

自控能力及成丝条件与蜘蛛丝力学性能的关系

刘敏, 潘志娟, 李春萍

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘 要 研究了不同麻醉深度下,人工卷取的蜘蛛牵引丝的力学性能,并从人工纺丝的角度出发,探索了成丝过程中的张力和湿度对牵引丝力学性能的影响。结果显示,随麻醉时间的增加,牵引丝的强力下降,直径减小,但其它力学性能指标未出现大幅度下降,说明蜘蛛在失去自控能力时,腺体的蛋白液结构对丝纤维的性能还是有决定性作用的。在外加张力为 0.039 cN 时,蜘蛛牵引丝的综合力学性能最佳。加湿后,除伸长略有增加外,牵引丝的其余力学性能指标均下降。

关键词 蜘蛛牵引丝; 力学性能; 麻醉; 张力; 湿度

中图分类号: TS 101.921 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)02-0008-04

Relationship between the mechanical properties of spider dragline silk and spiders control and spinning condition

LIU Min, PAN Zhi-juan, LI Chun-ping

(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract The mechanical properties of spider dragline silk reeled to the different spiders to be anaesthetized were investigated. The dragline silk were reeled in different tension and humidity, and their mechanical properties were measured, which is useful to the artificial spinning of protein fiber. The results showed that the stress and diameter of dragline silk decrease with the anaesthetized time increasing, but the values of other mechanical characteristics don't apparently decrease. It could be concluded that the protein structure in spider's ampullate gland determine the properties of dragline silk when spiders lost their control ability. When the tension is 0.039 cN, dragline silk has the best mechanical properties. The strain of dragline silk increase a little while the values of other mechanical characteristics decrease when the silk is reeled in wet.

Key words spider dragline silk; mechanical properties; anaesthetize; tension; humidity

蜘蛛对其成丝过程有极强的控制能力,能随所处环境和外界刺激的变化以及不同的生存需求对成丝过程进行自我调节,因此,蜘蛛丝的力学性能存在许多可变因素^[1]。以前的研究已经初步探讨了影响蜘蛛成丝的因素,分析了成丝速度对丝纤维力学性能的影响,结果表明,蜘蛛的自我控制作用不可忽视。但在化学纤维纺丝时,要实现对丝纤维结构和性能的随时控制和调节是十分困难的。

为了进一步探索蜘蛛的自控能力和其力学性能间的关系,本文以大腹园蛛(*Araneus Ventricosus*)为研究对象,采用酒精麻醉的方法,观察了蜘蛛在逐步失去自我控制的过程中分泌的牵引丝力学性能的变化。同时,研究了成丝张力和湿度对牵引丝力学行为的影响,以期为人工纺制蜘蛛丝的研究提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及准备方法

将产自江苏地区的成熟大腹园蛛在精度为 0.01 mg 的电子天平上称量,按不同的体重分别放置于大小为 3 cm × 5 cm × 35 cm 的扁平有机玻璃缸内,每日以面包虫喂养。

1.1.1 麻醉状态下牵引丝的准备 选取有一定个体质量差异的 3 只蜘蛛(体重分别为麻醉 1 号 1.5823 g,麻醉 2 号 1.0550 g,麻醉 3 号 1.2240 g),先让蜘蛛在水平面上爬行,待其分泌出丝头后,将蜘蛛固定在一水平载物台上,然后将其密闭在纸盒内用 75% 的医用酒精麻醉,将丝头由纸盒的孔隙中拉出绕于卷轴,并仔细地用自制的卷绕机按 20 mm/s 的速度在麻醉的同时卷绕获得蜘蛛牵引丝,卷取时注

意避免丝与纸盒边缘碰触而带来的意外受力。

1.1.2 不同成丝张力下牵引丝的准备 选取个体质量大致相似的 2 只蜘蛛(体重分别为 4 号 1.2274 g,5 号 1.1538 g),在室温下用自制的卷绕机按 20 mm/s 的速度并加上适当的张力卷取牵引丝。卷取时先让蜘蛛在水平面上爬行,待牵出丝头后将蜘蛛固定在一水平载物台上,再将载物台升到平行于卷轴的位置,然后将丝头穿过自制张力砝码后绕在卷轴上开始抽取,保证张力砝码位于丝的中部。

1.1.3 加湿状态下牵引丝的准备 选取 1 只个体质量为 1.1217 g 的蜘蛛在室温下按 20 mm/s 的速度卷取一些牵引丝,载物台与卷轴的夹角大致为 60°,然后换另一相同直径的卷轴在抽丝的同时,在蜘蛛吐丝口附近用浸湿的餐巾纸给丝加湿,此过程中注意不使丝受到额外的张力。

1.2 实验方法

蜘蛛牵引丝试样在 YG004A 型单纤维电子强力仪上按设定的拉伸条件测试力学性能,试样长度为 10 mm,拉伸速度为 50 mm/s。每一试样测试 20 次,取其平均断裂强力、断裂伸长率和断裂功。根据蜘蛛牵引丝的断面基本为圆形的特征^[21],用 LEICA DME 显微镜将丝纤维放大 1 000 倍后,测定 20 根试样的直径,然后将断裂强力和断裂功分别折算成断裂强度和断裂比功。

2 结果与分析

2.1 不同麻醉深度下蜘蛛牵引丝的力学性能

在成丝速度与牵引丝力学性能关系的研究中发现,尽管是人为强制抽取,蜘蛛对其吐丝还是有很强

的自我控制能力的,这种控制对丝纤维的结构和性能将产生一定的影响。

为了分析蜘蛛的自控能力和其牵引丝性能间的关系,在对蜘蛛麻醉的同时,人工卷取了其牵引丝纤维。用 3 只蜘蛛进行对比实验,观察在不同麻醉深度下,蜘蛛的活动状态及其牵引丝的力学性能和形态结构。结果发现,麻醉的效果因个体的不同而存在一定的差异,体重较大的蜘蛛对麻醉的耐受力较强。对麻醉后蜘蛛分泌的牵引丝的纵向形态的观察表明,随着麻醉程度的加深,纤维的直径逐渐减小,并且下降幅度较大(见表 1),但未出现 Madsen B 所描述的直径先增大后减小的现象^[31],这估计与麻醉的方法有关。表 2 为不同麻醉深度下蜘蛛牵引丝的力学性能。

表 1 麻醉后蜘蛛牵引线的细度变化

蜘蛛编号	麻醉时间/s	面积/(10 ⁻⁵ mm ²)
麻醉 1 号	0	3.84 ± 0.31
	10 ~ 60	2.84 ± 0.24
	180 ~ 240	2.42 ± 0.02
	240 ~ 300	2.34 ± 0.02
	420 ~ 540	1.56 ± 0.02
	720 ~ 840	1.16 ± 0.02
麻醉 2 号	0	3.99 ± 0.01
	10 ~ 60	3.36 ± 0.03
	180 ~ 240	2.78 ± 0.14
	240 ~ 300	2.04 ± 0.01
	420 ~ 540	1.88 ± 0.06
	600	1.66 ± 0.09
麻醉 3 号	0	2.82 ± 0.01
	120 ~ 240	1.74 ± 0.02
	480 ~ 600	1.71 ± 0.01
	840 ~ 960	0.99 ± 0.01

表 2 不同麻醉深度时分泌的牵引丝的力学性能

蜘蛛编号	麻醉时间/s	断裂强力/cN	断裂强度/(10 ⁵ cN·mm ⁻²)	断裂伸长率/%	断裂比功/(10 ⁴ cN·mm·mm ⁻³)
麻醉 1 号	0	2.37 ± 0.24	0.851 ± 0.06	27.58 ± 3.58	0.79 ± 0.21
	10 ~ 60	2.05 ± 0.68	0.722 ± 0.24	21.42 ± 4.60	0.70 ± 0.43
	180 ~ 240	1.80 ± 0.28	0.744 ± 0.12	25.38 ± 2.20	0.83 ± 0.24
	420 ~ 300	1.38 ± 0.28	0.590 ± 0.12	21.59 ± 6.36	0.56 ± 0.29
	420 ~ 540	1.12 ± 0.20	0.720 ± 0.09	23.11 ± 6.30	0.77 ± 0.27
	720 ~ 840	0.78 ± 0.27	0.672 ± 0.11	21.29 ± 7.01	0.72 ± 0.54
麻醉 2 号	0	1.53 ± 0.45	0.395 ± 0.11	23.59 ± 7.44	0.32 ± 0.11
	10 ~ 60	1.45 ± 0.74	0.433 ± 0.22	20.55 ± 4.94	0.33 ± 0.14
	180 ~ 240	1.77 ± 0.37	0.637 ± 0.13	25.38 ± 6.80	0.72 ± 0.18
	240 ~ 300	1.29 ± 0.30	0.632 ± 0.15	19.93 ± 2.24	0.52 ± 0.16
	420 ~ 540	1.29 ± 0.16	0.686 ± 0.08	16.67 ± 1.93	0.44 ± 0.10
	600	1.63 ± 0.53	0.983 ± 0.24	14.04 ± 3.08	0.59 ± 0.22
麻醉 3 号	0	1.42 ± 0.33	0.502 ± 0.12	19.02 ± 4.85	0.43 ± 0.18
	120 ~ 240	1.23 ± 0.55	0.706 ± 0.31	13.72 ± 3.60	0.48 ± 0.25
	480 ~ 600	1.06 ± 0.31	0.619 ± 0.18	14.08 ± 3.98	0.38 ± 0.15
	840 ~ 960	1.03 ± 0.30	1.043 ± 0.30	15.61 ± 4.55	0.75 ± 0.35

表2的结果显示,随麻醉深度的加强,除2号蜘蛛的数据略有波动外,整体具有规律性,即随麻醉程度的加深,蜘蛛在缺乏控制能力的情况下,牵引丝的强力呈线性下降的趋势。蜘蛛是一个名副其实的“成丝加工厂”,它可以根据环境对其纺丝器官进行控制,如调节纺丝过程中受到的剪切应力的的大小,出丝口处的挤压以及提肌肌肉的伸缩等。在蜘蛛垂直下落过程中,为了满足自重及下落时消耗能量的需要,通过对纺丝器官的控制分泌出较粗的丝纤维来承载负载,但纤维的断裂强度并不很高甚至不及人工卷取的牵引丝。随着麻醉深度的增加,蜘蛛逐渐失去对其纺丝器官的控制能力,伴随着卷取时间的增加,腺体内丝蛋白量逐渐减少,分泌出的牵引丝逐渐变细,因而强力下降。而从断裂强度,断裂伸长和断裂比功来看,则呈现一定的波动,整体并无减小的趋势,说明排除蜘蛛自身控制这一因素的干扰,蜘蛛腺体内的蛋白原液对于最终丝的性能还是起着决定性的作用。2号蜘蛛在麻醉了10 min时强力出现了明显的增大,这是因为麻醉过程中盒子出现不密闭的情况使空气进入盒中,降低了酒精浓度,使蜘蛛恢复了一定的知觉。这一结果表明蜘蛛对其吐丝过程确实有很强的控制能力,一旦其恢复知觉,就立刻产生控制^[3]。

2.2 不同张力下蜘蛛牵引丝的力学性能

人工纺丝中,成丝张力对于丝纤维的结构和性能有重要的影响。牵引丝的成丝物质在由其体内的可溶性丝蛋白转变为不溶性的固体纤维的过程中,除受到剪切应力的作用外,在吐丝口附近还会在牵伸张力的作用下发生进一步的拉伸^[4]。本研究以蜘蛛正常活动速度人工卷取牵引丝,分析成丝张力和牵引丝力学性能间的关系,结果如表3所示。

表3 不同张力下蜘蛛牵引丝的力学性能

蜘蛛编号	张力/ cN	断裂强度/ ($10^5 \text{ cN} \cdot \text{mm}^{-2}$)	断裂伸长率/ %	断裂比功/ ($10^4 \text{ cN} \cdot \text{mm} \cdot \text{mm}^{-3}$)
	0.029	0.901 ± 0.11	18.91 ± 5.70	0.59 ± 0.33
4	0.039	0.924 ± 0.19	17.87 ± 5.27	0.66 ± 0.34
	0.049	0.771 ± 0.15	19.48 ± 5.40	0.60 ± 0.29
	0.029	0.709 ± 0.10	22.20 ± 4.30	0.81 ± 0.21
5	0.039	0.973 ± 0.09	20.78 ± 3.44	1.07 ± 0.22
	0.049	0.792 ± 0.29	15.22 ± 2.80	0.49 ± 0.35

由表3可知,当外加张力为0.029 ~ 0.049 cN时,其断裂强度随张力的增大先增大后减小,在张力为0.039 cN附近出现最大值,但断裂伸长率呈逐渐下降的趋势,断裂比功的变化规律和断裂强度一致。

比较表3和图1可以看到,成丝张力为0.029 ~

0.049 cN时,断裂强度的变化规律与成丝速度和牵引丝断裂强度的关系是相似的。由此可见,张力和速度均是影响蜘蛛丝力学性能的重要因素,在一定程度上两者的作用是等价的,其根源均是导致蜘蛛丝分子链发生空间结构上的变化。

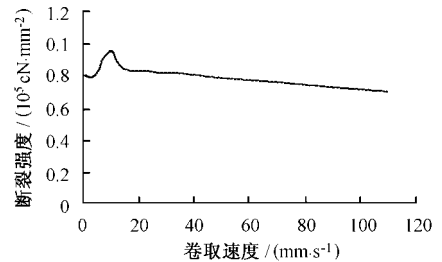


图1 不同卷取速度牵引丝的断裂强度

蜘蛛经纺丝器分泌出丝,出吐丝口后进入大气环境的过程与化纤纺丝加工过程中纺丝液从喷丝头喷出后经过空气域的过程相似,在有张力的状态下卷取牵引丝类似于化纤纺丝的后部牵伸,这一牵伸作用使分子链沿纤维轴的取向度大大提高,同时可能伴随有密度、结晶度等其它结构方面的变化。由于大分子链沿纤维轴线方向的取向,增加了分子间的氢键结合,同时,纤维内承受外加负荷的分子链数目也增加,因此,纤维的断裂强度显著提高,延伸度下降,刚度增加。但当张力增加到一定程度后,在使分子沿纤维轴向取向的同时,有可能导致分子间原有的结合键断裂,纤维的聚集态结构被破坏,在受到拉伸负荷作用时,断裂强度降低。

2.3 加湿前后蜘蛛丝的力学性能

蜘蛛大囊状腺分泌的牵引丝在离开出丝口后结构的改变还未完全结束,还要在空气中被进一步牵伸,水对丝纤维结构的形成具有重要作用。表4所示为干、湿牵伸条件下得到的牵引丝的力学性能。

表4 加湿前后牵引丝的力学性能比较

试样	断裂强度 /($10^5 \text{ cN} \cdot \text{mm}^{-2}$)	断裂伸长率 / %	断裂比功 /($10^4 \text{ cN} \cdot \text{mm} \cdot \text{mm}^{-3}$)	初始模量 /($10^4 \text{ cN} \cdot \text{mm}^{-2}$)
加湿前	0.978 ± 0.32	24.50 ± 3.90	1.15 ± 0.27	5.07 ± 3.5
加湿后	0.912 ± 0.10	25.51 ± 3.40	1.11 ± 0.26	3.58 ± 2.4

从表4中的结果可知,在湿牵伸的情况下,断裂强度下降,断裂伸长增加,断裂比功下降,初始模量下降,丝的柔性增加。造成这一现象的原因是水的塑化作用,水分子缓缓渗入丝中减少了聚合物分子链间的氢键结合,分子链受到内部回复力的驱使重新取向,原有的结构被破坏,卷曲状的分子链增多,因而其强度和模量降低^[5]。上述结果表明,水对蜘蛛的成丝有重要的影响。由于牵引丝的结晶度较

低,并且其准晶区中也存在呈伸展状的 β 折叠链结构^[6],因此水分很快渗入纤维内部,首先破坏非晶区和准晶区中分子间的结合,并通过分子运动使伸展状的分子链向卷曲状的构象转变。虽然牵引丝出吐丝口后,在空气中的牵伸会使分子链重新取向,分子形态也会有所伸展,但从本研究的结果来看,湿拉伸对牵引丝的力学性能是不利的。

3 结 论

1) 麻醉后的蜘蛛分泌丝纤维时,自控能力减弱,牵引丝的强力下降,直径减小,但蜘蛛一旦清醒就立刻恢复对丝的控制。其它力学性能指标并无下降的趋势,说明蜘蛛丝蛋白液的结构对丝纤维的力学性能有着决定性的作用。

2) 在外加张力为 0.029 ~ 0.049 cN 的小量程范围内,其断裂强度的变化规律与速度改变时的变化规律大体一致,即断裂强度随外加张力的增大而增大到一极值后再减小,断裂比功也有相似的变化规律,但断裂伸长整体有下降趋势。在某种程度上纺

丝过程中的张力和速度对丝纤维性能的影响是等价的。

3) 湿拉伸使牵引丝的断裂强度,断裂比功和初始模量下降,断裂伸长增加,丝的柔性增加,湿拉伸对蜘蛛丝的力学性能不利。

参考文献:

- [1] 刘敏,李春萍,潘志娟,等. 蜘蛛丝力学性能的多变性[J]. 材料科学与工程,2003,21(2):228 - 230.
- [2] 潘志娟,张长胜,李春萍,等. 大腹园蛛丝的形态结构[J]. 材料科学与工程,2002,20(4):523 - 526.
- [3] Madsen B, Vollrath F. mechanics and morphology of silk drawn from anesthetized spiders[J]. Naturwissenschaften, 2000, 87(3):148 - 153.
- [4] Vollrath F, Knight D P. Liquid crystalline spinning of spider silk[J]. Nature, 2001, 410(29):541 - 548.
- [5] Shao Zhengzhong, Vollrath Fritz. The effect of solvents on the contraction and mechanical properties of spider silk[J]. Polymer, 1999, 40:1799 - 1806.
- [6] 潘志娟. 蜘蛛丝优异力学性能的结构机理及其模化[D]:[博士论文]. 苏州:苏州大学,2002.

2005 年度《中国纺织工业协会科学技术奖》已开始申报

《中国纺织工业协会科学技术奖》是经中华人民共和国科学技术部、国家科学技术奖励工作办公室批准设立的科学技术奖,旨在奖励在我国纺织行业基础研究、科技成果开发、创新及推广等方面做出贡献的单位或个人。

一、申报要求

请严格按照《奖励办法》和《实施细则》中的申报条件、奖励范围的要求,做好项目的申报工作。本次申报奖励的项目,必须是 2000 年以来通过国家、省部级鉴定的项目。已申报其它行业、省部级奖的项目,不得重复申报;已获得省部级或国家科技奖的项目也不得申报。

二、申报材料

1. 《中国纺织工业协会科学技术奖申报书》一式十份并加盖公章(个人申报需推荐专家签字),其中三份必须有附件(含一份原始件),装订成册(不另加封面);

2. 含申报书内容的计算机软盘一份。申报材料及配件恕不退还。

三、申报时间和送达机构

申报材料及技术咨询服务费于 2005 年 4 月 30 日前(以邮戳为准)报送中国纺织工业协会科学技术奖励办公室,逾期不予受理。

四、其它事项

申报中国纺织工业协会科学技术奖的项目每项需交技术咨询服务费 1800 元,汇款请注明项目名称、单位名称及地址、邮编、经办人姓名、电话,以备寄回收据所用。

对获得中国纺织工业协会科学技术一、二等奖的项目,将择优向科技部国家科学技术奖励工作办公室推荐,参加国家科学技术奖的评审。

联系人:冯丽 张慧琴

联系电话:010-85229381

传 真:010-85229319

地 址:北京市东长安街 12 号

邮 编:100742