

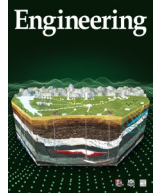


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Green Chemical Engineering: Soft Matter—Review

源于自然的纺丝——高性能生物基纤维的工程化制备及应用

许宗溥^{a,b}, 吴明瑞^a, 叶琦^c, 陈东^{d,*}, 刘凯^{e,*}, 柏浩^{a,*}

^a State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^b Institute of Applied Bioresources, College of Animal Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

^c State Key Laboratory of Industrial Control Technology, College of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^d Institute of Process Equipment, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^e State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2020

Revised 2 April 2021

Accepted 8 June 2021

Available online 28 May 2022

关键词

生物基纤维

多级结构

仿生纺丝

力学增强策略

纤维应用

摘要

许多天然纤维具有轻质、高强、高韧的特点,其性能优势源于从分子到宏观尺度的多级结构。生产这些纤维的纺丝系统也非常高效,它们为研究人员利用人工纺丝制备高性能生物基纤维提供了诸多灵感。除了优异的力学性能,生物基纤维还被赋予一系列新功能,从而拓展了其在智能织物、电子传感、生物医学等领域的应用。本文概述了近年来生物基纤维的研究进展,详细讨论了不同的仿生纺丝方法、纤维的力学增强策略、纤维的多元化应用。同时,提出了重现天然纺丝系统及认识其动态纺丝过程中的挑战,并展望了生物基纤维的未来发展。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

高性能生物基纤维在纺织、建筑、汽车制造和生物医学工程等众多领域都具有广阔的应用前景[1–9]。从古至今,人类一直从大自然中获取动物纤维(如蚕丝、羊毛)和植物纤维(如木材、棉、麻)。这些天然纤维质量轻、强度高、生物相容性好,并且可持续生产[10–13]。例如,天然蚕丝用作纺织品在中国已有5000多年的历史,而第一种人工合成纤维尼龙在20世纪30年代才被发明出来。更令人惊奇的是,丝纤维具有出色的力学性能,其韧性均优于钢丝、碳纤维和各种合成纤维(表1)[12,14–19]。这无疑吸引了科学家和工程师去探究天然纤维的结构与其

性能之间的关系,并通过不断向大自然学习以制备高性能纤维[2,16]。

与贝壳和骨等轻质高强的生物材料一样,天然纤维具有从分子到宏观尺度的多级结构[10,20–21]。动物纤维中的蛋白质分子或植物纤维中的纤维素分子先形成聚集态结构,然后组装成纳米纤维,再进一步聚集成宏观尺度的纤维(图1)[11]。天然纤维通常还结合了刚性域和柔性域:以蜘蛛丝为例,作为刚性域的结晶区决定了其强度,而作为柔性域的非晶区则决定了其韧性。除了优异的力学性能,天然纤维还具有多功能性。例如,蜘蛛网可以集水,这源于蜘蛛丝表面周期性的纺锤结拓扑结构[22];北极熊的毛呈现出中空多孔结构,这使其能够在极寒环境下高效

* Corresponding authors.

E-mail addresses: chen_dong@zju.edu.cn (D. Chen), kai.liu@ciac.ac.cn (K. Liu), hbai@zju.edu.cn (H. Bai).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2022, 14(7): 100–112

引用本文: Zongpu Xu, Mingrui Wu, Qi Ye, Dong Chen, Kai Liu, Hao Bai. Spinning from Nature: Engineered Preparation and Application of High-Performance Bio-Based Fibers. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.06.030>

表1 天然纤维与合成纤维的力学性能[12,14-19]

Fiber	Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)	Toughness ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)
Natural fiber					
Spider silk	1.30	900–1400	10–12	30–60	160–240
<i>Bombyx mori</i> silk	1.30	300–600	5–10	10–25	70
<i>Antheraea pernyi</i> silk	1.30	500–700	5–10	30–45	150
Flax	1.40	800–1500	60–80	1.2–1.6	7–14
Sisal	1.33	600–700	38	2–3	—
Cotton	1.51	400	12	3–10	—
Wood cellulose fiber	1.50	553–1300	15.4–27.5	3–7	—
Wool, 100% RH	1.30	200	0.5	50	60
Synthetic fiber					
Kevlar 49 fiber	1.44	3600	130	2.7	50
Silicone rubber	0.98	50	0.001	850	100
Nylon fiber	1.14	950	18	5	80
Carbon fiber	1.80	3000–4000	230–550	0.7–1.9	25
Inorganic fiber					
High-tensile steel	7.82	1650	190–210	0.8	6
E-glass fiber	2.50	2000–3500	70–85	2.5–5.3	40–50

RH: relative humidity.

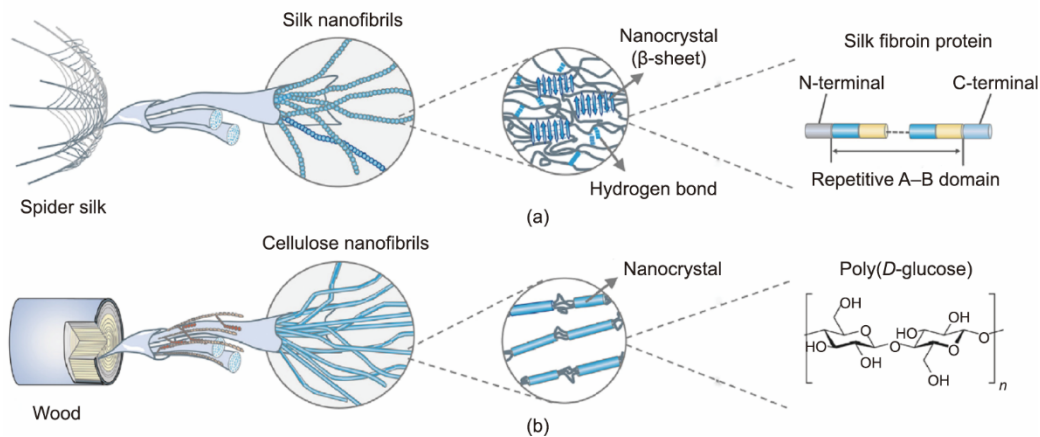


图1. 蜘蛛丝 (a) 和木材 (b) 中纳米纤维的层级结构[11]。

保暖[23]。虽然天然纤维的组分选择非常有限（通常为蛋白质或多糖），但在长期的进化过程中它们的性能得到了持续的优化，而这是通过构筑多级结构的策略来实现的[20,24]。因此，大自然为制备高性能纤维提供了诸多有益启示[25]。此外，与制备人工合成纤维往往需要高温高压等严苛条件相比，动物丝则是在常温常压下由蛋白质水溶液形成的，这一点充分显示了天然纺丝系统的节能优势[26–27]。

有鉴于此，研究人员通过模仿天然纤维结构以及天然纺丝过程，开发出各种高强生物基纤维[3,28]。同时，通过功能化改性，这些纤维被赋予了出色的热学、磁学、光学、电学和生物学性能，从而大大拓展了它们在智能纺

织、电子传感和生物医疗中的应用[29–30]。本文综述了有关高性能生物基纤维制备和应用的最新进展：首先我们以天然纺丝过程为切入点，介绍了多种仿生纺丝方法，包括湿法纺丝、干法纺丝、微流控纺丝和界面拉丝；接下来，讨论了提升纤维力学性能的增强策略；然后，通过举例展示了一系列功能化生物基纤维的应用。最后，我们还提出了该领域目前存在的问题及挑战，并对高性能纤维的未来发展作了展望。

2. 仿生纺丝方法

蜘蛛和家蚕能够利用它们精巧且高效的纺丝系统生产

高强蛋白质纤维。纺丝液在纺丝管中经历了各种理化变化[26,31–32]: 丝蛋白溶液的浓度逐渐升高, 并伴随着pH值的降低以及 Ca^{2+} 和 K^{+} 两种离子浓度的改变[33]。同时, 纺丝管渐变的形状为丝蛋白分子提供了剪切和拉伸, 从而促使其构象发生转变[34]。凝胶状的纺丝液被蜘蛛的腿或蚕的头部从纺丝管中拉出后, 随即在空气中固化, 最终形成丝纤维。有研究指出纺丝条件也会影响丝纤维的力学性能, 如与家蚕正常吐丝得到的蚕丝相比, 利用更快的速度从家蚕口器中抽出的蚕丝强度更高, 但断裂伸长率却有所降低[27]。受天然纺丝工艺的启发, 研究人员开发出各种溶剂型纺丝方法, 包括湿法纺丝、干法纺丝、微流控纺丝和界面拉丝(图2)。此外, 一种被称为熔融纺丝的非溶剂型纺丝方法则可以用来制备高碳含量来源的生物基纤维(如木质素)[35–36]。本节中, 我们主要关注上述溶剂型纺丝方法, 在简要介绍它们的工作原理后, 分别给出了相应实例。

2.1. 湿法纺丝

在湿法纺丝过程中, 纺丝液被注入凝固浴后会因溶剂间的双扩散效应发生固化。通过选择匹配的溶剂和凝固剂, 并设置合适的纺丝液挤出速度, 最终可得到成型纤维。对于蚕丝的湿法纺丝而言, 通常将蚕丝蛋白溶解在有机溶剂如1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(HFIP)、三氟乙酸(TFA)或甲酸中, 并选择醇类(甲醇、乙醇、异丙醇)作为凝固剂[37–40], 但这类溶剂和凝固剂的组合往往使蚕丝蛋白过快沉淀, 从而导致初生纤维形态不佳且易脆。

相比之下, 蚕丝蛋白水溶液/硫酸铵的组合是一种更好的选择, 因为其固化速率相对适中[41–42]。湿法纺丝的另一个重要步骤是后拉伸处理, 它可以促进构象转变并提高分子取向, 从而使纤维的力学性能得以显著提升[28]。例如, Zhou等[41]开发了一套小型工业湿纺设备, 利用蚕丝水溶液/硫酸铵体系制备出直径均匀、表面光滑的再生蚕丝[图3(a)]; 经过6倍拉伸后, 所得纤维的断裂强度和断裂伸长率分别达到了450 MPa和27.7%, 已超过天然蚕丝。

2.2. 干法纺丝

在干法纺丝工艺中, 纺丝液被直接挤入空气后随着溶剂的挥发而固化成纤维, 这与天然纺丝过程非常相似。再生蚕丝的干法纺丝于2011年被首次报道, 此工艺通常需要较高浓度的蚕丝蛋白溶液(大于20 wt%)[43–44]。Sun等[45]开发了一套定制的毛细管干纺设备, 并利用浓度为50 wt%的蚕丝蛋白水溶液直接在空气中制备出蚕丝纤维。与湿法纺丝类似, 这种通过干法纺丝得到的纤维经过4倍拉伸后, 其断裂强度从45.7 MPa提升到了326.7 MPa, 但仍低于天然蚕丝。

除了模仿天然的干纺过程, Ling等[46]制备的丝纤维还保留了天然蚕丝的多级结构[图3(b)]。他们选择部分溶解的蚕丝微纤/HFIP作为纺丝液, 该溶液显示出类似丝腺中的向列型液晶状丝蛋白结构。这些蚕丝微纤能够沿着剪切方向流动和排列, 并最终融合形成长纤维。由于该纤维保留了天然蚕丝的层级结构, 其杨氏模量达到了11 GPa, 甚至比蜘蛛丝还高。同样受到蛋白质液晶纺丝的

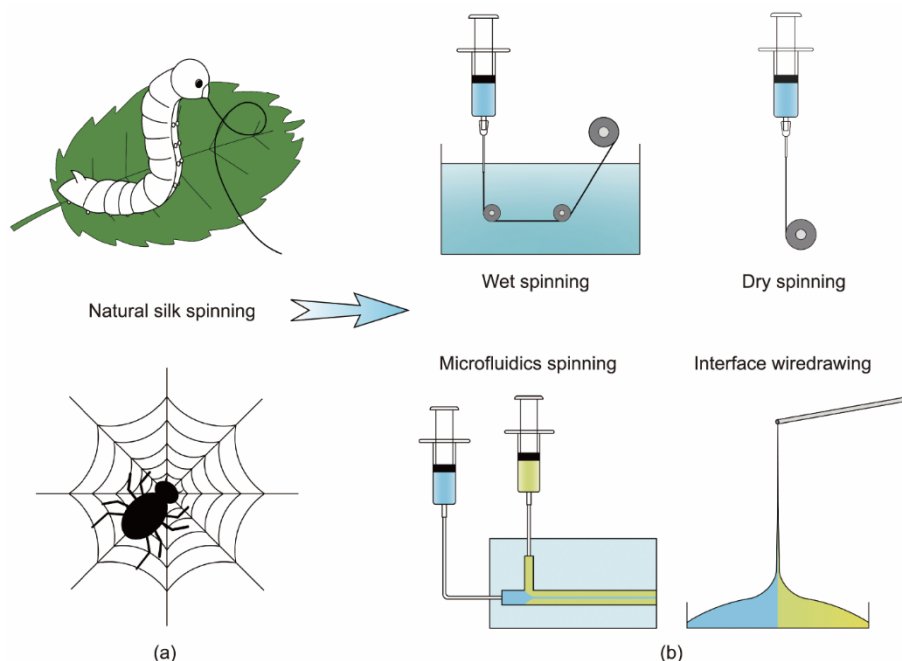


图2. (a) 家蚕和蜘蛛吐丝的示意图; (b) 各种仿生纺丝方法的示意图, 包括湿法纺丝、干法纺丝、微流控纺丝和界面拉丝。

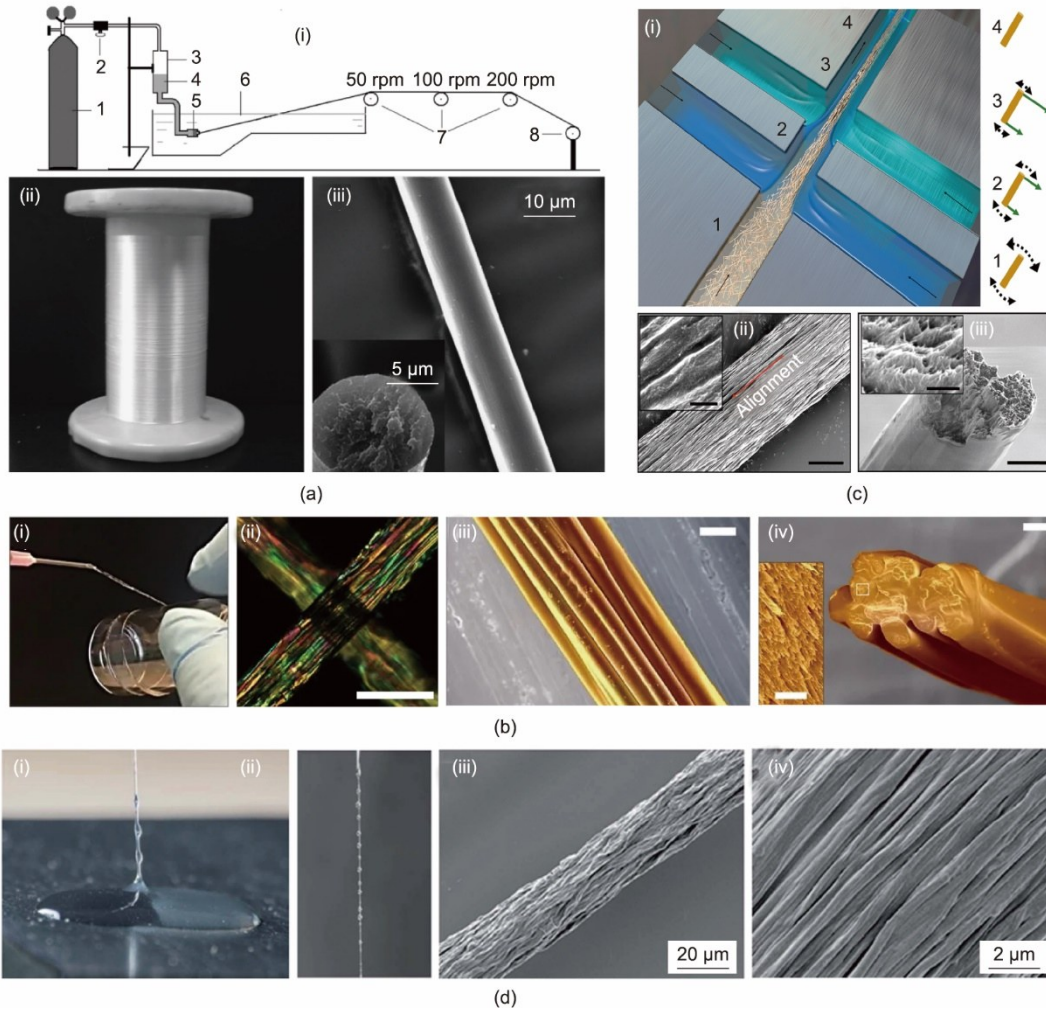


图3. 利用不同的纺丝方法制备生物基纤维。(a) 利用湿法纺丝制备蚕丝纤维：(i) 小型纺丝装置的示意图（1.氮气瓶；2.调压器；3.储液罐；4.纺丝液；5.挤出模；6.热凝浴；7.拉伸辊；8.收集辊；rpm：每分钟转数）；(ii) 带有光泽的丝纤维的光学照片；(iii) 扫描电镜图像显示出丝纤维的光滑表面和圆形截面[41]。(b) 利用干法纺丝制备蚕丝纤维：(i) 光学照片展示手工卷丝过程；(ii) 初纺纤维的偏振光图像；(iii)、(iv) 扫描电镜图像显示纤维由取向的微原纤维组成。比例尺：(ii) 为 $100\ \mu\text{m}$ ；(iii) 和 (iv) 为 $20\ \mu\text{m}$ ；(iv) 中插图为 $2\ \mu\text{m}$ [46]。(c) 利用流体辅助的微流控纺丝制备纤维素纤维：(i) 纤维素纳米纤维在通道中流动的示意图；(ii)、(iii) 扫描电镜图像显示纳米纤维呈现良好取向。比例尺：(ii) 和 (iii) 为 $3\ \mu\text{m}$ ，插图为 $400\ \text{nm}$ [56]。(d) 利用界面拉丝制备纤维素纳米纤维/壳聚糖复合纤维：(i)、(ii) 从纤维素纳米纤维悬浮液（透明液体）和壳聚糖溶液（混浊液体）的界面轻轻拉出黏性丝线的光学照片；(iii)、(iv) 扫描电镜图像显示微纤维沿纤维长轴方向排列[58]。

启发，Ma 等[47]通过直接拉伸近晶型的工程化蛋白质凝胶获得了连续纤维。这种凝胶纤维的力学性能可以通过在基因层面改变蛋白质主链的电荷密度来进行调控，从而为生物聚合物纤维的可编程设计提供了巨大的可能性。

2.3. 微流控纺丝

微流控技术提供了微型化的通道，可以实现从单个流体到纤维成型的精确控制，而且能模拟天然纺丝系统中的流体动力学[48–53]。在该工艺中，纺丝液经过同轴通道被挤出到剪切流体中，接着在它们的界面处发生扩散。内部纺丝液保持层流状态，并通过聚合、交联或溶剂改变而原位固化成纤维。研究人员以海藻酸钠溶液为内相，以氯化钙溶液为外相，制备了一系列具有优良性能的水凝胶纤

维。例如，Cheng 等[49]和 Yu 等[51]通过调整微流体通道设计，获得了多种不同形态的海藻酸盐纤维，包括多模块纤维、中空纤维，以及弹簧状螺旋纤维等。

除水凝胶纤维外，微流控技术也是制备高强纤维的一种有效方法[54–56]。Mittal 等[56]曾报道了一种流体辅助的微流控纺丝工艺，成功地将纤维素纳米纤维组装成了宏观尺度的纤维[图3 (c)]。他们首先将带电荷的纤维素纳米纤维悬浮液注射到内通道中，然后分别设置了去离子水和低 pH 值的酸溶液两个外通道。在内通道中，由于布朗运动和纤维表面所带羧基基团引起的静电排斥，纤维素纳米纤维的取向排列较差；当经过第一外通道时，去离子水流并未破坏纤维素纳米纤维之间的静电排斥，而是促使其沿流动方向进行取向排列；当经过第二外通道时，酸溶液

随即扩散到纤维素纳米纤维体系中并引发凝胶态转变，从而将其保持的良好取向结构锁定。由于最终获得的纤维中的纤维素纳米纤维几乎完全沿纤维长轴排列，其杨氏模量和断裂强度分别达到约 70 GPa 和约 1200 MPa，超过了绝大多数已报道的纳米纤维素基纤维材料。

2.4. 界面拉丝

界面拉丝利用了带有相反电荷的两种组分之间的静电相互作用，并通过在其界面处进行拉伸诱导了分子沿纤维长轴取向[57–59]。Zou 和 Kim [57]发现当把氧化石墨烯纳米片悬浮液与壳聚糖溶液混合后，只需简单地向上提拉便能将其组装成长纤维。在另一项研究中，Grande 等[58]则将一滴壳聚糖溶液和一滴纤维素纳米纤维悬浮液分别置于平板上，并使它们的一侧相互接触[图 3 (d)]。由于溶解在酸性溶液中的壳聚糖的伯氨基被质子化，而纤维素纳米纤维的表面被羧基修饰，两者产生了很强的相互作用。这不仅使纤维素纳米纤维/壳聚糖复合纤维可以在液滴界面被连续拉伸出来，也使包裹在壳聚糖基质中的纤维素纳米纤维形成了良好的取向排列，从而赋予了复合纤维高达 22 GPa 的杨氏模量。

3. 纤维的力学增强策略

许多天然纤维具有优异的力学性能，这源于其构建模块在多个尺度上组装和排列的方式[20]。不论在动物纤维还是植物纤维中，分子链或原纤维的取向对纤维的力学性能都具有重要影响。例如，虽然亚麻和剑麻具有相似的纤维素和半纤维素含量，但亚麻表现出比剑麻更高的强度和刚度，主要是因为亚麻中原纤维取向与纤维长轴之间的角度 ($8^{\circ}\sim 11^{\circ}$) 要低于剑麻 (约 20°) [12]，这一发现为制备高强纤维提供了有益启示。天然纤维中的原纤维通常通过氢键紧密连接[10,60]，因此通过物理或化学交联增强它们

之间的相互作用能显著改善纤维的力学性能。再以木材为例，它是由纤维素、半纤维素和木质素组成的高性能结构材料，这表明多组分复合也可以成为生产高强纤维的有效策略。本节中，我们简要总结了天然纤维的力学强化机制(表 2) [10,12,20,60]，并讨论了基于这些机制发展出的包括后拉伸、加捻、交联和掺杂填料在内的多种策略(图 4) [56,61–63]。从纺丝液的制备到初生纤维的后处理过程中，这些策略均可以单独或同时使用。

3.1. 后拉伸

正如在纺丝方法的讨论中所提到的，后拉伸对生产高强纤维具有重要作用，因为它可以促使分子沿纤维轴取向[43,64–65]。湿纺或干纺得到的初生纤维一般强度较差，但延伸性较好，这是由于卷曲分子链的无序性所致。在拉伸过程中，分子链被充分延展并沿轴向排列，从而增强了分子间的相互作用，也提高了纤维的结晶度。Zhang 等[65]利用湿法纺丝制备了再生蚕丝，经测试发现初生纤维的杨氏模量和断裂强度分别为 3.9 GPa 和 95.1 MPa；进行 4 倍拉伸后，其杨氏模量和断裂强度被显著提升为 6.9 GPa 和 470.4 MPa。X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 的结果表明丝蛋白的构象已经由无定形转变为 Silk II 型，拉曼 (Raman) 光谱的变化则揭示出丝蛋白分子链的取向度得到提升。与之类似，另一项研究发现随着拉伸倍数的增加，丝纤维的断裂强度从小于 100 MPa 提高到了 420 MPa [图 4 (b)] [61]。同时，后拉伸还可以显著地减小纤维的直径，而这可能有助于使纤维结构更致密化并减少内部缺陷。然而，过高的拉伸倍数容易引起纤维的意外断裂，因此应将拉伸倍数控制在合理的范围内，以获得性能最佳的纤维。

3.2. 加捻

在漫长的纤维发展史中，加捻被认为是生产高强织物

表 2 天然纤维的成丝方式及力学强化机制[10,12,20,60]

Fiber	Spinning/producing method	Dominating strengthening mechanisms
Animal fiber		
Spider silk	Dry spinning	Well-oriented fibrils along fiber axis, strong inter-fibrillar interactions
<i>Bombyx mori</i> silk	Dry spinning	Well-oriented fibrils along fiber axis, strong inter-fibrillar interactions
Hair	Natural growth	Hierarchical structures, multi-component combination
Wool	Natural growth	Hierarchical structures, multi-component combination
Plant fiber		
Flax	Natural growth	Hierarchical structures, strong inter-fibrillar interactions
Sisal	Natural growth	Hierarchical structures, strong inter-fibrillar interactions
Cotton	Natural growth	Hierarchical structures, strong inter-fibrillar interactions
Wood	Natural growth	Multi-component combination, strong inter-fibrillar interactions

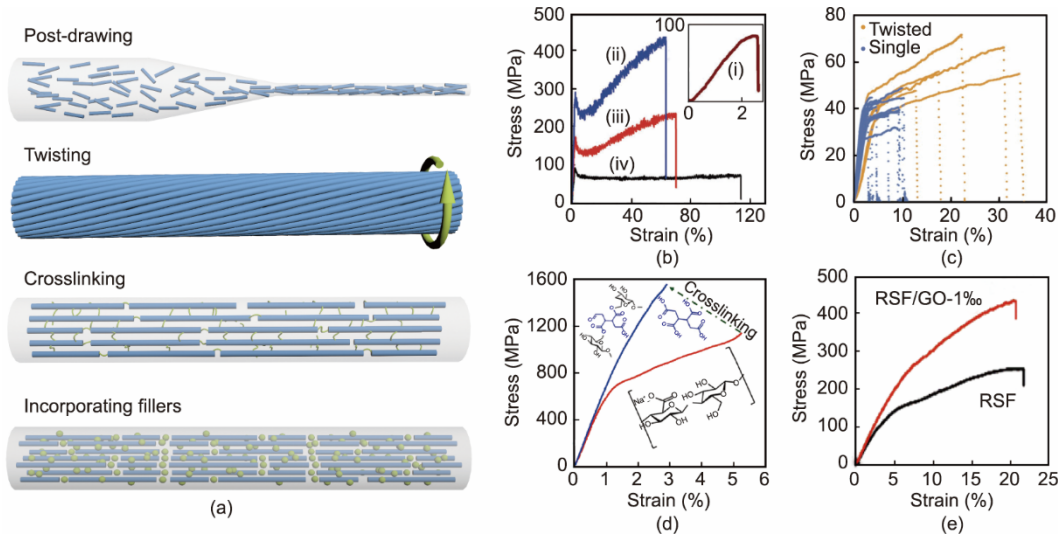


图4. 生物基纤维的力学增强策略。(a) 各种力学增强策略的示意图, 包括后拉伸、加捻、交联和掺杂填料; (b) 丝纤维的应力-应变曲线: (i) 未拉伸, (ii) 拉伸比为2, (iii) 拉伸比为6, (iv) 拉伸比为9 [61]; (c) 单根纤维和加捻纤维的应力-应变曲线[62]; (d) 1,2,3,4-丁烷四羧酸交联前后的纤维的应力-应变曲线[56]; (e) 添加氧化石墨烯前后的纤维的应力-应变曲线。RSF: 再生丝蛋白; GO: 氧化石墨烯[63]。

和绳索的一种简单而有效的方法。棉花等短纤维可以通过加捻形成具有一定强度的连续纤维, 而蚕丝等长纤维则可以通过加捻形成结构致密的强力纱线, 这两种工艺在纺织工业中都是十分成熟的技术。模仿这一过程, Kamada等[62]将两根单纤维加捻在一起以紧密结合, 进而制备出高强高韧的蛋白质纤维[图4(c)]。纤维素纳米纤维凭借其优异的力学性能成为制备高强纤维的一种极具潜力的结构单元, 但从纳米尺度过渡到宏观尺度的过程中, 它们之间的不良排列以及边界和空隙通常会导致力学性能的显著损失[21,66–68]。Wang等[69]报道了利用拉伸和加捻直接将细菌纤维素纳米纤维组装成集超强和超硬于一体的纤维, 其中, 拉伸和加捻两步操作不仅实现了纳米纤维的良好排列, 而且在减少纤维间孔隙的同时诱导了纤维间较强氢键的形成。最终, 通过这种方法制备的纤维的杨氏模量和断裂强度分别达到65.7 GPa和826 MPa, 比抗拉强度更是高达 $598 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 远超轻质钢材 ($227 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。

3.3. 交联

通过离子或共价交联可以增强纤维的结构单元之间的结合, 从而有效提升纤维的力学性能[70–71]。Yao等[71]用 Fe^{3+} 作为交联剂, 在羧基化的纤维素纤维表面形成了金属离子-羧酸盐键, 从而在微纤内和微纤间产生了很强的相互作用, 使得纤维的杨氏模量和断裂强度分别从16.4 GPa和248.6 MPa提升到22.9 GPa和357.5 MPa。在另一项制备纤维素纤维的研究中, 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)被用作交联剂以在纤维素纳米纤维间建立桥联, 这在一定程度上模仿了天然植物纤维中纤维素和半纤维素/木质素之

间的相互作用[56]。纤维素纤维经交联后, 其断裂强度从1200 MPa提升至1570 MPa [图4(d)], 创造了纤维素基纤维在力学性能方面的历史新高。

交联也是实现蛋白基纤维力学增强的有效策略。最近, He等[72]、Zhang等[73]和Li等[74]通过引入戊二醛(GA)作交联剂, 以常见的普通蛋白或重组的嵌合蛋白为原料, 开发出一系列高强纤维。例如, 牛血清白蛋白(BSA)是一种球状蛋白, 通常被认为并非制备纤维的合适材料, 但经GA交联后, BSA的分子网络能够高度致密化。与纯BSA纤维相比, 经GA交联的BSA纤维的断裂强度和断裂韧性显著提升, 从仅14 MPa和 $0.17 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 分别达到130 MPa和 $143 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ [72]。作为一种常见的蛋白质交联剂, GA也被用于制备基于重组嵌合蛋白的纤维。这种蛋白由乌贼环齿蛋白(SRT)片段和阳离子类弹性蛋白多肽(ELP)序列组成(图5), GA交联导致SRT-ELP分子之间形成亚胺键, 从而增强了它们之间的相互作用[74]。36mer SRT-ELP纤维的断裂强度和断裂韧性已经高达550 MPa和 $109 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$, 而经二硫键聚合后能进一步提升至603 MPa和 $113 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这种纤维的力学性能已经超过了许多重组蜘蛛丝, 甚至可与天然蜘蛛丝相媲美。

3.4. 掺杂填料

由于较大的比表面积和突出的理化性质, 纳米材料作为增强填料被广泛用于复合材料中[75–77], 当然也包括生物基复合纤维。其中, 碳纳米管[61]、纳米矿物[78]、氧化石墨烯[63,79]已被添加到蚕丝蛋白纺丝液中, 以制备高强高韧的蚕丝纤维。纳米材料与丝蛋白分子可通过配位

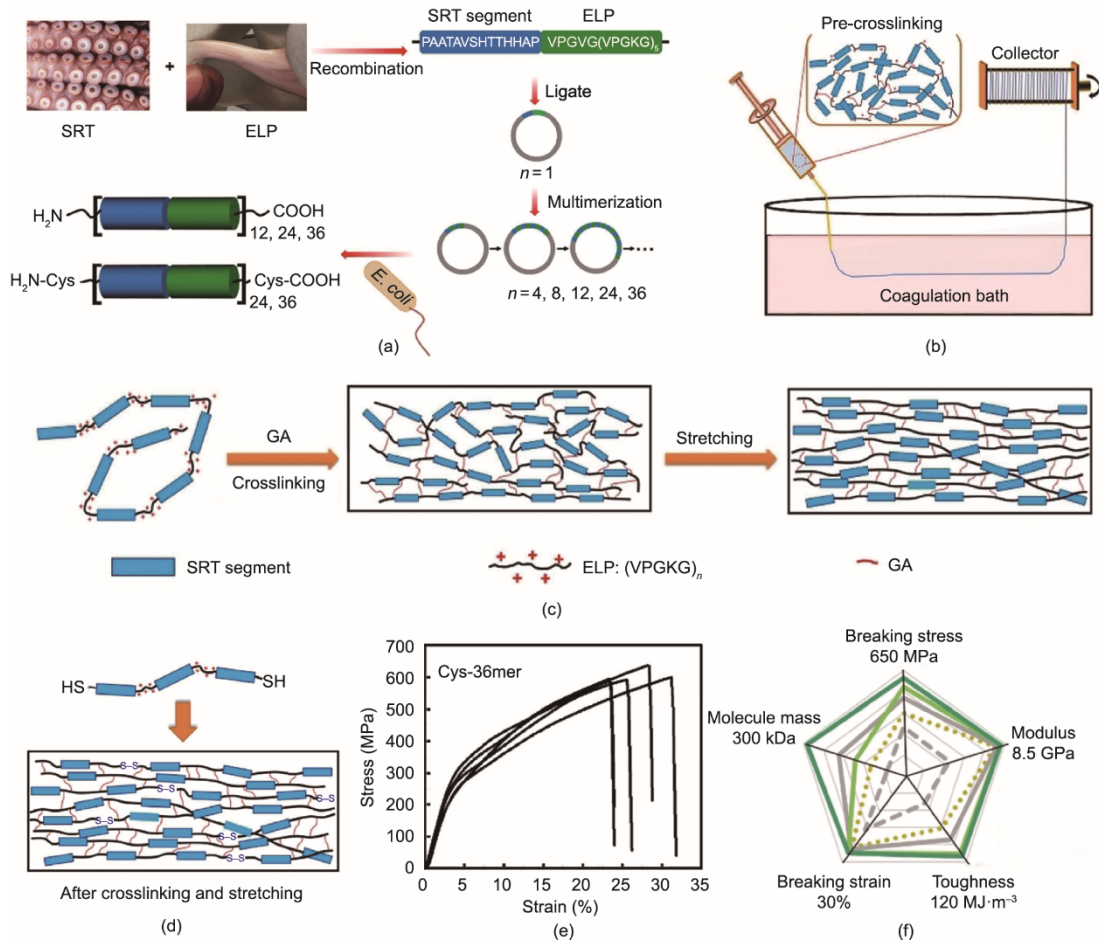


图5. 高强高韧的非蜘蛛丝嵌合蛋白纤维的制备。(a) 由SRT蛋白片段和阳离子ELP序列组成的重组嵌合蛋白的构建和表达示意图；(b) 利用湿法纺丝制备SRT-ELP初生纤维的示意图；(c) 经GA交联和后拉伸处理制备SRT-ELP纤维的示意图，ELP序列中赖氨酸残基上的氨基是与GA共价交联的高活性位点；(d) 对SRT-ELP纤维进行二硫键聚合的示意图；(e) 36mer SRT-ELP纤维的应力-应变曲线；(f) 36mer SRT-ELP纤维的力学性能[74]。

络合或分子间相互作用进行结合，从而有助于提升复合纤维的力学性能，同时这种增强效应会受填料含量和纺丝方法的影响。例如，Zhang等[63]利用干纺工艺制备出蚕丝纤维，发现当添加0.1 wt%的氧化石墨烯后，复合纤维的断裂强度由约252 MPa提升到435.5 MPa [图4 (e)]；在另一项研究中，利用湿纺得到的纯蚕丝纤维的断裂强度为439 MPa，而当添加0.3 wt%氧化石墨烯后，这一数值则可以被提升至697 MPa [79]。

除了人工纺丝，还可以通过给家蚕喂食纳米材料来直接生产复合蚕丝[80–85]。在这一过程中，通常是先将纳米颗粒分散液喷洒到桑叶上，待水分挥发后再给家蚕喂食。研究表明虽然这种添食方式中的大部分纳米材料都被家蚕排泄掉，但仍有一小部分纳米材料能够结合到蚕丝纤维中，而这已被元素或光谱分析所证实。因为蚕丝蛋白分子和纳米材料的结合是在生物体内，且经历了天然纺丝过程，所以两者间产生了更强的相互作用[85]。基于此，Wang等[85]的研究表明：喂食正常桑叶获得的蚕丝的断

裂强度约为360 MPa，在桑叶中添加0.2 wt%碳纳米管后获得的蚕丝的断裂强度可达570 MPa，在桑叶中添加0.2 wt%石墨烯后获得的蚕丝的断裂强度可达590 MPa，即添食纳米材料能够显著提升蚕丝的力学性能。更重要的是，这种方法简单易操作，且能规模化生产，为充分利用天然纺丝系统直接生产高性能蚕丝提供了新路径。

4. 生物基纤维的应用

千百年来，人们直接利用天然纤维来制作纺织品、缝合线和建筑材料。随着工业发展和科技进步，各种高性能人工合成纤维不断涌现，其中大部分是石油化工产品。近年来，由于对资源可持续和环境污染等问题的担忧[86–87]，生物基纤维获得了越来越多的关注。它们质量轻、强度高、生物相容性好，并且可以通过结构调控或填料掺杂等方式被赋予一系列新的功能，从而极大地拓展了其应用领域。此外，一些生物基纤维由于其原材料的高碳含量

可以被碳化加工成高质量碳纤维。例如, Xia等[35]和 Ouyang等[36]首先利用湿纺工艺制备了基于改性木质素的连续长丝, 然后通过热稳定和碳化技术将其转化为碳纤维。在另一项研究中, Wang等[88]则在惰性气体中通过热处理直接将蚕丝纤维碳化, 再由此制备出具有优良导电性和高灵敏度的可穿戴应变传感器。本节中, 我们展示了功能化生物基纤维在热学、磁学、光学、电学和生物学方面的多种应用。

4.1. 热学性能

如图6(a)所示, 高强生物基纤维如纤维素纤维作为纺织纱线的应用已有报道[66,70], 而且能被加捻和染色。然而, 生物基纤维通常表现出易燃性, 这严重限制了其在某些特殊领域的应用[89–90]。Nechyporchuk等[91]通过在纤维素纤维表面涂层二氧化硅纳米颗粒, 制备出一种耐火纤维[图6(b)]。当用火直接点燃纤维时, 纯纤维素纤维仅能保持0.3 s, 而二氧化硅/纤维素纤维却能保持4.21 s, 这是由于二氧化硅涂层为内部纤维提供了良好的热屏蔽功能。

高效保温对寒冷环境中的个人热管理非常重要[92–

94]。受北极熊毛的中空多孔结构启发, 我们最近开发出一种“冷冻纺丝”技术来制备具有良好隔热性能的仿生纤维[95]。所得纤维具有取向排列的多孔结构[图6(c)], 且其孔径可以通过改变冷冻温度来进行调节。当纤维孔径越小、纤维层数越多时, 纤维表面与工作台之间的绝对温差越大, 这表明通过结构设计能使纤维具有更好的被动保温性能。当将此种仿生多孔织物盖在一只兔子身上时, 会发现它的身体在红外相机下几乎消失[图6(d)]。这是由于多孔织物的隔热性能使其表面温度与环境温度非常接近, 从而使热隐身成为可能。此外, 当在纤维中掺杂碳纳米管后, 该仿生织物便具备了可主动通电加热的性质, 且能诱导快速热响应[图6(e)、(f)]。同时, 该仿生织物还表现出良好的可穿戴性和透气性, 充分显示出其作为一种智能的多功能个人热管理纺织品的巨大潜力。

4.2. 磁学、光学、电学性能

通过在纤维中掺入磁性组分, 可以制备出具有刺激响应性的磁性纤维。He等[96]利用微流控纺丝制备了具有蜘蛛丝状结构的海藻酸盐纤维, 其纺锤结中含有磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒, 而纺锤结的大小以及纺锤结之间的距离都可以

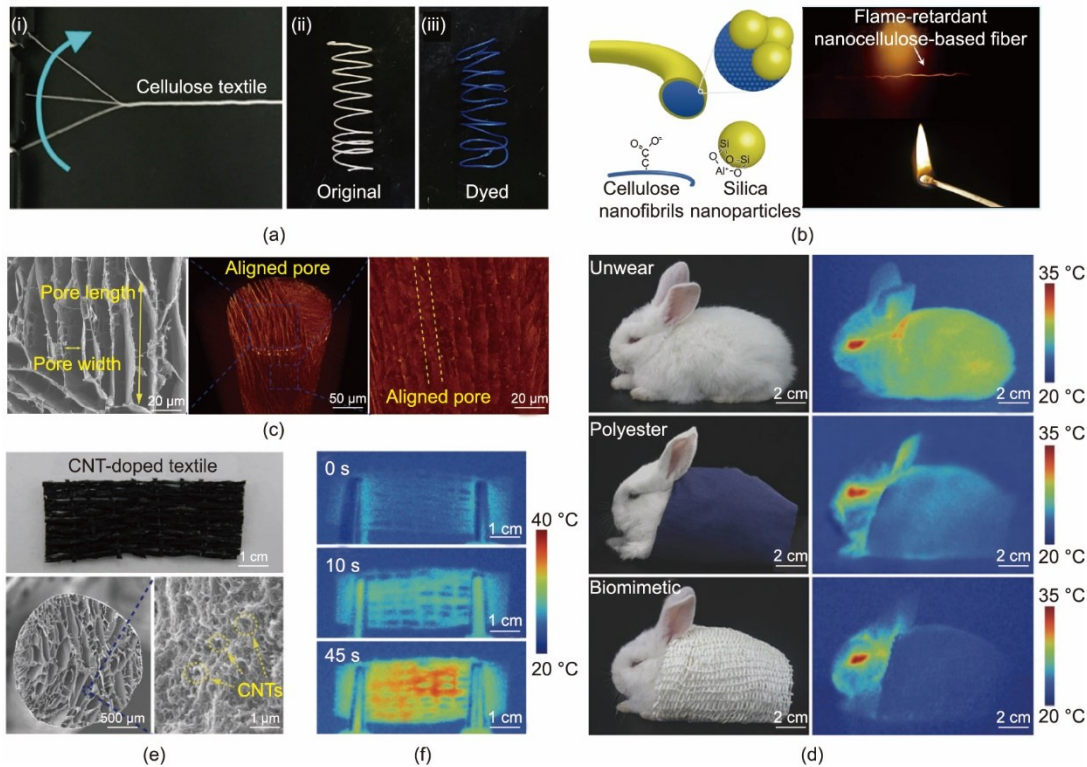


图6. 具有优异热性能的生物基纤维及其应用。(a) 高强细菌纤维素纤维可被用作纱线[70]。(b) 表面涂有二氧化硅纳米颗粒的纤维素纤维可被用作阻燃材料[91]。(c) ~ (f) 受北极熊毛发启发、利用“冷冻纺丝”技术制备的具有良好隔热性能的仿生多孔纤维可被用作智能纺织品: (c) 扫描电镜图像和X射线计算机断层扫描图像显示仿生纤维的层状孔沿其轴向排列; (d) 兔子披覆不同纺织品前后的光学照片和红外图像表明了仿生多孔织物优异的热隐身功能; (e) 掺杂碳纳米管的仿生多孔织物的光学照片和扫描电镜图像; (f) 掺杂碳纳米管的仿生多孔织物在电加热过程中的红外图像显示其快速主动的热响应能力[95]。

精确调控。这种磁性纤维表现出良好的刺激触发响应行为[图7(a)],一方面它可以随外部磁场的旋转而定向移动,另一方面它还可以被磁阵列引导组装成各种图案化结构。

荧光纤维已广泛应用于生物医学和光学等领域[97–98]。通常,生产荧光蚕丝可以通过对家蚕进行基因修饰或对蚕丝进行染色处理来实现[99–100]。然而,转基因家蚕的代际传递仍然存在一定问题,而染色处理通常导致荧光不稳定。因此,生产兼具优异力学性能和稳定荧光性能的蚕丝成为一个重要课题。Cheng等[101]通过直接给家蚕喂食CdSe/ZnS核壳量子点,获得了荧光蚕茧和荧光蚕丝。与普通蚕丝和染色蚕丝相比,量子点的增强效应不仅提升了荧光蚕丝的断裂强度和断裂韧性,还使纤维在水中浸泡720 h后仍然表现出优异的荧光稳定性[图7(b)]。

近年来,可穿戴电子设备因其在信号传感和健康监测方面的应用而受到越来越多的关注[102–103]。由于具有良好的柔韧性和可编织性,生物基纤维已成为该领域中基材的优良选择[46,104]。Ling等[46]首先利用干纺工艺制备出蚕丝纤维,然后在其表面涂覆碳纳米管,由此便得到对温湿度变化均能快速响应的导电纤维。这种纤维可以被

编织成口罩,并作为一种智能织物来监测触摸和呼吸动作[图7(c)]。Qi等[105]同样使用了碳纳米管来制备导电纤维素纤维:扫描电镜观察发现碳纳米管被很好地分散在纤维素基质中,而不是堆积在纤维表面,这对形成连续导电网络十分有利。当存在外部刺激如力学拉伸、温度变化、湿度变化时,此种纤维的电阻会发生相应变化,从而能用于制造多种传感器以感知身体运动或监测汗液。

4.3. 生物学性能

生物基纤维的突出优点之一是在体外和体内均表现出良好的生物相容性,这在生物医学中尤为重要[7,50,106–108]。例如,由于胶原蛋白本身的低免疫原性,利用微流控技术制备的胶原纤维不仅具有良好的细胞相容性,其取向排列还能引导神经元细胞沿纤维轴迁移[图8(a)],并使轴突生长至100 μm ,显示出其在神经修复中的应用潜力[109]。除上述的长直纤维,以甲基丙烯酸酯化明胶为纺锤结的异形海藻酸盐纤维能被用作细胞载体[图8(b)],而且可以通过调整纺锤结的大小以适应细胞尺寸进而促进细胞的黏附和生长[110]。另一种螺旋状的海藻酸盐纤维则由于能够在外界刺激下被拉伸,可被用作心肌细胞的力学传感器。当被连接到长有心肌细胞的凝胶膜时,

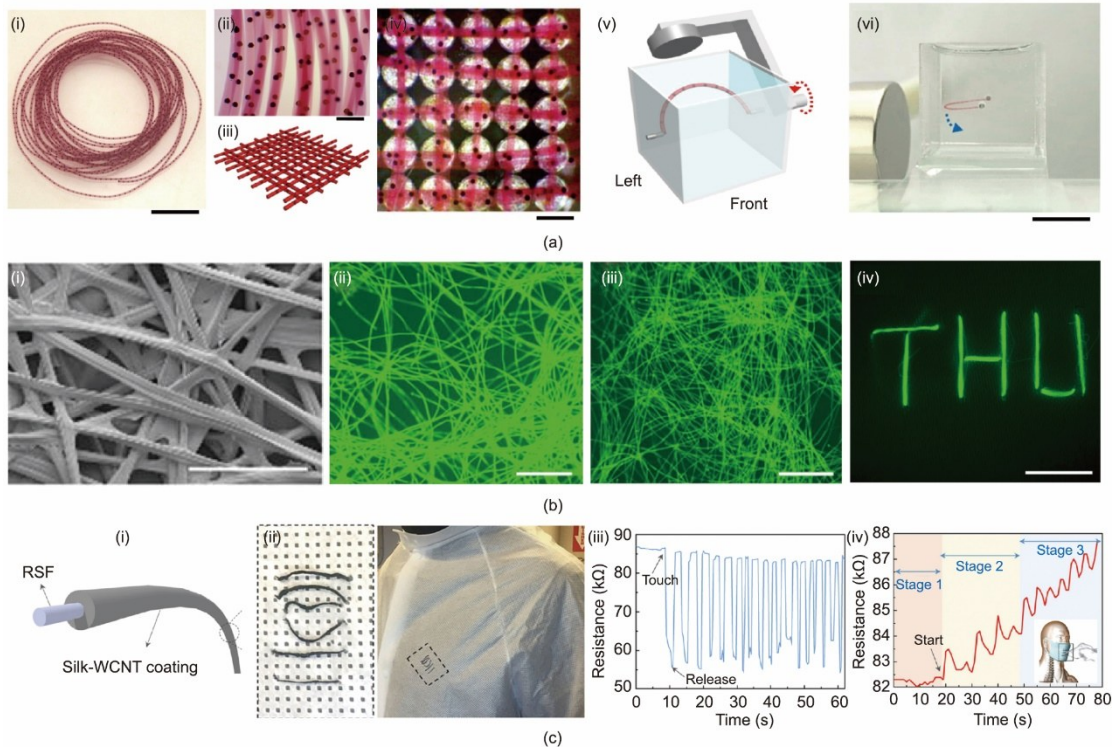


图7. 具有优异的磁学、光学、电学性能的生物基纤维及其应用。(a) 磁性海藻酸盐纤维可被用作刺激响应材料:(i)~(iv)带有磁性油芯的水化纤维和通过磁阵列构造的三维织物样图案的光学照片;(v)、(vi)对单根纤维进行磁操纵的示意图和光学照片。比例尺:(i)和(vi)为1 cm,(ii)和(iv)为1 mm [96]。(b) 掺杂CdSe/ZnS量子点的蚕丝可被用作荧光纤维:(i)蚕丝纤维的扫描电镜图像;(ii)、(iii)蚕丝纤维在水中浸泡0 h和720 h后的光致发光图像;(iv)带有“THU”标志的荧光图像。比例尺:(i)为200 μm , (ii)和(iii)为500 μm , (iv)为1 cm [101]。(c) 具有碳纳米管涂层的导电丝纤维可被用作可穿戴传感器:(i)、(ii)导电核壳纤维的示意图和光学照片;导电丝纤维对手指触摸(iii)和呼吸(iv)的电阻响应[46]。

这种螺旋状纤维能随着心肌细胞的搏动产生拉伸和收缩[图8(c)],其运动周期与心肌细胞的搏动频率一致。心肌细胞的机械行为可以通过纤维螺距的变化来进行评估,这有助于视觉监测心肌细胞的实时生物活性[51]。

细菌感染是生物医学领域中的另一个常见问题。作为一种具有抗菌特性的生物大分子,壳聚糖不仅能够作为医疗材料的抗菌涂层,还可以被开发成抗菌纤维。Wang等[111]报道了一种利用微流控技术制备的壳聚糖水凝胶纤维[图8(d)],该纤维对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均表现出优异的体外抗菌性能。此外,这种生物基纤维还可用于体内抗菌。例如,当用壳聚糖/肝素复合纤维对伤口进行缝合[59],两周后,发现其仍然保持了良好的组织缝合能力,且未见细菌感染。更有趣的是,由于一些功能蛋白与肝素具有很高的亲和性,可以将该复合纤维与腺相关病毒(AAV)结合,从而实现AAV介导的基因靶向递送。在另一项研究中,Zhang等[73]制备了海藻酸盐/BSA复合纤维,也将其作为手术缝合线使用。如图8(e)所示,

此种复合纤维能够完美地缝合大鼠腹部和肝脏上的伤口,且未发生感染,充分表明其优异的力学性能和良好的生物相容性。

5. 结论及展望

大自然不仅为制备高性能纤维提供了大量的材料来源,还提供了丰富的设计灵感。针对各种生物基纤维的原料、纺丝方法、后处理、力学性能和潜在应用,表3[45–46,55–56,58–59,61,63,65,71–74,78–79,91,96,105,109,112–113,117,123–125]进行了详细总结。近年来,研究人员通过模仿天然纤维结构及天然纺丝过程,在制备高强度和多功能生物基纤维方面取得了一定进展。然而,生产力学性能接近甚至优于蜘蛛丝的生物基纤维仍然存在重要挑战[28]。众所周知,蜘蛛丝兼具高强度和高韧性,而这两种性能在许多人工合成纤维中却互斥,因此如何有效实现这两种性能的理想组合仍然是一个关键问题。

表3 针对原料、纺丝方法、后处理、力学性能和潜在应用对生物基纤维的详细总结

Raw materials	Spinning methods	Post-treatments	Strength (MPa) ^a	Modulus (GPa) ^a	Elongation (%) ^a	Applications	Ref.
Cellulose	Wet spinning	Crosslinking	1570	86	~3.0	Mechanically strong fiber	[56]
Bacterial cellulose	Wet spinning	Post-drawing & crosslinking	357.5	22.9	2.3	Textile	[71]
Silica/cellulose	Wet spinning	Post-drawing	270	18.2	5.4	Flame-retardant fiber	[91]
CNT/cellulose	Wet spinning	—	120.9	6.9	9.4	Wearable electronics	[105]
GO/cellulose	Wet spinning	—	360	~1.56	—	Thermal insulation fiber	[123]
Silk fibroin/cellulose	Wet spinning	Post-drawing	235.7	7.83	7.7	Mechanically strong fiber	[124]
Silk fibroin	Wet spinning	Post-drawing	470.4	6.9	38.6	Textile	[65]
Recombinant silk fibroin	Wet spinning	Post-drawing	508	21	15	Biomedical application	[112]
Recombinant silk fibroin	Wet spinning	—	162	6	37	Mechanically strong fiber	[113]
CNT/silk fibroin	Wet spinning	Post-drawing	420	—	59	Mechanically strong fiber	[61]
GO/silk fibroin	Wet spinning	Post-drawing	697	7.6	—	Antibacterial material	[79]
BSA	Wet spinning	Crosslinking & post-drawing	279.4	4.4	28.3	Mechanically strong fiber	[72]
Alginate/BSA	Wet spinning	Crosslinking & post-drawing	420	10	~14	Medical suture	[73]
Chimeric proteins	Wet spinning	Crosslinking & post-drawing	650	8.5	30	Mechanically strong fiber	[74]
Collagen	Wet spinning	Post-drawing & crosslinking	151	0.888	20.5	Tissue engineering	[125]
Silk microfibrils	Dry spinning	—	133	11	8.1	Wearable sensors	[46]
Silk fibroin	Dry spinning	Post-drawing	614	19	27	Mechanically strong fiber	[117]
Silk fibroin	Dry spinning	Post-drawing	150.8	3.93	31.1	Mechanically strong fiber	[45]
TiO ₂ /silk fibroin	Dry spinning	Post-drawing	218.5	5.9	37.7	Mechanically strong fiber	[78]
GO/silk fibroin	Dry spinning	Post-drawing	435.5	4.8	21	Bioelectronic device	[63]
Cellulose/silk fibroin	Microfluidics spinning	—	1015	55	10	Biomedical application	[55]
Alginate	Microfluidics spinning	—	15.39	0.53	25.28	Water collection	[96]
Collagen	Microfluidics spinning	—	383	4.138	25	Nerve repair	[109]
Cellulose/chitosan	Interface wiredrawing	Post-drawing	220	22	~3.5	Mechanically strong fiber	[58]
Chitosan/heparin	Interface wiredrawing	—	220	—	~11.5	Medical suture	[59]

^a The values of strength, Young's modulus, and elongation are all mean values derived from references.

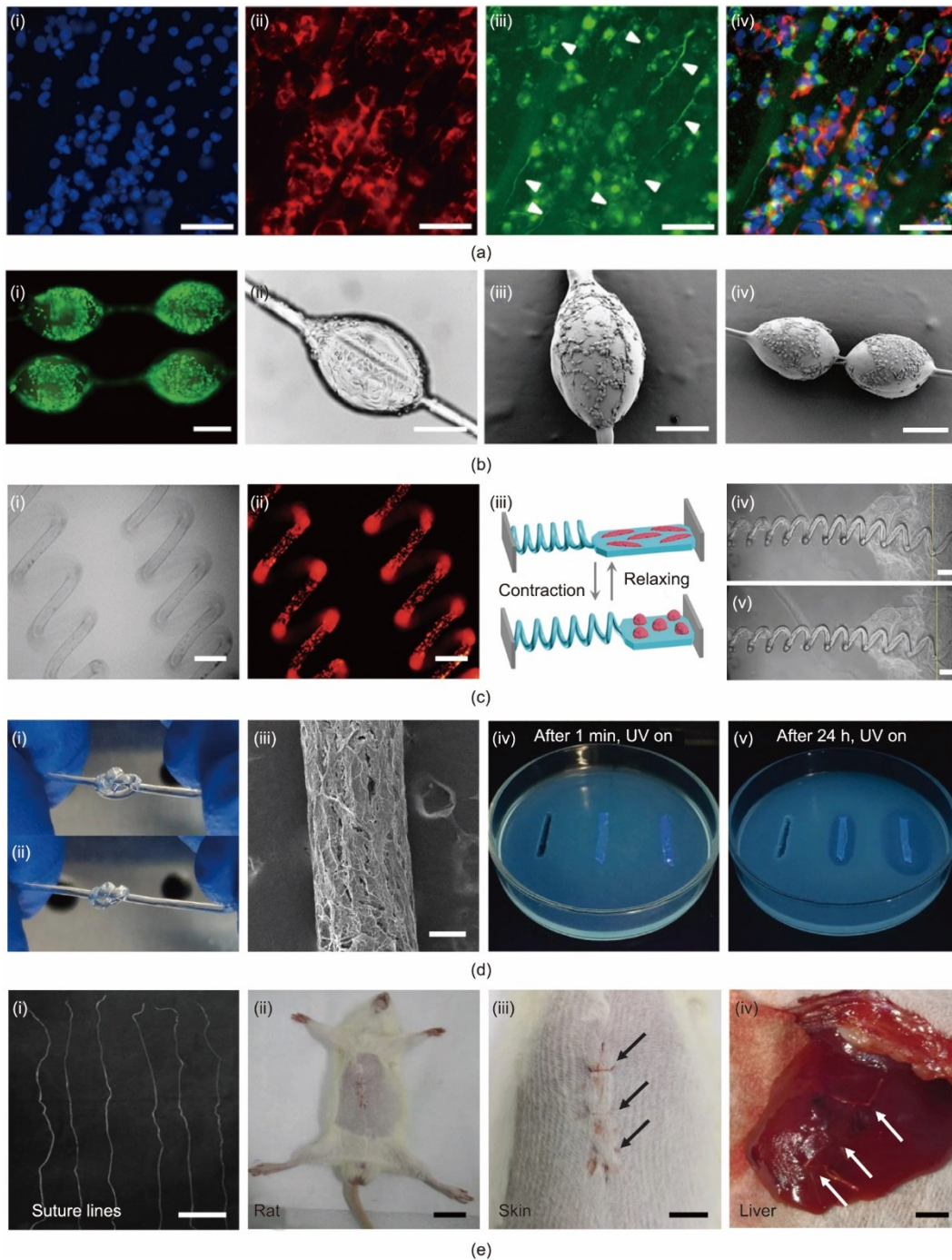


图8. 具有优异的生物性能的生物基纤维及其应用。(a) 胶原蛋白纤维可被用于神经修复：(i) ~ (iv) 在纤维上培养的神经元细胞经染色后的荧光显微镜图像显示其轴突沿纤维轴向生长（白色箭头表示，比例尺为 $75\ \mu\text{m}$ ）[109]；(b) 具有纺锤结的海藻酸盐/甲基丙烯酸酯化明胶复合纤维可被用作细胞载体：(i) ~ (iv) 纤维上负载细胞的图像显示其良好的生物相容性（比例尺为 $200\ \mu\text{m}$ ）[110]；(c) 螺旋状的海藻酸盐纤维可被用作监测心肌细胞活性的力学传感器：(i) ~ (v) 螺旋形纤维间螺距的变化与在纤维-凝胶膜复合体上培养的心肌细胞的搏动活性相对应，比例尺：(i) 和 (ii) 为 $100\ \mu\text{m}$ ，(iv) 和 (v) 为 $150\ \mu\text{m}$ [51]；(d) 壳聚糖水凝胶纤维可被用作抗菌材料：(i) ~ (iii) 光学照片和扫描电镜图像（比例尺为 $200\ \mu\text{m}$ ；UV：紫外线），(iv)、(v) 大肠杆菌与纤维接触后 1 min 和 24 h 后的抑菌区的荧光照片[111]；(e) 海藻酸盐/牛血清白蛋白纤维可被用作手术缝合线：(i) ~ (iv) 缝合线及其在大鼠皮肤和肝脏上缝合伤口后的光学照片，以黑色和白色箭头表示缝合位置（比例尺分别为 $3\ \text{cm}$ 、 $1\ \text{cm}$ 、 $0.5\ \text{cm}$ 和 $0.3\ \text{cm}$ ）[73]。

为此，从纤维的结构设计、材料选择到纺丝装置、纺丝方法、后处理等整个过程都需要更多的研究，而深入认识天然生物材料的结构-力学关系也将为仿生纤维的设计提供新的思路。纺丝液是纤维制备的材料基础，因此通过

基因工程对其进行选择和优化显得尤为重要[112–114]。例如，工程化的非蜘蛛丝重组嵌合蛋白可被视为制备高强度纤维的原料之一，因为除了可以调控目标蛋白的分子量之外，其不同序列和结构的组合有望提供更多可行的选择

[1,74]。模仿天然纺丝系统的精细结构同样非常重要，这是由于目前的人工纺丝装置与蜘蛛和蚕的纺丝管相比仍然存在较大差异[115–117]。为了解决这一问题，可以引入超高分辨率的3D成像联合打印系统来设计和重现“天然纺丝系统”。天然纺丝管中纺丝液的流变学研究[34,118–121]也有可能带来新的发现，而这将进一步指导高性能纤维的制备。力学增强策略是一种常规选择，比如交联和掺杂填料可以扩展到其他纤维。此外，将重组丝蛋白与纤维素纳米纤维共纺也是一个很好的尝试，因为这种复合有可能实现纤维的结构和功能之间的平衡[55,122]。强制纺丝是一种能够直接获得力学性能接近蜘蛛丝的蚕丝的有效方法[27]，但并不适用于规模化生产；使用纳米材料喂蚕虽然可以大量获取力学性能显著提升的蚕丝，但纳米材料的潜在生物毒性依然值得关注。综上所述，开发高性能生物基纤维依然还有很长的路要走。尽管如此，我们依然坚信随着研究人员逐渐加深对天然纤维纺丝机制的了解，并对人工纺丝工艺进行一系列优化后，力学性能超越天然纤维的生物基纤维在不远的未来将被生产出来。

Acknowledgements

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1103900), the National Natural Science Foundation of China (22075244 and 51722306), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LZ22E030001), Shanxi–Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2021SZ-TD009).

Compliance with ethics guidelines

Zongpu Xu, Mingrui Wu, Qi Ye, Dong Chen, Kai Liu, and Hao Bai declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Sun J, Su J, Ma C, Göstl R, Herrmann A, Liu K, et al. Fabrication and mechanical properties of engineered protein-based adhesives and fibers. *Adv Mater* 2020;32(6):1906360.
- [2] Shang L, Yu Y, Liu Y, Chen Z, Kong T, Zhao Y. Spinning and applications of bioinspired fiber systems. *ACS Nano* 2019;13(3):2749–72.
- [3] Liu Y, Ren J, Ling S. Bioinspired and biomimetic silk spinning. *Compo Commun* 2019;13:85–96.
- [4] Park JH, Rutledge GC. 50th anniversary perspective: advanced polymer fibers: high performance and ultrafine. *Macromolecules* 2017;50(15):5627–42.
- [5] Yan L, Kasal B, Huang L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Compos Part B Eng* 2016;92:94–132.
- [6] Ramesh M, Palanikumar K, Reddy KH. Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;79: 558–84.
- [7] Li G, Li Y, Chen G, He J, Han Y, Wang X, et al. Silk-based biomaterials in biomedical textiles and fiber-based implants. *Adv Healthc Mater* 2015; 4(8): 1134–51.
- [8] Chang H, Luo J, Gulgunje PV, Kumar S. Structural and functional fibers. *Annu Rev Mater Res* 2017;47:331–59.
- [9] Smits J. Fiber-reinforced polymer bridge design in the Netherlands: architectural challenges toward innovative, sustainable, and durable bridges. *Engineering* 2016;2(4):518–27.
- [10] Ling S, Kaplan DL, Buehler MJ. Nanofibrils in nature and materials engineering. *Nat Rev Mater* 2018;3:18016.
- [11] Ling S, Chen W, Fan Y, Zheng K, Jin K, Yu H, et al. Biopolymer nanofibrils: structure, modeling, preparation, and applications. *Prog Polym Sci* 2018;85:1–56.
- [12] Bourmaud A, Beaugrand J, Shah DU, Placet V, Baley C. Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Prog Mater Sci* 2018;97:347–408.
- [13] Mohanty AK, Vivekanandhan S, Pin JM, Misra M. Composites from renewable and sustainable resources: challenges and innovations. *Science* 2018;362(6414): 536–42.
- [14] Omenetto FG, Kaplan DL. New opportunities for an ancient material. *Science* 2010;329(5991):528–31.
- [15] Gosline JM, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN. The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function. *J Exp Biol* 1999; 202(23):3295–303.
- [16] Yarger JL, Cherry BR, van der Vaart A. Uncovering the structure–function relationship in spider silk. *Nat Rev Mater* 2018;3:18008.
- [17] Yang K, Guan J, Numata K, Wu C, Wu S, Shao Z, et al. Integrating tough *Antheraea pernyi* silk and strong carbon fibres for impact-critical structural composites. *Nat Commun* 2019;10:3786.
- [18] Fu C, Porter D, Chen X, Vollrath F, Shao Z. Understanding the mechanical properties of *Antheraea pernyi* silk—from primary structure to condensed structure of the protein. *Adv Funct Mater* 2011;21(4):729–37.
- [19] Wambua P, Ivens J, Verpoest L. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Compos Sci Technol* 2003;63(9):1259–64.
- [20] Wegst UGK, Bai H, Saiz E, Tomsia AP, Ritchie RO. Bioinspired structural materials. *Nat Mater* 2015;14:23–36.
- [21] Kontturi E, Laaksonen P, Linder MB, Nonappa, Gröschel AH, Rojas OJ, et al. Advanced materials through assembly of nanocelluloses. *Adv Mater* 2018; 30(24):1703779.
- [22] Zheng Y, Bai H, Huang Z, Tian X, Nie FQ, Zhao Y, et al. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature* 2010;463(7281):640–3.
- [23] Tao P, Shang W, Song C, Shen Q, Zhang F, Luo Z, et al. Bioinspired engineering of thermal materials. *Adv Mater* 2015;27(3):428–63.
- [24] Eder M, Amini S, Fratzl P. Biological composites—complex structures for functional diversity. *Science* 2018;362(6414):543–7.
- [25] Sachsenmeier P. Industry 5.0—the relevance and implications of bionics and synthetic biology. *Engineering* 2016;2(2):225–9.
- [26] Vollrath F, Knight DP. Liquid crystalline spinning of spider silk. *Nature* 2001; 410:541–8.
- [27] Shao Z, Vollrath F. Surprising strength of silkworm silk. *Nature* 2002;418:741.
- [28] Koeppl A, Holland C. Progress and trends in artificial silk spinning: a systematic review. *ACS Biomater Sci Eng* 2017;3:226–37.
- [29] Cheng J, Lee SH. Development of new smart materials and spinning systems inspired by natural silks and their applications. *Front Mater* 2016;2:74.
- [30] Guo C, Li C, Mu X, Kaplan DL. Engineering silk materials: from natural spinning to artificial processing. *Appl Phys Rev* 2020;7:011313.
- [31] Jin HJ, Kaplan DL. Mechanism of silk processing in insects and spiders. *Nature* 2003;424:1057–61.
- [32] Heim M, Keerl D, Scheibel T. Spider silk: from soluble protein to extraordinary fiber. *Angew Chem Int Ed Engl* 2009;48(20):3584–96.
- [33] Laity PR, Baldwin E, Holland C. Changes in silk feedstock rheology during cocoon construction: the role of calcium and potassium ions. *Macromol Biosci* 2019;19(3):1800188.
- [34] Sparkes J, Holland C. Analysis of the pressure requirements for silk spinning reveals a pultrusion dominated process. *Nat Commun* 2017;8:594.
- [35] Xia K, Ouyang Q, Chen Y, Wang X, Qian X, Wang L. Preparation and characterization of lignosulfonate–acrylonitrile copolymer as a novel carbon fiber precursor. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4(1):159–68.

- [36] Ouyang Q, Xia K, Liu D, Jiang X, Ma H, Chen Y. Fabrication of partially biobased carbon fibers from novel lignosulfonate–acrylonitrile copolymers. *J Mater Sci* 2017;52:7439–51.
- [37] Yao J, Masuda H, Zhao C, Asakura T. Artificial spinning and characterization of silk fiber from *Bombyx mori* silk fibroin in hexafluoroacetone hydrate. *Macromolecules* 2002;35(1):6–9.
- [38] Lee KH, Baek DH, Ki CS, Park YH. Preparation and characterization of wet spun silk fibroin/poly(vinyl alcohol) blend filaments. *Int J Biol Macromol* 2007;41(2):168–72.
- [39] Ki CS, Kim JW, Oh HJ, Lee KH, Park YH. The effect of residual silk sericin on the structure and mechanical property of regenerated silk filament. *Int J Biol Macromol* 2007;41(3):346–53.
- [40] Xu L, Weatherbee-Martin N, Liu XQ, Rainey JK. Recombinant silk fiber properties correlate to prefibrillar self-assembly. *Small* 2019;15(12):1805294.
- [41] Zhou G, Shao Z, Knight DP, Yan J, Chen X. Silk fibers extruded artificially from aqueous solutions of regenerated *Bombyx mori* silk fibroin are tougher than their natural counterparts. *Adv Mater* 2009;21(3):366–70.
- [42] Fang G, Huang Y, Tang Y, Qi Z, Yao J, Shao Z, et al. Insights into silk formation process: correlation of mechanical properties and structural evolution during artificial spinning of silk fibers. *ACS Biomater Sci Eng* 2016;2(11):1992–2000.
- [43] Wei W, Zhang Y, Zhao Y, Luo J, Shao H, Hu X. Bio-inspired capillary dry spinning of regenerated silk fibroin aqueous solution. *Mater Sci Eng C* 2011;31(7):1602–8.
- [44] Yue X, Zhang F, Wu H, Ming J, Fan Z, Zuo B. A novel route to prepare dry-spun silk fibers from CaCl_2 -formic acid solution. *Mater Lett* 2014;128:175–8.
- [45] Sun M, Zhang Y, Zhao Y, Shao H, Hu X. The structure–property relationships of artificial silk fabricated by dry-spinning process. *J Mater Chem* 2012;22(35):18372–9.
- [46] Ling S, Qin Z, Li C, Huang W, Kaplan DL, Buehler MJ. Polymorphic regenerated silk fibers assembled through bioinspired spinning. *Nat Commun* 2017;8:1387.
- [47] Ma C, Su J, Li B, Herrmann A, Zhang H, Liu K. Solvent-free plasticity and programmable mechanical behaviors of engineered proteins. *Adv Mater* 2020;32(10):1907697.
- [48] Whitesides GM. The origins and the future of microfluidics. *Nature* 2006;442:368–73.
- [49] Cheng Y, Zheng F, Lu J, Shang L, Xie Z, Zhao Y, et al. Bioinspired multicompartamental microfibers from microfluidics. *Adv Mater* 2014;26(30):5184–90.
- [50] Jun Y, Kang E, Chae S, Lee SH. Microfluidic spinning of micro- and nano-scale fibers for tissue engineering. *Lab Chip* 2014;14(13):2145–60.
- [51] Yu Y, Fu F, Shang L, Cheng Y, Gu Z, Zhao Y. Bioinspired helical microfibers from microfluidics. *Adv Mater* 2017;29(18):1605765.
- [52] Yu Y, Shang L, Guo J, Wang J, Zhao Y. Design of capillary microfluidics for spinning cell-laden microfibers. *Nat Protoc* 2018;13(11):2557–79.
- [53] Du XY, Li Q, Wu G, Chen S. Multifunctional micro/nanoscale fibers based on microfluidic spinning technology. *Adv Mater* 2019;31(52):1903733.
- [54] Håkansson KMO, Fall AB, Lundell F, Yu S, Krywka C, Roth SV, et al. Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments. *Nat Commun* 2014;5(1):4018.
- [55] Mittal N, Jansson R, Widhe M, Benselfelt T, Håkansson KMO, Lundell F, et al. Ultrastrong and bioactive nanostructured bio-based composites. *ACS Nano* 2017;11(5):5148–59.
- [56] Mittal N, Ansari F, Gowda VK, Brouzet C, Chen P, Larsson PT, et al. Multiscale control of nanocellulose assembly: transferring remarkable nanoscale fibril mechanics to macroscale fibers. *ACS Nano* 2018;12(7):6378–88.
- [57] Zou J, Kim F. Self-assembly of two-dimensional nanosheets induced by interfacial polyionic complexation. *ACS Nano* 2012;6(12):10606–13.
- [58] Grande R, Trovatti E, Carvalho AJF, Gandini A. Continuous microfiber drawing by interfacial charge complexation between anionic cellulose nanofibers and cationic chitosan. *J Mater Chem A* 2017;5(25):13098–103.
- [59] Do M, Im BG, Park JP, Jang JH, Lee H. Functional polysaccharide sutures prepared by wet fusion of interfacial polyelectrolyte complexation fibers. *Adv Funct Mater* 2017;27(42):1702017.
- [60] Barthelat F, Yin Z, Buehler MJ. Structure and mechanics of interfaces in biological materials. *Nat Rev Mater* 2016;1(4):16007.
- [61] Fang G, Zheng Z, Yao J, Chen M, Tang Y, Zhong J, et al. Tough protein–carbon nanotube hybrid fibers comparable to natural spider silks. *J Mater Chem B* 2015;3(19):3940–7.
- [62] Kamada A, Levin A, Toprakcioglu Z, Shen Yi, Lutz-Bueno V, Baumann KN, et al. Modulating the mechanical performance of macroscale fibers through shearinduced alignment and assembly of protein nanofibrils. *Small* 2020;16(9):1904190.
- [63] Zhang C, Zhang Y, Shao H, Hu X. Hybrid silk fibers dry-spun from regenerated silk fibroin/graphene oxide aqueous solutions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(5):3349–58.
- [64] Mortimer B, Guan J, Holland C, Porter D, Vollrath F. Linking naturally and unnaturally spun silks through the forced reeling of *Bombyx mori*. *Acta Biomater* 2015;11:247–55.
- [65] Zhang F, Lu Q, Yue X, Zuo B, Qin M, Li F, et al. Regeneration of high-quality silk fibroin fiber by wet spinning from CaCl_2 –formic acid solvent. *Acta Biomater* 2015;12:139–45.
- [66] Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev* 2011;40(7):3941–94.
- [67] Torres-Rendon JG, Schacher FH, Ifuku S, Walther A. Mechanical performance of macrofibers of cellulose and chitin nanofibrils aligned by wet-stretching: a critical comparison. *Biomacromolecules* 2014;15(7):2709–17.
- [68] Benitez AJ, Walther A. Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: a review to understand the mechanical property space. *J Mater Chem A* 2017;5(31):16003–24.
- [69] Wang S, Jiang F, Xu X, Kuang Y, Fu K, Hitz E, et al. Super-strong, super-stiff macrofibers with aligned, long bacterial cellulose nanofibers. *Adv Mater* 2017;29(35):1702498.
- [70] Fu J, Guerette PA, Pavesi A, Horbelt N, Lim CT, Harrington MJ, et al. Artificial hagfish protein fibers with ultra-high and tunable stiffness. *Nanoscale* 2017;9(35):12908–15.
- [71] Yao J, Chen S, Chen Y, Wang B, Pei Q, Wang H. Macrofibers with high mechanical performance based on aligned bacterial cellulose nanofibers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(24):20330–9.
- [72] He H, Yang C, Wang F, Wei Z, Shen J, Chen D, et al. Mechanically strong globular-protein-based fibers obtained using a microfluidic spinning technique. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(11):4344–8.
- [73] Zhang J, Sun J, Li B, Yang C, Shen J, Wang N, et al. Robust biological fibers based on widely available proteins: facile fabrication and suturing application. *Small* 2020;16(8):1907598.
- [74] Li Y, Li J, Sun J, He H, Li B, Ma C, et al. Bioinspired and mechanically strong fibers based on engineered non-spider chimeric proteins. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(21):8148–52.
- [75] Xu Z, Shi L, Yang M, Zhu L. Preparation and biomedical applications of silk fibroin-nanoparticles composites with enhanced properties—a review. *Mater Sci Eng C* 2019;95:302–11.
- [76] Kinloch IA, Suhr J, Lou J, Young RJ, Ajayan PM. Composites with carbon nanotubes and graphene: an outlook. *Science* 2018;362(6414):547–53.
- [77] Wang Y, Guo J, Zhou L, Ye C, Omenetto FG, Kaplan DL, et al. Design, fabrication, and function of silk-based nanomaterials. *Adv Funct Mater* 2018;28(52):1805305.
- [78] Pan H, Zhang Y, Shao H, Hu X, Li X, Tian F, et al. Nanoconfined crystallites toughen artificial silk. *J Mater Chem B* 2014;2(10):1408–14.
- [79] Hu X, Li J, Bai Y. Fabrication of high strength graphene/regenerated silk fibroin composite fibers by wet spinning. *Mater Lett* 2017;194:224–6.
- [80] Wu G, Song P, Zhang D, Liu Z, Li L, Huang H, et al. Robust composite silk fibers pulled out of silkworms directly fed with nanoparticles. *Int J Biol Macromol* 2017;104(Pt A):533–8.
- [81] Cheng L, Huang H, Chen S, Wang W, Dai F, Zhao H. Characterization of silkworm larvae growth and properties of silk fibres after direct feeding of copper or silver nanoparticles. *Mater Des* 2017;129:125–34.
- [82] Cai L, Shao H, Hu X, Zhang Y. Reinforced and ultraviolet resistant silks from silkworms fed with titanium dioxide nanoparticles. *ACS Sustain Chem Eng* 2015;3(10):2551–7.
- [83] Wang JT, Li LL, Feng L, Li JF, Jiang LH, Shen Q. Directly obtaining pristine magnetic silk fibers from silkworm. *Int J Biol Macromol* 2014;63:205–9.
- [84] Wang JT, Li LL, Zhang MY, Liu SL, Jiang LH, Shen Q. Directly obtaining high strength silk fiber from silkworm by feeding carbon nanotubes. *Mater Sci Eng C* 2014;34:417–21.
- [85] Wang Q, Wang C, Zhang M, Jian M, Zhang Y. Feeding single-walled carbon nanotubes or graphene to silkworms for reinforced silk fibers. *Nano Lett* 2016;16(10):6695–700.
- [86] Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015;347(6223):768–71.
- [87] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 2017;3(7):1700782.
- [88] Wang C, Li X, Gao E, Jian M, Xia K, Wang Qi, et al. Carbonized silk fabric for

- ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors. *Adv Mater* 2016; 28(31):6640–8.
- [89] Gan W, Chen C, Wang Z, Song J, Kuang Y, He S, et al. Dense, self-formed char layer enables a fire-retardant wood structural material. *Adv Funct Mater* 2019; 29(14):1807444.
- [90] Gan W, Chen C, Wang Z, Pei Y, Ping W, Xiao S, et al. Fire-resistant structural material enabled by an anisotropic thermally conductive hexagonal boron nitride coating. *Adv Funct Mater* 2020;30(10):1909196.
- [91] Nechyporchuk O, Bordes R, Köhnke T. Wet spinning of flame-retardant cellulosic fibers supported by interfacial complexation of cellulose nanofibrils with silica nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(44):39069–77.
- [92] Yang A, Cai L, Zhang R, Wang J, Hsu PC, Wang H, et al. Thermal management in nanofiber-based face mask. *Nano Lett* 2017;17(6):3506–10.
- [93] Cai L, Song AY, Wu P, Hsu PC, Peng Y, Chen J, et al. Warming up human body by nanoporous metallized polyethylene textile. *Nat Commun* 2017;8(1):496.
- [94] Hsu PC, Liu C, Song AY, Zhang Z, Peng Y, Xie J, et al. A dual-mode textile for human body radiative heating and cooling. *Sci Adv* 2017;3(11):1700895.
- [95] Cui Y, Gong H, Wang Y, Li D, Bai H. A thermally insulating textile inspired by polar bear hair. *Adv Mater* 2018;30(14):1706807.
- [96] He XH, Wang W, Liu YM, Jiang MY, Wu F, Deng K, et al. Microfluidic fabrication of bio-inspired microfibers with controllable magnetic spindlenknots for 3D assembly and water collection. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(31):17471–81.
- [97] Tansil NC, Koh LD, Han MY. Functional silk: colored and luminescent. *Adv Mater* 2012;24(11):1388–97.
- [98] Song Y, Lin Z, Kong L, Xing Y, Lin N, Zhang Z, et al. Meso-functionalization of silk fibroin by upconversion fluorescence and near infrared in vivo biosensing. *Adv Funct Mater* 2017;27(26):1700628.
- [99] Min K, Kim S, Kim CG, Kim S. Colored and fluorescent nanofibrous silk as a physically transient chemosensor and vitamin deliverer. *Sci Rep* 2017;7(1):5448.
- [100] Kim DW, Lee OJ, Kim SW, Ki CS, Chao JR, Yoo H, et al. Novel fabrication of fluorescent silk utilized in biotechnological and medical applications. *Biomaterials* 2015;70:48–56.
- [101] Cheng L, Zhao H, Huang H, Li B, Li RKY, Feng XQ, et al. Quantum dotsreinforced luminescent silkworm silk with superior mechanical properties and highly stable fluorescence. *J Mater Sci* 2019;54(13):9945–57.
- [102] Zhu B, Wang H, Leow WR, Cai Y, Loh XJ, Han MY, et al. Silk fibroin for flexible electronic devices. *Adv Mater* 2016;28(22):4250–65.
- [103] Wang C, Xia K, Wang H, Liang X, Yin Z, Zhang Y. Advanced carbon for flexible and wearable electronics. *Adv Mater* 2019;31(9):1801072.
- [104] Ye C, Ren J, Wang Y, Zhang W, Qian C, Han J, et al. Design and fabrication of silk templated electronic yarns and applications in multifunctional textiles. *Matter* 2019;1(5):1411–25.
- [105] Qi H, Schulz B, Vad T, Liu J, Mäder E, Seide G, et al. Novel carbon nanotube/cellulose composite fibers as multifunctional materials. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(40):22404–12.
- [106] Xue Y, Mou Z, Xiao H. Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications. *Nanoscale* 2017;9(39):14758–81.
- [107] Aigner TB, DeSimone E, Scheibel T. Biomedical applications of recombinant silk-based materials. *Adv Mater* 2018;30(19):1704636.
- [108] DeFrates K, Moore R, Borgesi J, Lin G, Mulderig T, Beachley V, et al. Protein-based fiber materials in medicine: a review. *Nanomaterials* 2018;8(7):457.
- [109] Hayn C, Hofmann E, Pawar K, Förster S, Scheibel T. Microfluidics-produced collagen fibers show extraordinary mechanical properties. *Nano Lett* 2016; 16(9):5917–22.
- [110] Shang L, Fu F, Cheng Y, Yu Y, Wang J, Gu Z, et al. Bioinspired multifunctional spindle-knotted microfibers from microfluidics. *Small* 2017;13(4):1600286.
- [111] Wang YL, Zhou YN, Li XY, Huang J, Wahid F, Zhong C, et al. Continuous production of antibacterial carboxymethyl chitosan–zinc supramolecular hydrogel fiber using a double-syringe injection device. *Int J Biol Macromol* 2020;156:252–61.
- [112] Xia XX, Qian ZG, Ki CS, Park YH, Kaplan DL, Lee SY. Native-sized recombinant spider silk protein produced in metabolically engineered *Escherichia coli* results in a strong fiber. *Proc Natl Acad Sci USA* 2010;107(32):14059–63.
- [113] Andersson M, Jia Q, Abella A, Lee XY, Landreh M, Purhonen P, et al. Biomimetic spinning of artificial spider silk from a chimeric minispidroin. *Nat Chem Biol* 2017;13(3):262–4.
- [114] Heidebrecht A, Eisoldt L, Diehl J, Schmidt A, Geffers M, Lang G, et al. Biomimetic fibers made of recombinant spidroins with the same toughness as natural spider silk. *Adv Mater* 2015;27(13):2189–94.
- [115] Asakura T, Umemura K, Nakazawa Y, Hirose H, Higham J, Knight D. Some observations on the structure and function of the spinning apparatus in the silkworm *Bombyx mori*. *Biomacromolecules* 2007;8(1):175–81.
- [116] Moriya M, Ohgo K, Masubuchi Y, Knight DP, Asakura T. Micro-computerized tomographic observation of the spinning apparatus in *Bombyx mori* silkworms. *Polymer* 2008;49(26):5665–9.
- [117] Luo J, Zhang L, Peng Q, Sun M, Zhang Y, Shao H, et al. Tough silk fibers prepared in air using a biomimetic microfluidic chip. *Int J Biol Macromol* 2014; 66:319–24.
- [118] Holland C, Terry AE, Porter D, Vollrath F. Comparing the rheology of native spider and silkworm spinning dope. *Nat Mater* 2006;5(11):870–4.
- [119] Moriya M, Ohgo K, Masubuchi Y, Asakura T. Flow analysis of aqueous solution of silk fibroin in the spinneret of *Bombyx mori* silkworm by combination of viscosity measurement and finite element method calculation. *Polymer* 2008;49(4):952–6.
- [120] Breslauer DN, Lee LP, Muller SJ. Simulation of flow in the silk gland. *Biomacromolecules* 2009;10(1):49–57.
- [121] Holland C, Urbach JS, Blair DL. Direct visualization of shear dependent silk fibrillogenesis. *Soft Matter* 2012;8(9):2590–4.
- [122] Mohammadi P, Aranko AS, Landowski CP, Ikkala O, Jaudzems K, Wagermaier W, et al. Biomimetic composites with enhanced toughening using silk-inspired triblock proteins and aligned nanocellulose reinforcements. *Sci Adv* 2019;5(9):eaaw2541.
- [123] Tian M, Qu L, Zhang X, Zhang K, Zhu S, Guo X, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of regenerated cellulose/graphene composite fibers. *Carbohydr Polym* 2014;111:456–62.
- [124] Yao Y, Zhang E, Xia X, Yu J, Wu K, Zhang Y, et al. Morphology and properties of cellulose/silk fibroin blend fiber prepared with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent. *Cellulose* 2015;22(1):625–35.
- [125] Yaari A, Schilt Y, Tamburu C, Raviv U, Shoseyov O. Wet spinning and drawing of human recombinant collagen. *ACS Biomater Sci Eng* 2016;2(3):349–60.