

2.3 Spinnenseide

- zäher als Stahl, leichter als synthetisches Garn
- Ökobilanz

Wissens

WERKSTOFFE

Schusswesten aus Spinnennetz

Leichter als Watte und zäher als Stahl: Nach dem Vorbild der Natur wollen Forscher künstliche Spinnenfäden weben.

Unter dem Mikroskop gleicht sie einem Monster: Acht Beine und acht dunkel funkelnde Augen sind zu erkennen. Der Mund ist gespickt mit spitzen Klauen. In jeder steckt ein Sack voll Gift.

„Bei diesem Anblick kann es einem eiskalt den Rücken runterlaufen“, findet Fritz Vollrath. Dennoch packt er beherzt zu. Denn der 53-Jährige ist Spinnenforscher und muss das Krabbeltier „melken“.

Zuerst bändigt er die Beine mit kleinen Nadelchen und stülpt ein Moskitonetz über das Hinterteil der Seidenspinne. Dann fädelt Vollrath den Spinnenfaden auf die Spule eines Elektromotors und schaltet ihn ein. „Erst nach fast einem Kilometer Fadenlänge geht der Spinne der Saft aus“, erklärt der deutsche Gastprofessor am Department of Zoology der britischen Oxford University.

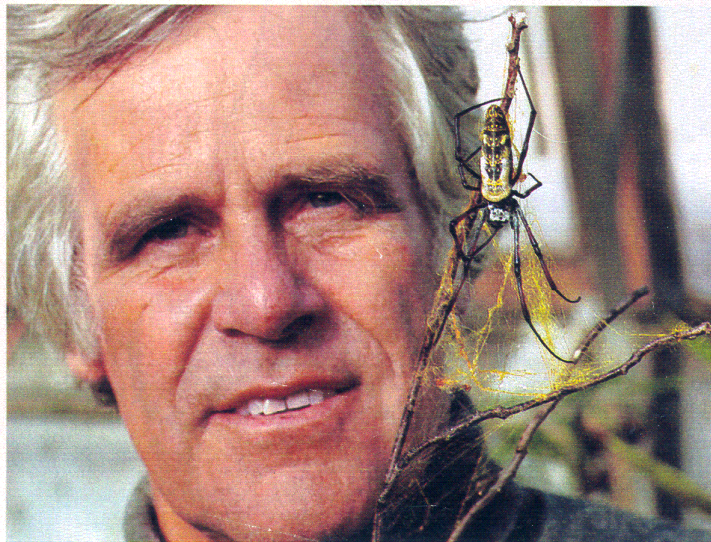
Die überragenden physikalischen Eigenschaften verdankt der Spinnfaden einer gleichmäßigen Anordnung von Molekülketten in seinem Inneren, die „wie in einer Ziehharmonika aufgefaltet sind“, erklärt Vollrath. Diese elastische Form entsteht aber erst im Drüsengang kurz bevor das schleimige Sekret aus dem Körper austritt. Verantwortlich ist eine höhere Säurekonzentration im Ausführungsgang: Sie kappt einige Verknüpfungen, so dass sich die sonst unverschlüsselt verhedderten Molekülketten entknäulen können. Beim Hinauspressen bildet sich dann die charakteristische Faltstruktur. „Je nach Säuregrad kann die Spinne die Dehnbarkeit des Faden regulieren“, erläutert Vollrath.

Um dieses intelligente Spinnsekret weltweit Wettlauf der Chemiekonzerne

• **kugelsichere Westen, Panzerwände**

• **chemisch geklärt, gentechnisch produzierbar (Ziegen-Milchdrüsen, Bakterien und Hefen, Tabakpflanzen, Kartoffeln, Säugetierzellen)**

• **aber: Spinnprozeß entscheidend für mechanische Eigenschaften**



Arachnologe Vollrath, Seidenspinne: Bioreaktor mit tadelloser Ökobilanz

seriöser:

Nephila edulis @ 25 °C, Spinnengeschwindigkeit 20 mm/s \Leftrightarrow Kevlar 81/98

Faserdurchmesser (μm)	3.35 ± 0.63	12
max. Dehnung	0.39 ± 0.08	0.05
max. Spannung (GPa)	1.15 ± 0.20	3.6
max. E-Modul (GPa)	7.9 ± 1.8	90
Bruchenergie (kJ/kg)	165 ± 30	33
Dichte (g/cm^3)	1.3	7.8

mit **Wasser**: **Superkontraktion** (55% Längenreduktion),
E-Modul 10^{10} Pa \Rightarrow 10^7 Pa, Dehnbarkeit steigt stark an

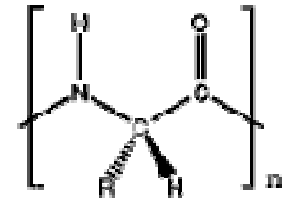
Wie kommt es dazu?

Chemie \Rightarrow Kristallographie \Rightarrow Morphologie (Spinnprozeß)

2.3.1 Struktur und Morphologie von Spinnenseide

- chemisch: **Protein**
- Protein: Polypeptid aus Aminosäuren

Protein Polymer:



R Groups in Silks:



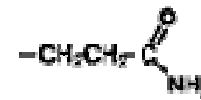
Glycine (G)



Alanine (A)



Serine (S)



Glutamine (Q)



Tyrosine (Y)



Leucine (L)

- **Spinnenseide:** 1990 komplett sequenziert



Proline (P)

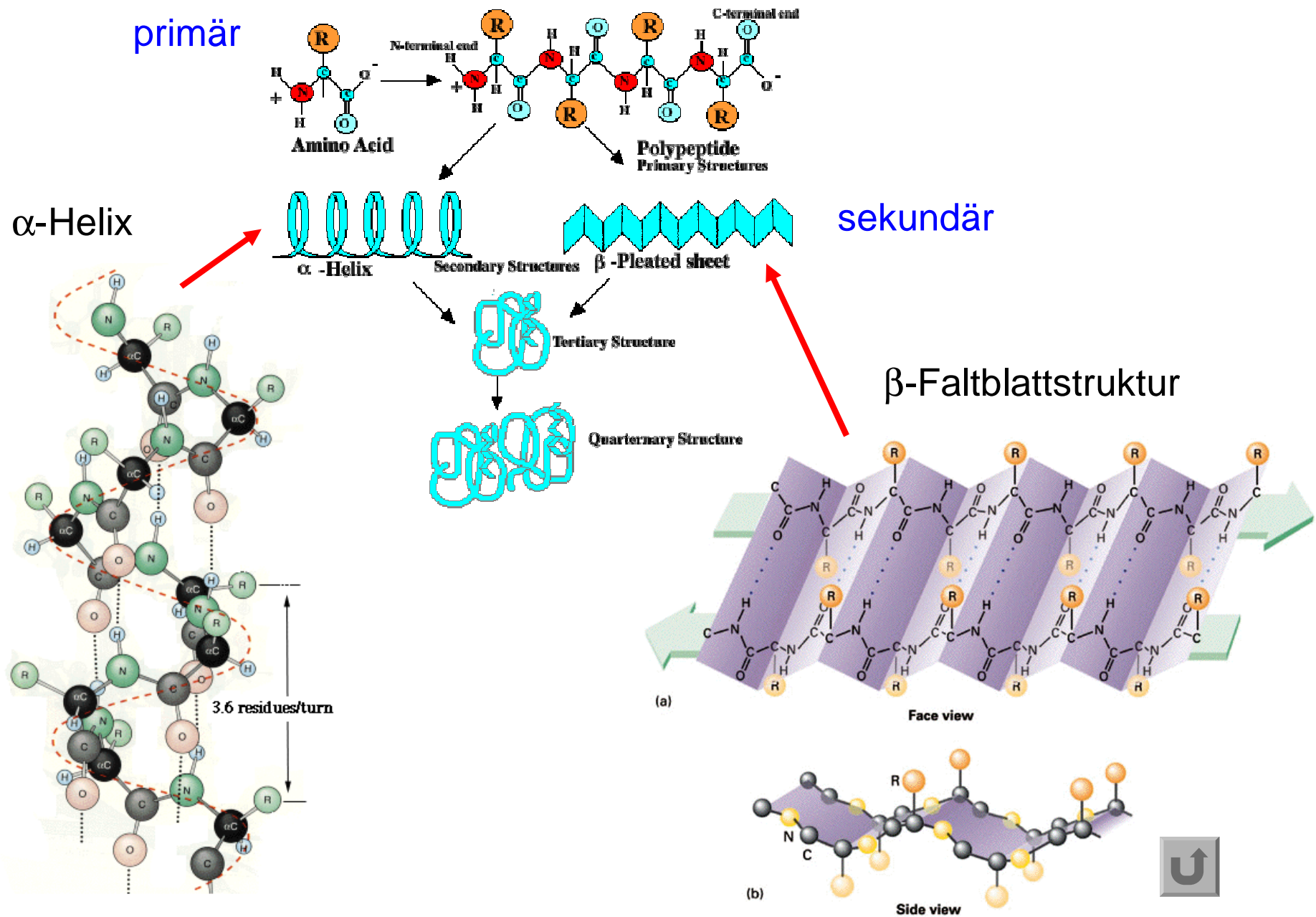
- **Kopolymer** (2 Segmente):

- weiches Segment: ungeordnete Struktur, glycin-reich (60%)
- hartes Segment: β -Faltblatt-Kristall, alanin-reich (75%)

- **Kristallgröße** aus Röntgendiffraktion: $5 \times 6 \times 20 \text{ nm}^3$



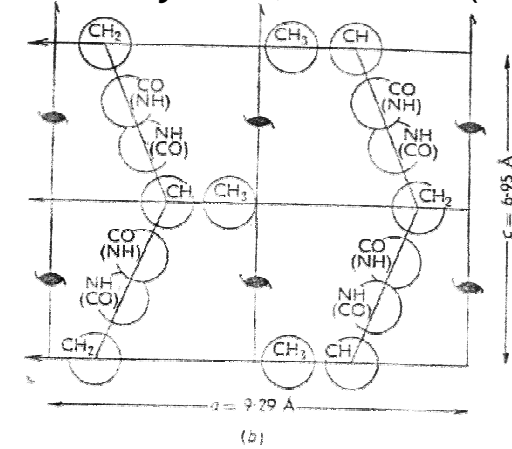
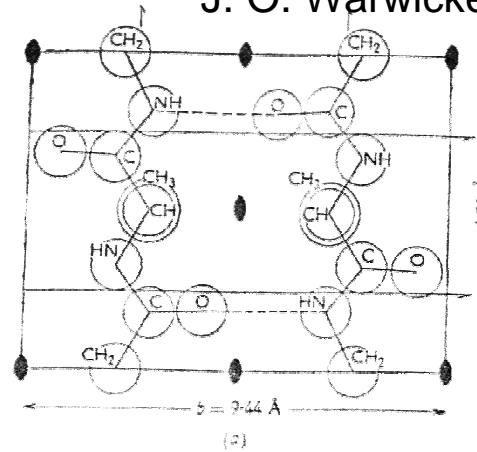
Hierarchische Struktur von Proteinen



Struktur von Spinnenseide



J. O. Warwicker, *Acta Cryst.* 7, 565-573 (1954)



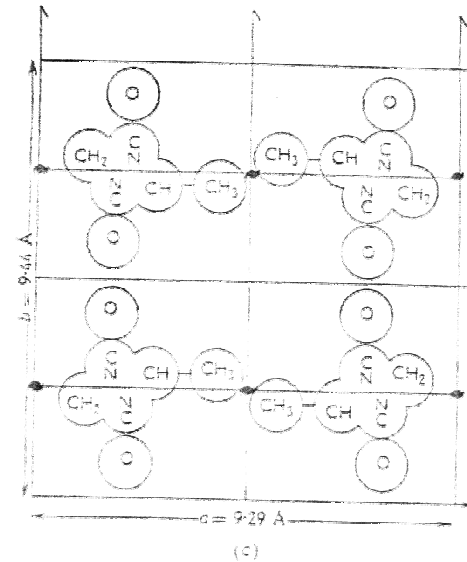
P22₁2₁

orthorhombisch

$a = 10.6 \text{ \AA}$

$b = 9.44 \text{ \AA}$

$c = 6.95 \text{ \AA}$



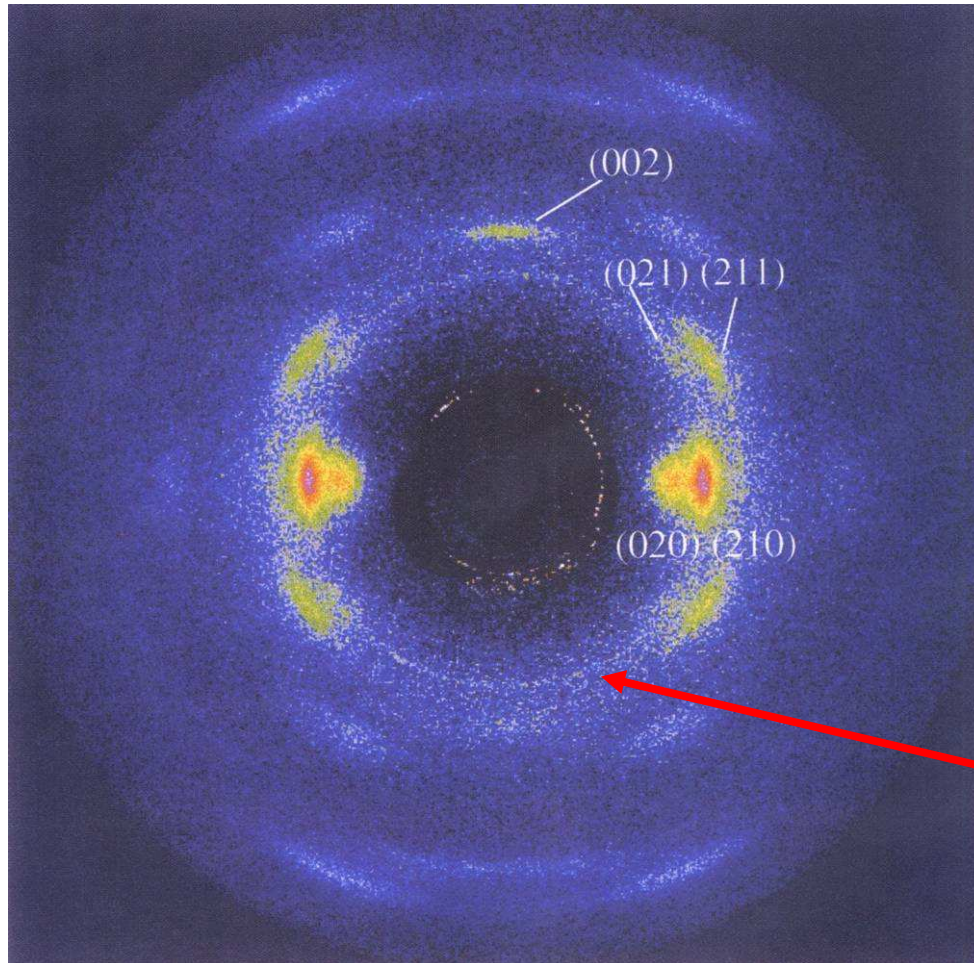
```

QG A GAAAAA-GG-
GQG GYG GLG GQG
GQG GYG GLG GQG A --- --- GQG A GAAAAAAGGA
GQG GYG GLG SQG A GRG --- GQG A GAAAAA-GGA
GQG GYG GLG SQG A GRG GLG GQG A GAAAAAAGGA
GQG GYG GLG NQG A GRG --- GQG A ----AAAAGGA
GQG GYG GLG SQG A GRG GLG GQG A GAAAAA-GGA
GQG GYG GLG GQG A
GQG GYG GLG SQG A GRG GLG GQG A GAAAAAAGGA
GQG --- GLG GQG A --- --- GQG A GASAAAA-CGA
GQG GYG GLG SQG A GRG --- GEG A GAAAAA-GGA
GQG GYG GLG GQG A
GQG GYG GLG SQG A GRG GLG GQG A GAAAA---CGA
GQG --- GLG GQG A --- --- GQG A GAAAAA-GGA
GQG GYG GLG SQG A GRG GLG GQG A GAAAAAAGGA
GQG GYG GLG SQG A GRG --- GQG A GAAAAA-GGA
GQR GYG GLG NQG A GRG GLG GQG A GAAAAAAGGA
GQG GYG GLG NQG A GRG --- GQG A ----AAAAGGA
GQG GYG GLG SQG A GRG --- GQG A GAAAAA-VGA
GQE --- GIR GQG A
GQG GYG GLG SQG S GRG GLG GQG A GAAAAA-GGA
GQG --- GLG GQG A --- --- GQG A GAAAAA-GGA
RQG GYG GLG SQG A GRG --- GQG A GAAAAA-GGV
GQG GYG GLG GQG V GRG GLG GQG A GAAAA---GGA
GQG GYG GVG SGA S
    
```

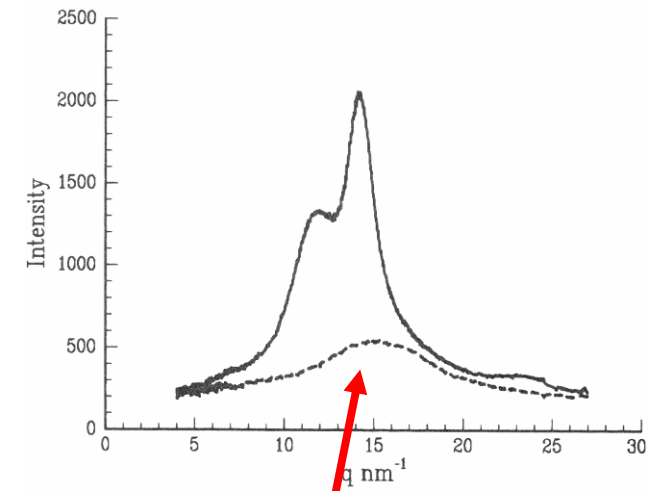
GQG GYG GLG GQG A GRG GLG GQG	AGA7G2A
Block 1	Block 2
Soft	Hard

Sequenzierung kristalliner und amorpher Bereiche

Spinnenseide-Faserdiffraktogramme (Mikrodiffraction)



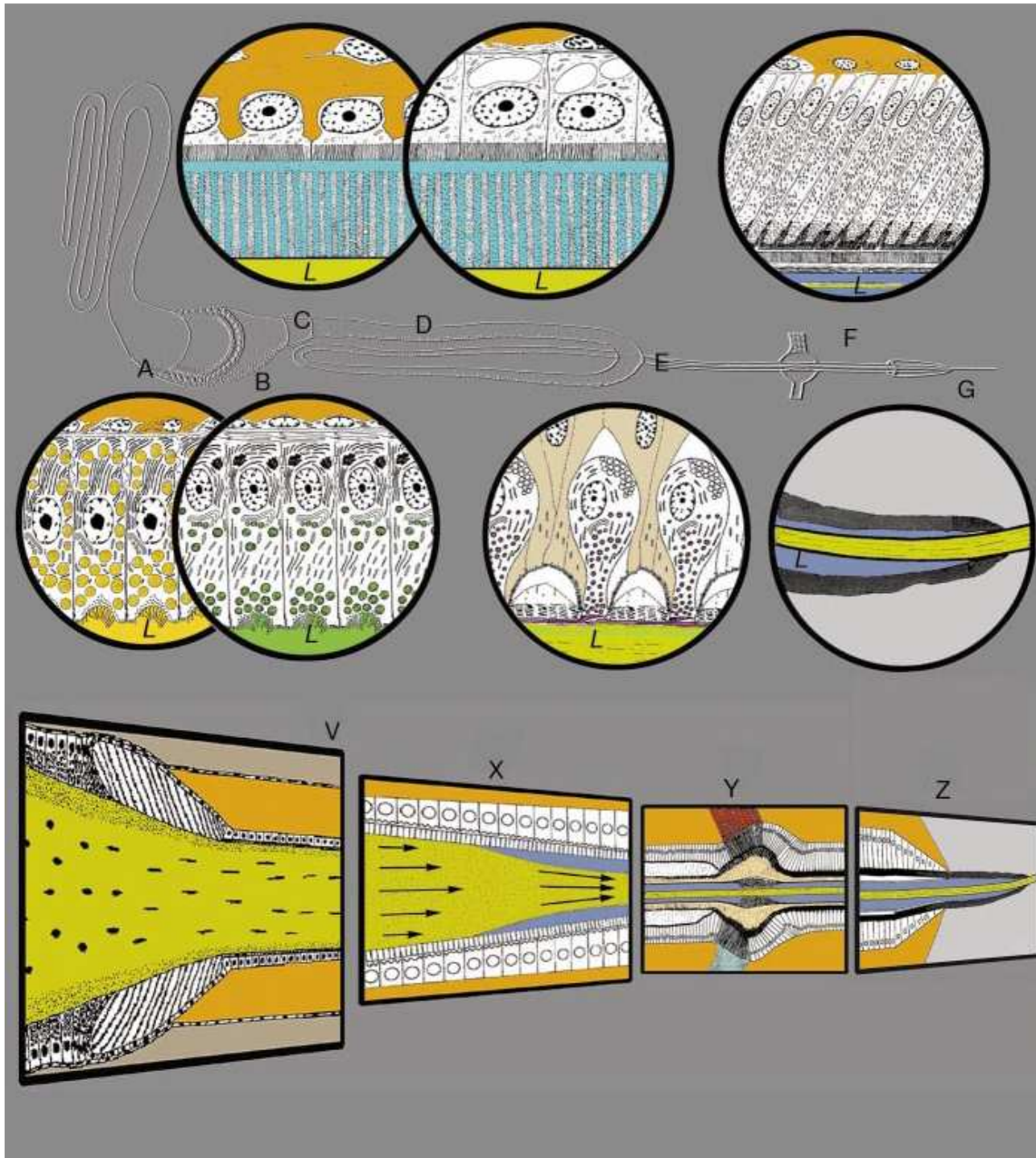
Integration:



amorpher Anteil

Spinnorgan

89



F. Vollrath, D. P. Knight
Nature **410**, 541-548 (2001)

Synthese und Spinnvorgang

- flüssigkristalline Phase
- Wasser als Lösungsmittel
- saures Milieu (Säurebad)
- Dehnung an Luft
- Reduzierung des Wassergehalts an Luft

Effizienz der Spinne

- keine unkontrollierte Reorientierung
- geringer Kraftaufwand
- wenig Defekte durch Vororientierung

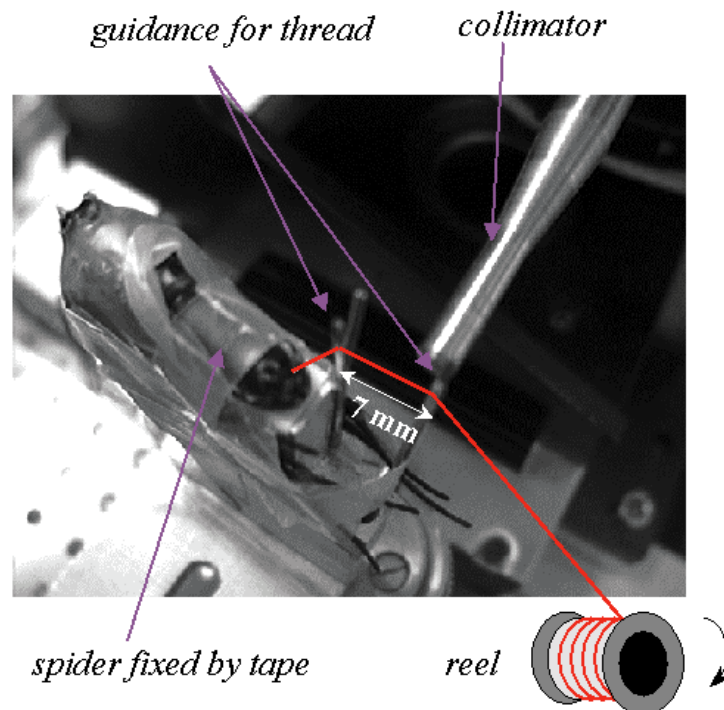
„**Lebenslinie**“ (Spinnen funktioniert bis zu 1 km!)



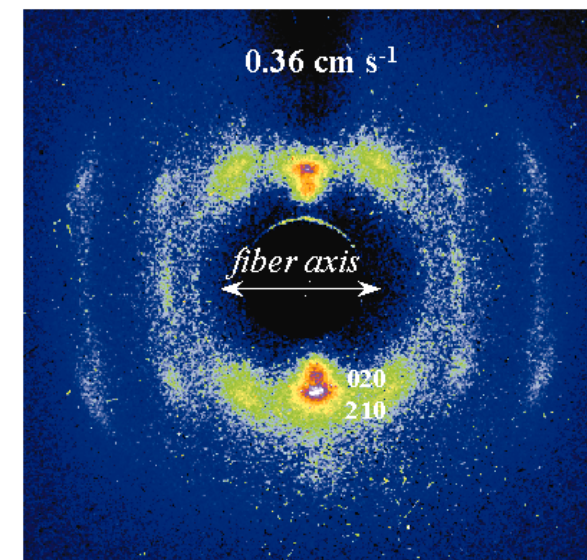
In situ Experimente an spinnenden Spinnen

- **schwach** streuende Probe (5 μm Faden)
- hohe Strahlenschäden
- Einfluß äußerer Parameter (Temperatur, Spinnengeschwindigkeit) auf Struktur der Seide?

„forced silking“
(Zwangs-Spinn-Experiment)

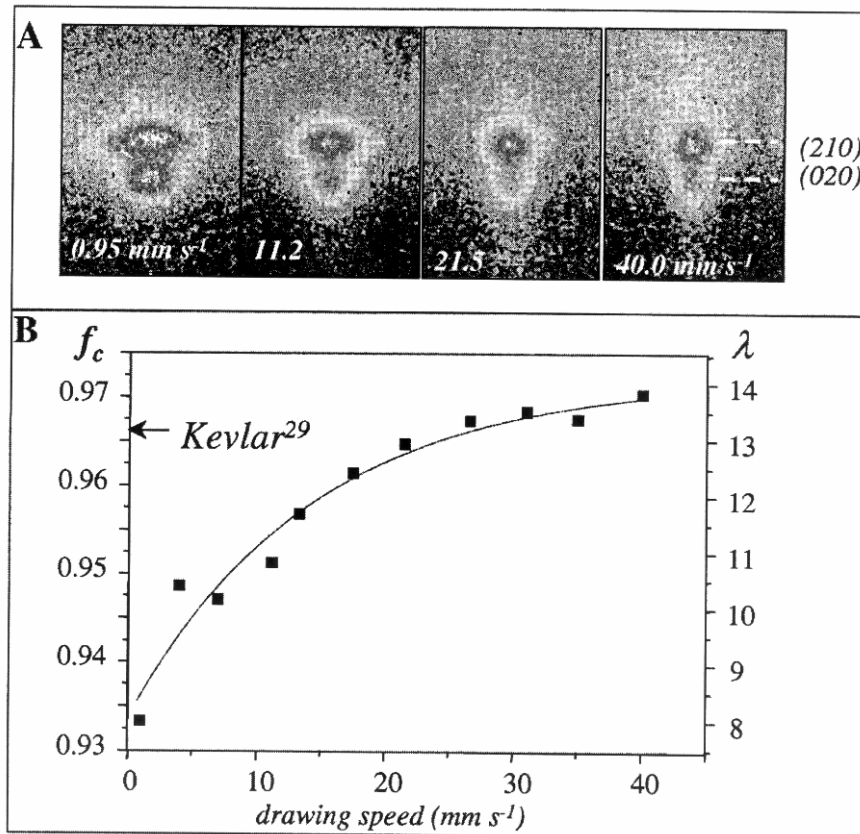


Diffraktogramm
bei 0.36 cm/s

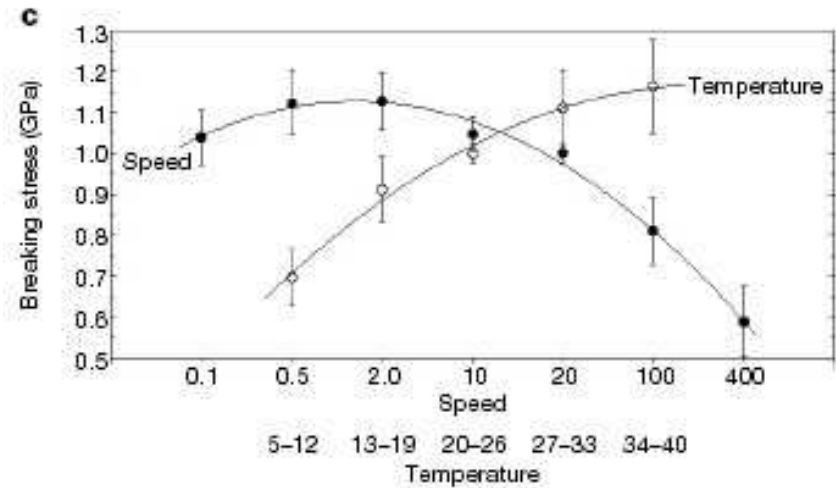


C. Riekel, M. Müller, F. Vollrath
Macromolecules **32**, 4464-4466 (1999)

Orientierungsänderung als Funktion der Spinnengeschwindigkeit

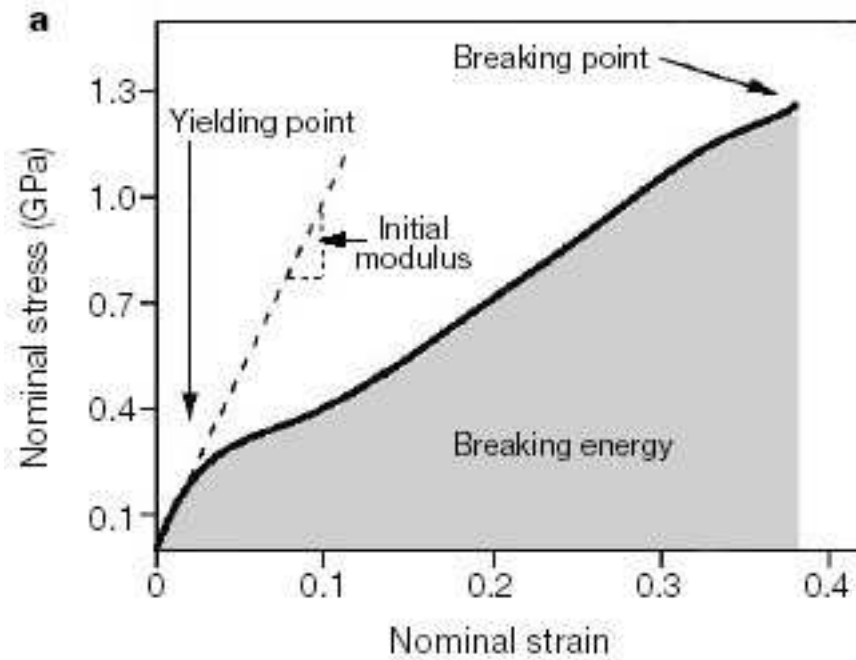


maximale Spannung als Funktion von Temperatur und Spinnengeschwindigkeit



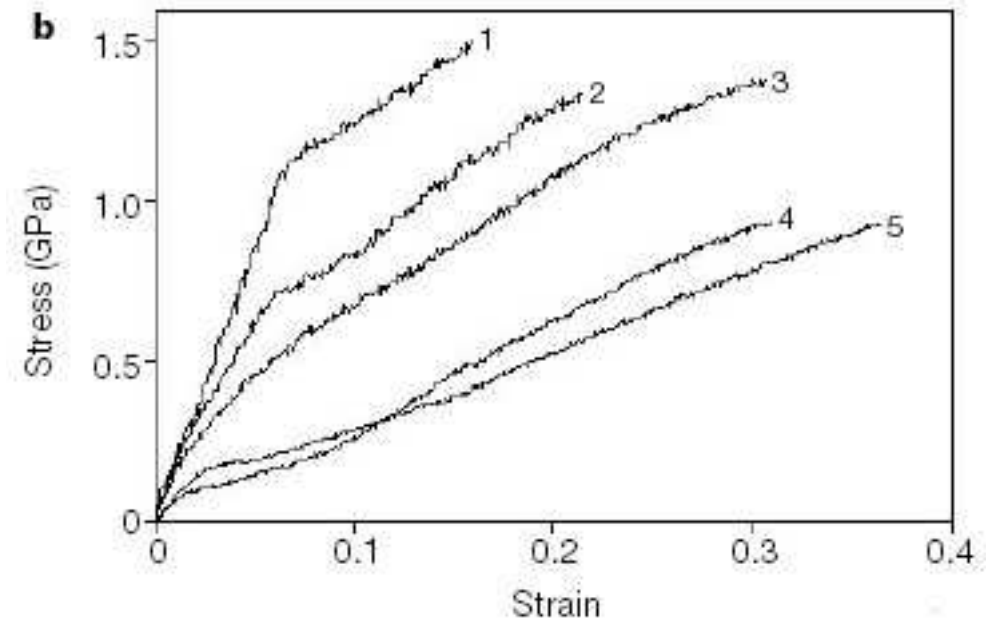
F. Vollrath, D. P. Knight
Nature **410**, 541-548 (2001)

2.3.2 Mechanische Eigenschaften von Spinnenseide

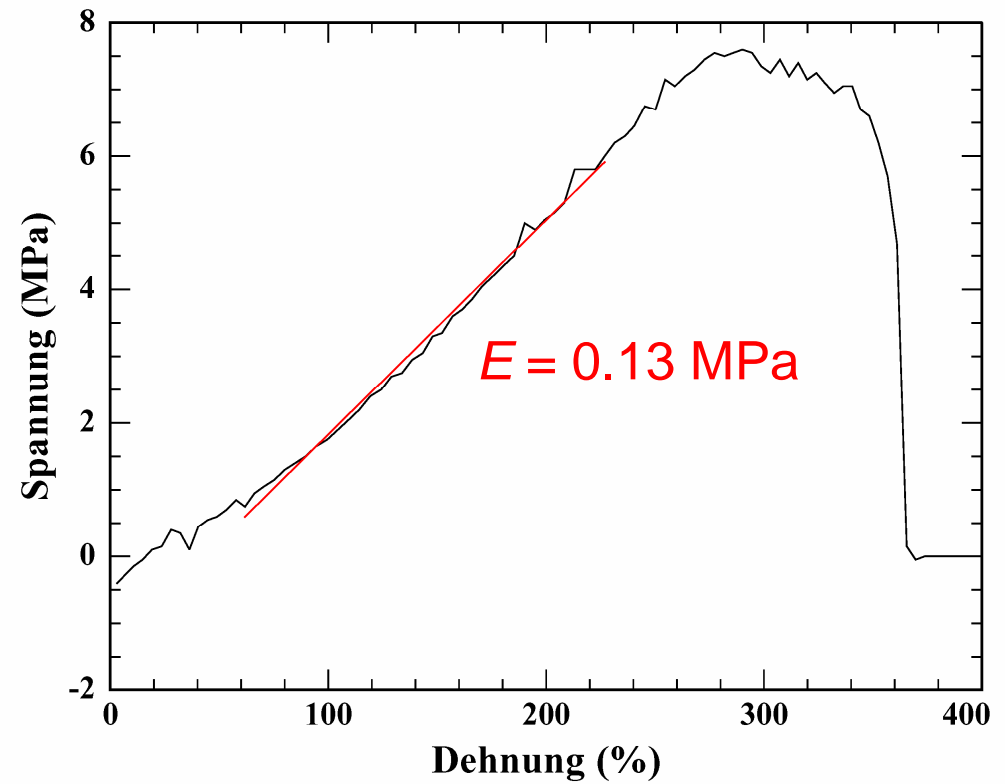
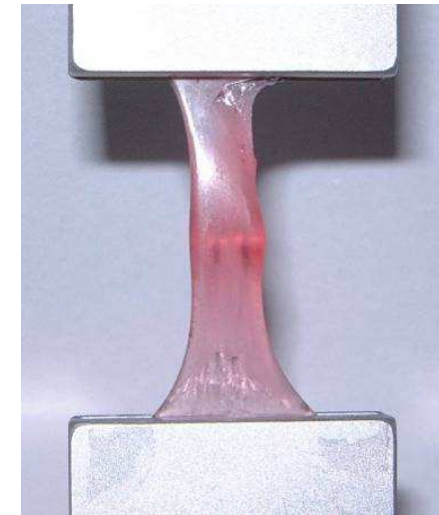


typisches
Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Variation mit der Spinnenart



Mechanische Eigenschaften von Gummibärchen



Gummibärchen im Schleswig-Holstein-Magazin (09.12.03)

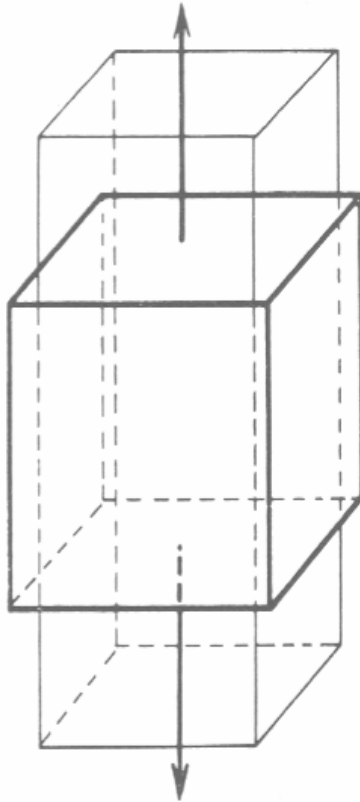


M4: Elastizität und Viskoelastizität

Hookesches Gesetz $\sigma = E\varepsilon$

Spannung $\frac{F}{A}$ Elastizitätsmodul „Young's modulus“ $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ Dehnung $\frac{\Delta l}{l}$

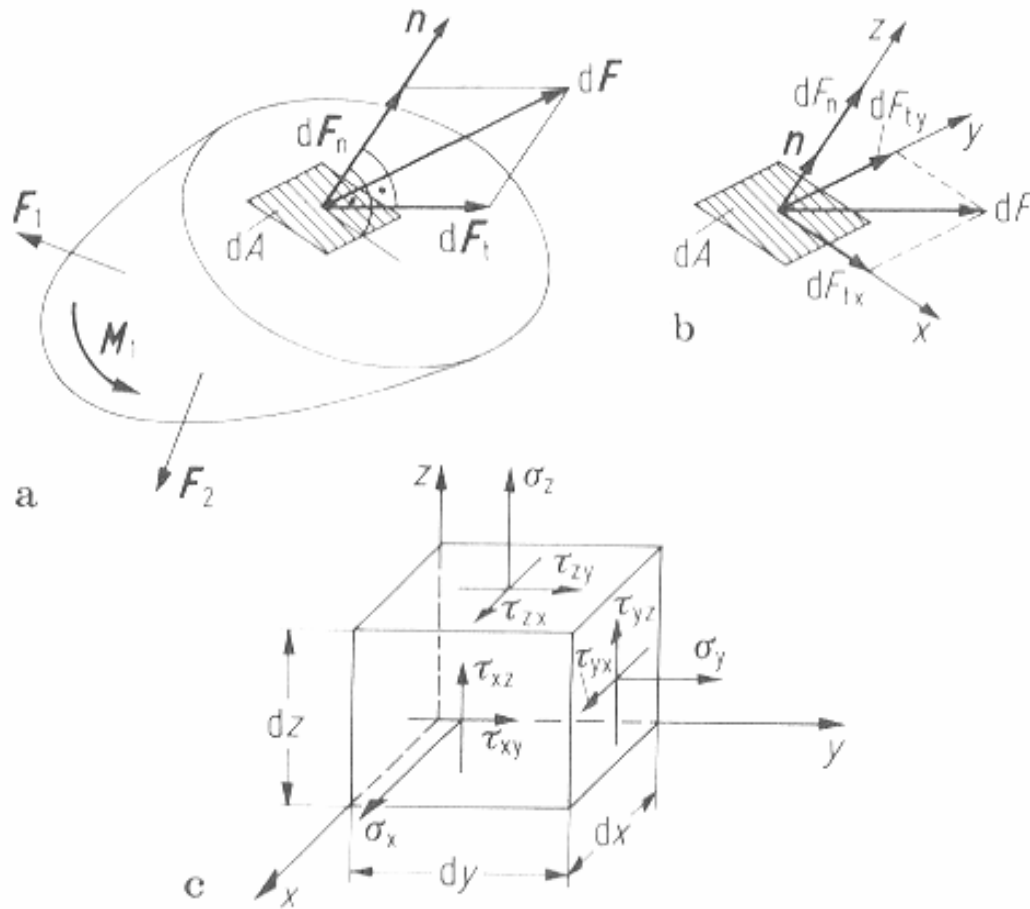
Querkontraktion



Poisson-Zahl

$$\mu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}$$

Spannung und Dehnung allgemein: Tensoren (Matrizen)



$$\sigma = E\varepsilon$$

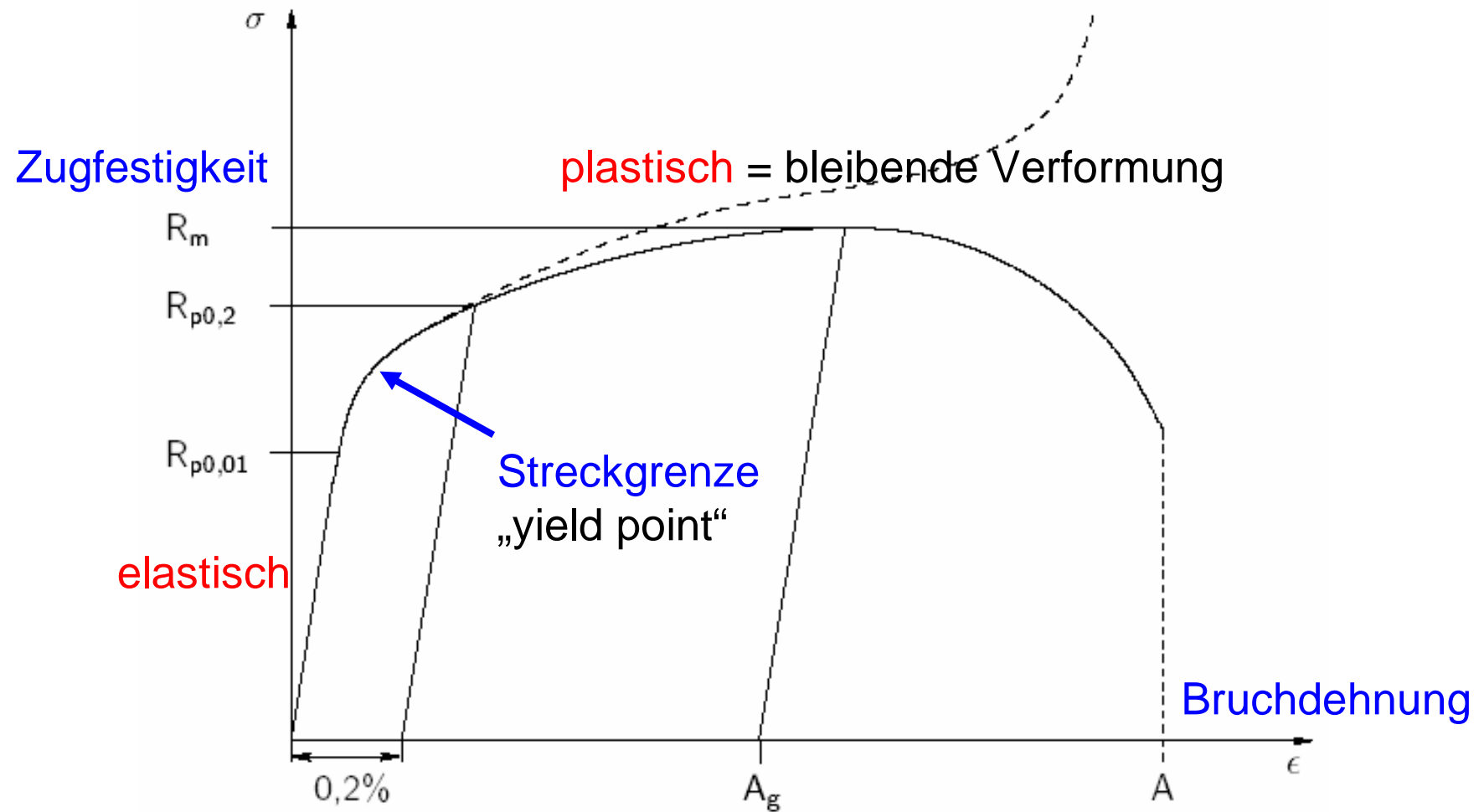
$$\tau = G\gamma$$

Scherspannung, -modul, -winkel

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix}$$

Dubbel,
Taschenbuch für den Maschinenbau

schematische Spannungs-Dehnungs-Kurve



Bruchenergie:
$$W = \int F \, dl = \int \sigma A l \, d\epsilon = V \int \sigma \, d\epsilon$$