

Selymek és mesterséges változataik

Silks and their artificial versions

Kutasi Csaba,
igazságügyi textilmérnök
kutasicsa@gmail.com

Initially submitted March. 25, 2019; accepted for publication Apr. 28, 2019

Abstract

Among the natural silks that of the silkworm has been known since the third millennium BC. After having used wild insects and seashells producing silk protein, the worm of domesticated silk moth species (*Bombyx mori*) proved to be most useful one to produce the double protein fibre as a product of its glandular secretion. Spider silk also attracted the attention of biologists and textile manufactures. In the meantime, at the end of the 1800s succeeded the inventors the first time to produce artificial silk, as an endless regenerated cellulose fibre i.e. viscose. This created the first option of manufacturing artificial and later synthetic fibres. Meanwhile, successful improvements were made in the artificial reproduction of spider silk too.

Kulcsszavak: mirigyváladék, hernyóselyem, kagylóselyem, pókselyem, mesterségeselyem, szintetikusszál, mikroszál, hibridselyem

Keywords: glandular secretion, silkworm silk, marina/shell silk, spider silk, rayon/artificial silk, synthetic thread, microfibre, hybrid silk

A selymet egy kínai legenda (az akkori császárné forró teájába véletlen került selyemgubóból finom hosszú szál jött elő) szerint az i.e. harmadik évezred óta ismerik. Tíz éve végzett radiokarbon vizsgálatral egy Indus-völgyi töredékben talált selyemszálakról ugyanezt a fehérjeszerkezetet állapították meg, tehát nem egyértelmű a kínai eredet kizárólagossága. Az emberiséget régóta foglalkoztatta a nagyhosszúságú szál - a „müselyem” - mesterséges előállítás, erre a 19. század végéig várni kellett.

A természetes (valódi) selyemszálak különböző élőlények (rovarok, kagylók) fehérjealapú mirigyváladékából származnak. A legelterjedtebb hernyóselyem az egyik tenyésztett lepkefaj (*Bombyx mori*) hernyójának a bebábozódásakor kibocsátott kettős fibroinszála, amit szericin ragaszt össze, így jön létre a selyemgubó. Egyes [többek között a kínai Tussah (tüszah) nevű területen] vadonélő lepkefajok bábtojájának gubószálait is felhasználják, ilyen pl. hernyóselyemnél valamivel durvább, sötétebb tussah selyem. Egyes keresztespókfélék spidroin fehérjéből felépülő mirigyváladéka az aranyszínű pókselyem. A Földközi-tengerben honos nagy sonkakagyló által kibocsátott szálköteg a kagylóselyem, amivel magát – a bisszusz-szálakkal – rögzíti a víz alatti sziklákhöz.

Természetes selymek

Hernyóselyem

A selyemhernyó tenyésztés során, a nőténylepké által lerakott petékből hernyó, majd báb képződik, végül ismét lepke jönne létre. A hernyó testében két nagyobb fehérjetermelő mirigyből képződik a

bábozódáshoz szükséges fibroin, ezek kivezető csatornái a fejnél egyesülnek. A fejben két kisebb mirigy termeli a kettős fibroinszálat összetapasztó, ragasztóhatású szericint. A hernyó a fején levő nyílásokon át bocsátja ki a levegőn szilárduló szálszerű mirigyváladékokat, amiket először gubózásra alkalmas anyaghoz (pl. faágakhoz) rögzít (így képződik az ún. selyempelyhely), majd megkezdődik a bábképződés - fejével térbeli nyolcasokat leírva -, kívülről befelé építve a tokot jelentő gubót. A feldolgozás érdekében az összegyűjtött gubókban forró levegővel, vagy gázzal elpusztítják (fojtás) az élőlényt [nehogy „kirágással” (valójában a kifejlődött lepke által kibocsátott váladékkal elroncsolva)] a szálfolyam sérüljön, mert csak a felnyitlan tokokról lehet lefejtetni a nagyhosszúságú szálfolyamot (1. ábra).



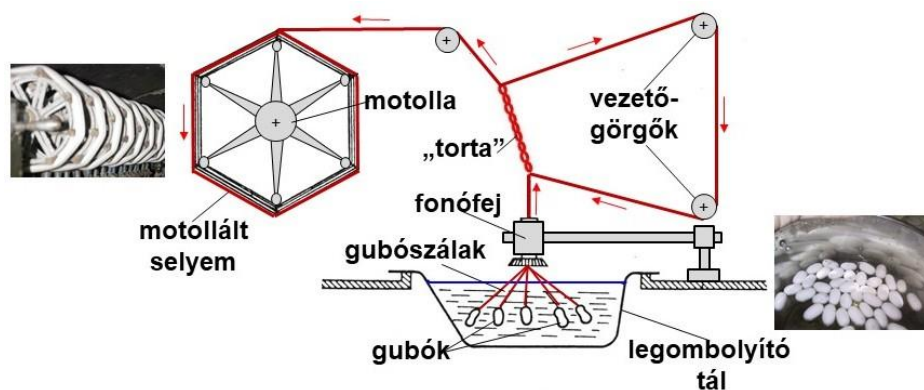
A selyemgubó képződési folyamata

1. ábra A selyemgubók fejlődése

Csak a gubó külső kéregrésze alkalmas legombolyításra, mert a hernyó beljebb egyre vékonyodó szálát képez. Így a belső részt igen vékony fibroinszál alkotja, amelyhez aránytalanul nagy mennyiségű szericin társul. Ebből a lefejtésre nem alkalmas rétegből feltépés után hulladékfonással készül selyemfonal. Ugyanígy dolgozzák fel a legombolyítás előtt eltávolított, gubót fedő selyempelyhet is.

A gubók feldolgozása a forró vizes kezeléssel kezdődik, ezzel a szericinréteg felpuhítására kerül sor. A főzőkatlan felett elhelyezett, lengő mozgást végző kefe érintkezik az úszó gubókkal, felületükről leszedi a nem legombolyítható selyempelyhet, továbbá mintegy megkeresi a szálvéget.

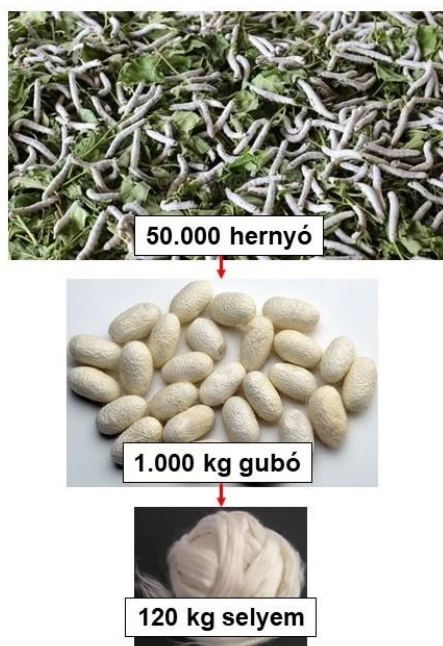
Ezután a fellazított, szálvéggel rendelkező gubók a legombolyító tálba kerülnek. A szükséges finomságú motollált-selyem elérése érdekében 3-8 gubószálat egyesítenek, majd a vezetőgörgők megkerülésével csavarulatokat alkotva kialakul az átmeneti „torta”. Így, az egyesített gubószálak (grezs az együttesen lefejtett gubószálak elnevezése) közel kör keresztmetszetű képződményt vesznek fel, víztartalmuk egy része kipréselődik. Ezt követően az így kezelt gubószálakat motollára tekerceselik fel. Amennyiben a gubókról lefogyó rétegből megjelennek az elvékonyodó szálak, úgy a gépkezelő eltépi a szálfolyamot, új gubószálakat vezet be (végét a fonófej rovátkolt tárcsájára helyezi, amely a vele érintkező szálak a többi szála csavarja) (2. ábra).



A selyem gombolyítása

2. ábra A selyem gombolyításának folyamata

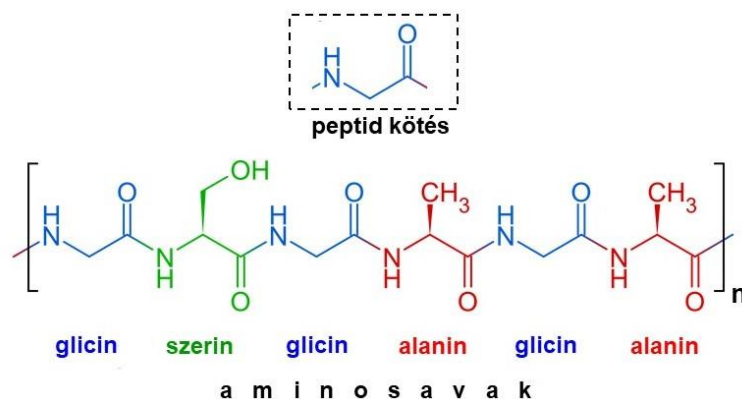
A gubók közel egyenletes vastagságú szálak tartalmazó kérgéből – fajtától, gubónagyságtól és minőségtől függően – 400-800 méter nyersselyem gombolyítható le, a hámtalanítással (szericin eltávolítás) szép fényű, lágyfogású szálak anyag érhető el (3. ábra).



A hernyóselyem hozama

3. ábra A hernyóselyem hozama

A hernyóselymet felépítő fibroin fehérje hajtogatott láncmolekulákból épül fel, ezzel magyarázható jó nyújthatósága, ill. rugalmassága. A hernyóselyem szakítószilárdsága (egységnyi keresztmetszetére eső szakítóerő) 0,4-0,7 GPa körüli, fajlagos sűrűsége mindössze $1,25 \text{ g/cm}^3$ (4. ábra).



A fibroin-fehérje szerkezete

4. ábra A fibroin-fehérje szerkezete

Kagylóselyem

Tengeri selyemnek is nevezik, ezt a rendkívül finom, ritka és értékes anyagot. Az egyik – mediterrán térségben élő – nagy kagyló (kéthéjű puhatestű, *Pinna nobilis*) választja ki a selymes filamenteket, amellyel tengerfenékhez rögzíti magát. A méter hosszúságú héj így, a maximum 60 mm-es, nagy szilárdságú és vékony szálakkal tapad pl. a sziklákhöz.

Ezekből a szálakból a hernyóselyemnél könnyebb, meleg tartóbb és finomabb kelmeiket lehetett készíteni (állítólag egy pár ilyen anyagú női kesztyű befért egy fél dióhéjba, egy pár harisnya egy tubákos szelencébe). Ennek a kagylónak a kihalása fenyegetett a túlhalászás következtében, ill. a tengeri füves területek csökkenése és a szennyezés miatt. Ezzel az egykor kisméretű tengeri selyemipar szinte teljesen eltűnt, csak művészek használják elvétve a kagylóselymet (5. ábra).



A tengeri (kagyló)-selyem

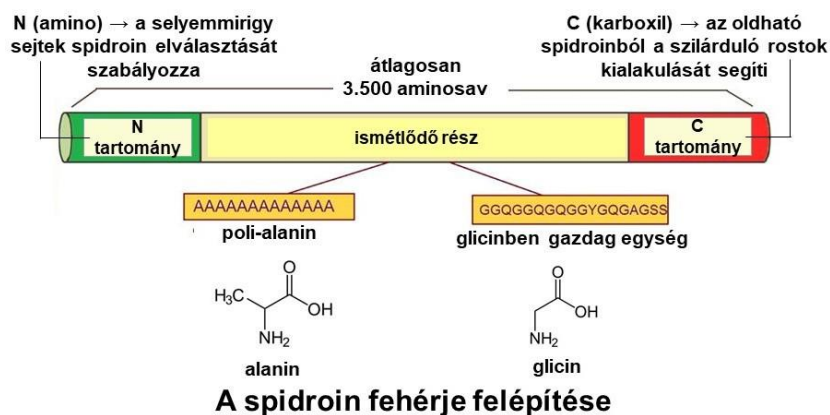
5. ábra A tengeri kagyló-selyem

Pókselyem

A pókok az általuk termelt fehérjeszálból ragadós hálóként működő szerkezeteket építenek, amelyek más állatok befogására, vagy utódaik megvédésére fészkeként alkalmasak. Ezzel a selyemszállal az élőlény képes maga felfüggesztésére, így tud a levegőben lebegni, akár ellenségei elől kitérve védekezni, vagy táplálékot szerezni. Érdekes hogy egyetlen pók is képes hét különböző féle és -tulajdonságú selymet képezni. Egyes keresztes pókfélék - pl. a madagaszkári óriás keresztes pók (*Nephila madagascariensis*) - aranyszínű pókselymet bocsátanak ki.

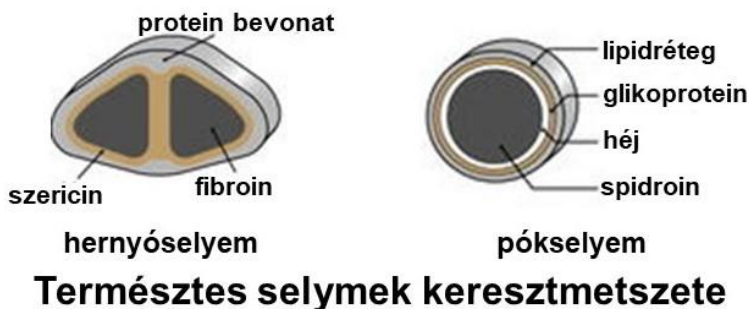
A fonószemölcsök a pókok utótestének végén elhelyezkedő, több egységből felépülő mozgatható nyúlványok. Ezeken különböző, ún. szövőcsévék fordulnak elő, melyek a szövőmirigyek által termelt fehérjeváladékot keverik össze, a pókselyem igényelt fizikai tulajdonságainak megfelelően. A kerekhálót építő - pl. keresztes - pókok képesek ragadós selyem előállítására is. Megjegyzendő, hogy egyes keresztes pókok a kerekháló helyett egy szálkötegen ragadós labdacst lengetnek, ezzel lasszóként fogják el a kiszemelt zsákmányt.

A pókselymet felépítő spidroin fehérje a szkleroproteinek csoportjába tartozik, kétféle, az aminosavak százalékos összetételében különböző változata (spidroin 1, -2) alkotja. A polimer ismétlődő szerkezetét átlagosan 3.500 aminosav alkotja. Leggyakoribb az alanin és a glicin előfordulása. Az alanin egységek kristályos térrészeket alkotnak a különböző fehérjemolekulák összekapcsolásával. A nagy glicintartalmú blokkra a rendezetlen térrészek jellemzők. Előbbiek a szilárdság fokozásában, utóbbiak a rugalmas nyújthatóságban vesznek részt. A nem ismétlődő N (amino) tartomány a selyemmirigy sejtek spidroin elválasztását szabályozza, a C (karboxil) tartománynak az oldható spidroinból kialakuló, megszilárduló, oldhatatlan rostok kialakulásában van szerepe (6. ábra).



6. ábra A spidroin fehérje szerkezete

Az elsődleges szálak azonnal megszilárdulnak, a másodlagos, rögzítő funkciót ellátó selyem hasonlít a mikrofibrillákból és a lipid burkolatokból álló ragasztó szerkezetéhez. A spidroin fehérjeszerkezet a kristályos (rendezett) térrészek és a félig amorf (részben rendezetlen) régiók közötti kölcsönhatás rendkívüli tulajdonságokat biztosít (7. ábra).



7. ábra QA természetes fehérjék szerkezete

A szál nagy szilárdságú, ehhez a kedvező szakítóerő mellett a fokozott nyújthatóság (33 %-os szakadási nyúlás) is hozzájárul, azaz nagy a pókselyem szakítómunkája. A legerősebb pókselyemek szakítószilárdsága 1,4 GPa körüli, fajlagos sűrűségük mindössze 1,3 g/cm³. Az ötvözött acélhuzal szakítószilárdsága kb. 1,65 GPa, de fajlagos sűrűsége 7,84 g/cm³. Ezt figyelembe véve pókselyem az acélnál is szilárdabb.

A pókselyem -40 és 220 °C között hőálló, a környezet hőmérséklet változásai nem befolyásolják tulajdonságait, hővezető képessége a rézénél jobb. Enyhén savas kémhatása védelmet jelent a fehérjepusztító gombákkal és baktériumokkal szemben.

Közel 300 éve próbálják a pókselymet textiltélokra hasznosítani. A 18. század elején ebből kuriózumként kesztyű és harisnya készült, sőt 1900-ban a párizsi világkiállításon egy kisebb pókselyemanyagú szövetvég szerepelt, amelyhez 25 ezer pók szolgáltatta az alapanyagot. Jelenleg a világon egy kézi

szövésű, 1,5 kg-os püspöki palást a legnagyobb pókselyemből készült textília. Egyébként a műszerekhez szükséges szálereszteket hosszú ideig pókselyemből gyártották (8. ábra).



A pókselyem nyérése és felhasználása

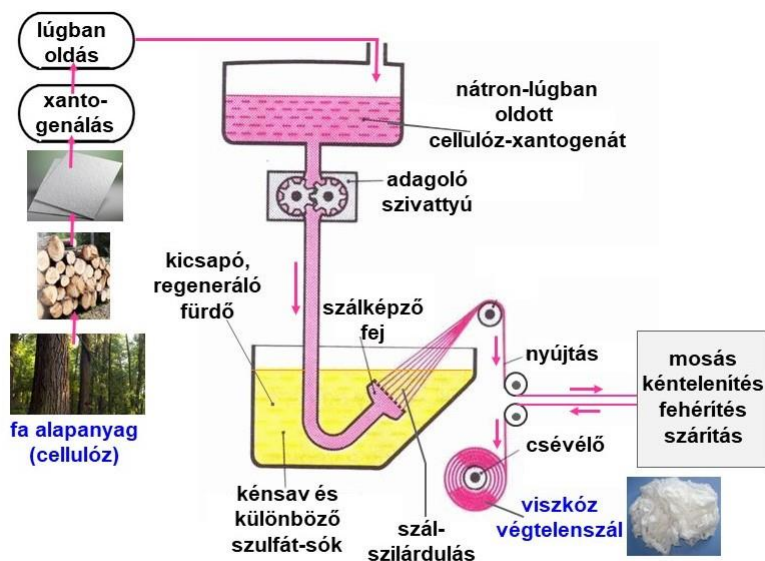
8. ábra A pókselyem és felhasználása

Kutatók közreműködésével képzett selymek

Az első mesterséges selymek

Az emberiséget régóta foglalkoztatta a mesterséges, nagyhosszúságú szál előállítás. Robert Hooke (1635-1703) angol polihisztor – a rugalmasságtanban alapvető fontosságú törvény megalkotója – már 1666-ban megjövendölte a mesterséges szálelőállítás lehetőségét. Joseph Wilson Swan (1828-1914) angol fizikus-kémikus az 1880-as évek elején próbált izzólámpához szálát előállítani, a fakéregben lévő rostok kémiai módosításával előállított anyagból. 1885-ben a londoni International Inventions Exhibition-ben ilyen termékeket be is mutatott, mégsem terjedt el.

1884-ben - több kapcsolatos részeredmény összegzésével - Louis-Marie Hillaire Bernigaud de Chardonnet (1839-1924) francia mérnök dolgozta ki az ipari méretekre alkalmas mesterséges szál előállítását. A pamut-linterből (az egrenálás után a gyapotmagon maradt kisméretű száldarabokból) salétrom- és kénsav elegyével észterestve előállított cellulóz-nitrátot éter-alkohol keverékével feloldották, ez képezte a szálgyártás anyagát. Az ilyen „műselyem” gyártása a cellulóz-nitrát veszélyessége miatt idővel háttérbe szorult, amit a regenerált-cellulóz, a viszkóz kifejlesztése is meggyorsított. 1892-ben Charles Frederick Cross és Edward John Bevan (Clayton Beadle közreműködésével) szabadalmaztatta az ipari méretű viszkóz szál előállítási technológiáját, így terjedt el a tömeggyártásra is alkalmas „műselyem”, a végtelen regenerált-cellulóz szál. Ezt követte a rézoxid-selyem (amely a cellulóz rézoxid-ammóniákos feloldásával képzett mesterséges szál), ill. cellulóz-acetát szál stb. (9. ábra).



A viszkóz-műselyem előállítás elve

9. ábra A viszkóz műselyem előállítási folyamata

Az 1940-es évektől sorra megjelentek a szintetikusszálak. A mikro szálak, az „ultra finom” végtelenszálak ipari termelésre alkalmas eljárását az 1960-as években a japán Dr. Miyoshi Okamoto (Toray Industries) fejlesztette ki. A mikro szálak szintetikus végtelenszálak 1 decitexnél finomabbak (10.000 m szál tömege 1 grammnál kisebb), szálátmérőjük kevesebb 10 µm-nél (azaz jóval vékonyabbak a legfinomabb természetes selyemszálnál). Leggyakrabban a poliészter-, poliamidalapú mikro szálakat használják (10. ábra).



78 dtexes filamentfonalak,
98 db filamentág, 0,8 dtex/filament

mikroszálak építik fel a fonalakat



78 dtexes filamentfonalak,
23 db filamentág, 3,4 dtex/filament

normálszálak építik fel a fonalakat

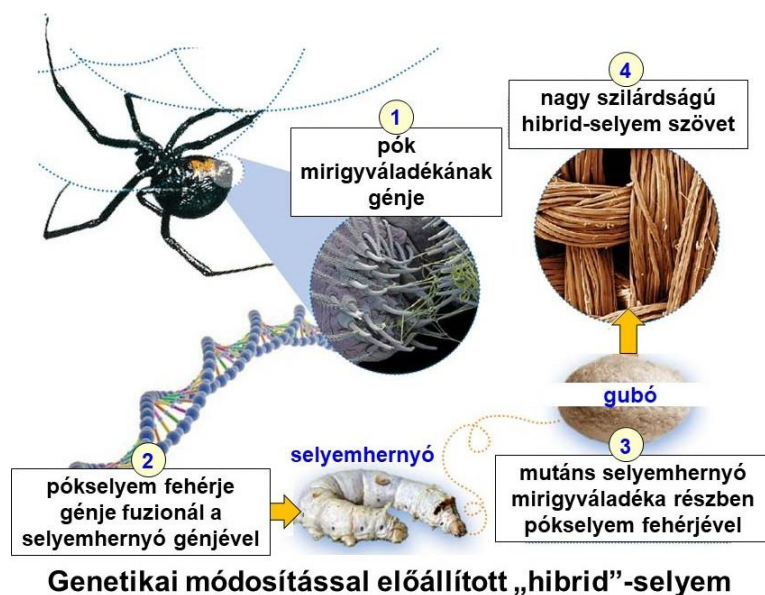
Különböző finomságú szintetikus végtelenszálakból felépülő szövetekre példák

10. ábra Szintetikus szövetek metszete

Fejlesztések a pókselyem reprodukálására

A hernyóselyemnél akár 90-szer finomabb pókselyem kiváló fizikai tulajdonságai (nagy szakítószilárdság, hajlékonyság, rugalmasság, jó hővezető képesség) rendkívül előnyösek. Emellett vérzéscsillapító képessége (K-vitamin tartalom), biokompatibilitása is felkeltette a pókselyem reprodukálásával foglalkozó kutatók érdeklődését.

Az első, biotechnológiai kísérlet során az alkalmas keresztes pók mirigyváladékának génjét kivonták, és ezzel klónozták a házi kecskét. Az így nyert kecsketejben részben jelenlevő pókselyem fehérjéből szálképzésre alkalmas anyag képződött, amelyet a kicsapó fűrdőben levő szálképzőfejen átréselve állították elő a tovább-feldolgozásra alkalmas szálal anyagot. Az eljárást egy idő után nem alkalmazták, de a Biostell márkanév tovább élt (11. ábra).



11. ábra Génmódosított hibrid-selyem

Költséghatékony pókfarmot nem lehetett kialakítani, mert a pókok kannibalisztikusak. Az amerikai Kraig Biocraft Laboratories tudósai kifejlesztettek egy sajátos módszert a pókselyem selyem natív előállítására. 2011-ben Malcolm J. Fraser, Donald L. Jarvis és munkatársai tanulmányukban leírják az egyedi selyemhernyó-forma létrehozását, amely pókselyemfehérjét termel. A géntechnológia módszerével a pókselyemfehérje génjét a selyemhernyó mirigyváladékának génjével egyesítve nyertek hosszú fúziós gént. A gubózaskor termelt fehérjeszálaban jelen van a pókselyemfehérje, így a hernyóselyemnél szilárdabb és hajlékonyabb hibridselyemszálak jönnek létre. A pókselymet reprodukáló vállalkozás génmódosított selyemhernyók tenyésztésével foglalkozik, így termelődik a rekombináns pókselyem. Főleg védőruházatok, akár golyóálló mellények alapanyagaként kerül előtérbe - hiszen az aromás-poliamidokkal szemben – a textiltermékek életciklusuk végén biológiailag lebomlanak.

Másik, többéves kutatás eredményeként baktériumok közreműködésével állították elő a pókselyemre jellemző spidroin fehérjét. A rekombináns anyagból képzett folytonos szálat ipari méretekben sikerült gyártani, így a természetes pókselyem tulajdonságait megtestesítő, biodegradábilis műszaki, sportruházati és orvostechikai termékek előállítására nyílt mód.

Újabb módszer alkalmazásakor a pók genomját (a DNS-be kódolt, teljes örökítő információját jelentő, selyemtermelő részek kapcsolódási sorrendje) elemzik, ennek ismeretében mesterségesen előállítanak egy gént. Ezt a rekombinációra alkalmas gént mikrobatelepbe ültetik, tenyésztéssel létrehozzák a pókselyemfehérjét, majd elválasztják a gazdamikrobától. A keletkezett, finomított fehérjéből történik a szálképzés (12. ábra).



Hibridselyemből készült ruházati termék

12. ábra Ruha hibridselyemből

Felhasznált irodalom:

[1] Marosi József – dr. Tánczos Ildikó: Kémiai technológia (textilvegyészet), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

[2] Stark, M; Grip, S; Rising, A; Hedhammar, M; Engstrom, W; Hjalm, G; Johansson, J: A rekombináns miniatűr pók selyemfehérjéből önállóan összeállított makroszkopikus szálak, 2007

[3] Lázár Károly: Kísérletek a pókselyem mesterséges előállítására és ipari hasznosítására, Magyar Textiltechnika, 2017/4

[4] Kutasi Csaba: Finom szálak a természetből, Élet és Tudomány, 2019/5