

Selymek és mesterséges változataik

Kutasi Csaba

Kulcsszavak: Mirigyváladékok, Hernyóselyem, Kagylóselyem, Pókselyem, Mesterséges selyem, Szintetikus szál, Mikroszál, Hibridselyem

A selymet egy kínai legenda szerint az i. e. harmadik évezred óta ismerik. Eszerint az akkori császárné forró teájába véletlenül került selyemgubóból finom hosszú szál jött elő. Tíz éve végzett radiokarbon vizsgálattal 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 „műselyem” – mesterséges előállítására, 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 (tűszah) nevű területen – vadon élő lepkefajok bábtojáinak gubószálait is felhasználják, ilyen pl. hernyóselyemnél valamivel durvább, sötétebb tussah-selyem. Egyes keresztespókfélék spidroin fehérjéből felépülő mirigyváladéka az arany színű pókselyem. A Földközi-tengerben honos nagy sonkakagyló által kibocsátott szálköteg a kagylóselyem, amivel magát – a biszusz-szálakkal – rögzíti a víz alatti sziklákhöz.

Természetes selymek

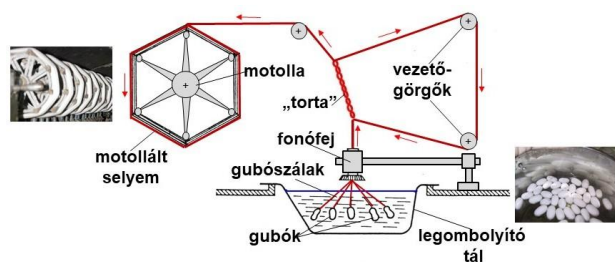
Hernyóselyem

A selymhernyó-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 csatornáit 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 szál-szerű mirigyváladékokat, amiket először gubózásra alkalmas anyaghoz (pl. faágakhoz) rögzít (így képződik az ún. selyempehely), majd megkezd a bábképződést: fejével térbeli nyolcasokat leírva, kívülről befelé építve a tokot jelentő gubót (1. ábra). A feldolgozás érdekében az összegyűjtött gubókban forró levegővel vagy gázzal el-



A selyemgubó képződési folyamata

1. ábra



A selyem gombolyítása

2. ábra

pusztítják az élőlényt (fojtás), nehogy „kirágással” (valójában a kifejlődött lepke által kibocsátott váladékkal elroncsolva) a szálfolyam sérüljön, mert csak a felnyitlan gubókról lehet lefejtetni a nagyhosszúságú szálfolyamot.

Csak a gubó külső kéregrése 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 forróvízes kezeléssel kezdődik, ezzel a szericinréteget felpuhítják. A főzőkatlan felett elhelyezett, lengő mozgást végző kefe érintkezik az úszó gubókkal, felületükről leszedi a nem legombolyítható selyempelyhet, továbbá mintegy megkeresi a szálvéget.

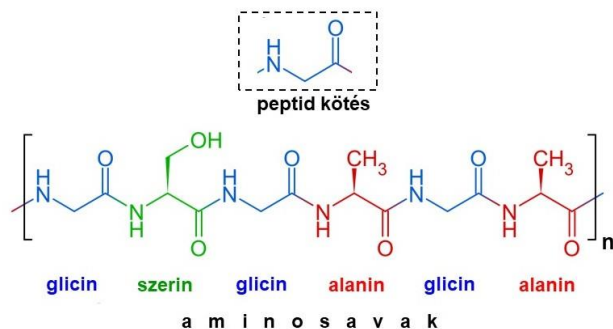
Ezután a fellazított, szálvéggel rendelkező gubók a legombolyító tálba kerülnek. A szükséges finomságú motollált selyemfonal elérése érdekében 3–8 gubószálat egyesítenek, majd a vezetőgörgők megkerülésével csavarulatokat alkotva kialakul az átmeneti „torta”. Így, az egyesített gubószálak (az együttesen lefejtett gubószálak elnevezése *grézs*) közel körkeresztmetszetű képződményt vesznek fel, víztartalmuk egy része kipréselődik. Ezt követően az így kezelt gubószálakat motollára tekercselik (2. ábra). 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 szálát a többi szála csavarja).

A gubók közel egyenletes vastagságú szálát tartalmazó kérgéből – fajtától, gubónagyságtól és minőségtől függően – 400–800 méter



A hernyóselyem hozama

3. ábra



A fibroin-fehérje szerkezete

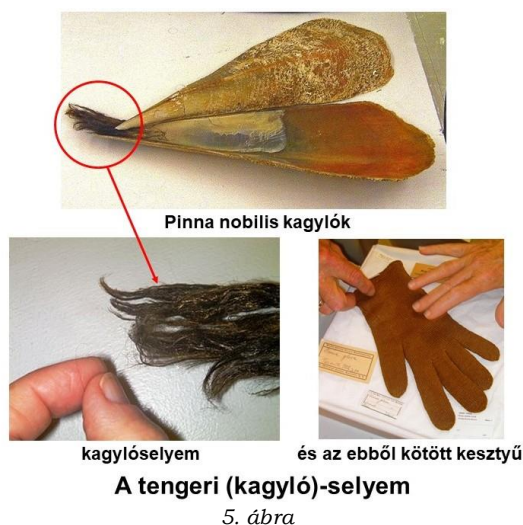
4. ábra

nyerselyem gombolyítható le, a hámtalanítással (a szericin eltávolításával) szép fényű, lágyfogású szálanyag érhető el (3. ábra).

A hernyóselymet felépítő fibroin fehérje hajtogatott láncmolekulákból épül fel (4. ábra), ezzel magyarázható jó nyújthatósága és rugalmassága. A hernyóselyem szakítószilárdsága (egységnyi keresztmetszetére eső szakítóereje) 0,4–0,7 GPa körüli, fajlagos sűrűsége mindössze 1,25 g/cm³.

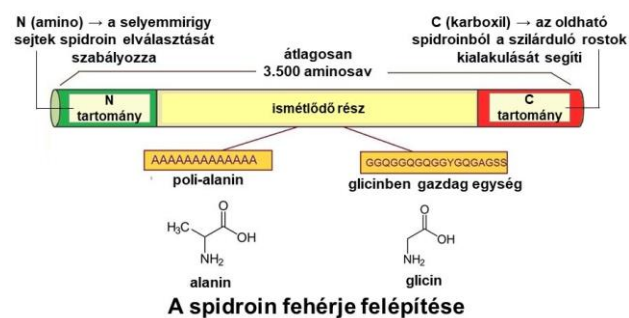
Kagylóselyem

Tengeri selyemnek is nevezik ezt a rendkívül finom, ritka és értékes anyagot. Az egyik, a mediterrán térségben élő nagy kagyló (kéthéjű puhatestű, *Pinna nobilis*) választja ki a selymes filamenteket, amellyel a tengerfenékhez rögzíti magát. A méter hosszúságú héj így, a maximum 60 mm-es, nagy szilárdságú és vékony szálakkal tapad pl. a sziklához. Ezekből a szálakból a hernyóselyemnél könnyebb, melegtartóbb és finomabb kelméket lehetett készíteni (állítólag egy pár ilyen anyagú női kesztyű belefért egy fél dióhéjba, egy pár harisnya egy tubákoszlenecébe). Ennek a kagylónak a kihalása fenyegetett a túlhalászás következtében, ill. a tengeri füves területek csökkenése és a szennyezés miatt. Ezzel az egykor kisméretű tengeriselyem-ipar szinte teljesen eltűnt, csak művészek használják elvétve a kagylóselymet (5. ábra).



Pókselyem

A pókok az általuk termelt fehérjesszálból ragadós hálóként működő szerkezeteket építenek, amelyek más állatok befogására, vagy utódaik megvédésére fészkeként alkalmasak. Ezzel a selyemszállal az élőlény képes



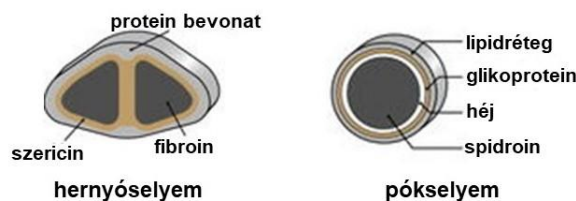
6. ábra

saját maga felfüggesztésére, így tud a levegőben lebegni, akár ellenségei elől kitérve védekezni, vagy táplálékot szerezni. Érdekes, hogy egyetlen pók is képes hét különbözőféle és tulajdonságú selymet képezni. Egyes keresztespókfélék, pl. a madagaszkári óriás keresztespók (*Nephila madagascariensis*) aranyszínű pókselymet bocsátanak ki.

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

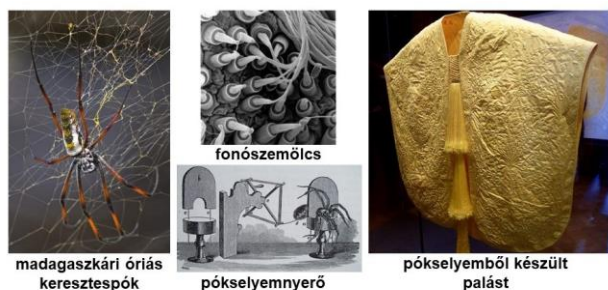
A pókselymet felépítő spidroin fehérje a szkleroproteinek csoportjába tartozik, kétféle, az aminosavak százalékos összetételében különböző változata (spidroin 1 ill. -2) alkotja (6. ábra). A polimer ismétlődő szerkezetét átlagosan 3500 aminosav alkotja. Leggyakoribb az alanin és a glicin előfordulása. Az alanin egységek kristályos térsztruktúrákat alkotnak a különböző fehérjemolekulák összekapcsolásával. A nagy glicintartalmú blokkra a rendezetlen térsztruktúrák 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.

Az elsődleges szálak azonnal megszilárdulnak, a másodlagos, rögzítő funkciót ellátó selyem hasonlít a mikrofibrillákból és a lipidburkolatokból álló ragasztó szerkezetéhez. A spidroin fehérjékből felépülő pókselyemben a kristályos (rendezett) térsztruktúrák és a félig amorf (részben rendezetlen) régiók közötti kölcsönhatás rendkívüli tulajdonságokat biztosít. A rendezett részek az alacsony feszültségű láncok deformációjával átalakulnak, ez kedvez a nyújthatóságnak (7. ábra).



Természetes selymek keresztmetszete

7. ábra



A pókselyem nyérése és felhasználása

8. ábra

A szál nagy szilárdságú, ehhez a kedvező szakítóerő mellett a fokozott nyújthatóság (33%-os szakadási nyúlás) is hozzájárul, azaz nagy a pókselyem szakítómun-kája. A legerősebb pókselymek szakítószilárdsága 1,4 GPa körüli, fajlagos sűrűségük mindössze 1,3 g/cm³. (Az ötvöztött 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 textilcélokra hasznosítani. A 18. század elején ebből kuriózumként kesztyű és harisnya készült, sőt 1900-ban a párizsi világkiállításon egy kisebb pókselyem anyagú szövétvégre szerepelt, amelyhez 25 ezer pók szolgáltatja az alapanyagot. Jelenleg a világon egy kéziszövésű, 1,5 kg-os püspöki palást a legnagyobb pókselyemből készült textil. Egyébként a műszerekhez szükséges szálkereszteket hosszú ideig pókselyemből gyártották (8. ábra).

Kutatók közreműködésével képzett selymek

Az első mesterséges selymek

Az emberiséget régóta foglalkoztatta a mesterséges, nagyhosszúságú szál előállítása. Robert Hooke (1635-1703) angol polihisztor – a rugalmasságtanban alapvető fontosságú törvény megalkotója – már 1666-ban megjövendölte a mesterséges szál előállítás 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 alkalmával 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 szálanyag előállítását. A pamut-linterből (az egrenálás után a gyapotmagon maradt kisméretű száldarabokból) salétrom- és kénsav elegyével észteressítve 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 viszkózszál előállítási technológiáját, így terjedt el a tömeggyártásra is alkalmas „műselyem”, a végtelen regenerált-cellulózszál (9. ábra). Ezt követte a rézoxid-selyem (amely a cellulóz rézoxid-ammóniákos feloldásával képzett mesterségeszál), ill. cellulóz-acetát szál stb.

Az 1940-es évektől sorra jelentek a szintetikus szálak. A mikroszálak, az „ultrafinom” végtelenszálak ipari termelésre alkalmas eljárását az 1960-as években a japán Miyoshi Okamoto (Toray Industries) fejlesztette ki. A mikroszálás 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 és poliamid alapú mikroszálakat használják (10. ábra).



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



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

mikroszálak építik fel a fonalakat

normálszálak építik fel a fonalakat

Különböző finomságú szintetikus végtelenszálakból felépülő szövetekre példák

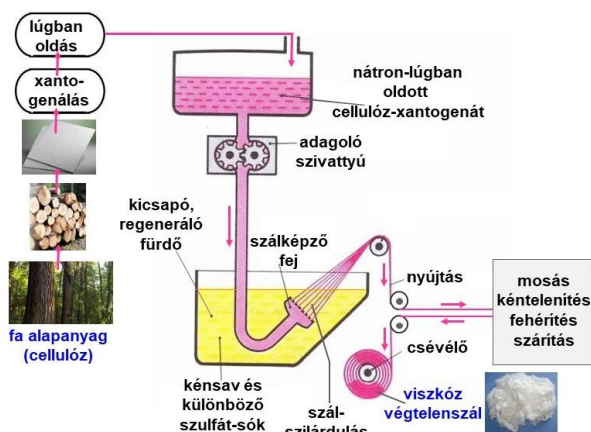
10. ábra

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.

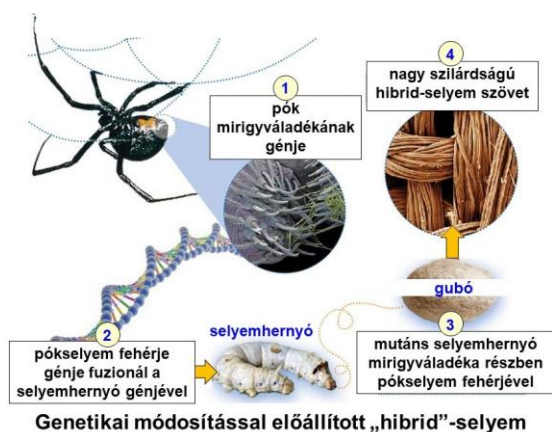
Az első biotechnológiai kísérlet során az alkalmas keresztespók mirigyváladékának génjét kivonták, és ezzel klónozták a házikecskét. Az így nyert kecsketejben részben jelenlevő pókselyem fehérjéből szálképzésre alkalmas anyag képződött, amelyet a kicsapófürdőben levő szálképzőfejen átréselve állítottak elő a tovább-feldolgozásra alkalmas szálanyagot. Az eljárást egy idő után nem alkalmazták, de a Biostell márkanév tovább élt (11. ábra).

Költséghatékony pókfarmot nem lehetett kialakítani, mert a pókok kannibalisztikusak. Az amerikai Kraig Biocraft Laboratories tudósai kifejlesztettek egy sajátos



A viszkóz-műselyem előállítás elve

9. ábra



11. ábra

módszert a pókselyem natív előállítására. 2011-ben *Malcolm J. Fraser, Donald L. Jarvis* és munkatársaik tanulmányukban leírják az egyedi selyemhernyó-forma létrehozását, amely pókselyemfehérjét termel. A géntechnológia módszerével a pókselyemfehérje génjét a selyemhernyó mirigyvádékának génjével egyesítve nyertek hosszú fúziós gént. A gubózáskor termelt fehérjeszállban 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 az ilyen textiltermékek életciklusuk végén biológiailag lebomlanak (12. ábra).

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



Hibridselyemből készült ruházati termék

12. ábra

Újabb módszer alkalmazásakor a pók genomját (a DNS-be kódolt, teljes örökítő információját jelentő, selyemtermelő részek kapcsolódási sorrendjét) 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.

Felhasznált irodalom

- [1] Marosi József – dr. Tanczos 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 pókselyem-fehérjékből önállóan képzett makroszkopikus szálak Előadás, 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