

왜 지금 거미줄에 주목하는가?

Shigeyoshi Osaki*¹

*¹School of Medicine, Nara medical University, 840 Shijo-Cho, Kashihara, Nara, 634-8521, Japan

1. 소개

20세기 후반이 되면서 합성 섬유에 대두에 의해서 천연 섬유는 상대적으로 비중이 작아졌다. 그래도 우수한 기능을 가진 솜과 명주 실 같은 천연 섬유의 수요는 아직도 유지되고 있다. 이런 가운데 실용화에는 거리가 멀지만 오래 전부터 ‘꿈의 섬유’로서 기대를 받아 온 것이 『거미줄』이다¹⁾. 부드러운 섬유 또는 강한 섬유라면 흔히 볼 수 있지만, 부드럽고 강함이라는 두 가지 특성을 동시에 가지는 섬유는 지금까지 거미줄 이외에는 보이지 않는다. ‘꿈의 섬유’로 거미줄의 특징은 도대체 무엇인가? 매우 흥미로운 것이다.

저자가 거미줄 연구를 시작했던 약 40년 전에는 세계적으로 분류학이 주류로, 인간 생활에 직결된 거미 독의 화학적 연구 등은 시작 단계에 들어섰다^{2,3)}. 전반적으로 거미줄을 전문으로 하는 연구원은 극히 적은 상황이었다. 이 원인은 합성 섬유가 꽃 피는 시대로 ‘연구는 실험실에서 하는 것이다’라고 인식하는 사람이 많아 위험을 수반하는 현장에서 거미줄의 채집과 실타래로 만드는 것의 어려움과 함께, 거미줄에 관한 연구의 방향성이 보이지 않는 것도 있어서 거미줄의 연구에 관심을 가지는 사람이 거의 없었다. 당시 거미줄에 관한 역학적 성질은 일부 보고 되고는 있었지만⁴⁾ 전반적으로 거미줄의 물리·화학적 연구가 거의 이루어지지 않았다. 그래서 이 연구에 관심을 가지고, 저자는 취미로 거미줄의 물리·화학적 연구에 초점을 두기로 하였다.

최근 경향으로 연구 방향성을 잡고 과제를 해보려는 연구자들도 많지만, 저자는 취미 차원에서 시작하였기 때문에 무언가의 어려움에 닥칠지 모르는 것도 즐거움의 하나였다. 연구를 시작한 무렵부터 현재에 이르기까지 거미줄 분자량^{5,6)}, 내열성⁷⁾, 자외선 내성⁸⁻¹²⁾, 역학 특성¹³⁻¹⁶⁾ 등의 성질을 연구하고 실용화 차원의 기능을 검토하였다^{17,18)}. 좌우간, 약 40년 사이에 거미줄이 다른 섬유에서는 볼 수 없는 독특한 성질을 가지고 있는 것으로 나타났다.

한편, 20세기 말이 되어 거미줄 유전자의 염기 서열이 밝혀지면서¹⁹⁾ 유전 공학 기법을 이용한 거미줄 단백질의 생산에 관한 연구 결과를 토대로²⁰⁾, 거미줄의 독특한 특성이 어떤 분자 구조에 유래하는지에 초점을 두는 연구도 나타나기 시작하였다^{21,22)}.

여기에서는 거미줄 역학 특성에서 얻은 위기관리^{13,23,24)}와 신뢰성^{25,26)} 등 (역주 : 저자는 거미의 생태를 관찰하면서 거미의 놀라운 지혜에서 위기관리 기술 및 신뢰성을 연구한 바 있음)은 서술하지 않겠지만 ‘거미줄의 특징은 무엇인가?’라는 관점에서 주로 독특한 물리·화학적 특성과 실용화로 이어질 가능성을 포함한 연구 성과에 대해서 서술하였다.

2. 거미줄의 아미노산 조성 and 밀도

거미줄에서 끈적끈적하며 늘어나기 쉬운 것은 위사로 동지의 골격을 형성하고, 역학적으로 강한 것은 경사이다. 일반적으로 거미는 경사와 위사를 포함하고 7종류의 실을 용도에 따라서 자유롭게 사용하고 있다. 여기서는 생명선 역할을 하는 견인사를 중심으로 이야기를 진행하려고 한다 (그림1).

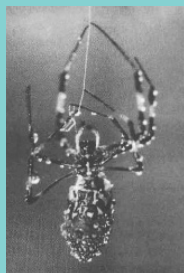


그림 1. 얇은 견인사 (생명선)에 매달려있는 거미

견인사는 단백질로 구성되어 있으며, 그 단백질 구성의 아미노산 비율로 글리신 잔기가 약 40%, 알라닌 잔기가 약 30%이다⁷⁾. 견인사의 유연성은 글리신 잔기 함량이 많음에 기인하고, 글리신 잔기가 많이 들어있는 위사의 유연성은 이보다 좋을 수가 없다.

거미의 견인사 열적 특성으로는 250℃에서 조금씩 분해되기 시작하여 350℃가 되면 무게가 절반 정도, 600℃에서는 모두 분해되는 것으로 나타났다⁷⁾. 이 결과로 보면, 거미의 견인사는 융점이 없고, 적어도 250℃까지 열적으로 안정한 내열성 소재임을 알 수 있다.

견인사의 밀도는 1.29g/cm³이며⁷⁾, 폴리에틸렌의 0.91 ~ 0.96g/cm³ 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트의 1.34 ~ 1.39g/cm³ 등의 합성 고분자에 비해 큰 차이가 없다. 그러나 최근 언론에서 ‘거미줄은 강철보다 강한’이라고 오해를 불러일으키는 표현으로 큰 혼란이 초래된다. 아무래도 거미줄과 강철의 무게 당 강도를 비교한 것이라고 생각되는데 이 부분에 대해서 기재되지 않았다. 그래서 거의 모든 사람은 같은 굵기를 가진 실의 강도 비교로 생각한다. 강철의 밀도가 7.86g/cm³도 있으며, 무게 당 강도를 비교하면 거미줄을 제외한 대부분의 소재는 강철보다 강해지기 때문에 이 표현은 오해의 소지가 있다. 따라서 많은 사람들이 순수히 받아들일 수 있는 단위 면적당의 강도로 비교해야 한다.

3. 거미줄의 분자량

저자는 30여 년 전에 거미줄의 분자량 측정하는 것을 시도하였지만, 용제의 문제에 직면하여 더 이상 진전되지 못하였다. 그러나 2003년도 필요성을 느껴 무당거미의 분자량 측정에 나서기로 하였다²⁸⁾. 당시 외국에서는 전기영동법을 이용하여 남북 아메리카에 서식하는 무당거미 (*Nephila clavipes*)의 거미줄 분자량이 보고되었다^{29,30)}. 측정에서 환원 상태와 비 환원 상태의 차이 이외에 데이터 편차가 매우 크고 정확한 값을 구할 필요가 있었다. 또한, 지금까지 작은 분자량의 단백질마커 밖에 없었기 때문에 큰 분자량 측정이 어려운 문제가 있었다. 이 문제점을 해결하고자, 큰 분자량의 마커를 이용하여 일본의 무당거미 (*Nephila clavata*)의 거미줄 분자량을 구하기로 하였다.

그 결과 일본 무당거미의 거미줄에 대한 환원 상태에서 분자량은 약 270kDa⁵⁾이며, 원사에 해당하는 비 환원 상태에서의 분자량은 약 600kDa⁶⁾임을 알 수 있었다. 이 결과로 자연 상태의 거미줄은 270kDa 정도의 분자 2개가 이황화 결합에 의해 큰 분자량을 가진 단백질로 이루어진 것을 알 수 있었다⁶⁾.

2002년도 전 세계적으로 선풍을 일으킨 캐나다 벤처 기업이 유전 공학적인 방법으로 염소의 우유에서 만들어낸 섬유 분자량은 약 60kDa인 것으로 보고되고 있다²⁰⁾. 이 결과는 천연 거미줄보다 한자리 적은 수치이다. 덧붙여서, 최근 유전 공학 기법으로 만들어진 단백질도 적어도 분자량의 값을 측정하면 대략적으로 어떤 수준인지 평가할 수 있을 것이다.

4. 거미줄의 탄성률

거미줄은 역학적으로 강한 것으로 알려져 있지만, 얼마나 강한 것일까. 이미 보고된 거미줄의 탄성률은 5000개 이상의 필라멘트로 이루어진 섬유 다발의 연신 상태에서 X선 회절 사진이다³¹⁾.

하지만, 수천 개의 필라멘트에 힘이 균일하게 분포된다는 보장이 없는 것과 굵기가 다른 수천 개의 필라멘트의 단면적을 모노필라멘트 1개씩 구하는 것은 거의 불가능에 가깝기 때문에, 탄성률의 측정 방법 자체에 문제가 있는 것으로 나타났다. 그래서 얇은 필라멘트의 응력-변형 곡선에서 탄성 계수를 구하기로 하였다. 특히 거미는 성장과 함께 분비하는 실의 굵기도 다르기 때문에 거미의 성장에 따른 실 탄성률의 무게 의존성을 조사하였다.

그 결과, 무당거미 유체의 거미줄 탄성률은 약 10GPa이며, 성체의 거미줄 탄성률은 약 13GPa인 것으로 나타났다. 참고로, 폴리에틸렌의 결정 탄성률은 약 200GPa³²⁾, 폴리스티렌의 비결정 탄성률은 약 2.0GPa³³⁾인 것에서 거미줄은 유연하면서도 탄성률이 큰 것으로 이해할 수 있다.

또한, 길이 방향으로 형상이 극도로 변형되는 명주실 등은 역학 측정용 샘플 길이 방향의 각 위치에서 단면적을 측정하는 것은 매우 어려운 일이기 때문에, 보고 된 역학 응력과 계수 데이터의 신뢰성은 충분히 생각해볼 필요가 있다.

5. 거미줄 구조

거미줄은 부드럽고 강하다는 독특한 특성을 나타낸다. 많은 연구자들은 이러한 독특한 특성의 유래를 찾을 수 있도록 화학 구조의 관점에서 그 해명을 위해 노력해왔다^{19-22,34}. 저자도 35여 년 전부터 여러 번 명료한 회절이 보이는 X선 회절 사진을 찍기 위해 노력했지만, 다른 연구자와 마찬가지로 흐린 회절 패턴 밖에 얻을 수 없었다. 그러나 유전 공학의 발전에 의해 DNA 염기 서열에서 단백질의 아미노산 서열을 알게 되고 나서는 미세 구조의 모습이 조금씩 잡히게 되었다¹⁹⁻²². 글리신-리치 요소로 β 스피럴 등의 이차 구조로 이루어진 비결정 영역에, 알라닌-리치 요소를 갖는 β 시트 결정 영역이 떠 있는 미세 구조가 예상되고 있다³⁵. 비결정 영역은 늘어남과 유연성을, 결정 영역은 역학 강도에 각각 기여한다. 그러나 아직 이 정도 정보에서는 섬유 축 방향의 탄성률의 크기는 설명할 수 없다.

지금까지 많은 연구자의 노력에도 불구하고 거미줄의 독특한 물성을 화학 구조를 포함하여 미세 구조에서 이해하기 위해서는 모르는 것이 너무 많다. 자연은 쉽게 비밀을 폭로 해주지 않을지도 모른다. 콜라겐, 견, 거미줄 등의 천연 물질의 결정 구조에 대해 아직 확실한 결론을 얻을 수 있지 않은 것은 역시 천연 섬유만의 어려움일지도 모른다. 앞으로도 새로운 도전이 필요할 것이다.

6. 거미줄은 자외선에 강하다!

누에의 비단실은 자외선에 약하기 때문에 '여름에는 기모노를 입고 야외를 걷지 말라'고 할 정도이다. 그러나 자외선에 약한 것은 비단 뿐만 아니라 정도의 차는 있지만 대부분의 섬유도 마찬가지다. 자외선 조사에 의한 라디칼 발생은 단백질 분해를 나타낸다. 그래서 라디칼 강도를 ESR (역주 : 전자스핀공명)으로 측정된 결과, 거미줄은 견사보다 라디칼 양이 적고 열화되기 어려운 것으로 나타났다 (그림2)¹⁰.

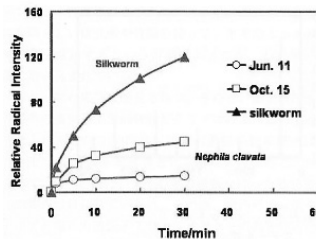


그림 2. 무당거미 (Nephila clavata)의 견인사 및 견사 (Silkworm silk)에 대한 ESR 라디칼 신호 강도 (Relative Radical Intensity)의 자외선 조사 시간 의존성¹⁰⁾

또한 자외선 조사에 의해 초기 단백질이 어느 정도 분해되는지를 분자량 관점에서 측정된 결과, 거미줄은 누에 비단보다 1.7배나 열화되기 어려운 것으로 나타났다⁵⁾. 이러한 결과에서 거미줄은 누에 비단보다 자외선 내성이 우수한 것을 알 수 있다.

그런데 교외를 걷다가 주행성의 무당거미집을 보면 '햇빛의 자외선에 거미줄이 낡아 등지가 만신창이가 되고 먹이가 안 잡히는 것은 아닐까?'라고 걱정한다. 그래서 자외선 (UV-A)를 조사한 무당거미의 거미줄 강도를 측정된 결과, 자외선 조사 시간과 함께 거미줄은 역학적으로 강화되면서 역학 응력은 최대치를 나타낸 뒤에 감소하였다 (그림3)¹¹⁾.

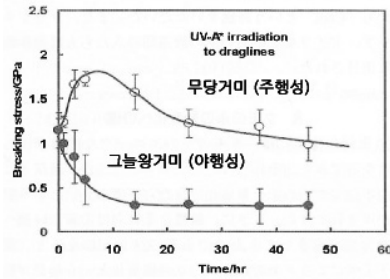


그림 3. 무당거미와 그늘왕거미 견인사의 파단 응력 (Breaking stress)의 자외선 (UV-A) 조사 시간 의존성¹²⁾

그리고 초기 응력까지 떨어졌을 때 거미는 동지를 다시 고치는 것으로 나타났다. 한편, 야행성의 그늘왕거미의 거미줄 강도는 자외선 조사에 의해 감소하였으며, 이는 밤에 활동하기 때문에 자외선을 받지 않는 거미줄이 자외선 내성을 가질 필요는 없었던 것이다. 이 결과는 거미가 야행성에서 주행성으로 진화했다는 증거를 주는 것으로 흥미롭다¹²⁾.

7. 거미줄 실용적 강도

7.1 사람은 거미줄에 매달릴 수 있을까?

『거미줄은 강하다!』라고 해도 사람들은 야외에 있는 거미 동지를 빨리 끊을 수 있기 때문에 체감 상 그렇게 강한 줄 모른다. 만약 사람이 거미줄에 매달린다면 사람들은 거미줄의 강함을 체감으로 받아들일 것이다. 하지만 사람들이 매달리기 위해 싫어하는 거미에서 수십만 가닥의 거미줄을 모아야 되며, 그 작업은 매우 어려운 일이다. 이러한 문제들을 극복하고 매달리는데 성공하면 거미줄의 실용화를 향한 첫 걸음이 될지도 모른다.

저자는 거미에서 어렵게 모은 섬유 다발에 매달리려고 했으나 쉽게 잘리는 등 실패의 연속이었다. 그런데 2006년에 13cm 정도 길이로 19만개의 거미줄을 모음으로써 우리 집의 우드 데크에 몸무게 65kg의 저자가 거미줄에 매달리는데 성공하였다 (그림4)^{17,27)}.



그림4. 거미줄에 매달려있는 65kg의 저자

아쿠타가와 류노스케의 『거미줄』(역주 : 죄를 짓고 저승의 지옥에 떨어진 간다타가 석가모니가 내려준 거미줄을 타고 극락으로 갈 수 있는 기회를 잡지만 이기심 때문에 다시 지옥으로 떨어진다는 내용을 담은 작품, 1918년 作)의 세계를 실현하고 거미줄은 강하다는 것의 체감을 많은 사람들에게 느끼게 해준 것은 분명하다. 다만 성공했다고는 하지만 사용한 거미줄의 집합체는 실과 실 사이의 틈이 많아 일시적으로 매달릴 수 있었다고 해도 시간이 지날수록 가느다란 실이 조금씩 떨어져서 매우 튼튼한 줄이라고 할 수 없다는 것이다. 즉, 실제 강도는 가는 실을 묶은 다발에서 계산되는 이론 강도와는 비교가 되지 않을 정도로 작았다. ‘이를 어떻게든

하지 않으면'이라는 생각이 머리 한 구석에 남아 있었다.

7.2 거미줄로 바이올린 줄은 가능한가?

2009년 봄, '지난번에 매달렸던 거미줄 뭉치가 바이올린의 줄에 사용될 수 있을까?'라는 생각을 하였다. 다만, 수중에는 13cm 길이의 짧은 실 뭉치밖에 없으며 활의 마찰을 견디며 들을 수 있는 소리를 낼 수 있는 현이 될 거라고는 전혀 생각하지 못하였다. 흥미 위주였지만 그 해 여름부터 지금까지 시도하지 못한 긴 거미줄을 얻는 것에 도전하였다. 그 결과, 간신히 끈 같은 것을 얻을 수 있었다. 그러나 그 끈도 금방 끊어져 버리고 바이올린의 줄로 사용되기에는 무리가 있었다. 그래서 저자는 바이올린 교실의 레슨도 다니고, 현을 켜는 법, 튜닝 방법, 현의 관리 방식 등을 공부하여 어떻게 하면 끊어지기 어려운 바이올린 줄을 만들 수 있는 공부하고 진행해보기로 하였다.

2010년 9월, 겨우 끊어지지 않는 현을 만들 수 있었다. 바로 음성 주파수 특성 실험을 진행하였는데, 거미줄로 만든 바이올린 줄은 기존의 줄과 비교하였을 때 배음 (역주 : 어떠한 음을 낼 때 일어나는 주진동 외에 부분진동으로 발생하는 소리)이 너무 많아서 음색에 큰 폭의 차이가 있는 것으로 나타났다 (그림5)¹⁸⁾.

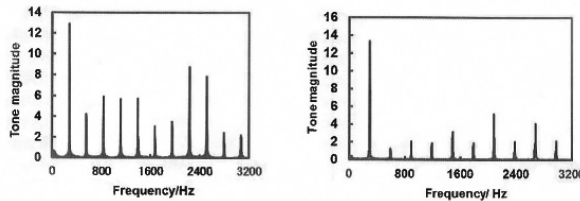


그림 5. 음성 신호의 푸리에 분석에서 얻어진 파워 스펙트럼¹⁸⁾ 좌 : 거미줄 현, 우 : 금속 현

당시 저자에게는 과학적 증명이라고 생각하고 있었다. 하지만 아무리 과학적이라고 해도 바이올린 연주의 상쾌함은 인간의 감각이 우선시되어야 하는 것이다. 그렇기에 현 제작자의 자기만족에 끝나는 과오를 저지르지 않기 위해서 프로 바이올리니스트에게 음색의 평가를 맡겼다. 그 결과, 프로 바이올리니스트는 많은 배음의 존재를 확인할 수 있었으며, 『부드럽고 편안하고 깊은 음색』이라는 평가를 받았다. 이 평가를 통해 나의 실험 결과를 뒷받침하게 된 것이다.

거미줄의 현을 사용하면 일반적인 바이올린에도 명기 스트라디바리우스의 음색과 비교해도 손색이 없는 음색을 내는 것으로 나타났다. 게다가 기존의 현과 거미줄로 만든 현을 각각 스트라디바리우스에 세팅하여 비교한 결과, 거미줄로 만든 현이 스트라디바리우스에 가장 적합한 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 포함하여 음악 전문가는 '거미줄로 만든 현을 이용하면 음악이 바뀐다!'라고 평가하였다.

끊어지기 어려운 거미줄로 만든 현의 단면을 살펴보면 섬유 간에 거의 빈틈없는 독특한 형태로 촘촘하게 모여 있는 구조(쌍임 구조)를 관찰할 수 있다 (그림6).

이러한 구조가 높은 강도로 깊은 음색을 자아낼 수 있는 거미줄로 만든 현의 비밀이라고 생각하였다. 섬유 다발을 구성하는 각각의 원사 형태가 원주형의 경우 각 원사의 마찰은 선 접촉에 불과하였지만 그림 6과 같은 다각형의 경우 면 접촉으로 원사와 원사 간의 표면 마찰이 강해져 섬유 다발이 끊어지기 어려운 것이다.

촘촘하게 모여 있는 쌍임 구조를 가지는 섬유 다발은 거미줄에 한정되지 않고 나일론, 폴리에스테르, 폴리에틸렌에도 만들 수 있도록 사업화를 계획하고 있다.

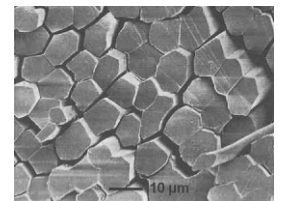


그림 6. 거미줄로 만든 현의 단면

깊은 음색과 독특한 현의 구조에 관한 과학적 증명을 포함한 저자 논문이 2012년 4월 미국의 물리학 학회지 Physical Review Letters에 실렸다¹⁸⁾. 또한, 영국 BBC와 미국 ABC를 포함한 세계 25여 개국의 언론 보도를 통해 사운드가 방송되면서 세계의 많은 시청자로부터 'Cool'이라는 평가를 받았다. 한편 브라질, 러시아, 독일 등 여러 먼 나라의 방송국에서도 촬영을 위해 일본을 방문하였다.

8. 거미줄 양산화의 길

20세기 후반에 거미줄의 독특한 특성이 밝혀졌다. 거미줄과 같은 특성을 가지는 섬유를 유전 공학 기법으로 양산화하면 이상적일 것이라고 생각하였다. 섬유 산업의 새로운 길에 대한 기대감이 높아진 것이다. 21세기가 되면서 유전자 공학에 의하여 거미줄은 단백질 섬유화라는 결과가 과학 잡지 『사이언스』에 발표 되었다²⁰⁾. 이 놀랄만한 결과는 2002년 캐나다의 벤처기업인 넥시아와 미 육군에 의해서 발표되었다. 풍부한 자금력을 바탕으로 훌륭한 연구소와 목장을 가지고 염소 우유에서 거미줄을 양산한다는 계획이었지만 2009년에 폐업하였다.

넥시아의 연구 성과 발표 이후 세계 각국에서는 거미줄의 유전자 공학적 연구가 우후죽순처럼 시작되었다. 2007년에는 누에의 유전자 재조합에 의해서 거미줄이 10% 정도 포함된 명주실을 만든 연구 결과가 보고되었다³⁶⁾. 다만, 거미줄의 특성을 가졌다는 보고는 볼 수 없었다. 그 이후 국내외에서는 누에나 박테리아를 이용한 유전자 공학적 방법으로 거미줄을 만들었다는 언론 위주의 보도가 주를 이루고 있다. 이러한 보도의 경우 데이터의 진위가 분명치 않은 경우도 있으며, 이에 대한 출처를 밝히지 못하는 실정이다.

한편, 거미줄의 양산화에 관하여 유전 공학적 방법뿐만 아니라 거미줄에 비슷한 독특한 특성을 가진 단백질을 화학 합성으로 만드는 구상도 세워지고 있다는 것을 말해두고 싶다.

9. 마무리

취미로 시작하여 40년 가까이 계속하고 있는 거미줄 연구이지만 그 과정에서 거미줄의 독특한 특성이 속속 밝혀져 왔다. 특히 베일에 감춰진 거미줄의 비밀을 조금이라도 이해할 수 있을 때는 애인을 만난 것과 같은 감동을 맛보았다. 저자에게는 역시 거미는 신선한 자극을 주는 좋은 파트너일지도 모른다. 거미줄의 비밀은 대단히 심오한 것이다. 앞으로도 계속 비밀을 파헤치고 싶다.

덧붙여, 최근 세계적으로 거미줄 단백질의 양산화에 많은 투자와 관심들이 증가하고 있는 것은 좋은 일이다. 하지만 양산화를 위한 연구 개발에 관해서는 실용화까지 상당히 높은 장벽을 타고 넘어 갈 각오가 필요하다고 생각한다. 안일한 접근으로 자연계는 쉽게 비밀을 알려줄 리가 만무하다. 그래서 앞으로 천천히 연구 개발에 의해 조금씩 비밀을 파헤쳐서 실용화의 길에 다가가는 것이 중요할 것이다.

참고문헌

- 1) F. Lucas, Discovery, 25, 20 (1964).
- 2) R. P. Gregson & I. Spence, Comp. Biochem. Physiol. C. 74, 125 (1983).
- 3) S. Osaki, J. Synth. Org. Chem. Jpn, 43, 828 (1985).
- 4) R. W. Work, Text. Res. J., 46, 485 (1976).
- 5) T. Matsuhira, K. Yamamoto & S. Osaki, Polym. J., 45, 1167 (2013).
- 6) T. Matsuhira & S. Osaki, Polym. J., 47, in press.
- 7) S. Osaki, Acta Arachnol., 37, 69 (1989).
- 8) S. Osaki, Acta Arachnol., 43, 1 (1994).
- 9) S. Osaki, Acta Arachnol., 46, 1 (1997).
- 10) S. Osaki, K. Yamamoto, A. Kajiwara & M. M

- 11) S. Osaki, *Polym. J.*, 36, 657 (2004).
- 12) S. Osaki & M. Osaki, *Polym. J.*, 43, 200 (2011).
- 13) S. Osaki, *Nature*, 384, 419 (1996).
- 14) S. Osaki, *Int. J. Bio. Macro.*, 24, 283 (1999).
- 15) S. Osaki & R. Ishikawa, *Polym. J.*, 34, 25 (2002).
- 16) S. Osaki, *Polym. J.*, 39, 267 (2007).
- 17) S. Osaki, *Polym. Prepts. Jpn.*, 55, 1844 (2006).
- 18) S. Osaki, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 154301 (2012).
- 19) M. Xu & R. V. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 87, 7120 (1990).
- 20) A. Lazaris, So. Arcidiacono, Y. Huang, J-F. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E. A. Welsh, J. W. Soares & C. N. Karatzas, *Science*, 295, 472 (2002).
- 21) C. Y. Hayashi & R. V. Lewis, *Science*, 287, 1477 (2000).
- 22) F. Vollrath & D. Porter. *Soft Matter*, 2, 377 (2006).
- 23) 大崎茂芳, 「クモの糸のミステリー」 (中央公論社) 2000年.
- 24) S. Osaki, *Polym. J.*, 35, 261 (2003).
- 25) S. Osaki, *Polym. J.*, 43, 194 (2011).
- 26) 大崎茂芳, 「クモはなぜ糸から落ちないのか」 (PHP研究所) 2004年.
- 27) 大崎茂芳, 「クモの糸の秘密」 (岩波書店) 2008年.
- 28) K Yamamoto & S.Osaki, *Polym. Prept. Jpn.*, 55, 2135 (2006).
- 29) C. M. Mello, K. Senecal, B. Yeung, P. Vouros & D. Kaplan. In *Silk Polymers* (eds D. Kaplan, W. W. Adams, B. Farmer & C. Viney) p. 67 (American Chemical Society, Washington, USA, 1995).
- 30) A. Sponner, B. Schlott, F. Vollrath, E. Unger, F. Grosse & K. Weisshart, *Biochem.*, 44, 4727 (2005).
- 31) A. M. Becker, D. V. Mahoney, P. G. Lenhert, R. K. Eby, D. Kaplan & W. W. Adams, In *Silk Polymers* (eds D. Kaplan, W. W. Adams, B. Farmer & C. Viney) p. 185 (American Chemical Society, Washington, USA, 1995).
- 32) M. Matsuo & C. Sawatari, *Macromol.*, 19, 2036 (1986).
- 33) K Nakamae, T. Nishino, K. Hata & T. Matsumoto, *Kobunshi Ronbunshu*, 42, 211 (1985).
- 34) T. Asakura, Y. Suzuki, Y. Nakazawa, G. P. Holland & J. L. Yarger, *Soft Matter*, 9, 11440 (2013).
- 35) Y. Termonia, *Macromol.*, 27, 7378 (1994).
- 36) K Shimizu, K. Shiomi, Z. Kajiura, M. Nakazaki, *J. Seric. Sci. Jpn.*, 73, 15 (2004).