



TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

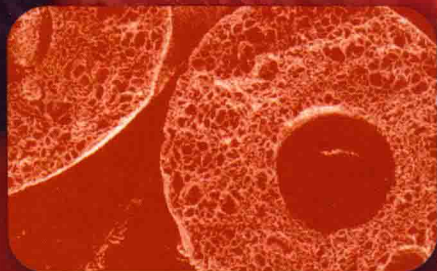
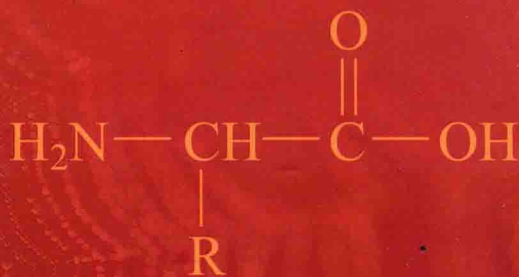
《天然高分子基新材料》丛书 

张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白

邵正中 著



化学工业出版社

TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书



张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

蚕丝、蜘蛛丝及其 丝蛋白

邵正中 著



化学工业出版社

·北京·

本书为《天然高分子基新材料》丛书之一，从蚕和蜘蛛等产丝动物的生活习性出发，由浅入深地介绍了动物的吐丝过程及其内在机理，并以此为基础，从高分子科学的角度对多种动物丝蛋白的各等级结构特别是聚集态结构与其性能之间的关系进行了详尽的阐述。本书不仅涉及由蚕和蜘蛛等合成的天然丝蛋白，而且还包含了通过转基因工程得到的重组丝蛋白，其内容涵盖了各类动物丝和丝蛋白的基本结构和性能、丝蛋白等级结构的表征、动物丝的仿生制备和动物丝的理化特征等，并着重总结了丝蛋白这一非生理活性的天然蛋白质在制备非纤维状材料如薄膜、凝胶和微球等过程中的各种最新方法和技术，同时展望了其在多元化应用方面的可行性和优势。

本书不仅适合从事蛋白质材料及其相关领域的科技人员、教师和学生阅读，而且可以作为相应专业的本科生和研究生教材；并且，在一定程度上也可以作为对自然及其产物感兴趣的广大读者的科普读物。

图书在版编目（CIP）数据

蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白/邵正中著. —北京：化学工业出版社，2015.5

（《天然高分子基新材料》丛书，张俐娜总主编）

“十二五”国家重点图书

ISBN 978-7-122-23016-4

I. ①蚕… II. ①邵… III. ①蚕丝—研究②蜘蛛丝—动物纤维—研究③动物纤维—研究 IV. ①TS102.3

中国版本图书馆CIP数据核字（2015）第029772号

责任编辑：翁靖一 仇志刚
责任校对：边 涛

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印 装：北京画中画印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张19 字数374千字 2015年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：138.00元

版权所有 违者必究

《天然高分子基新材料》丛书编委会

编委会主任：张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

编委会副主任：邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授
周伟斌 化学工业出版社社长

委员（按姓氏汉语拼音排序）：

蔡 杰 武汉大学教授

陈国强 清华大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

陈 云 武汉大学教授

杜予民 武汉大学教授

付时雨 华南理工大学教授，珠江学者特聘教授

黄 进 武汉理工大学教授，教育部新世纪优秀人才

任 杰 同济大学教授，教育部新世纪优秀人才

邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

汪秀丽 四川大学教授，教育部新世纪优秀人才

王玉忠 四川大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

张洪斌 上海交通大学教授

张立群 北京化工大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

周伟斌 化学工业出版社社长

《天然高分子基新材料》丛书编著人员

丛书总主编：张俐娜

丛书总副主编：邵正中

分册编著人员：

- | | |
|----------------|------------------|
| 《纤维素科学与材料》 | 蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著 |
| 《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》 | 邵正中 著 |
| 《甲壳素/壳聚糖材料及应用》 | 施晓文 邓红兵 杜予民 编著 |
| 《木质素化学及改性材料》 | 黄进 付时雨 编著 |
| 《大豆蛋白质科学与材料》 | 陈云 王念贵 编著 |
| 《淀粉基新材料》 | 王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著 |
| 《多糖及其改性材料》 | 张洪斌 编著 |
| 《天然橡胶及生物基弹性体》 | 张立群 编著 |
| 《聚乳酸》 | 任杰 李建波 编著 |
| 《微生物聚羟基脂肪酸酯》 | 陈国强 魏岱旭 编著 |

生物经济是建立在生物资源可持续利用和生物技术基础之上，而不完全依赖于化石资源的一种新经济形态。它的创建正在挑战并推动着传统工业、农业、林业等产业的发展，引起了工业界、学术界和政府的高度关注和协力应对，以形成新的资源配置和利用。在材料科学领域，基于“可持续发展”和“环境保护”两方面的考虑，利用可再生的生物质创造新材料同样面临着重要的发展机遇。显然，这是由于化石资源的日益枯竭及其产品对环境造成不同程度的污染所致。

在可再生的生物质中，天然高分子占据非常重要的地位。天然高分子是一类来源于自然界广泛存在的动物、植物以及微生物中的大分子有机物质，主要包括多糖（如纤维素、甲壳素/壳聚糖、淀粉、透明质酸等）、蛋白质（植物蛋白如大豆蛋白，动物蛋白如蚕丝、各类酶等）以及木质素、天然橡胶、天然聚酯等。它们是自然界赋予人类最重要的物质资源和宝贵财富。天然高分子，可以被直接利用及通过化学或物理方法构建成新的功能材料，也可以制备成各种化工原料、生化品、低聚物及生物柴油等。广义的天然高分子还包括天然高分子衍生物以及用天然有机物质作为原料通过生物合成、化学合成或复合而形成的各种高分子材料（如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、生物基弹性体等）。天然高分子材料废弃后很容易被土壤中的微生物降解和无害化处理，是典型的环境友好材料。

当前，化学科学发展的趋势之一是致力于解决人类社会中的环境问题并促进世界的可持续发展。近年来，科学界和工业界正在积极关注建立环境友好的技术和方法及基于天然高分子的“绿色”产品和材料的研究与开发。很多全球性大公司对于生物质材料、生物燃料及相关的加工技术都制订了高瞻远瞩的发展计划，尤其瞄准天然高分子基新材料在生物医药、纺织、包装、运输、建筑、日用品，乃至光电子器件等诸多领域的应用前景。美国能源部(DOE)



预计，在2020年源于植物生产的基本化学结构材料将增加到10%，而在2050年将达到50%。可见，天然高分子基新材料领域的研究及应用正在蓬勃展开，它们必然带动农业、绿色化学、生物医学、可生物降解材料以及纳米技术、生物技术、分子组装等多学科的发展，最终对人类的生存与健康和世界经济发展起不可估量的作用。

顺应于天然高分子科学与技术的发展，迫切需要该领域的科技工作者对这些生物质大分子及其改性材料的基本概念、基础理论、实验技术、应用前景以及学科的发展历史和最新研究成果有足够的了解和认识，因此亟须有套权威丛书来系统介绍它们。同时，为了培养一大批从事天然高分子材料科学与技术的科技人才，极力促进各相关知识领域及其应用产业链间资源与信息的整合，也急需一套全面、系统介绍天然高分子材料与应用的专著供大家参考。为此，我受化学工业出版社邀请，专门组织我国长期从事天然高分子研究的老、中、青年专家、教授共同编写了《天然高分子基新材料》丛书（共10册）。该丛书包括《纤维素科学与材料》、《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》、《甲壳素/壳聚糖材料及应用》、《木质素化学及改性材料》、《大豆蛋白质科学与材料》、《淀粉基新材料》、《多糖及其改性材料》、《天然橡胶及生物基弹性体》、《聚乳酸》和《微生物聚羟基脂肪酸酯》。我国可利用的生物质资源极其丰富，相关研究和产业化也取得了长足发展。尤其近几年，我国在纤维素低温溶解、天然高分子纺丝、丝蛋白和多糖结构功能解析、生物塑料和生物基弹性体等方面取得了一系列国际瞩目的研究成果。本套书以高质量、科学性、准确性、系统性和实用性为目标，图文并茂、深入浅出地表述，具有科普性强，内容新颖、丰富的特点；不仅全面介绍了许多重要天然高分子材料的基本概念、基础理论、实验技术以及最新研究进展和发展趋势，也反映了所有编著者在各自领域的研究成果和经验积累，涵盖了天然高分子基新材料基础研究和应用的诸多方面，便于读者拓展思路、开阔眼界。

历经近两年时间，这套《天然高分子基新材料》丛书即将问世。在此，我衷心地感谢杜予民教授（武汉大学）、邵正中教授（复旦大学）、陈国强教授（清华大学）、张立群教授（北京化工大学）、王玉忠教授（四川大学）、张洪斌教授（上海交通大学）、

任杰教授（同济大学）、陈云教授（武汉大学）、黄进教授（武汉理工大学）、蔡杰教授（武汉大学）等积极热心地参加并负责完成了书稿。同时，他们的很多研究生也参与了这项工作，并在文献查阅和翻译外文资料以及编写、制图等方面付出了艰辛的劳动。尤其，一些国内外知名专家如江明院士（复旦大学）、Gregory F Payne教授（美国马里兰大学）、张厚民教授（Hou-min Chang，美国北卡罗来纳州立大学）、谢富弘教授（Fu-hung Hsieh，美国密苏里大学哥伦比亚分校）、王彦峰教授（武汉大学中南医院）和杨光教授（华中科技大学）等热情地为这套书提出了一些宝贵的意见，在此一并表示感谢。最后，也感谢化学工业出版社为这套书的出版所做的一切努力。

资源、健康、环境与发展是人类关心的根本问题。我们期待本套书的出版对天然高分子基材料的创新和技术进步及国民经济的发展有积极的促进作用，进而有效地提升我国天然高分子研究的国际地位，推动整个学科的全新发展。我衷心地希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能参与到天然高分子基新材料的研究、开发及应用行列，共同推进人类社会的可持续发展，共建我们美丽的家园。

张训娜

中科院院士

武汉大学教授

2014年2月28日

地球上约有数万种能够吐丝的生物，但其中人们最感兴趣的或许就是蚕和蜘蛛。无论是被誉为我国特色的桑蚕，还是既令人欢喜又令人害怕的蜘蛛，均能生产出典型的蛋白质纤维，即动物丝。动物丝的主要成分是纯度很高的丝蛋白，它是一类无明显生理活性的纤维性结构蛋白质，属于天然生物大分子的范畴。相对于现在日益减少的石油和煤等化石类化学化工原料，动物丝及其丝蛋白作为一种绿色可持续性资源的优势是显而易见的。

由于动物丝在各方面性能上呈现出独特的优越性和广阔的应用前景，故而引起不少科学家对其孜孜不倦的探索。尤其，若干年前有对蜘蛛丝力学性能神话般的表述，加之各类艺术作品的推波助澜，在国际范围内人们对蜘蛛丝及其蛋白质材料的“崇拜”达到了顶峰。然而，随着当代科技的不断进步和研究的持续深入，近年来科学家们逐渐认识到，动物丝蛋白及其形成的丝纤维只是分别被蚕和蜘蛛等用于各种结构材料，其不仅没有狭义上的生理活性，而且作为蛋白质材料而言除了特定的优点外，同样还存在着固有且不可克服的弱点。因此，如何从动物行为科学、蛋白质科学和高分子科学等并重的角度，将动物丝的等级结构尤其是聚集态结构与其各种性能相关联，就成为目前在动物丝和丝蛋白研究领域中的主流之一。

本书秉着传承和发展的态度，在系统地介绍了迄今动物丝及其丝蛋白基础和应用两方面主体工作的同时，也总结了笔者近三十年来在这一领域中的深入学习和研究探索的经验，尽可能地各种视角向读者展示动物丝及其丝蛋白的产生、结构、性能和它们之间的相互关系，既突出其魅力，也不回避其缺点。以此希望能够让读者对这一“神奇”自然馈赠有较为全面准确的认识，进而增加人们对自然和生命的敬畏之心；并以借鉴和利用为目的，通过对动物丝及其丝蛋白在不同层次上更为深入的了解，帮助人类社会的不断发展和进步。

全书共分为8章，在全面介绍动物丝及其丝蛋白的研究历史和现状的前提下，分别阐述了蚕丝及其丝蛋白、蜘蛛丝及其丝蛋白的基本结构和性能，以及动物丝纤维的形成机理；并围绕着动物丝及其丝蛋白的特点，对动物丝及其丝蛋白的仿生制备，包括“基因工程”制备及相应产物进行了讨论；最后，着重强调了从聚集态结构出发以实现丝蛋白基材料功能化制备和多元化应用的可行性和重要性。

在本书的撰写过程中，得到了众多同事、朋友和学生的支持和

帮助，尤其是《天然高分子基新材料》丛书编委会主任张俐娜院士及各位专家委员为书稿提出了诸多建议，感激之心不胜言表。为本书的内容作出具体贡献的有陈新教授、姚晋荣博士、杨宇红博士、周亮博士、黄蕾博士、刘毅博士、程成博士、龚祖光博士、付诚杰博士、袁青青博士、王婷博士、张金明博士和王芹博士等；此外，复旦大学高分子科学系和先进材料实验室的段郁、曹涵、凌盛杰、费翔、文建川、郝威、王瑜、郭辉、周欢、陆姍灵、王苏杭、王雅娴、林国强、钟佳佳等研究生参与了照片的拍摄、资料收集、文字排版及校对和图表整理等工作；化学工业出版社的相关编辑也为书稿付出了极大的耐心和帮助，在此一并表示谢意。

借此机会，笔者还要深深地感谢导师于同隐教授，他在七十高龄之际还以敏锐的科学眼光引领笔者进入动物丝及其丝蛋白这一充满活力的生物大分子研究领域。此外，特别感谢牛津大学动物系的Fritz Vollrath教授，在与他成果丰硕且至今仍在继续的合作之中，笔者不仅领悟到将各种动物丝及其丝蛋白的结构和性能进行比较研究的重要性，更是学会了从动物行为学的角度对动物丝形成过程及其性能的理解。当然，正是由于复旦大学特别是高分子科学系宽松的科研环境和相互欣赏的学术氛围，才使得笔者能在长时间内心无旁骛地将工作始终聚焦于动物丝及其丝蛋白的基础性研究。最后，还要由衷地感谢笔者的家人为本书顺利出版所付出的一切。

本书预期的读者范围甚广，不同年龄和层次的人群或许都能够从中寻找到感兴趣的内容。当然，作为学术丛书之一，本书更适合于大学高年级本科生、研究生、教师、科技工作者和包括企业在内的各类相关专业技术人员。

虽然目前研究者的共识是将动物丝及其丝蛋白理解成不同层次上的天然高分子材料，但其毕竟是由动物在经长期进化或人为驯养过程后，通过生物合成方法所形成的蛋白质。必须承认，尽管在内容选择和写作主线上充分考虑到了各个不同学科之间的平衡，但由于受到个人经历和科研背景的限制，仍不可避免地侧重于站在高分子科学的视角对动物丝及其丝蛋白作出评价，疏漏、不妥乃至似是而非之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

邵正中

2015年1月

于复旦大学江湾校区



目录

contents

第1章 绪论

001

1.1 动物丝与蛋白质材料	002
1.2 动物丝的生物学概述	005
1.2.1 蚕和蜘蛛的比较	005
1.2.2 蚕（丝）和蜘蛛（丝）的进化过程	005
1.2.3 蚕丝和蜘蛛丝在生物学意义上的基本功能	008
1.3 动物丝及丝蛋白的研究历史及进展	009
1.3.1 早期的研究	009
1.3.2 近期的研究进展	011
1.4 小结	019
参考文献	020

第2章 蚕丝及丝蛋白

031

2.1 蚕的种类和家蚕的驯养	032
2.1.1 桑蚕	032
2.1.2 柞蚕	033
2.1.3 各种野蚕及转基因蚕	033
2.1.4 蚕的生命周期	034
2.2 组成蚕茧丝的蛋白质（氨基酸组成和一级结构）及其作用	036
2.2.1 丝素蛋白	038
2.2.2 丝胶蛋白	041
2.3 蚕的纺丝及蚕茧的形成	045
2.3.1 蚕丝腺体的生物学（解剖学）特征	045
2.3.2 蚕的纺丝特点	046
2.3.3 蚕纺丝的若干内外源性因素	048

2.4 小结	048
参考文献	049

第3章 蜘蛛丝及丝蛋白

053

3.1 蜘蛛的种类及其生物学特征	054
3.1.1 蜘蛛的分类	055
3.1.2 织网蜘蛛	056
3.2 蜘蛛丝(蛋白)的种类及其作用	058
3.2.1 蜘蛛网	058
3.2.2 不同蜘蛛丝(蛋白)的基本性状和体内合成	059
3.2.3 大囊状腺体丝蛋白的氨基酸组成及其一、二级结构和功能	060
3.2.4 小囊状腺体丝蛋白的氨基酸组成及其一、二级结构和功能	061
3.2.5 鞭毛状腺体丝蛋白和聚集状腺体丝蛋白	062
3.2.6 其它各种蜘蛛丝蛋白	064
3.2.7 蜘蛛丝蛋白的氨基酸序列比较——保守性、差异性和同一性	065
3.3 多样化的纺器及纺丝特征	066
3.3.1 动物丝蛋白腺体及其纺器	066
3.3.2 动物丝形成(由丝蛋白水溶胶变成固状纤维)的机理	068
3.4 小结	071
参考文献	072

第4章 动物丝及丝蛋白的研究方法

075

4.1 傅里叶转变红外光谱	076
4.2 拉曼光谱	079
4.3 核磁共振	080
4.4 X射线衍射和散射	082
4.5 圆二色谱和荧光光谱	084
4.6 流变学技术	085
4.7 热分析技术	087

4.8 透射电镜、扫描电镜和原子力显微镜 (AFM)	088
4.9 其它测试和表征手段	089
4.10 小结	090
参考文献	092

第5章 动物丝及丝蛋白的结构与性能

(097)

5.1 丝纤维的等级结构	098
5.1.1 丝纤维中丝蛋白分子链的二级结构	098
5.1.2 丝纤维中丝蛋白的聚集态结构及其取向	100
5.2 动物丝的力学性能	103
5.2.1 动物丝优异的综合力学性能	104
5.2.2 动物丝中蛋白质链结构和聚集态结构与其性能的关系	107
5.2.3 影响天然动物丝力学性能的因素	111
5.2.4 动物丝的特殊性能	116
5.3 丝蛋白分子链在非纤维材料中的结构	120
5.3.1 丝蛋白分子链构象及其聚集态结构	121
5.3.2 丝蛋白聚集态结构之间的相互转变	124
5.4 动物丝及丝蛋白的降解	126
5.4.1 光和射线降解	126
5.4.2 热降解	129
5.4.3 水解	131
5.4.4 生物降解	132
5.5 小结	138
参考文献	139

第6章 动物丝蛋白的化学和基因重组模拟合成

(147)

6.1 化学模拟合成	148
6.1.1 <i>N</i> -羧基环内酸酐法	148
6.1.2 液相多肽合成法	149

6.2 生物(基因)合成	153
6.2.1 合成基因的构建策略	154
6.2.2 微生物合成	156
6.2.3 植物细胞中合成	159
6.2.4 哺乳动物细胞中合成	161
6.2.5 重组动物丝蛋白的性能	163
6.3 转基因蚕生产动物丝	168
6.3.1 蚕吐“蜘蛛丝”	168
6.3.2 其它转基因蚕及其丝纤维	171
6.4 小结	173
参考文献	174

第7章 动物丝纤维的人工制备

179

7.1 纺丝原液的制备	180
7.1.1 天然丝蛋白和重组丝蛋白溶液	181
7.1.2 丝纤维的溶解和再生丝蛋白溶液	181
7.2 纺丝原液的性能	186
7.2.1 再生丝蛋白的分子量	186
7.2.2 再生丝蛋白在溶液中的聚集态结构及溶液的流变行为	188
7.3 人工纺丝及再生丝蛋白纤维的结构和性能	193
7.3.1 由再生丝蛋白自组装而制备的丝纤维	193
7.3.2 湿法纺丝	194
7.3.3 干法纺丝	200
7.3.4 静电纺丝	201
7.4 再生动物丝蛋白纤维的应用	205
7.4.1 常规的再生丝蛋白纤维	205
7.4.2 再生丝蛋白纳米纤维电纺膜	206
7.5 小结	209
参考文献	211

8.1 丝蛋白水溶液	221
8.1.1 制备和性能	221
8.1.2 特殊功能	223
8.2 丝蛋白膜状材料	227
8.2.1 丝蛋白膜的制备	227
8.2.2 丝蛋白膜的基本性能	229
8.2.3 丝蛋白膜的应用	233
8.3 丝蛋白微球	239
8.3.1 制备方法	239
8.3.2 丝蛋白微粒的结构和性能	243
8.3.3 丝蛋白微粒的应用	244
8.4 丝蛋白凝胶	247
8.4.1 制备方法	248
8.4.2 丝蛋白凝胶的结构和性能	253
8.4.3 丝蛋白凝胶的应用	255
8.5 丝蛋白支架(海绵)材料	258
8.5.1 制备方法	258
8.5.2 丝蛋白支架的结构与性能	260
8.5.3 丝蛋白支架的应用	262
8.6 展望	264
8.6.1 动物丝基复合材料	264
8.6.2 丝蛋白基光/电功能材料	266
8.6.3 丝蛋白诱导无机物矿化及作为杂化材料的模板	268
8.6.4 源于桑蚕丝蛋白的多肽及其功能化	271
8.6.5 仿生	274
参考文献	276

第1章

绪论



1.1 动物丝与蛋白质材料



自然界中蕴藏着极为丰富的生物大分子或天然高分子，这些材料是大自然赋予人类取之不尽、用之不竭的资源。特别是当今人类正面临着石油及其它不可持续资源日渐枯竭的危机，天然高分子因其丰富的来源和可持续性而受到越来越多的关注。天然高分子主要有纤维素、甲壳素与壳聚糖、淀粉、海藻酸钠、丝蛋白、胶原蛋白、大豆蛋白和天然橡胶等。由于这些天然高分子材料具有特殊的生物相容性和生物可降解性，对它们的使用早就不仅仅局限于衣食住行等日常生活方面，随着科学技术的进步，越来越多的科学家把目光投向了天然高分子及其应用方面的研究^[1]。

在自然界众多的天然高分子材料中，天然动物丝之所以受到人们特别的重视，最直接的原因是其具有优异的综合力学性能。动物丝作为一种天然蛋白质纤维，可谓是自然界经由动物并通过亿万年的适应与进化而造就的特殊材料，它兼具了强度和韧性的完美平衡。虽然高分子科学和材料加工特别是纺丝技术等已有了长足的发展，但目前即使以最优化的方式所制备的合成纤维，其综合力学性能也无法超越自然界中的动物丝^[2]。

自然界中大约有113000种鳞翅目昆虫及30000种蜘蛛能够吐丝，其中研究最多的是蚕[图1.1(a)]和织网型蜘蛛[图1.1(b)]及其丝纤维。



(a) 桑蚕



(b) 金蜘蛛

图1.1 桑蚕 (*Bombyx mori*) 和金蜘蛛 (*Argiope* sp.)^[3]

桑蚕 (*Bombyx mori*) 丝是目前已知被利用最早、产量最大的天然高分子材料之一，其蛋白质也是人类研究得最为深入的天然纤维蛋白。由于桑蚕丝具有