Textile Research Institute, Chengdu 610000, China; 2. Zhongying Chemical Fiber Co., Ltd., Tongxiang 314513, China; 3. Chengdu Hairong Special Textile Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

Abstract: The recent research on the synthesis and modification of spider silk protein and fiber at home and abroad was summarized. It is found that the man-made spider silk protein mainly derives from the silkworm after the gene change, Escherichia coli and so on. The modification methods of mechanical properties of spider silk concentrate mainly on the spider silk protein modification, spinning method change, ultraviolet radiation and other spinning fluid composite spinning. Through the comparison of physical properties of spider silk fiber and other fibers, it is found that the spider silk fiber has high elongation at break (43.4%), strong tensile strength and good fatigue resistance. The application of spider silk fiber in the fields of composite materials, medical biomimetic materials and textile materials was briefly introduced. The future development of spider silk fiber was also prospected.

Key words: spider silk fiber; synthetic modification; composite materials; medical biomimetic materials; textile materials

蜘蛛丝纤维已成为继蚕丝之后,又一个在化学、生物、材料等学科领域受到广泛关注的动物丝纤维。蜘蛛丝纤维具有许多优异的特性,包括韧性大、强度高、弹性好、有光泽、耐高温、耐低温、耐紫外线性能

强、易于生物降解等。它被称为“生物钢”,能够应用于外科手术缝线、防弹衣及降落伞等材料^[1]。邵正中^[2]已经制备了性能优于天然蚕丝的人造蚕丝,而对人造蜘蛛丝纤维的研究应紧随其后尽快取得突破。人造蜘蛛丝纤维的生产,首先需要制备含有蜘蛛丝纤维特性的蜘蛛丝蛋白;其次是如何在合成之初就进行生物化学改性,以生产优于或者具有期望性能指标的蜘蛛丝;最后则是采用合适的工业化纺

收稿日期:2017-10-19 网络出版日期:2018-01-10

作者简介:董晶(1991-),女,黑龙江绥化人,硕士研究生,主要从事绿色染整技术、染整助剂以及高附加值纺织新材料方面的研究。

通信作者:汪亮,E-mail:w1199215@126.com

丝工艺将生产扩大化、低成本化。本文主要对蜘蛛丝纤维的合成生产方法、改性方法、性能指标及应用情况进行了总结。

1 蜘蛛丝纤维

蜘蛛丝纤维能够在常温常压下进行液晶纺丝制得,不需要高温和腐蚀性溶剂,只需要水或其他绿色溶剂即可,更符合当今绿色纺织、染整的趋势和要求^[1,3]。如何在绿色环保的前提下,简便、低成本地合成出性能优异的蜘蛛丝纤维一直是国内外学者研究的热点。

1.1 国内研究进展

常温常压下,纯水透析后的再生丝蛋白水溶液浓度低,容易发生凝聚、不利于保存。陈新等^[3]则采用含有聚乙二醇、聚乙烯醇等水溶性聚合物的水溶液代替纯水进行透析,发现能够制备出高分子量、高浓度的再生丝蛋白水溶液,有效地解决了纯水透析后易凝聚、难保存的缺点。同时,李贵阳等^[4]研究了钾离子及其他金属离子在蜘蛛吐丝过程中的作用,发现钾离子的存在更加有利于形成性能优良的蜘蛛丝蛋白,这将为优化纺丝工艺起到积极作用。Guo 等^[5]研究出了仿蜘蛛牵引丝蛋白 S 600 的纯化方法,合成的牵引丝蛋白 S 600 与天然蜘蛛丝具有相似的免疫特性,建立的 ELISA 系统能够用于定量检测转基因家蚕丝腺(或茧)中合成的牵引丝蛋白表达。

1.2 国外研究进展

Seidel 等^[6]首次通过传统的湿法纺丝技术制备出了人造蜘蛛丝纤维,但其模量 8 GPa,断裂强度 0.32 GPa,断裂伸长率仅仅 8%。Lazaris 等^[7]利用哺乳动物,生产出了分子量为 60~140 千道尔顿的可溶性重组牵引丝蛋白,然后利用该重组牵引丝蛋白仿制出了人造蜘蛛丝纤维,仿制出的蜘蛛丝纤维性能与天然蜘蛛丝纤维最为接近。Kaplan 等^[8]的研究对蜘蛛丝的来源、性能、生物材料应用、复合材料应用做了综述。2012 年,Donald Jarvis 博士及其同事^[9]通过转基因桑蚕,制备出了力学性能更好的蜘蛛丝纤维,并将其研究成果发表于《美国科学院院报》。2014 年 8 月,巴西科研人员 Michalczechen-Lacerda 等^[10]在实验室中将大肠杆菌稀释于液体介质中,进而合成出了具有理论 DNA 序列的蜘蛛丝蛋白,随后科研人员则利用特定的注射器制备出了蜘蛛丝纤维。然而,相比于天然蜘蛛丝,这种人造蜘蛛丝直径(40 nm)则增加 10~20 倍^[11]。2017 年,

日本理化化学研究所 Kitta 等^[12]研究出了类似蜘蛛丝蛋白质的多层片状多肽的合成方法,相比微生物合成方法成本更低,具有较高的产业化价值。同年,瑞典科学家 Rising 等^[13]制造出一种能够模拟蜘蛛吐丝过程的装置,并用该装置制备出了 1 km 长的人造蜘蛛丝纤维。这也是目前为止首个成功的仿生学蜘蛛吐丝装置,研究学者或许可以根据这一装置,开发出可以实现仿生学蜘蛛吐丝工业化生产的装置。

结合国内外针对人造蜘蛛丝纤维合成的研究现状可知,其主要合成方法是重组桑蚕、大肠杆菌或其他宿主的 DNA,制备出具有特定 DNA 序列的蜘蛛丝蛋白,然后通过溶液纺丝等方法纺制出蜘蛛丝纤维。纺丝液的浓度、纺丝过程以及再生蛛丝蛋白质的二级结构对最终蜘蛛丝纤维的性能都有影响,因此必须严格控制纺丝过程。

2 物理力学性能及改性方法

天然蜘蛛丝纤维的物理力学性能容易受蜘蛛个体大小、生存环境、生存方式、自控能力及成丝条件的影响,表现出不稳定性。如果采用转基因蛛丝蛋白的方式合成蜘蛛丝纤维,就必须对其进行改性以期获得性能优良且稳定的蜘蛛丝纤维,以便更好地应用于航空航天、防弹、医疗卫生等材料。

2.1 改性处理方法

Albertson 等^[14]研究了不同的“后纺织(post-spin)”拉伸条件对蜘蛛丝纤维力学性能的影响,研究发现不同的后纺织拉伸条件能够明显增强纤维的部分特定机械性能,而异丙醇后纺织拉伸溶液能够表现出最好的扩展性。Wohlrab 等^[15]利用整合素识别序列 RGD,通过遗传(融合氨基酸序列 GRGDSPG)以及化学方法(使用环肽 c(RGDfK))改性重组蜘蛛丝蛋白 eADF4(C16),发现由 RGD 改性的丝蛋白制成的薄膜,BALB/3T3 小鼠成纤维细胞的附着和增殖显著改善,基因产生的杂合蛋白(具有线性 RGD 序列)显示出与用环状 RGD 肽化学改性的丝蛋白相似或略好的细胞粘附性质。Perezrigueiro 等^[16]研究了紫外辐射对蜘蛛丝纤维性能的影响,研究发现除了断裂拉伸强度和应变显著降低之外,应力-应变曲线的形状不受 254 nm 辐照的影响,断裂面显示出颗粒状微结构。Marhabaie 等^[17]研究发现两种具有不同的氨基酸组成、功能以及微结构的蛋白质(MaSp1 和 MaSp2),它们与蜘蛛(Argiopetrifasciata)牵引丝纤维的机械性能相关,

如果改变这两种蛋白质的组成成分,特别是脯氨酸的含量能够明显改善蜘蛛丝纤维的机械性能,特别是在超收缩之后纤维的收缩能力以及它们的断裂应变性能。Elices 等^[18]研究发现通过超级收缩(Supercontraction, SC),蜘蛛丝的纵向尺寸大大缩小,纤维力学性能能够被改变,纤维在潮湿的环境中恢复其拉伸变形性能的重复性更高,而纤维的拉伸性能与之前的载荷历程无关。Fuente 等^[19]对蜘蛛丝纤维较高的热扩散性进行了研究,发现比之前报道的热扩散系数 $70 \text{ mm}^2/\text{s}$ 低了近 400 倍。Zhang 等^[20]研究蜘蛛丝与聚乳酸(PLLA)复合材料后发现,添加蜘蛛丝蛋白能够减小 PLLA 纤维直径达到纳米级,使静电纺 PLLA 纤维的断裂强度增加 12%。人造蜘蛛丝的改性也可以模仿蚕丝纤维,通过给携带蛛丝蛋白 DNA 序列的宿主,喂养碳纳米纤维、石墨烯等材料,制备出物理力学性能更加优异的人造蜘蛛丝纤维。综合以上研究可知,人造蜘蛛丝纤维的物理力学改性主要集中在蛛丝蛋白改性、纺丝过程的优化研究、紫外辐射以及与其他纺丝液复合纺丝等。

2.2 物理力学性能

蜘蛛与蚕不同,能够产生出具有不同功能的丝。其中,牵引丝由蜘蛛的大囊状腺所产生,是蜘蛛的生命丝,也是蜘蛛网的主要结构丝,具有独特的强力和

延伸性,被广泛研究和应用。蜘蛛丝纤维的人工纺丝目前面临的问题是综合力学性能不佳,无法达到天然蜘蛛丝纤维的特性。出现这种现象的原因可能是:人工纺丝液与天然纺丝液的区别,包括分子量和浓度;纺丝过程与吐丝过程的区别,pH、金属离子及其他可能的影响因素^[3]。蜘蛛丝纤维与其他纤维的物理力学性能对比情况,见表 1。

表 1 蜘蛛丝与其他纤维物理性能对比

| 纤维 | 拉伸强度 /GPa | 断裂伸长率 /% | 参考文献 |
|-----------|--------------|-------------|------------|
| 天然蚕丝纤维 | 0.7 | 32 | [2,21] |
| 天然蜘蛛丝纤维 | 1.3 | 40 | [21,22] |
| 重组蜘蛛丝纤维 | 0.17 | 43.4 | [5,21] |
| 高强聚酯纤维 | 1.1 | 13 | [22] |
| Kevlar 49 | 3.53 | 2.2 | [21,22,23] |
| 芳 III | 4.23 | 3.2 | [19,20] |

由表 1 可知,蜘蛛丝纤维具有极佳的断裂伸长率,较好的拉伸强度。相比拉伸强度,单位质量的蜘蛛丝纤维的拉伸强力是钢丝纤维的 5 倍,是芳纶纤维的 3 倍,弹性达到锦丝纤维的 2 倍,可知蜘蛛丝纤维相比其他纤维具有其独特的优势^[24]。

蚕丝纤维与蜘蛛丝纤维的应用性能情况,见表 2。

表 2 蚕丝纤维与蜘蛛丝纤维的应用性能

| 纤维 | 优点 | 缺点 | 应用领域 | 参考文献 |
|-------|-----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------|
| 蚕丝纤维 | 人体亲和性好 | 吸湿后断裂强度降低, 140 °C 以上黄变 | 降落伞、高档纺织面料、 医疗支架 | [2,18] |
| 蜘蛛丝纤维 | 吸湿性好,断裂伸长率高, 300 °C 以上黄变 | 缺乏免疫原性和过敏原性 | 降落伞、航空航天、医疗支架 | [2,18,19] |

由表 2 可知,蚕丝吸湿后强度低、伸长大,在航空航天、军事装备材料等领域的应用被极大地限制,可着重应用于民品,尤其是高档纺织面料。蜘蛛丝纤维的热稳定性及耐疲劳性好、断裂伸长率更高、断裂时需要吸收的能量更多,这将会使其在航空航天、军事领域的应用更加广阔^[22]。

结合表 1、表 2 可知,蜘蛛丝的强力、断裂伸长率、热稳定性及耐疲劳性要好于蚕丝,因此更适合应用于高性能的复合材料、医用仿生材料及其他领域。

3 应用领域

3.1 复合材料

张敏等^[25]以虎纹捕鸟蛛丝蛋白、丝素蛋白及六氟异丙醇(HFIP)的混合液作为纺丝液,纺制出了虎

纹捕鸟蛛丝蛋白/丝素复合纳米纤维。研究发现添加一定量的蛛丝蛋白后,复合纳米纤维的断裂伸长率、断裂强度及初始模量都有所提高。张袁松等^[26]将蜘蛛牵引丝基因(MaSp1)导入到家蚕 DNA 中制备出了含蜘蛛丝蛋白的新型复合蚕丝纤维,将其与天然蚕丝相比,强度提高了 5.3%,断裂伸长率并未发生明显变化。Kluge 等^[8]在文章中提到,蜘蛛丝纤维具有与细胞和无机组份作用的基团,能够与二氧化硅、羟基磷灰石等进行复合加工,形成新型有机/无机复合材料,材料黏合性更好。

3.2 医用仿生材料

蜘蛛丝纤维属于蛋白质类纤维,韧性好,可生物降解,与人体具有良好的相容性,可用于人造皮肤、人造肌腱、缝合线、人体角膜等。赵静娜等^[27]制备

出了具有生物医用特性的蜘蛛丝/聚乳酸复合纳米纤维及纱线。该复合纤维比纯 PLLA(聚乳酸纤维) OD 值更高,细胞增殖性更好。Sahni 等^[28]研究了蜘蛛丝中的粘合剂成分,发现筛腺(Cribellar)丝和粘性丝是最常见的粘合剂,粘附效果较好。这些发现将为其他生物化学过程提供更好的仿生粘合剂,医用、生物粘合剂成为可能。Singh 等^[29]利用氢氧化四丁基氢氧化铵在室温下分散纳米级结构分布的 7.5 mg/mL 蜘蛛丝,进一步制备出了无毒、抗菌磁性的蜘蛛丝纳米复合材料,Fe₃O₄ 纳米粒子与蜘蛛丝复合后所产生的物质似乎不能抑制哺乳动物细胞的体外生长,并显示出抗菌性能,表明它们在治疗应用中具有极大的潜力。Gellynck 等^[30]研究了蜘蛛丝和蚕丝作为纤维支架材料在软骨细胞支架中的应用情况,发现支架的机械性能、细胞扩散及细胞表达与构造物的孔隙度、孔隙率和孔径有关。刘全勇等^[31]从蛋白基因仿生生物表达法、链段及二次结构仿生化学合成法、微观结构仿生物理复合法、多层次结构仿生层层组装法、金属元素仿生渗透注入法以及其他源于天然蜘蛛丝的仿生方法六个方面,介绍了蜘蛛丝纤维的仿生学应用,表明蜘蛛丝纤维在航空、军事等多个仿生学领域都有良好的应用前景。

3.3 纺织材料

蜘蛛丝强度大、弹性好、耐高温,是降落伞材料的极佳选择。Yang 等^[32]研究表明蜘蛛丝纤维与形状记忆聚氨酯(SMPU)纤维相似,具有良好的减震(阻尼能力:SMPU 光纤, $\tan\delta = 0.10-0.35$; 蜘蛛丝, $\tan\delta = 0.15$)和机械性能,能够被用于智能纺织材料、防护纺织材料及医用纺织材料等领域。Osaki^[33]通过对蜘蛛牵引丝纤维的力学性能的研究,开发出一套评估材料质量的信任理论,对完善各种工业材料质量规范具有积极的意义。Jeon 等^[34]的研究表明,蜘蛛网的焦糖蛋白能够用于制造无任何化学试剂,热可降解的绿色电子纺织品(e-纺织品),该电纺织物具有较高的稳定性,在弯曲、洗涤和温度变化时都能保持稳定,电导率为 11.63 S/cm。蜘蛛丝的产量有限,因此在纺织领域的应用仍在开发和研究阶段。

4 结 语

a)蜘蛛丝纤维的人工纺丝目前面临的问题是综合力学性能不佳,无法达到天然蜘蛛丝纤维的特性。出现这种现象的原因可能是:人工纺丝液与天然纺丝液的区别,包括分子量和浓度;纺丝过程与吐丝过

程的区别,pH、金属离子及其他可能的影响因素。

b)蜘蛛丝纤维的进一步研究,应在考虑成本的前提下致力于生物基因重组,将生物遗传、基因 DNA 重组以及纺织材料技术融为一体,共同开发产量高、性能优异、人体亲和性高的蜘蛛丝纤维;同时,应该改进现行纺丝工艺,使其更加科学,利于蜘蛛丝纤维工业化生产。

c)从源头上进行改性优化,尽可能使再生后的蜘蛛丝纤维一次性达到或接近预期的性能,避免二次改性,造成二次损伤;模仿蚕丝纤维的改性,通过给携带蛛丝蛋白 DNA 序列的宿主,喂养碳纳米纤维、石墨烯等材料,制备出物理力学性能更加优异的人造蜘蛛丝纤维。

d)因为蜘蛛丝纤维优异的、不可替代的性能,使得其成为目前的研究热点。按照目前国内外的研究趋势和水平,媲美天然蜘蛛丝纤维的人造蜘蛛丝纤维的工业化生产和应用即将来临。

参考文献:

- [1] 吕靖. 蚕丝和蜘蛛丝的结构与生物纺丝过程[J]. 现代纺织技术, 2004, 12(1): 40-42.
- [2] SHAO Z, VOLLRATH F. Surprising strength of silkworm silk[J]. Nature, 2002, 418(6899): 741.
- [3] 陈新, 邵正中, 周丽, 等. 高浓度再生丝蛋白水溶液及其制备方法: 中国, 03142201. 2[P]. 2005-09-21.
- [4] 李贵阳, 周平, 孙尧俊, 等. 金属离子导致的丝素蛋白的构象转变[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(5): 860-862.
- [5] GUO T Q, ZHAO Y, WANG S P, et al. Production and application of rabbit anti-imitative spider dragline silk protein polyclonal antibody[J]. Acta Biochimica Et Biophysica Sinica, 2003, 35(8): 756-760.
- [6] SEIDEL A, OSKAR LIIVAK A, JELINSKI L W. Artificial spinning of spider silk[J]. Macromolecules, 1998, 31(19): 6733-6736.
- [7] LAZARIS A, ARCIDIACONO S, HUANG Y, et al. Spider silk fibers spun from soluble recombinant silk produced in mammalian cells [J]. Science, 2002, 295(5554): 472-476.
- [8] KLUGE J A, RABOTYAGOVA O, LEISK G G, et al. Spider silks and their applications [J]. Trends in Biotechnology, 2008, 26(5): 244-251.
- [9] TEULE F, MIAO Y G, SOHN B H, et al. Silkworms transformed with chimeric silkworm/spider silk genes spin composite silk fibers with improved mechanical properties[J]. Proceedings of the National Academy of

- Sciences of the United States of America, 2012, 109(3): 923-928.
- [10] MICHALCZECHEN-LACERDA V A, TOKAREVA O, ADR B, et al. Synthetic biology increases efficiency of *Escherichia coli* to produce *Parawixiabistrata* spider silk protein[J]. *Bmc Proceedings*, 2014, 8(S4): 1-2.
- [11] 钱伯章. 巴西研制出人造蜘蛛丝[J]. *合成纤维工业*, 2014, (5): 68-68.
- [12] KITTA M, TANAKA H, KAWAI T. 1P-100 Molecular mechanism in silk spinning of spider (the 46th annual meeting of the biophysical society of Japan)[J]. *Biophysics*, 2017, 48(1): 49-54.
- [13] RISING A, JOHANSSON J. Toward spinning artificial spider silk[J]. *Nature Chemical Biology*, 2015, 11(5): 309.
- [14] ALBERTSON A E, TEUL F, WEBER W, et al. Effects of different post-spin stretching conditions on the mechanical properties of synthetic spider silk fibers[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, 29(1): 225-234.
- [15] WOHLRAB S, MULLER S, SCHMIDT A, et al. Cell adhesion and proliferation on RGD-modified recombinant spider silk proteins [J]. *Biomaterials*, 2012, 33(28): 6650-6659.
- [16] PEREZ-RIGUEIRO J, ELICES M, PLAZA G R, et al. Fracture surfaces and tensile properties of UV-irradiated spider silk fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2010, 45(7): 786-793.
- [17] MARHABAIE M, LEEPER T C, BLACKLEDGE T A. Protein composition correlates with the mechanical properties of spider (*Argiope trifasciata*) dragline silk [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(1): 20-29.
- [18] ELICES M, PEREZ-RIGUEIRO J, PLAZA G, et al. Recovery in spider silk fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 92(6): 3537-3541.
- [19] FUENTE R, MENDIOROZ A, SALAZAR A. Revising the exceptionally high thermal diffusivity of spider silk[J]. *Materials Letters*, 2014, 114(114): 1-3.
- [20] ZHANG M, YI T T, ZHANG Y M, et al. *Ornithoctonus huwenna* spider silk protein attenuating diameter and enhancing strength of the electrospun PLLA fiber[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(1): 151-157.
- [21] VOLLRATH F, KNIGHT D P. Liquid crystalline spinning of spider silk[J]. *Nature*, 2001, 410(6828): 541-548.
- [22] 陈瑶, 孟清, 卿凤翎. 蜘蛛丝纤维的特性与开发生产[J]. *现代纺织技术*, 2006, 14(6): 53-56.
- [23] 周玉玺, 曾金芳, 王斌, 芳纶 III 与 Kevlar-49 纤维组成、结构与力学性能的对比如[J]. *宇航材料工艺*, 2007, 37(3): 71-73.
- [24] 谢吉祥, 李晓龙, 张袁松. 蚕丝和蜘蛛丝再生蛋白纤维研究进展[J]. *纺织学报*, 2011, 32(12): 147-156.
- [25] 张敏, 张野妹, 朱仁宽, 等. 虎纹捕鸟蛛丝蛋白/丝素复合纤维的结构与力学性能[J]. *纺织学报*, 2011, 32(8): 1-6.
- [26] 张袁松, 赵天福, 赵爱春, 等. 转基因家蚕生产含蜘蛛丝蛋白的新型复合茧丝纤维[J]. *纺织学报*, 2012, 33(5): 1-5.
- [27] 赵静娜, 张敏, 王建南, 等. 蜘蛛丝/PLLA 复合纳米级纤维纱的纺制及其细胞增殖性[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, (3): 412-415.
- [28] SAHNI V, BLACKLEDGE T A, DHINOJWALA A. A review on spider silk adhesion [J]. *Journal of Adhesion*, 2011, 87(6): 595-614.
- [29] SINGH N, MONDAL D, SHARMA M, et al. Sustainable processing and synthesis of nontoxic and antibacterial magnetic nanocomposite from spider silk in neoteric solvents[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(10): 2575-2581.
- [30] GELLYNCK K, VERDONK P C, VAN N E, et al. Silkworm and spider silk scaffolds for chondrocyte support[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2008, 19(11): 3399-3409.
- [31] 刘全勇, 江雷. 仿生学与天然蜘蛛丝仿生材料[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(6): 1065-1071.
- [32] YANG Q, LI G. Spider-silk-like shape memory polymer fiber for vibration damping [J]. *Smart Materials & Structures*, 2014, 23(10): 105032-105045.
- [33] OSAKI S. Spiders' mechanical lifelines provide a key for the study of trust in the quality of materials[J]. *Polymer Journal*, 2010, 43(2): 194-199.
- [34] JEON J W, CHO S Y, JEONG Y J, et al. Pyroprotein-based electronic textiles with high stability [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(6): 1-6.