

## 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

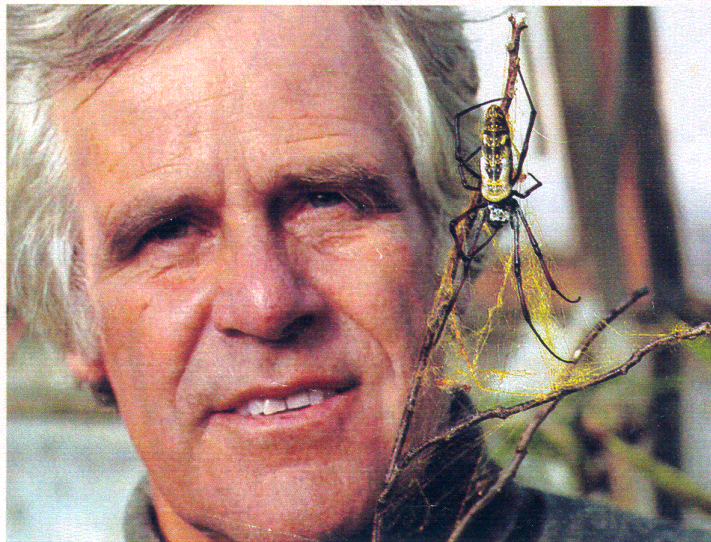
Die überragenden physikalischen Eigenschaften verdankt der Spinnfaden einer gleichmäßigen Anordnung von Molekülketten in seinem Inneren, die „wie in einer Ziehharmonika aufgefaltet sind“, erklärt Vollrath. Diese elastische Form entsteht aber erst im Drüsengang kurz bevor das schleimige Sekret aus dem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

Um dieses intelligente Spinnsekret heranzubringen, führt der amerikanische weltweite 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

Spiegel 14/2001, S. 188

seriöser:

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

---

Faserdurchmesser ( $\mu\text{m}$ )	$3.35 \pm 0.63$	12
max. Dehnung	<b>0.39</b> $\pm 0.08$	0.05
max. Spannung (GPa)	$1.15 \pm 0.20$	<b>3.6</b>
max. E-Modul (GPa)	$7.9 \pm 1.8$	90
Bruchenergie (kJ/kg)	<b>165</b> $\pm 30$	33
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.3	7.8

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

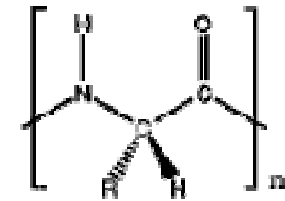
Wie kommt es dazu?

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:



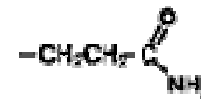
Glycine (G)



Alanine (A)



Serine (S)



Glutamine (Q)



Tyrosine (Y)



Leucine (L)

- **Spinnenseide:** 1990 komplett sequenziert



Proline (P)

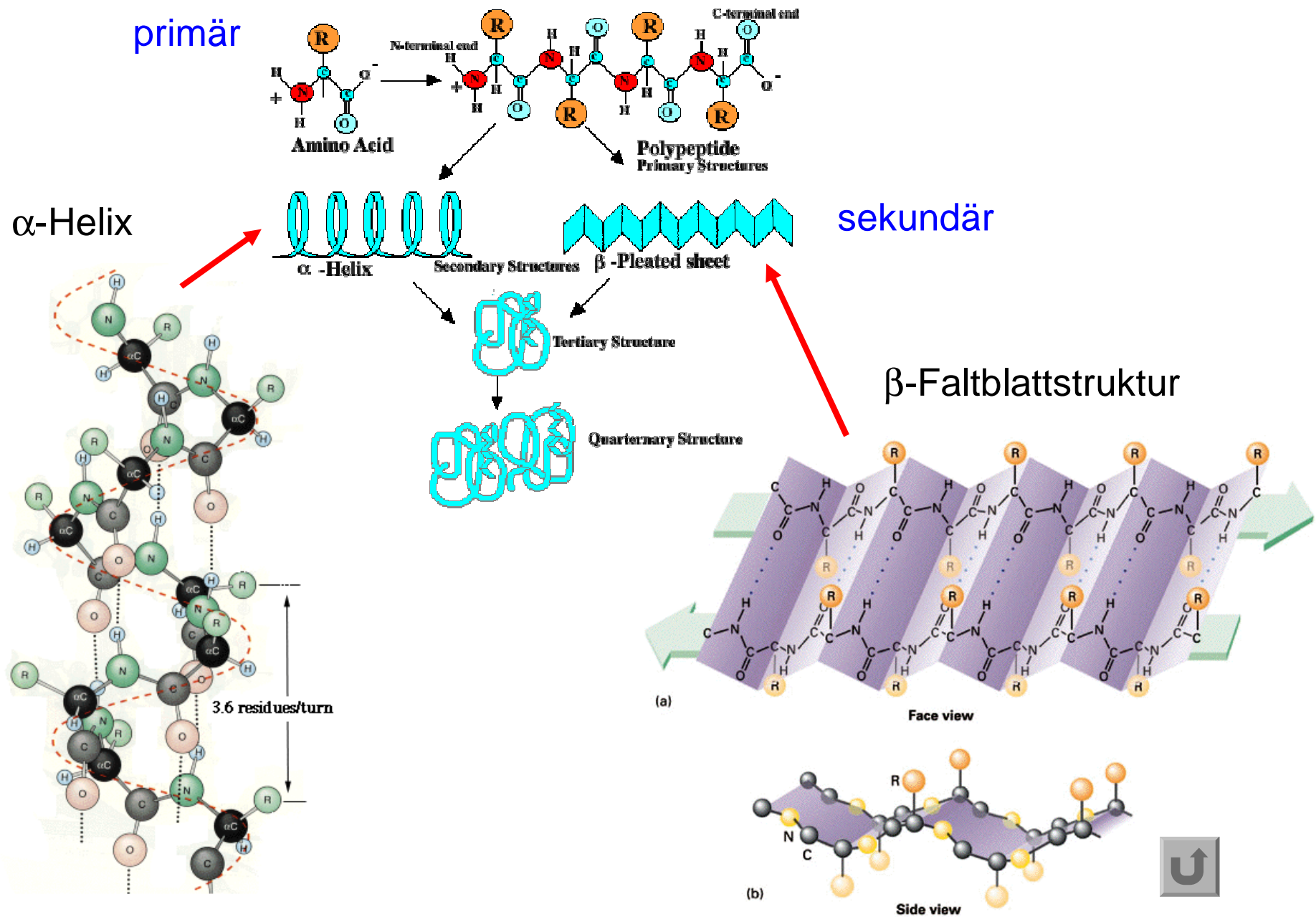
- **Kopolymer** (2 Segmente):

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

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



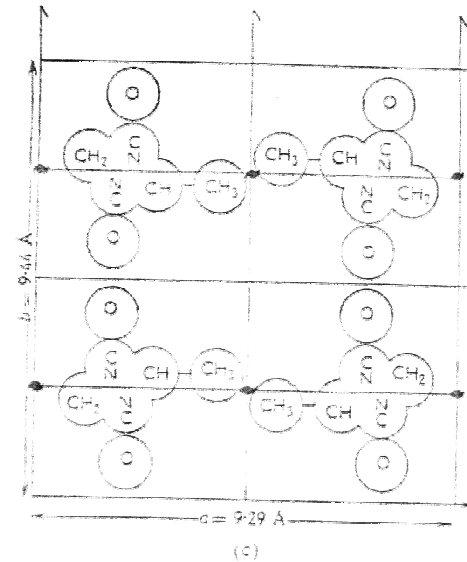
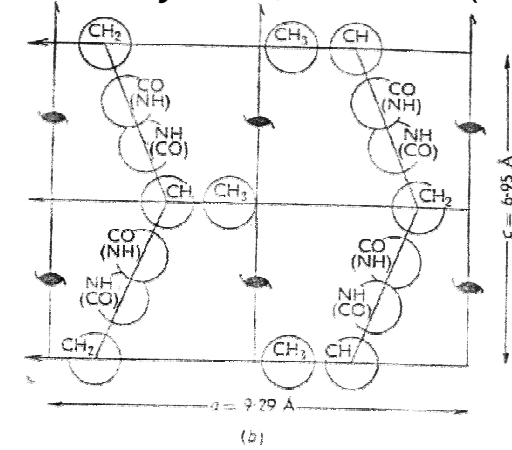
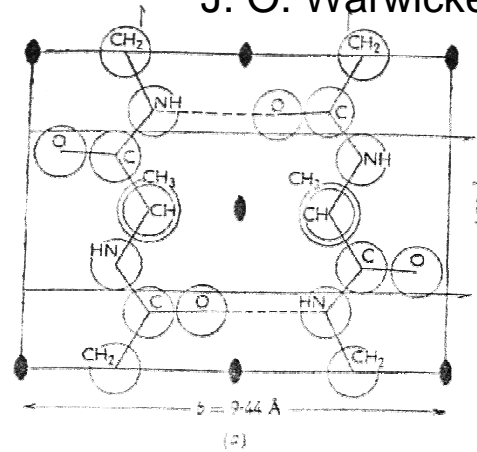
# Hierarchische Struktur von Proteinen



# Struktur von Spinnenseide



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



P22<sub>1</sub>2<sub>1</sub>

orthorhombisch

$a = 10.6 \text{ \AA}$

$b = 9.44 \text{ \AA}$

$c = 6.95 \text{ \AA}$

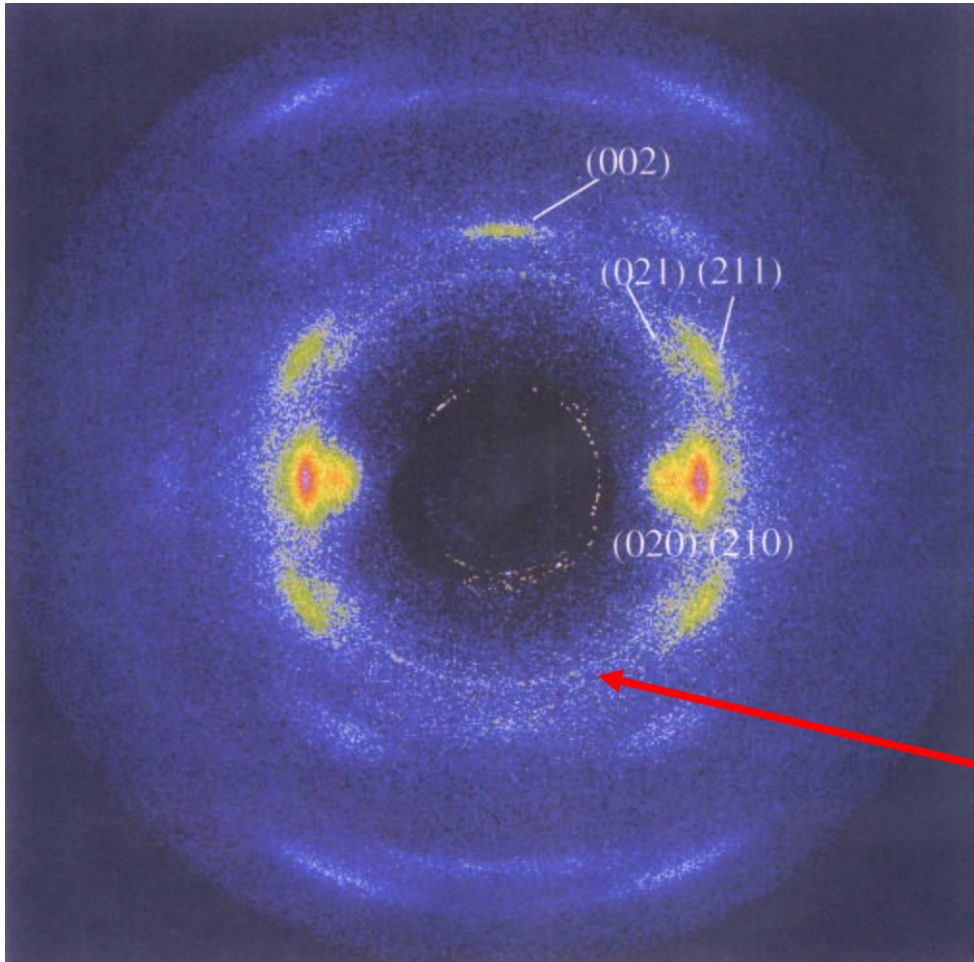
QG A GAAAAA-GG-

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 GAAAAA-GGA  
 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

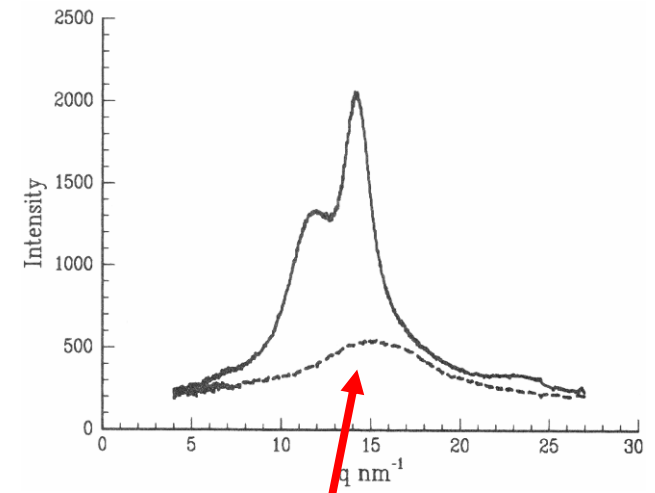
GQG GYG GLG GQG A GRG GLG GQG	<b>AGA7G2A</b>
Block 1	Block 2
Soft	Hard

Sequenzierung kristalliner und amorpher Bereiche

# Spinnenseide-Faserdiffraktogramme (Mikrodiffraction)



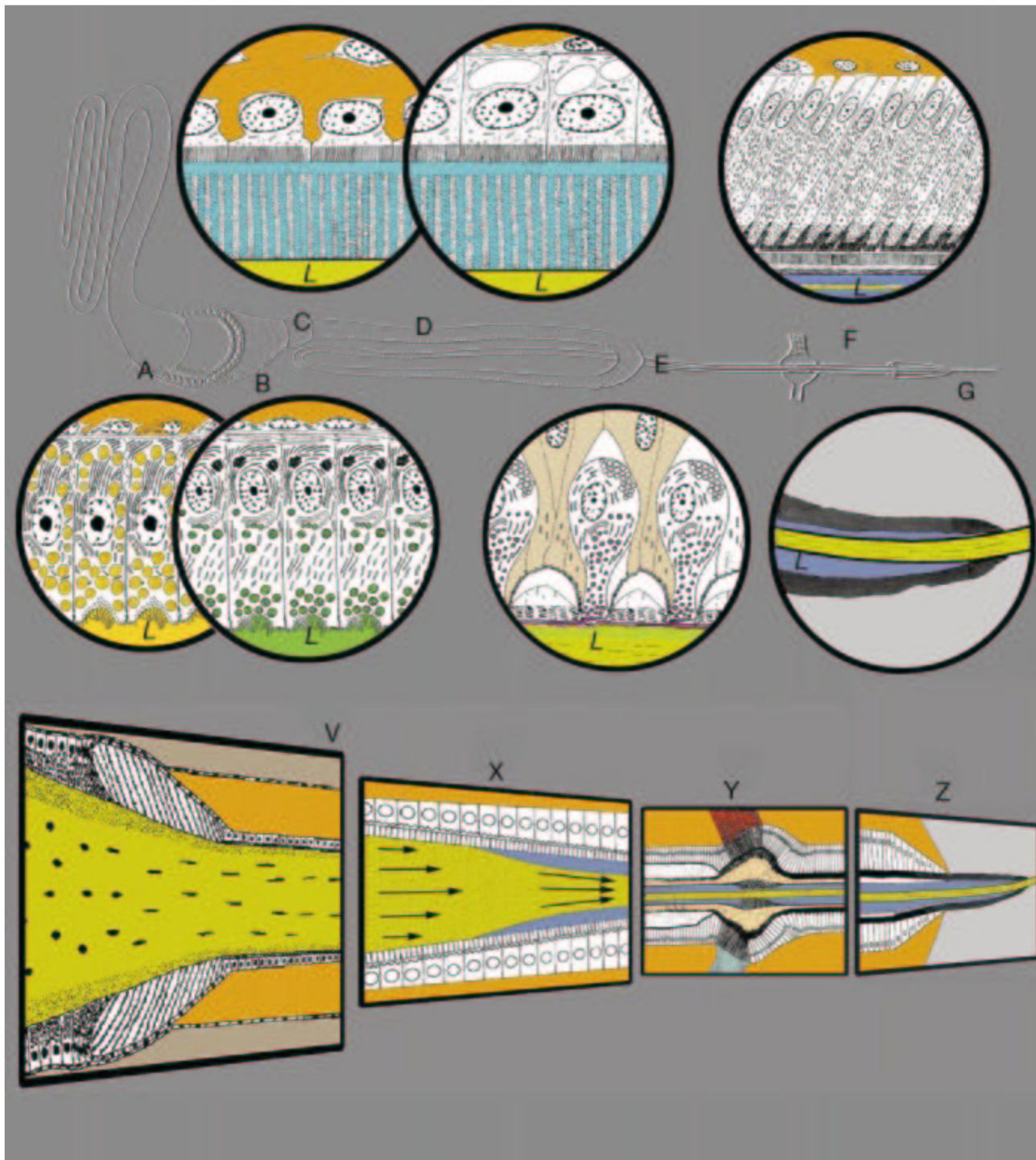
Integration:



amorpher Anteil

# Spinnorgan

98



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



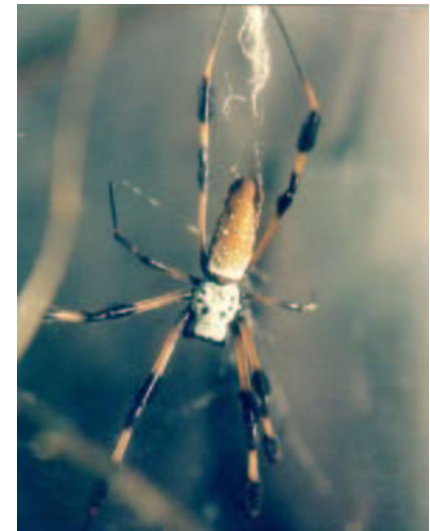
## Synthese und Spinnvorgang

- 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!)

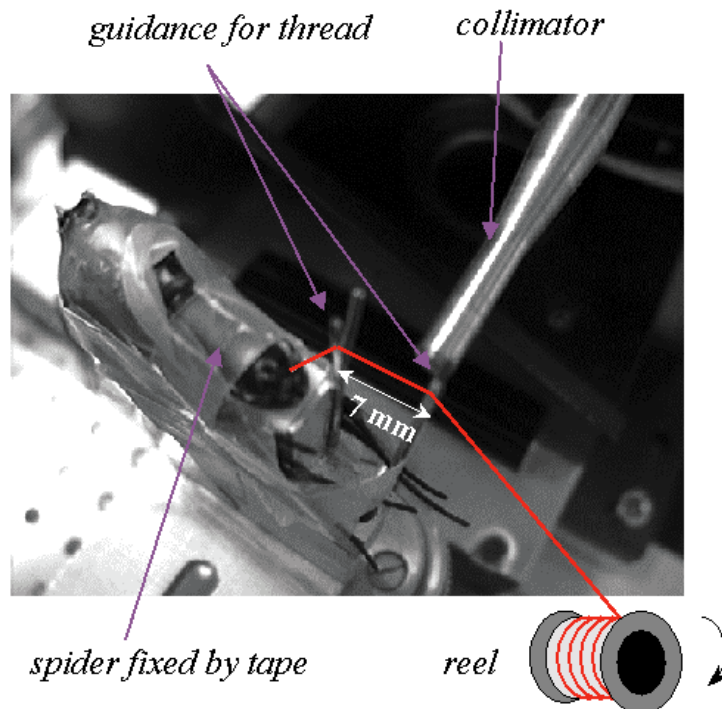




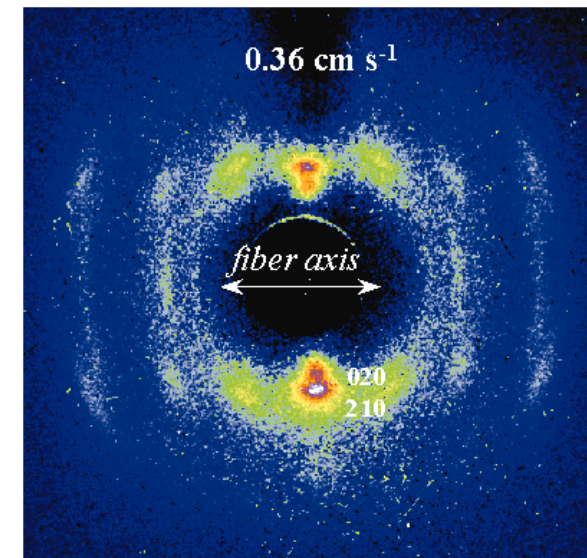
## *In situ* Experimente an spinnenden Spinnen

- **schwach** streuende Probe (5  $\mu\text{m}$  Faden)
- hohe Strahlenschäden
- Einfluß äußerer Parameter (Temperatur, Spinnengeschwindigkeit) auf Struktur der Seide?

### Zwangs-Spinn-Experiment

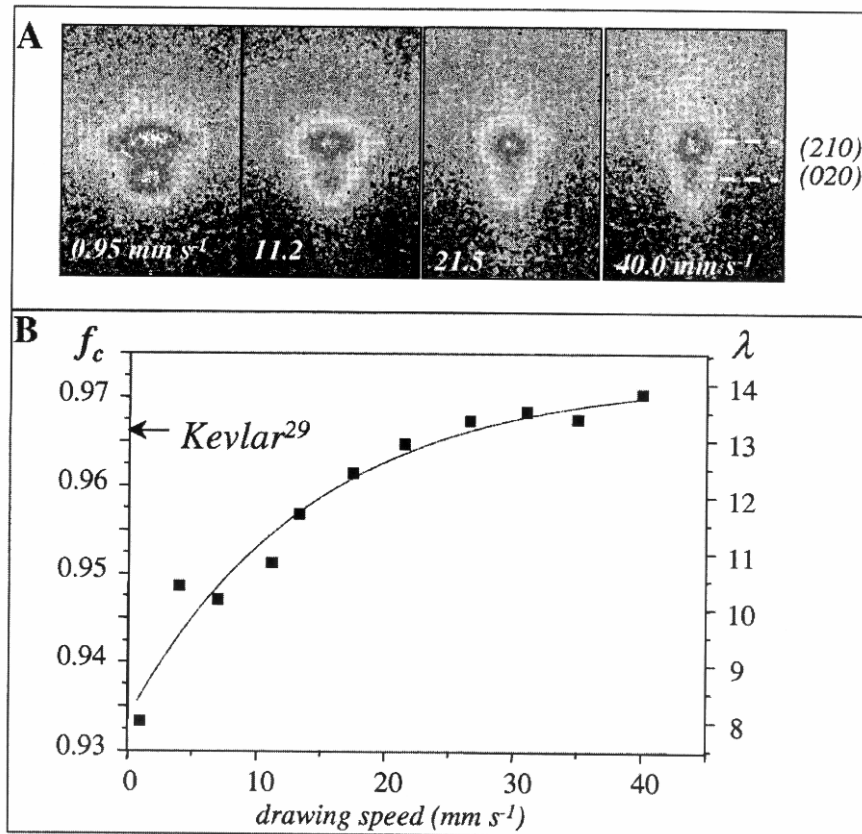


### Diffraktogramm bei 0.36 cm/s

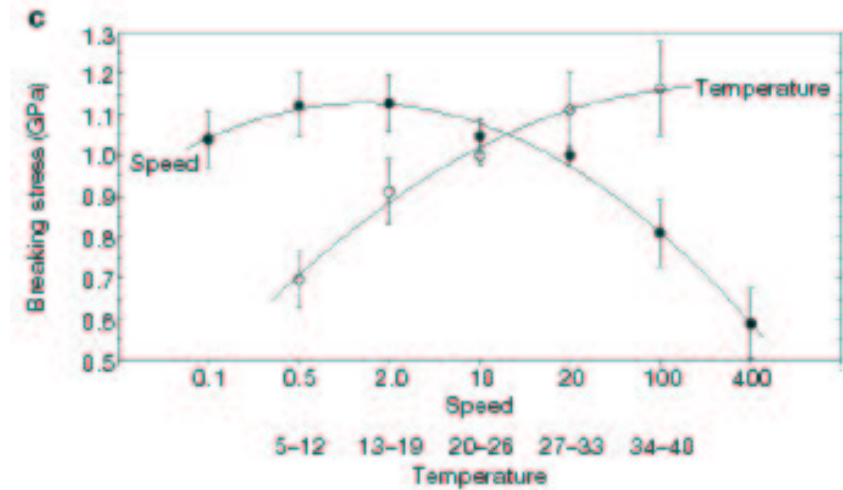


C. Riekel, M. Müller, F. Vollrath  
*Macromolecules* **32**, 4464-4466 (1999)

Orientierungsänderung als Funktion der Spinnengeschwindigkeit

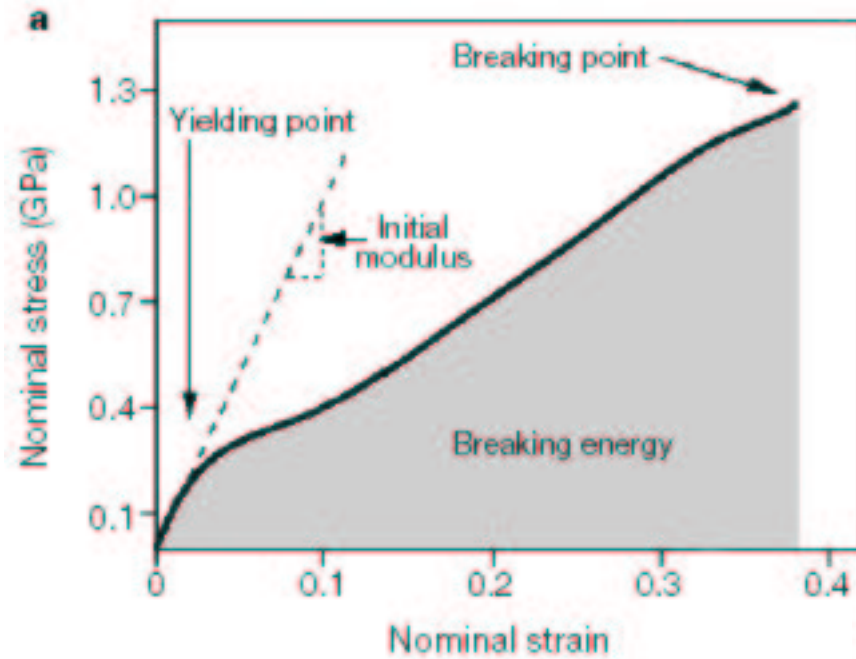


maximale Spannung als Funktion von Temperatur und Spinnengeschwindigkeit



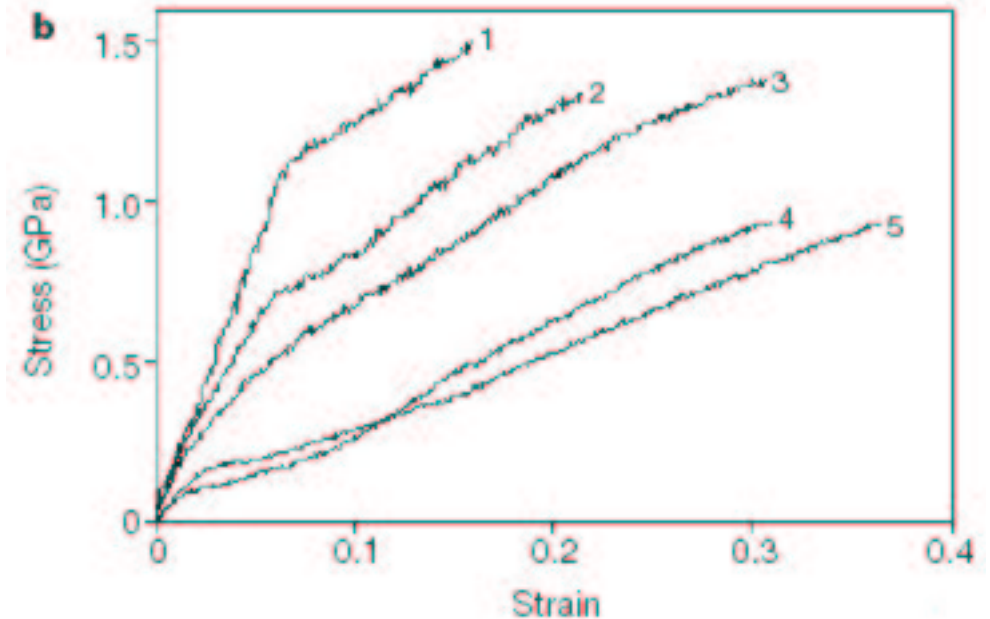
F. Vollrath, D. P. Knight  
*Nature* **410**, 541-548 (2001)

## 2.3.2 Mechanische Eigenschaften von Spinnenseide



typisches  
Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Variation mit der Spinnenart



## Gummibärchen im Schleswig-Holstein-Magazin (09.12.03)

