

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

*ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ*

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΕΝΟΣ  
ΦΥΣΙΚΟΥ ΥΠΕΡ-ΥΛΙΚΟΥ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ  
ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΤΗΣ ΑΡΑΧΝΗΣ.**



**ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΛΙΒΑΝΗΣ ΑΜ: 6767**

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ – ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΜ: 6662**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΤΣΩΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ**

**ΠΑΤΡΑ 2020**

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Το μετάξι αράχνης είναι ένα φυσικό βιο-πολυμερές (φυσική πρωτεΐνη) με αξιοθαύμαστες ιδιότητες, όπως το πολύ μικρό βάρος αλλά και η μεγάλη αντοχή και ελαστικότητα που το καθιστούν ισχυρότερο από το ατσάλι και πιο ελαστικό από τα συνθετικά ελαστομερή. Λόγω των ιδιοτήτων του αλλά και του φιλικού ως προς το περιβάλλον τρόπου παραγωγής του, το μετάξι της αράχνης μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο σε δεκάδες εφαρμογές στον τομέα των κατασκευών, της αεροδιαστημικής, της ιατρικής, της φαρμακευτικής και του στρατού.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα γίνει μία πλήρης περιγραφή και διερεύνηση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών του μεταξιού της αράχνης. Επιπλέον, θα γίνει εκτενής αναφορά στη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και στα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν από πρόσφατες μελέτες μοριακής προσομοίωσης σε μετάξι αράχνης με σκοπό τη μελλοντική ανάπτυξη ενός μοντέλου δυνάμεων ατομιστικής κλίμακας (explicit atom forcefield) το οποίο θα οδηγήσει στην αξιόπιστη πρόβλεψη της δομής και των ιδιοτήτων του μεταξιού αράχνης μέσω προσομοιώσεων ατομιστικής κλίμακας.

**Υπεύθυνη Δήλωση Φοιτητών:** Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι φοιτητές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι Φοιτητές

Λιβάνης Δημήτριος

Γρηγορόπουλος Αναστάσιος

.....

.....

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΙΝΕΣ ΜΕΤΑΞΙΟΥ</b>	
1.1. ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΜΕΤΑΞΙ ΑΡΑΧΝΗΣ.....	4
1.3. ΚΥΡΙΑ ΕΙΔΗ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ.....	5
<b>2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ</b>	
2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	7
2.2. ΕΦΕΛΚΥΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	8
2.3. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ .....	9
2.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ DRAGLINE.....	13
2.5. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ DRAGLINE.....	14
2.6. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ.....	19
2.7. Η ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΙΣΤΟΥ.....	24
<b>3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ</b>	
3.1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ.....	33
3.2. ΑΜΟΡΦΗ ΦΑΣΗ.....	35
3.3. ΜΟΡΙΑΚΗ ΤΡΙΒΗ .....	40
3.4. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ 3D FIBER .....	42
3.5. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ – ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ.....	43
<b>4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ</b>	
4.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ .....	51
4.2. ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΒΙΟΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ.....	54
4.3. ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ.....	55
4.4. ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ.....	58
<b>5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	
5.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	51
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>62</b>

## Κεφάλαιο 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΙΝΕΣ ΜΕΤΑΞΙΟΥ

#### 1.1 Γενική Εισαγωγή

Οι ίνες μεταξιού είναι λαμπερές ίνες που παράγονται από διάφορα είδη αρθρόποδων τα οποία υπάρχουν στην φύση εδώ και εκατομμύρια χρόνια. Για ένα βιολόγο μετάξι είναι η έκκριση ινώδων υλικών τα οποία περιστρέφονται ή τοποθετούνται κάπου από έναν οργανισμό. Από την άλλη ένας βιοχημικός ορίζει το μετάξι ως νήματα πρωτεΐνης αποτελούμενα από επαναλαμβανόμενες συστοιχίες πολυπεπτιδίων, τα οποία περιέχουν διακριτές κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές περιοχές, οι οποίες προσανατολίζονται γύρω από μια ίνα. Κάθε είδος παράγει διαφορετικό είδος μεταξιού με διαφορετικές ιδιότητες, το οποίο εξυπηρετεί συγκεκριμένους σκοπούς, όπως ιστοί για να αιχμαλωτίσουν την τροφή τους και για λόγους άμυνας από θηρευτές. Εξαιτίας της αντοχής του και της απαλής υφής του, το μετάξι του μεταξοσκώληκα χρησιμοποιείται εδώ και χιλιάδες χρόνια κυρίως σε εφαρμογές ένδυσης. [1]



Εικόνα 1.1 : Ο μεταξοσκώληκας Bombyx Mori [1]



Εικόνα 1.2 : Μετάξι του μεταξοσκώληκα *Bombyx Mori* [1]

Το μετάξι της αράχνης, σύμφωνα με ιστορικές έρευνες χρησιμοποιούταν ως εξοπλισμός αλιείας στην Αρχαία Ελλάδα. Οι ίνες μεταξιού μπορούν να βρουν εφαρμογή ακόμα και σε περιοχές εκτός ένδυσης λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους αλλά και την βιοαποικοδομησιμότητά τους. Αυτή την περίοδο η χρήση μεταξιού από μεταξοσκώληκα σε διάφορες εφαρμογές είναι έντονη. Σε αντίθεση ο ιστός της αράχνης δεν έχει τόσο ευρεία χρήση λόγω των δυσκολιών που προκύπτουν από τη συλλογή του μεταξιού. Οι αράχνες μπορούν να παράγουν μόνο μικρές ποσότητες μεταξιού σε σύγκριση με τον μεταξοσκώληκα. Επίσης η δυσκολία συγκέντρωσης πυκνών πληθυσμών αραχνών λόγω της μοναχικής φύσης του συγκεκριμένου αρθρόποδου είναι μεγάλο εμπόδιο. Επιπλέον, ο ιστός της αράχνης δε γίνεται να τυλιχτεί ως μια ξεχωριστή ίνα λόγω του τρόπου υφής του. Πολλά είδη μεταξιού αράχνης έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το μετάξι του μεταξοσκώληκα. Οι διαφορετικές ιδιότητες οφείλονται στις διαφορετικές λειτουργίες χρήσης του μεταξιού από τα αρθρόποδα. [1]

## 1.2 Εισαγωγή στο μετάξι της αράχνης

Σε αντίθεση με τους μεταξοσκώληκες που χρησιμοποιούν το μετάξι για προστασία κατά τη διάρκεια της μεταμορφωσής τους, πολλές αράχνες χρησιμοποιούν το μετάξι για να παγιδεύσουν την τροφή τους. Τα μετάξια της αράχνης χαρακτηρίζονται από ποικιλομορφία στη χημική δομή τους και στις λειτουργίες τους από είδος σε είδος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι θηλυκές αράχνες υφαντών Orb (Orb-weaver spiders) οι οποίες μπορούν να παράγουν έως και επτά διαφορετικά είδη μεταξιού με ποικίλες ιδιότητες. Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι αντιληπτό ότι το είδος μεταξιού που έχει συγκεντρώσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον τα τελευταία έτη είναι αυτό της αράχνης καθώς μέσα από εκατομμύρια χρόνια φυσικής εξέλιξης ο ιστός της αράχνης παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή και η ελαστικότητα. [1]



Εικόνα 1.3 : Ενήλικη θηλυκιά αράχνη European garden *Araneus diadematus* [2]

Για να κατανοήσουμε πλήρως τις ιδιότητες του μεταξιού αράχνης, πρώτα οφείλουμε να καταλάβουμε πως λειτουργεί το συγκεκριμένο υλικό στη φυσική του κατάσταση. Ο σκοπός της αράχνης μέσω του ιστού της είναι να αιχμαλωτίσει το θηράμα της. Το θήραμα το οποίο κατευθύνεται με κάποια ταχύτητα προς τον ιστό διαθέτει κινητική ενέργεια. Επιπλέον, ο άνεμος ασκεί άμεσα μεγάλο φορτίο στο νήμα. Είναι σημαντικό οι ίνες του ιστού να έχουν την απαραίτητη ελαστικότητα και αντοχή

ώστε να μην σπάσουν κατά την διάρκεια της πρόσκρουσης ή λόγω του ανέμου. Από την άλλη, τα νήματα δεν πρέπει να είναι τόσο ελαστικά ώστε να διώχνουν το θήραμα προς τα πίσω μετά την πρόσκρουση. [2]



Εικόνα 1.4 : Η αράχνη Μαύρη χήρα και το θηραμά της παγιδευμένο στον ιστό [3]

### *1.3 Κύρια είδη μεταξιού αράχνης*

Οι θηλυκές αράχνες που παράγουν μετάξι, έχουν την ικανότητα να παράγουν έως και επτά διαφορετικούς τύπους μεταξιού χρησιμοποιώντας διαφορετικούς αδένες μεταξιού που βρίσκονται στο οπίσθιο άκρο της κοιλιάς της αράχνης. Αυτοί οι επτά τύποι μεταξιού έχουν διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με τα καθήκοντά τους, όπως προστασία από θύτες ή αιχμαλώτιση θηραμάτων. Ανάμεσα σε αυτά τα επτά μετάξια το μετάξι Major Ampullate (MA) γνωστό και ως dragline silk, το οποίο παράγεται από

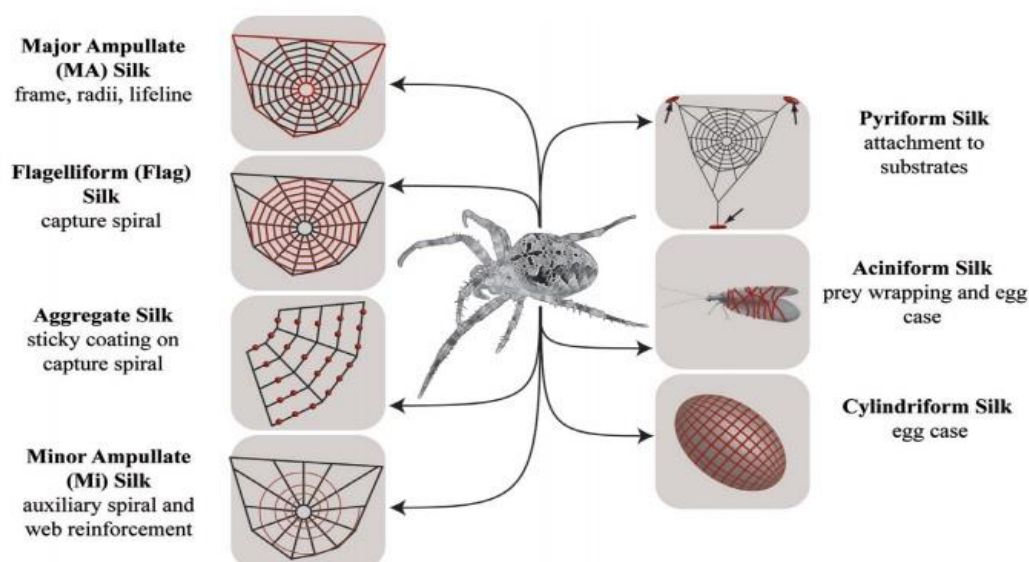


τους κύριους αδένες στην κοιλιά της αράχνης είναι το είδος το οποίο έχει ερευνηθεί πιο πολύ από όλα. [3]

Ως το δομικό πλαίσιο ενός ιστού αράχνης το dragline silk είναι το ισχυρότερο και το σκληρότερο σε σύγκριση με τα άλλα είδη. Τα υπόλοιπα είδη είναι:

- Το Flagelliform Silk (Flag) όπου χρησιμεύει στην κατασκευή της σπειροειδούς παγίδας για τα θηράματα.
- Το Aggregate Silk το οποίο τοποθετείται ως μια κολλώδη επίστρωση πάνω στην παγίδα.
- Το Minor Ampullate Silk (Mi) το οποίο ενισχύει το Flag silk.
- Το Pyriform Silk ο ρόλος του οποίου είναι να κρατάει τις ίνες ενωμένες κατά την διάρκεια της κατασκευής του ιστού.
- Το Aciniform Silk με το οποίο η αράχνη τυλίγει και ακινητοποιεί το θηράμα της.
- Το Cylindriform Silk το οποίο βοηθάει στην αποθήκευση των αυγών της αράχνης.

Η ίνα dragline δεν είναι μόνο ανώτερη σε μηχανικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τα άλλα είδη μεταξιού, οι ίνες dragline είναι πιο εύκολο να συλλεχθούν από τους ιστούς ή από άρμεγμα, δηλαδή την εξαναγκασμένη έκκριση μεταξιού στις αράχνες. [4]



Εικόνα 1.5 : Σχηματική απεικόνιση διάφορων τύπου μεταξιού από τις θυληκές orb weaving spiders (Araneae). Κάθε τύπος μεταξιού, ο οποίος απεικονίζεται με το κόκκινο χρώμα έχει συγκεκριμένο σκοπό. [4]

## Κεφάλαιο 2

### ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ

#### 2.1 Γενικές ιδιότητες

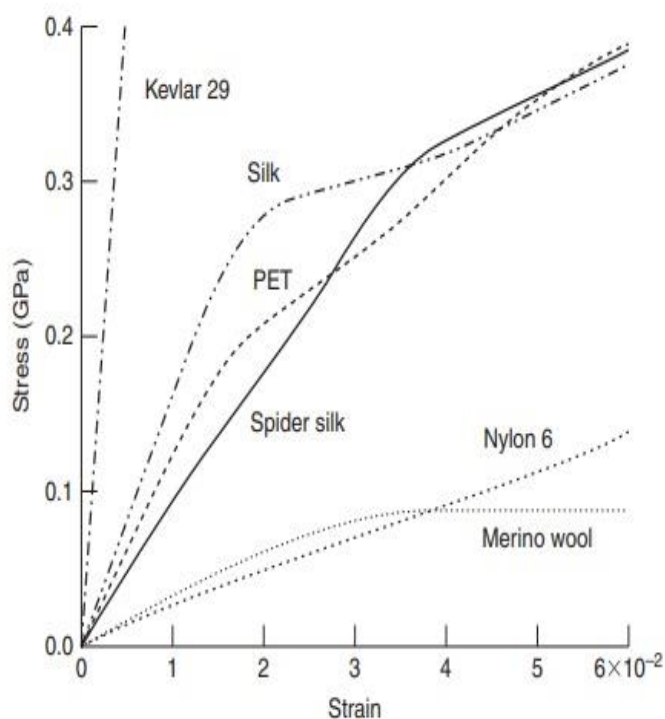
Το μετάξι αράχνης είναι ένα ημι-κρυσταλλικό βιοπολυμερές με μοναδικό συνδυασμό υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και υψηλής ελαστικότητας. Οι ίνες μεταξιού με διάμετρο από 0.2 – 1 mm έχουν μεγαλύτερη αντοχή θραύσης σε σχέση με άλλα ινώδη πολυμερή. Ο μοναδικός συνδυασμός αντοχής και ελαστικότητας του μεταξιού αράχνης είναι ανώτερος από αυτόν των συνθετικών ινών υψηλής τεχνολογίας από πολυαμίδιο ή πολυεστέρα. Είναι πέντε φορές ισχυρότερο από το χάλυβα σε βάρος κατά βάρος (% W/W/), αλλά είναι ταυτόχρονα λεπτότερο από την ανθρώπινη τρίχα, πιο ανθεκτικό από οποιαδήποτε συνθετική ίνα και εντελώς βιοαποικοδομήσιμο. Το μετάξι έχει αποδειχτεί ότι έχει αντοχή έως και 1,75 GPa με επιμήκυνση στο όριο θραύσης άνω του 26%. Είναι τρεις φορές πιο σκληρό από τις ίνες αραμιδίου και άλλες βιομηχανικές ίνες. Σε σύγκριση με το μετάξι του μεταξοσκώληκα είναι πιο αδιάβροχο και μπορεί να απορροφήσει τρεις φορές περισσότερο τη δύναμη κρούσης χωρίς να σπάσει. Όλες αυτές οι ιδιότητες επιτυγχάνονται σε μια ίνα που παράγεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, χαμηλή πίεση και με νερό ως διαλύτη. Για λόγους επιβίωσης η αράχνη χρησιμοποιεί το μετάξι της για την κατασκευή του ιστού. Ο ιστός πρέπει να είναι ικανός να σταματήσει και να αιχμαλωτίσει το έντομο που πετά με υψηλή ταχύτητα. Για να είναι αυτό εφικτό, ο ιστός πρέπει να απορροφήσει την κινητική ενέργεια του εντόμου χωρίς να δημιουργηθούν αναπηδήσεις. Ο ιστός της αράχνης και το μετάξι που χρησιμοποιείται για την κατασκευή είναι σχεδόν τέλεια σχεδιασμένα το ένα για το άλλο. Το μετάξι της αράχνης συνδυάζει την αντοχή και την ελαστικότητα. Αυτός ο συνδυασμός του δίνει την δυνατότητα να απορροφά μεγάλες ποσότητες ενέργειας προτού σπάσει σε σχέση με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως.

Οι περισσότερες συνθετικές ίνες έχουν υψηλές τιμές αντοχής ή υψηλές τιμές ελαστικότητας, συχνά υψηλότερες και από το μετάξι της αράχνης. Όμως ο συνδυασμός και των δύο σε τόσο υψηλές τιμές είναι αυτό το οποίο το κάνει πραγματικά τόσο ξεχωριστό. Το μετάξι dragline έχει την ικανότητα να συστέλλεται σε πολύ μεγάλο βαθμό. Είναι εφικτό από τη συστολή να φτάσει σε λιγότερο από το 60% του αρχικού της μήκους όταν βρέχεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ελαστικού

συντελεστή σε μεγάλο βαθμό και ταυτόχρονη αύξηση της ικανότητάς του να εκτείνεται. Η πρακτική εφαρμογή είναι ότι ο ιστός με την πάροδο του χρόνου σφίγγει και σκληραίνει όταν βρέχεται, διατηρώντας το σχήμα του. Υπάρχουν πολλά πολυμερή που παρουσιάζουν υψηλούς βαθμούς συστολής σε οργανικούς διαλύτες αλλά ουσιαστικά κανένα δεν έχει την ιδιότητα να συστέλλεται μόνο του στο νερό. Το εντυπωσιακό είναι ότι αυτή η ιδιότητα είναι αναστρέψιμη και επαναλαμβανόμενη. [5]

## 2.2 Εφελκυστικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες εφελκυσμού του μεταξιού αράχνης διαφέρουν από είδος σε είδος. Η καμπύλη τάσης- παραμόρφωσης του μεταξιού αράχνης είναι σιγμοειδούς σχήματος που δείχνει μια δύναμη και επιμήκυνση, 1,75 GPa και 36% αντίστοιχα. Σύγκριση των ιδιοτήτων εφελκυσμού του μεταξιού από αράχνης σε σχέση με άλλες ίνες παρουσιάζεται στον πίνακα της Εικόνας 2.2.



Εικόνα 2.1 : Εφελκυστικές ιδιότητες του μεταξιού αράχνης σε σχέση με άλλες ίνες. [5]

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tenacity (GPa)	Extensibility (%)	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
Nylon 6.6	1.1	0.95	18	80
Kevlar 49	1.4	3.6	3	50
Dragline of <i>A. diadematus</i>	1.3	1.1	27	160
Egg sac of <i>A. diadematus</i>	1.3	0.3	25–50	70
<i>B. mori</i> silk (mulberry silk)	1.3	0.6	18	70
Wool	1.3	0.2	50	60
Poly lactic acid (PLA)	1.24	0.7	22	90
Carbon fibre	1.8	4	1.3	25
High-tensile steel	7.8	1.5	1	6

Εικόνα 2.2 : Σύγκριση εφελκυστικών ιδιοτήτων του μεταξιού αράχνης σε σχέση με άλλες ίνες υψηλής απόδοσης. [5]

Η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης χαρακτηρίζεται από τρεις διαφορετικές περιοχές :

A. Την περιοχή παραμόρφωσης 0–5% η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή σταθερά Young της τάξης των 34 GPa.

B. Την περιοχή παραμόρφωσης 5–21% στην οποία η σταθερά Young μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 22 GPa.

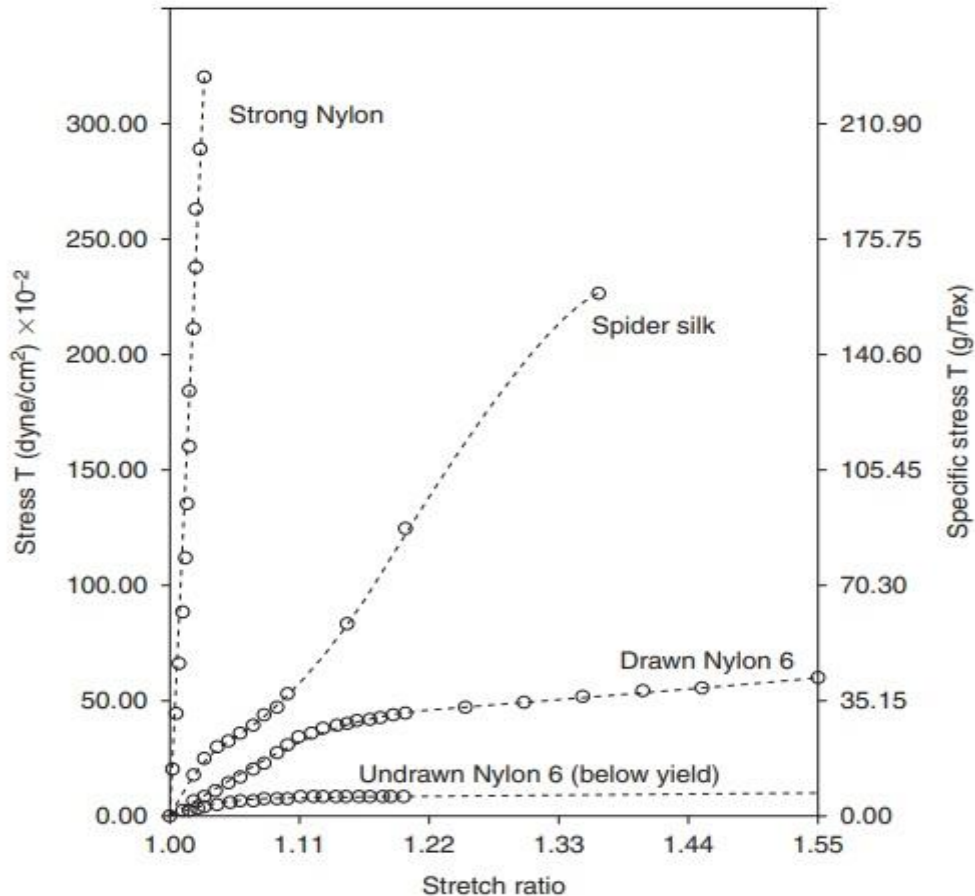
C. Την περιοχή παραμόρφωσης 21–36% η οποία έχει μια σταδιακή μείωση της σταθεράς μέχρι να φτάσει την δύναμη αστοχίας των 1,75 GPa.

Η περιοχή κάτω από τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης δείχνει επίπεδο σκληρότητας της τάξης του 2.8 g/den. Αυτή η τιμή της σκληρότητας είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με την ίνα αραμιδίου (0.26 g/den) και της ίνας του Nylon 6 (0.9 g/den). Το 1995 οι επιστήμονες Kohler και Vollrath πραγματοποίησαν πειράματα [5] στο μετάξι της αράχνης με έναν ειδικά κατασκευασμένο μετρητή, υψηλής ευαισθησίας και ταχείας απόκρισης λόγω της μικρής διαμέτρου και της αδύναμης απόλυτης δύναμης των μονών μεταξωτών νημάτων. Ο μετρητής τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε οι ίνες να μπορούν να μετρηθούν είτε στον αέρα είτε βυθισμένες σε κάποιο διάλυμα. Μια παρόμοια μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 1999 από τους επιστήμονες

Shao και Volrath [5] έδειξε ότι το μετάξι από 4 διαφορετικά είδη αραχνών, *Araneus*, *Latrodectus*, *Nephila* και *Euprosthenois*, συμπεριφέρονται με αρκετά διαφορετικό τρόπο όσον αφορά το συντελεστή Young, τη δύναμη θραύσης, το όριο επιμήκυνσης και την αντοχή. Άρα τα χαρακτηριστικά τάσης – παραμόρφωσης των μεταξιών dragline παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ανάλογα με το είδος της αράχνης. Επιπλέον, μπορούν να υπάρχουν πολλές διαφορές στο μετάξι από αράχνες του ίδιου είδους. Η κατάσταση της αράχνης μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες του μεταξιού. Για παράδειγμα, η μη επαρκής λήψη τροφής της αράχνης είναι ικανή να οδηγήσει σε μικρότερο όριο διαρροής. Η ταχύτητα παραγωγής μεταξιού επηρεάζει επίσης τις ιδιότητες του μεταξιού και έχει τις εξής συνέπειες:

- I. Να μειώνεται το όριο διαρροής.
- II. Αύξηση της μέγιστης εφελκυστικής αντοχής.
- III. Ο συντελεστής Young αυξάνεται. [5]

Τέλος, η θερμοκρασία του σώματος της αράχνης κατά τη διάρκεια παραγωγής του μεταξιού παίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Από τη στιγμή που οι αράχνες είναι εξώθερμες, κάθε αράχνη μπορεί να τροποποιήσει τις παραμέτρους του μεταξιού προσαρμόζοντας το χρόνο κατασκευής και ταχύτητα παραγωγής του μεταξιού. Επιπλέον, η αράχνη φαίνεται επίσης να μπορεί να τροποποιήσει τις παραμέτρους του μεταξιού με άμεσο νευρικό έλεγχο, καθώς και μέσα από τη διατροφή της. Το μετάξι της αράχνης μπορεί να είναι εξαιρετικά μεταβλητό στη χημική του σύνθεση και στις μηχανικές του ιδιότητες. Τόσο οι εξωτερικές όσο και οι εσωτερικές συνθήκες επηρεάζουν την παραγωγή του μεταξιού και συνεπώς τις τελικές ιδιότητες. Έχει παρατηρηθεί ότι τα μηχανικά χαρακτηριστικά του μεταξιού dragline είναι διαφορετικά ανάλογα με την θέση της αράχνης κατά την εκκρίσή του. Συνεπώς τα χαρακτηριστικά διαφέρουν σε οριζόντια και σε κατακόρυφη θέση. [5]



Εικόνα 2.3 : Η καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης του μεταξιού αράχνης και άλλων ινών πολυαμιδίου. [5]

### 2.3 Η δομή του μεταξιού αράχνης

Το μετάξι της αράχνης αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες που κατέχουν μεγάλες ποσότητες από μη πολικά και υδροφοβικά αμινοξέα όπως η γλυκίνη και η αλανίνη. Σε σχέση με τα κοινά κυτταρικά ένζυμα, οι πρωτεΐνες του μεταξιού εμφανίζουν μία αρκετά διαφορετική σύνθεση αμινοξέων. Επιπλέον, οι πρωτεΐνες του μεταξιού αράχνης περιέχουν σε μεγάλο βαθμό επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες αμινοξέων κυρίως στον μεγάλο κύριο πυρήνα τους. Οι επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες συχνά αποτελούν περισσότερο από το 90% της συνολικής πρωτεΐνης της αράχνης και αποτελούνται από βραχείες εκτάσεις πολυπεπτιδίων. Αυτά τα μοτίβα μπορούν να επαναληφθούν περισσότερο από εκατό φορές σε μία μεμονωμένη πρωτεΐνη. Κάθε επανάληψη πολυπεπτιδίου, συνεπώς, έχει ξεχωριστά λειτουργικά

χαρακτηριστικά τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των ιστών του μεταξιού της αράχνης. Τα μετάξια MA και Flag περιέχουν έως και τέσσερα τυπικά μοτίβα πολυπεπτιδίων που επαναλαμβάνονται αρκετές φορές. Εκτός από τον επαναλαμβανόμενο κύριο πυρήνα, οι μη επαναλαμβανόμενες περιοχές βρίσκονται στα άκρα της πρωτεΐνης. Αυτές οι περιοχές είναι καίριες για τη συναρμολόγηση των πρωτεϊνών του μεταξιού σε ίνες. Αυτές οι περιοχές περιλαμβάνουν περίπου 100 έως 200 αμινοξέα και σε αντίθεση με τον επαναλαμβανόμενο πυρήνα έχουν καλά καθορισμένες δευτερογενείς και τριτοταγείς δομές στο διάλυμα. Λόγω των συντηρημένων υπολειμμάτων κυστεΐνης, αυτά τα πεδία μπορούν να δημιουργήσουν διαμοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς και συνεπώς μπορούν να σταθεροποιήσουν διμερή και πολυμερή κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Επομένως, αυτά τα πεδία θεωρείται ότι ξεκινούν και καθορίζουν τη συναρμολόγηση των πρωτεϊνών του μεταξιού. Η κύρια δομή των πρωτεϊνών μεταξιού από αράχνη δείχνει ένα συγκεκριμένο μοτίβο υδροφοβίας με εναλλασσόμενα υδρόφιλα και υδρόφοβα μπλοκ στην περιοχή του πυρήνα. Αυτή η σύνθεση θυμίζει τασιενεργά ή βιολογικές μεμβράνες και, στην περίπτωση του μεταξιού αράχνης, θεωρείται κρίσιμη για τον διαχωρισμό φάσεων κατά τη διάρκεια της κλώσης. Επιπλέον, το ασυνήθιστο αυτό μοτίβο μπορεί να είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό μικκυλίων κατά τη κατασκευή του ιστού. [6]

Έπειτα από την έκκριση από τους αδένες μεταξιού, οι πρωτεΐνες βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα και στερούνται σημαντικής δευτεροταγούς ή τριτοταγούς δομής. Ιδιαίτερα στις επαναλαμβανόμενες περιοχές του πυρήνα, ωστόσο οι μακρές επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες επιτρέπουν αδύναμες αλλά πολυάριθμες ενδό και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών περιοχών και πρωτεϊνών στη διέλευση από τον αγωγό ύφανσης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενούς, τριτογενούς και τεταρτογενούς δομής. Το μετάξι MA που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του πλάσιου του ιστού περιέχει μεγάλη ποσότητα κρυσταλλικών δομών. Αντιθέτως, το πολύ πιο εύκαμπτο μετάξι Flag αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από άμορφες περιοχές. Έτσι, ο συσχετισμός μεταξύ δομής και λειτουργίας μεμονωμένων πρωτεϊνών μεταξιού αράχνης γίνεται εμφανής. [6]

## 2.4 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του μεταξιού Dragline

Οι φυσικές ιδιότητες των ινών MA ή αλλιώς dragline έχουν υποστεί πολλές δοκιμές κάτω από διαφορετικές συνθήκες, όπως η έκθεση σε ακραίες θερμοκρασίες. Οι συγκεκριμένες ίνες όταν ψύχονται από θερμοκρασία δωματίου στους  $-60^{\circ}\text{C}$  τα νήματα εμφανίζουν αυξημένη τάση θραύσης και καταπόνηση, με συνέπεια οι ίνες να γίνονται πιο σκληρές. Σε θερμοκρασίες που πλησιάζουν τους  $230^{\circ}\text{C}$  οι ίνες MA έχει αποδειχτεί ότι είναι θερμικά σταθερές. Άλλες καταστάσεις όπως η υγρασία, η έκθεση σε αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη και βουτανόλη) και η ποίκιλη οξύτητα φαίνεται να επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των ινών MA. Η έκθεση σε διαλύτες με αυξανόμενη πολικότητα δείχνουν την τάση των ινών να εμφανίζουν σταδιακές μειώσεις στην τάση θραύσης και στον συντελεστή Young. Έχει αποδειχτεί ότι η υγρασία προκαλεί δομικές αλλαγές στο dragline μετάξι. Σε μερικές περιπτώσεις η έκθεση στο νερό έχει οδηγήσει σε συστολές και συρρικνώσεις του μεταξιού μια κατάσταση η οποία ονομάζεται υπερσυρρίκνωση. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί υπερσυρρίκνωση για τις ίνες MA οι οποίες είναι βυθισμένες σε νερό με αποτέλεσμα οι ίνες να συρρικνώνονται κατά 50% τους αρχικού τους μήκους και να εμφανίζουν περισσότερα ελαστικά χαρακτηριστικά. [7]

Η τάση θραύσης του μεταξιού MA μπορεί να συγκριθεί με την τάση θραύσης του υψηλής αντοχής χάλυβα, αλλά τα νήματα από ίνα MA έχουν πολύ υψηλότερο όριο διαρροής και οι ίνες είναι έως και 30 φορές πιο σκληρές σε σχέση με τον χάλυβα. Το MA μετάξι είναι επίσης τρεις φορές πιο σκληρό από το Kevlar. Παρά τις εντυπωσιακές ιδιότητες του μεταξιού MA, έχει παρατηρηθεί σημαντική μεταβλητότητα σε σχέση με τη δύναμη θραύσης, το όριο θραύσης, τον συντελεστή Young και τις τιμές σκληρότητας. Αυτές οι αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν σε διαφορές στους τρόπους συλλογής του μεταξιού καθώς και στις συνθήκες δοκιμών που διαφέρουν από εργαστήριο σε εργαστήριο. Για παράδειγμα η τροποποίηση της ταχύτητας κύλισης ή της δύναμης που χρησιμοποιείται για τη συλλογή των ινών μπορεί να επηρεάσει τα μηχανικά δεδομένα. Ακόμη η ηλικία της αράχνης, η υγρασία, το υπεριώδες φως καθώς και ο χρόνος αποθήκευσης των ινών πριν από την μηχανική ανάλυση έχει αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες. [7]



## 2.5 Η δομή του μεταξιού dragline

Τα μετάξια Dragline αποτελούνται γενικά από δύο κύριες πρωτεΐνες και παραμένει ασαφές εάν οι πρόσθετες πρωτεΐνες παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνθεση του μεταξιού και στην τελική δομή του μεταξιού. [8]

Silk gland	Use	Proteins
Major ampullate	Frame, web radii, dragline	MaSp1, MaSp2
Minor ampullate	Dragline reinforcement	MiSp1
Tubuliform	Egg sac	TuSp1
Pyriiform	Attachment disc	PySp1
Flagelliform	Capture spiral; coatings	Flag, SCP-1, SCP-2
Aciniform	Wrapping, egg sac	AcSp1
Aggregate	Sticky glues; connection joints	AgSF1, AgSF2

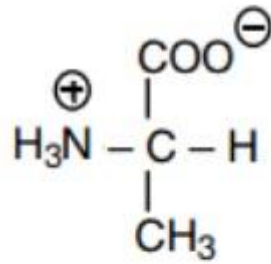
Εικόνα 2.4 : Διάφοροι αδένες παραγωγής μεταξιού, η λειτουργία τους καθώς και τα fibroins (πρωτεΐνες που είναι το κύριο συστατικό του μεταξιού αράχνης) που εμπεριέχουν οι ίνες. [6]

Τα δύο κύρια συστατικά πρωτεΐνης του μεταξιού dragline από την οικογένεια αραχνών *Nephila clavipes* ονομάζονται MaSp1 και MaSp2 (Major Ampullate Spidroins) και από την οικογένεια αραχνών *Araneus diadematus*, ADF-3 και ADF-4 (*Araneus Diadematus Fibroin*). Θεωρείται ότι, με βάση τη σύνθεση αμινοξέων, εντός της ίνας dragline, η μοριακή αναλογία μεταξύ MaSp1 και MaSp2 και μεταξύ ADF-4 και ADF-3 είναι περίπου 3 έως 2. [8]

Amino acid	Silkworm silk	Wool fibre	Spider silk
Glycine	43.7	8.4	37.1
Alanine	28.8	5.5	21.1
Valine	2.2	5.6	1.8
Leucine	0.5	7.8	3.8
Isoleucine	0.7	3.3	0.9
Serine	11.9	11.6	4.5
Threonine	0.9	6.9	1.7
Aspartic acid	1.3	5.9	2.5
Glutamic acid	1.0	11.3	9.2
Phenylalanine	0.6	2.8	0.7
Tyrosine	5.1	3.5	-
Lysine	0.3	2.6	0.5
Histidine	0.2	0.9	0.5
Arginine	0.5	6.4	7.6
Proline	0.5	6.8	4.3
Tryptophan	0.3	0.5	2.9
Cystine	0.2	9.8	0.3
Methionine	0.1	0.4	0.4

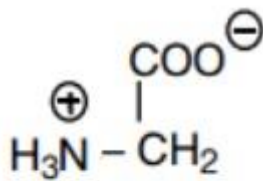
Εικόνα 2.5 : Η σύνθεση των αμινοξέων (mole%) του μεταξιού dragline της αράχνης και άλλων ινών. [5]

Το μετάξι Dragline αποτελείται από αρκετές πρωτεΐνες με επαναλαμβανόμενα μοτίβα αλληλουχίας. Αυτά τα μοτίβα αποτελούνται από τμήματα πολυαλανίνης (A)<sub>n</sub> ή πολυαλανυλ-γλυκίνης (AG)<sub>n</sub>, όπου το n κυμαίνεται από 6 έως 9 αμινοξέα . Αυτά τα κοντά πεπτίδια οργανώνονται σε μηχανικά ισχυρά κρυσταλλικά blocks διαστάσεων 2-5 nm σε μια πλευρά . Αυτές ονομάζονται κρυσταλλικές μονάδες και αποτελούν το 10-25% του όγκου των ινών στο μετάξι dragline. [8]



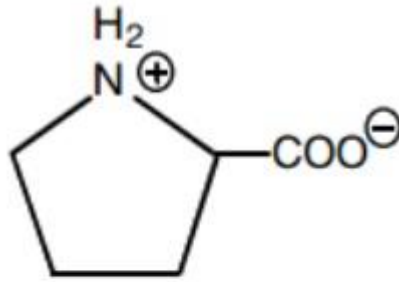
L-Αλανίνη  
(Ala ή A)

Εικόνα 2.6 : Η αλανίνη (2-αμινο-προπιονικό οξύ) θεωρείται η μητρική ένωση όλων των αμινοξέων τα οποία μπορούν να προκύψουν με αντικατάσταση των ατόμων H της μεθυλικής ομάδας από διάφορους άλλους υποκαταστάτες. [7]



Γλυκίνη  
(Gly ή G)

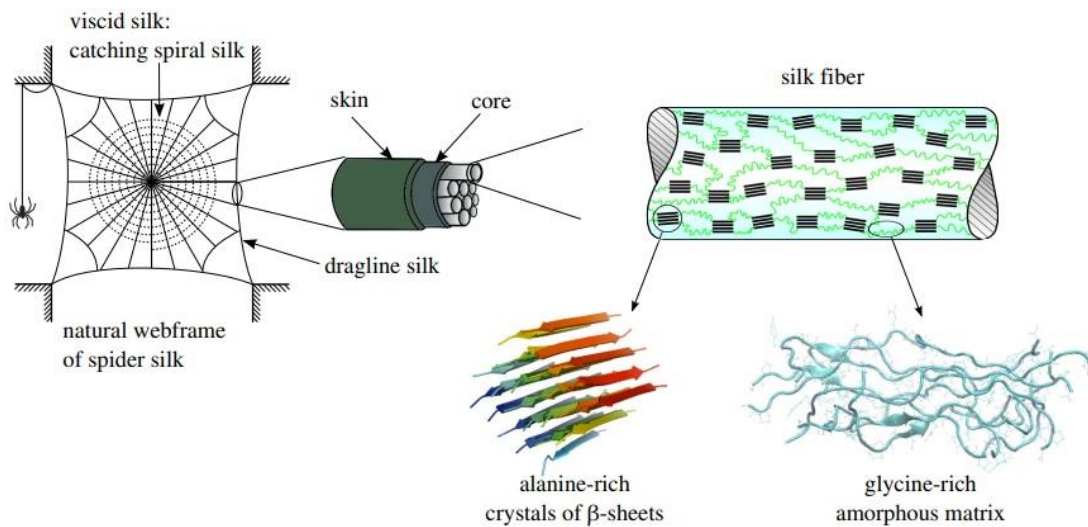
Εικόνα 2.7 : Η γλυκίνη ή γλυκόκολλα (2-αμινοξικό οξύ) είναι το πιο απλό μέλος της σειράς των πρωτεϊνικών αμινοξέων και το μοναδικό χωρίς ασύμμετρο άτομο C. Ο μικρός χώρος που καταλαμβάνει παίζει σημαντικό ρόλο στην χωροδιάταξη μερικών πρωτεϊνών π.χ. του κολλαγόνου. [7]



Συνέχεια

L-Προλίνη\*  
(Pro ή P)

Εικόνα 2.7 : Η προλίνη είναι κυκλικό αμινοξύ με 2η ταγή αμίνη, παράγωγο της πυρρολιδίνης (2-καρβοξυ-πυρρολιδίνη). [7]

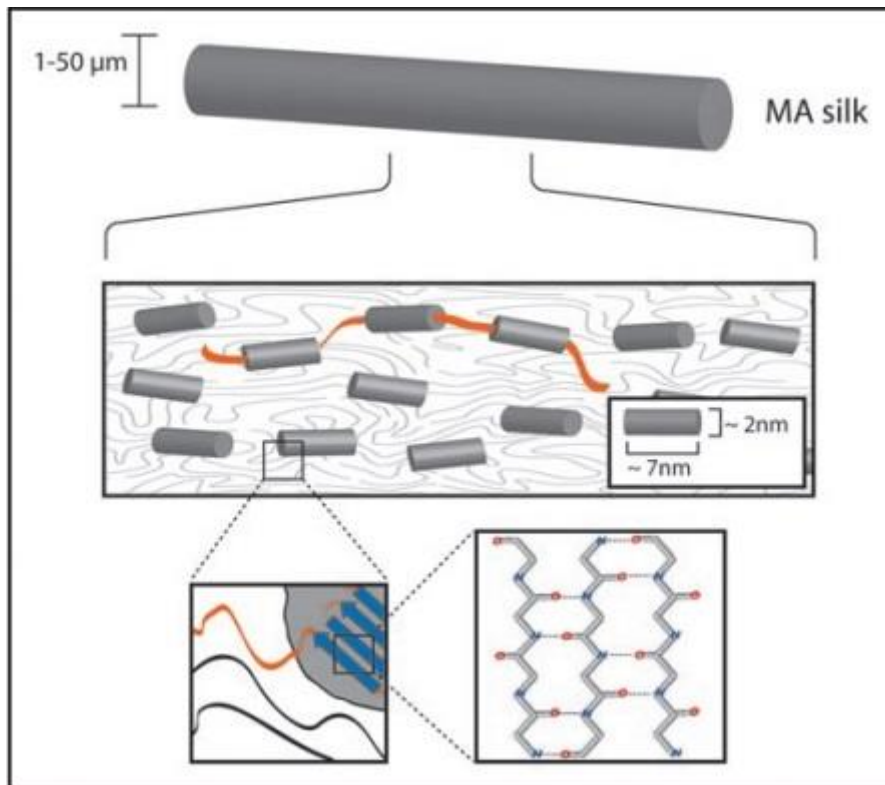


Εικόνα 2.8 : Σχηματική απεικόνιση της δομής της ίνας του μεταξιού dragline της αράχνης. Οι ίνες dragline αποτελούνται κυρίως από πλούσιους σε αλανίνη άκαμπτους νανο-κρυστάλλους β-sheets στις πλούσιες σε γλυκίνη αλυσίδες πεπτιδίων των οποίων η σύνθεση φαίνεται σχηματικά. [8]

Οι κρυσταλλικές μονάδες κατασκευάζονται από παράλληλα ή αντι-παράλληλα στρώματα β-strands που αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου και μέσω μη

ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ πλευρικών αλυσίδων αμινοξέων. Αξονικά προσανατολίζονται κατά μήκος της ίνας και ενισχύουν τη μαλακή μήτρα ενεργώντας ως συγκριτικά δύσκαμπτες θέσεις διασύνδεσης. Αυτές οι κρυσταλλικές μονάδες συνδέουν τα μόρια πρωτεΐνης μεταξύ τους και θα μπορούσαν να θεωρηθούν κόμβοι σε ένα μοριακό δίκτυο, προσδίδοντας στο μετάξι τη δύναμή του. Τα πλούσια σε γλυκίνη τμήματα έχουν μήκος περίπου 20-30 αμινοξέα και μπορούν να υποδιαιρεθούν περαιτέρω σε δύο γενικά μοτίβα, τα GGX και GPGXX (το X αναφέρεται σε ένα περιορισμένο υποσύνολο αμινοξέων), τα οποία πιστεύεται ότι υιοθετούν συγκεκριμένες δομές που έχουν πολύ σημαντική επίδραση σχετικά με τις ιδιότητες της ίνας. Το διαδοχικό μοτίβο GPGXX υποστηρίζεται για τη δημιουργία σπειρών β-turn σταθεροποιημένων από εσωτερική σύνδεση υδρογόνου. Οι διαδοχικές δομές στροφής παρέχουν ένα στοιχείο ελαστικότητας στο μετάξι παρόμοιο με την σπείρα β-turn της ελαστίνης. Το μοτίβο GGX σχηματίζει 31-ελικοειδείς δομές που θα μπορούσαν να αλληλεπιδράσουν για να διατηρήσουν την ευθυγράμμιση μεταξύ γειτονικών πρωτεϊνικών αλυσίδων στην ίνα. Επιπλέον, εκτός από την προσθήκη σταθεροποιητικών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στην άμορφη περιοχή, το μοτίβο GGX μπορεί να συμπεριληφθεί επίσης σε περιοχές β-sheet. Εκτός από αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά, η άμορφη περιοχή είναι κατά κύριο λόγο διαταραγμένη. Οι μακρύτερες πεπτιδικές αλληλουχίες προσανατολίζονται κατά μήκος του άξονα των ινών. [8]

Θεωρείται ότι οι μηχανικές ιδιότητες του dragline μεταξιού οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη δευτερεύουσα δομή των μοτίβων αμινοξέων στο επαναλαμβανόμενο τμήμα των πρωτεϊνών, οι οποίες συγκεντρώνονται σε μια ιεραρχική δομή (Εικόνα 2.8). Ο συνδυασμός υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και εκτατότητας είναι αυτό που δίνει στο dragline τις μοναδικές μηχανικές του ιδιότητες. Αυτή η διπλή φύση προκύπτει λόγω της σύνθετης αρχιτεκτονικής του μεταξιού στην άμορφη περιοχή πλούσια σε γλυκίνη και στους άκαμπτους κρυσταλλίτες όπως περιγράφεται παραπάνω. [8]



Εικόνα 2.9 : Σχηματική απεικόνιση ίνας του μεταξιού dragline της αράχνης. Η ίνα αποτελείται από μικρές κρυσταλλικές υπομονάδες πλούσιες σε β-sheets, οι οποίες είναι ενσωματωμένες σε μια άμορφη δομή. Τα κρυσταλλικά και μη κρυσταλλικά μέρη συνδέονται ομοιοπολικά, διασφαλίζοντας τη συνύπαρξη αντοχής και ολκιμότητας. Η διάμετρος της ίνας MA εξαρτώνται από το είδος, αλλά και από την ηλικία, το βάρος και την κατάσταση της κάθε αράχνης. [9]

## 2.6 Η διαδικασία παραγωγής του μεταξιού

Το κύριο χαρακτηριστικό που ξεχωρίζει τις αράχνες από το υπόλοιπο ζωικό βασίλειο είναι η ικανότητα που κατέχουν να παράγουν και να υφαίνουν το μετάξι, μια εξαιρετικά ισχυρή ίνα. Τα περισσότερα είδη αραχνών βασίζουν την επιβίωσή τους στους ιστούς που κατασκευάζουν μέσω του μεταξιού. Οι αράχνες έχουν αρκετούς αδένες οι οποίοι παράγουν το μετάξι. Οι συγκεκριμένοι αδένες βρίσκονται στην κοιλιά της αράχνης. Μέχρι στιγμής έχουν αναγνωρισθεί επτά διαφορετικοί τύποι αδένων, αν και υπάρχει η περίπτωση όλοι οι αδένες να μην υπάρχουν στο ίδιο είδος. Κάθε αδένας που βρίσκεται στην κοιλιά της αράχνης παράγει διαφορετικό τύπο μεταξιού, ο οποίος

εξυπηρετεί σε συγκεκριμένο σκοπό. Οι επιστήμονες δε γνωρίζουν ακριβώς τον τρόπο με τον οποίο οι αράχνες δημιουργούν το μετάξι αλλά έχουν μια βασική ιδέα για τον τρόπο ύφανσής του. Οι αράχνες έχουν διάφορους εξειδικευμένους αδένες έκκρισης μεταξιού οι οποίοι εκκρίνουν ένα διάλυμα το οποίο περιέχει το μόριο πρωτεΐνης που χρησιμοποιούν για την παραγωγή της ίνας μεταξιού, το οποίο διαλύεται σε ένα διάλυμα με βάση το νερό μέσα στους αδένες. Όσο το διάλυμα βρίσκεται μέσα στον αδένα είναι ένα υδατοδιάλυτο παχύρευστο υγρό, αλλά όταν ξεκινήσει η έκκριση μέσα από τους μεταξογόνους αδένες (spinneret), η μοριακή του διάταξη αλλάζει και γίνεται αδιάλυτο και δέκα φορές πιο πυκνό από ότι ήταν στην υγρή του κατάσταση. [9]

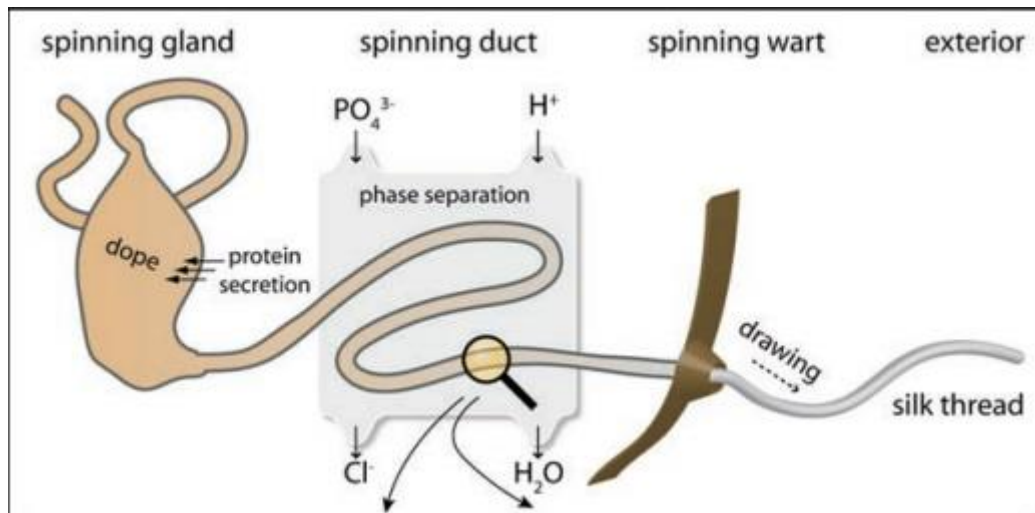
Η αράχνη ωθεί το υγρό διάλυμα μέσω μεγάλων αγωγών και το οδηγεί σε μικροσκοπικές κάνουλες στους μεταξογόνους αδένες γνωστοί και ως spinnerets. Οι αράχνες έχουν συνήθως δύο ως τρία ζεύγη spinneret, τα οποία βρίσκονται στο πίσω μέρος της κοιλιάς της αράχνης. Κάθε κάνουλα έχει μια βαλβίδα η οποία ελέγχει το πάχος και ταχύτητα του εξωθημένου υλικού. Καθώς οι κάνουλες τραβούν τα μόρια ινώδους πρωτεΐνης, από τους αγωγούς και τα εξωθούν στον αέρα, τα μόρια συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν μακριά νήματα. Τα spinnerets τυλίγουν αυτά τα νήματα μαζί για να σχηματίσουν την σταθερή μεταξωτή ίνα. Για να γίνει πιο κατανοητή η παραγωγή του μεταξιού, μπορούμε να αναλύσουμε την παραγωγή μεταξιού dragline από το είδος αράχνης *Nephila clavipes* γνωστή και ως αράχνη – μπανάνα, η οποία είναι σχετικά κατανοητή από τους επιστήμονες. Ο κύριος αδένας που κατασκευάζει αυτό το μετάξι αποτελείται από μια μακριά ουρά και από έναν ευρύ σάκο που ονομάζεται Ampulla. Η ουρά εκκρίνει το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος, ενώ ο σάκος αποτελεί τον κύριο χώρο αποθήκευσης που το οδηγεί, μέσω μιας χοάνης, σε έναν κωνικό αγωγό. [9]

Το εκκριτικό τμήμα του αδένα έχει δύο ξεχωριστές ζώνες, την Α ζώνη η οποία περιέχει την ουρά και τα 2/3 του σάκου και την ζώνη Β η οποία αποτελείται από το υπόλοιπο τμήμα του σάκου που διατρέχει την χοάνη. Το επιθήλιο της ζώνης Α αποτελείται από ψηλά κίονοειδή εκκριτικά κύτταρα ενός τύπου. Η ζώνη Α εκκρίνει ένα υδατικό και πολύ ιξώδες, συχνά κίτρινο διάλυμα 50% πρωτεΐνης, το οποίο αποτελείται κυρίως από σπιδροΐνη Ι και ΙΙ ( οι κύριες πρωτεΐνες που αποτελούν το μετάξι της αράχνης). Καθώς η έκκριση από την ζώνη Α ρέει προς την χοάνη επικαλύπτεται από ένα άχρωμο ομογενές ιξώδες υγρό, πιθανώς την γλυκοπρωτεΐνη που εκκρίνεται στην ζώνη Β. Η γλυκοπρωτεΐνη μπορεί να βοηθήσει στην πλαστικοποίηση

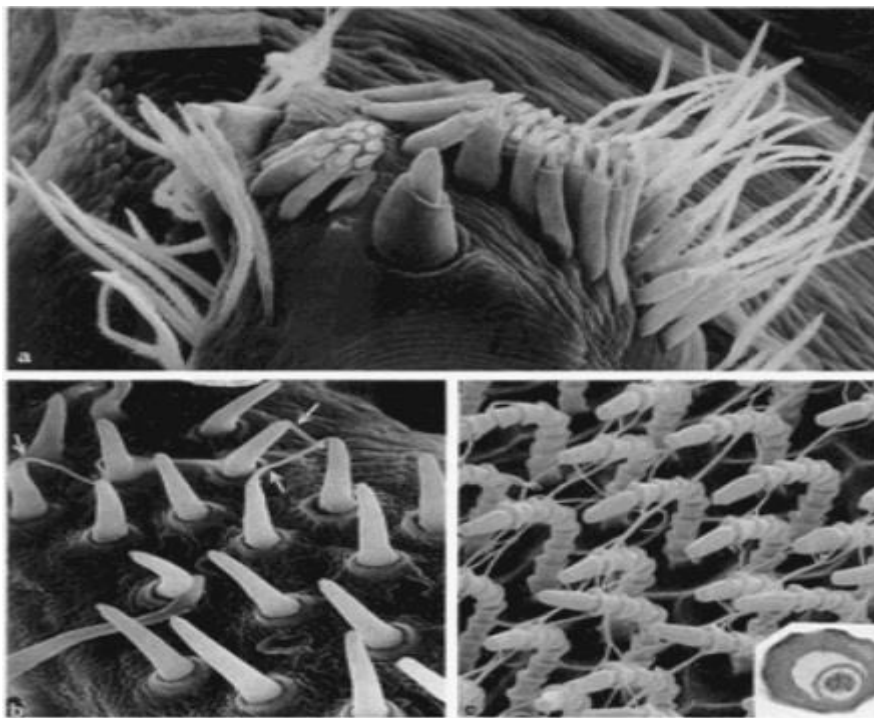
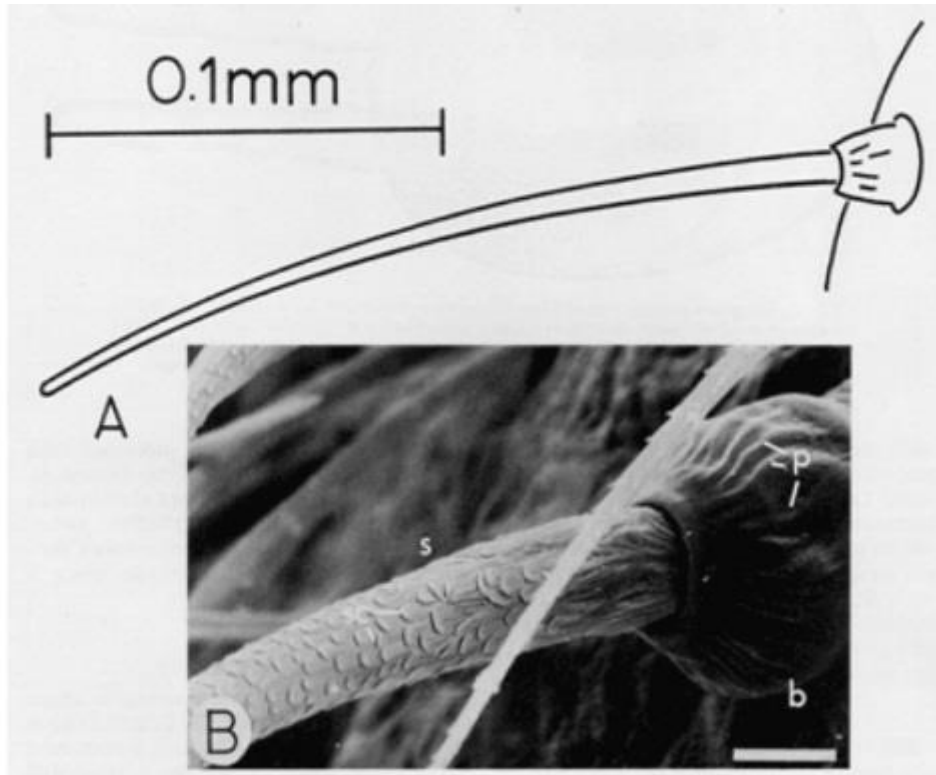
του νήματος διατηρώντας υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Το υλικό του μεταξιού εξέρχεται από τον αδένα μέσω μιας χοάνης που συνδέεται απευθείας με τον μακρύ αγωγό, όπου αρχίζουν οι προσανατολισμοί των πρωτεϊνών σε μια ίνα. Ο αγωγός διαιρείται έτσι σε 3 άκρα ή τμήματα τα οποία προοδευτικά αυξάνονται όλο και πιο κοντά προς την κλωστή και την κάνουλα. Μια βαλβίδα βρίσκεται ακριβώς πριν από την κλωστή. Ο ίδιος ο αγωγός έχει μια λεπτή επιδερμίδα, η οποία δρα ως μεμβράνη καθαρισμού και μπορεί να επιτρέψει νερό και ιόντα νατρίου έξω από την κοιλότητα, και ιόντα καλίου, επιφανειοδραστικά και λιπαντικά μέσα στην κοιλότητα για να διευκολύνουν το σχηματισμό νημάτων. Εντός των αδένων και του πρώτου και του δεύτερου βρόχου του αγωγού ύφανσης, το διάλυμα είναι υγρό κρυσταλλικό, με το κύριο συστατικό πρωτεΐνης μεταξιού να είναι σε συμπαγή διαμόρφωση που επιτρέπει την επεξεργασία του σε υψηλές συγκεντρώσεις. [9]

Η γεωμετρία του αγωγού ύφανσης ωθεί το διάλυμα που το ρέει να επιταχύνει με σταθερό ρυθμό. Αυτό έχει ως συνέπεια το διάλυμα να μην πήζει σε αυτό το στάδιο. Η καλή μοριακή ευθυγράμμιση συμβάλλει σημαντικά στην αντοχή του νήματος. Η διαδικασία ανάληψης γίνεται κυρίως εσωτερικά και ξεκινά στο τρίτο σκέλος του αγωγού. Οι δυνάμεις υψηλής τάσης που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου επεξεργασίας πιθανώς φέρνουν τα μόρια του διαλύματος σε ευθυγράμμιση, έτσι ώστε να είναι σε θέση να ενώθουν με δεσμούς υδρογόνου για να δώσουν την αντιπαράλληλη βήτα διαμόρφωση του τελικού νήματος. Καθώς τα μόρια πρωτεΐνης μεταξιού συσσωματώνονται και κρυσταλλώνονται, θα γίνουν πιο υδρόφοβα, προκαλώντας διαχωρισμό φάσεων και συνεπώς την απώλεια νερού από την επιφάνεια του νήματος στερεοποίησης. Έπειτα, το νήμα πιάνεται από τα εύκαμπτα και ελαστικά χείλη της κάνουλας, μέσω της οποίας περνά στον έξω κόσμο. Η κάνουλα απογυμνώνει το τελευταίο από τα υδατικά στρώματα που περιβάλλουν το νήμα και θέτει το νήμα υπό τάση για το τελικό βήμα εξαγωγής στον αέρα. [9]





Εικόνα 2.10 : Το εξαιρετικά συμπυκνωμένο διάλυμα πρωτεΐνης μεταξιού της αράχνης εκκρίνεται και αποθηκεύεται μέσα στον αδέν. Κατά την έναρξη του σχηματισμού της ίνας, το διάλυμα κατευθύνεται μέσω ενός στενού καναλιού ανταλλαγής ιόντων, στο οποίο λαμβάνει χώρα μια διαδικασία διαχωρισμού φάσεων.[9]



Εικόνα 2.11 : Εικόνα των spinnerets της αράχης Cribellate orb web weaver utoborus που δείχνει διαφορετικούς τύπους κάνουλας. [10]

Οι περισσότερες αράχνες έχουν έξι spinnerets, μερικές έχουν τέσσερις ή δύο. Κινούνται ανεξάρτητα για τη δημιουργία ιστών. Το μετάξι δεν εκτοξεύεται υπό πίεση, αλλά τραβιέται με εξωτερικά μέσα από μια δύναμη όπως ο άνεμος ή η βαρύτητα. [9]

Οι περισσότερες αράχνες έχουν πολλούς μεταξωτούς αδένες, οι οποίοι εκκρίνουν διαφορετικούς τύπους μεταξιού υλικού βελτιστοποιημένου για διαφορετικούς σκοπούς. Με την περιέλιξη διαφορετικών ποικιλιών μεταξιού μαζί σε διάφορες αναλογίες, οι αράχνες μπορούν να σχηματίσουν ένα ευρύ φάσμα ινών. Οι αράχνες μπορούν επίσης να μεταβάλλουν τη συνοχή των ινών προσαρμόζοντας τις κάνουλες ώστε να σχηματίζουν μικρότερα ή μεγαλύτερα νήματα. Η αράχνη μπορεί να επικαλύψει το μετάξι με διάφορες ουσίες κατάλληλες για διαφορετικούς σκοπούς, για παράδειγμα μια κολλώδη ουσία ή ένα αδιάβροχο υλικό. [9]

## ***2.7 Η κατασκευή του ιστού***

Διαφορετικές αράχνες δημιουργούν τους ιστούς τους με διαφορετικούς τρόπους. Το σχέδιο και η δομή του ιστού ποικίλλουν μεταξύ διαφόρων ειδών αράχνης. Μπορούμε να πάρουμε για παράδειγμα την μεγάλη οικογένεια αραχνών Araneidae. Όλα τα είδη αυτής της οικογένειας που δημιουργούν ιστούς, τους δημιουργούν είτε κάθετα ή οριζόντια. Μερικά είδη κατασκευάζουν ένα είδος σταθεροποιητή στο κέντρο του ιστού. Συγκεκριμένα μέλη αυτής της οικογένειας δε δημιουργούν καθόλου ιστό. Διαφορετικά είδη που υφαίνουν μετάξι είναι τα εξής :



Εικόνα 2.12 : Αράχνη Garden orb weaver [10]



Εικόνα 2.13 : Αράχνη Scorpion-tailed [10]



Εικόνα 2.14 : Αράχνη Russian Tent [10]



Εικόνα 2.15 : Αράχνη Banded Orb-weaving [10]



Εικόνα 2.16 : Αράχνη Tree-Stump [10]



Εικόνα 2.17 : Αράχνη Pan [10]

Ο τρόπος με τον οποίο η αράχνη δημιουργεί τους ιστούς της είναι εξαιρετικά οικονομικός. Η αράχνη ανακυκλώνει το μετάξι μετά τη χρήση του τρώγοντας το και αυτό έχει ως συνέπεια πολύ μικρή ποσότητα ιστού να πηγαίνει χαμένη. Με αυτόν τον τρόπο η αράχνη ανακτά τη χαμένη ενέργειά της σε μορφή ιστού καταναλώνοντας τις πρωτεΐνες που υπάρχουν στον ιστό. Το βάρος του μεταξιού στον ιστό της αράχνης είναι

εώς και χίλιες φορές μικρότερο του βάρους του σώματος της αράχνης. Η χρήση του ιστού δημιουργεί ορισμένα προβλήματα για την αράχνη. Η αράχνη πρέπει να βεβαιωθεί ότι το θήραμα θα κολλήσει στον ιστό της μετά την πρόσκρουση χωρίς να φθαρεί ο ιστός. Τα νήματα του ιστού μπορούν ξεπεράσουν έως και 10 φορές το μήκος τους σε ηρεμία ενώ επανέρχονται σταθερά στο αρχικό τους μήκος ώστε να εμποδίσουν το θήραμα να αναπηδάει σε αυτό. Το επόμενο χαρακτηριστικό που είναι αναγκαίο στον ιστό ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή του θηράματος είναι η κολλητικότητα. Η ουσία που καλύπτει το μετάξι κατά την λειτουργία του είναι υδαρή και κολλώδης. Οι αράχνες καταφέρνουν με έναν μοναδικό τρόπο να μην κολλήσουν στον δικό τους ιστό. Τα πόδια των αραχνών είναι αλειμμένα με ένα ειδικό υγρό το οποίο παρέχει προστασία από την κολλητικότητα του ιστού. [9]

Οι αράχνες Garden Orb Web γνωστές και ως αράχνες Araneus, Garden Orb-Weaver, και αράχνες Wheel χτίζουν κατακόρυφο σφαιρικό ιστό στον κήπο και στους θάμνους. Ο τρόπος κατασκευής του δικτύου τους δεν είναι τίποτα λιγότερο από την δουλειά ενός καλά καταρτισμένου μηχανικού. Για να δημιουργηθεί ο ιστός ακολουθούνται τα παρακάτω στάδια. [9]

- Η αράχνη απελευθερώνει ένα νήμα και αφήνει τον άνεμο να φυσά το μετάξι, έως ότου το μετάξι να συνδεθεί με κάτι (Εικόνα 2.17). Με αυτόν τον τρόπο η αράχνη δημιουργεί τη γέφυρα από όπου θα αρχίσει να δημιουργεί τον ιστό της (Εικόνα 2.18).

- Στη συνέχεια, η αράχνη πηγαίνει εμπρός και πίσω κατά μήκος της γέφυρας που δημιούργησε και προσθέτει περισσότερο μετάξι ώστε να την κάνει πιο ισχυρή. Έπειτα θα αρχίσει να ορίζει το κέντρο του ιστού και θα του δώσει ένα σχήμα V (Εικόνα 2.19). Οι δύο βραχίονες του V είναι σε θέση να δημιουργήσουν δύο από τις κύριες ακτίνες του ιστού.

- Η αράχνη δημιουργεί μία νέα πλεξούδα στο σημείο «V» και περιστρέφεται κάτω στο έδαφος για να βρει ένα σημείο αγκύρωσης και στερεώνει το κατακόρυφο νήμα στην επιφάνεια (Εικόνα 2.20).

- Στη συνέχεια, η αράχνη βάζει μερικά νήματα πλαισίου μεταξύ των σημείων αγκύρωσης. Αυτό θα είναι το εξωτερικό πλαίσιο του ιστού (Εικόνα 2.21).

- Αφού τοποθετήσει τους βασικούς κεντρικούς ιστούς, η αράχνη αρχίζει να βάζει τα ακτινικά νήματα. Το μετάξι που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των

πλαισίων και ακτινικών νημάτων δεν είναι κολλώδες. Χρησιμεύουν για υποστηρικτικό σκοπό. Η αράχνη θα περπατήσει σε αυτές τις ίνες ώστε να μην κολλήσει από το δικό της μετάξι (Εικόνα 2.22). Η αράχνη πηγαίνει πίσω και περνάει από το κέντρο ιστού για να κατασκευάσει τις ακτινικές ίνες(Εικόνα 2.23).

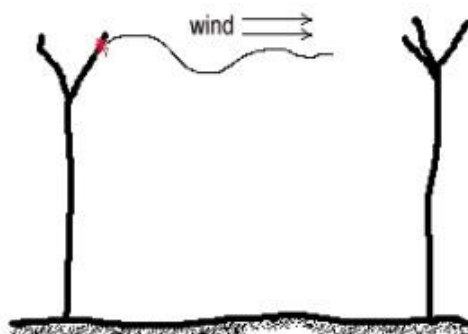
- Στη συνέχεια, η αράχνη τοποθετεί το βοηθητικό σπειροειδές μετάξι, από το κέντρο μέχρι το πλαίσιο. Αυτό το βοηθητικό σπειροειδές μετάξι χρησιμοποιείται από την αράχνη ως αναφορά για την τοποθέτηση του κολλώδες μετάξιου. Το βοηθητικό σπειροειδές μετάξι θα αφαιρεθεί αργότερα (Εικόνα 2.24).

- Όταν η αράχνη φτάσει στα εξωτερικά πλαίσια, επιστρέφει και αρχίζει να βάζει το κολλώδες μετάξι. Γυρίζει από έξω προς το κέντρο. Χρησιμοποιεί το βοηθητικό σπειροειδές μετάξι ως αναφορά και το αφαιρεί εν τω μεταξύ (Εικόνα 2.25).

- Η κατασκευή του ιστού τελειώνει όταν η αράχνη βάζει το κολλώδες μετάξι αρκετά κοντά στο κέντρο (Εικόνα 2.26).

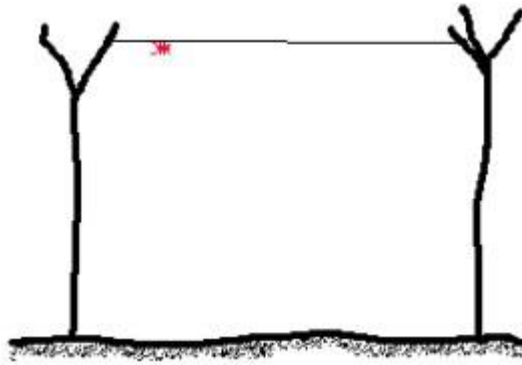
- Στη συνέχεια, κάθεται στο κέντρο του ιστού, με κάθε πόδι σε κάθε μετάξι να ανιχνεύει εάν υπάρχει κάποιο θήραμα να πιάσει (Εικόνα 2.27). Όταν η αράχνη καθίσει στον ιστό, συνεχίζει να έρχεται σε επαφή με ένα ειδικό νήμα σήματος που τρέχει από την υποχώρηση στον κεντρικό κόμβο. Αυτό το νήμα σήματος είναι υπό ένταση και μεταδίδει αμέσως το σήμα σε αυτήν σχετικά με το θήραμα που παγιδεύεται στον ιστό.

[9]

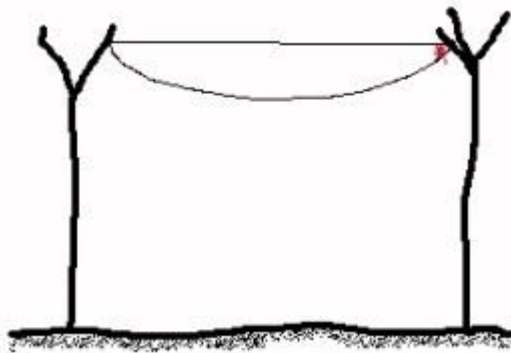


Εικόνα 2.17 [10]

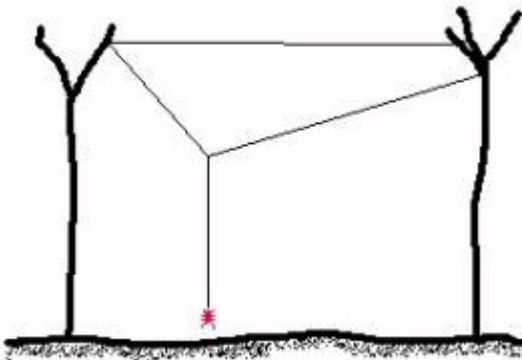




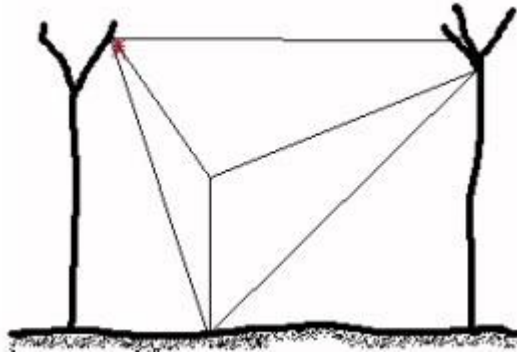
Εικόνα 2.18 [10]



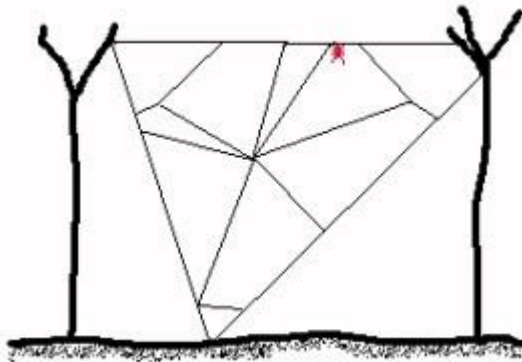
Εικόνα 2.19 [10]



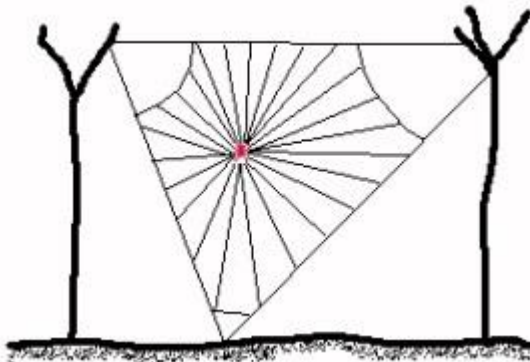
Εικόνα 2.20 [10]



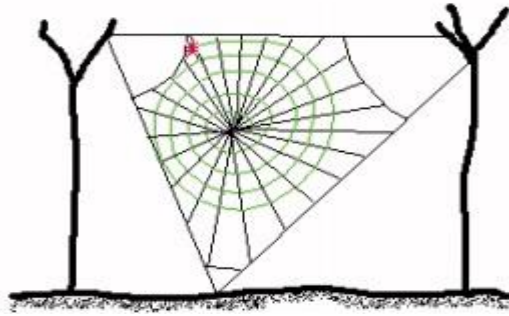
Εικόνα 2.21 [10]



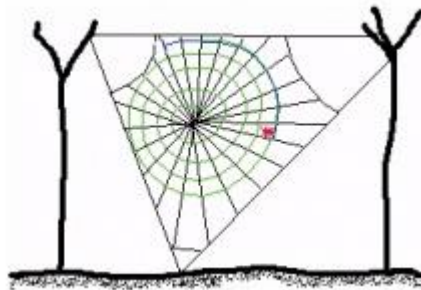
Εικόνα 2.22 [10]



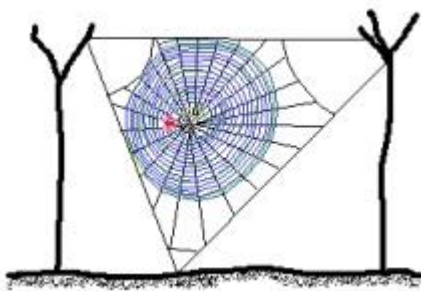
Εικόνα 2.23 [10]



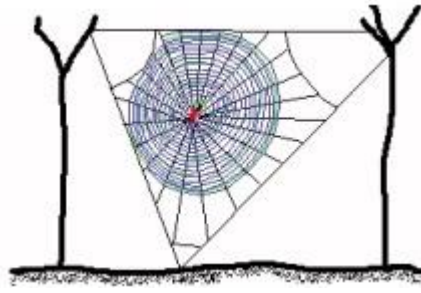
Εικόνα 2.24 [10]



Εικόνα 2.25 [10]



Εικόνα 2.26 [10]



Εικόνα 2.27 [10]

## Κεφάλαιο 3

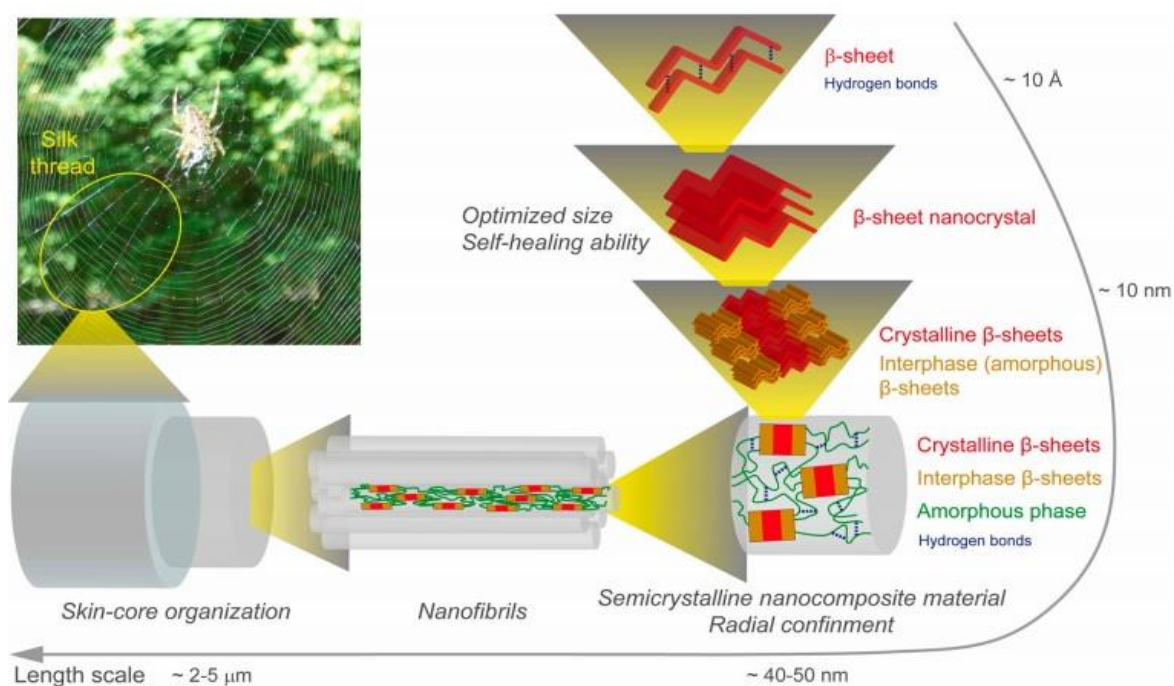
### ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΑΡΑΧΝΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

#### 3.1 Κρυσταλλική δομή

Η εξαιρετική μηχανική συμπεριφορά των ινών από μετάξι πιστεύεται ότι οφείλεται κυρίως σε ενσωματωμένες κρυσταλλικές μονάδες που δρουν ως διασταυρούμενοι σύνδεσμοι πρωτεϊνών μεταξιού στην ίνα. Οι πρωτεΐνες μεταξιού δημιουργούν τις πιο σκληρές ίνες που είναι γνωστές στον άνθρωπο. Η συσχέτιση της εξαιρετικής μηχανικής των ινών με τη μοριακή αρχιτεκτονική (τη μικροδομή) είναι απαραίτητη για την ορθολογική κατανόηση των ιδιοτήτων των φυσικών μεταξωτών ινών και κατ' επέκταση για το σχεδιασμό τεχνητών αναλόγων. Για το σκοπό αυτό, η κατανόηση της σύνθετης δομής πρωτεϊνών νανοκλίμακας από ίνες μεταξιού, παραμένει μια μεγάλη πρόκληση. Το dragline μετάξι της αράχνης και το μετάξι από το σκουλήκι *Bombyx mori* μοιράζονται μια κοινή ακολουθία πρωτεϊνών και αρχιτεκτονική ινών. Αυτό έχει ως συνέπεια η μελέτη του ενός να μας δίνει πληροφορίες για το άλλο.

Κρύσταλλοι μεγέθους μερικών νανομέτρων με διατεταγμένα  $\beta$ -strands προσανατολισμένα κατά μήκος του άξονα ινών έχουν βρεθεί με ανάλυση ακτίνων X. [8] Αν και η αναλογία των αντι-παράλληλων και παράλληλων  $\beta$ -sheets παραμένει σε μεγάλο βαθμό άγνωστη για τους περισσότερους τύπους μεταξιού, πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης έχουν δείξει περίπου μια αναλογία 2: 1 αντι-παράλληλων προς παράλληλες διαμορφώσεις σε ίνες μεταξοσκώληκα, ανεξάρτητα από την εκτατότητα των ινών. Οι κρυσταλλικές μονάδες διασυνδέουν τις πρωτεϊνικές αλυσίδες στην ίνα μέσω δεσμών υδρογόνου. Σε μια τεντωμένη ίνα, η εξωτερική δύναμη διαδίδεται κατά μήκος του άξονα της ίνας ευθυγραμμίζοντας τις αλυσίδες από πρωτεΐνες, υποβάλλοντας τις κρυσταλλικές περιοχές  $\beta$ -sheet σε μια δύναμη εφελκυσμού κατά μήκος του άξονα  $\beta$ -sheet. Ο ελαστικός συντελεστής τους στο μεταξοσκώληκα καθορίστηκε πρόσφατα με πειράματα περίθλασης ακτίνων X.[8] Η εξαιρετική ανθεκτικότητα των ινών μεταξιού

θεωρείται ότι οφείλεται στις ισχυρές και δύσκαμπτες κρυσταλλικές μονάδες, αναλαμβάνοντας το μηχανικό φορτίο σε τεντωμένες ίνες καθώς η ακαμψία προσελκύει δύναμη και έτσι προστατεύει από την αστοχία. Η άμορφη μήτρα συμβάλλει κυρίως στην ελαστικότητα των μεταξωτών ινών πριν πλησιάσει το όριο διαρροής. Στην πραγματικότητα, οι κρυσταλλίτες  $\beta$ -sheet, που προηγουμένως θεωρούνταν ως άκαμπτα σώματα, πλέον θεωρούνται ότι έχουν αντοχή τετραπλάσια από την άμορφη μήτρα. Έχει παρατηρηθεί ότι οι κρυσταλλικές περιοχές εμφανίζουν τέλεια γραμμική ελαστικότητα έως την ρήξη σε υψηλή πίεση. Η πλαστική παραμόρφωση της κρυσταλλικής μονάδας  $\beta$ -sheet είναι μια κατάσταση που συμβαίνει μετά το όριο διαρροής του υλικού. [8]



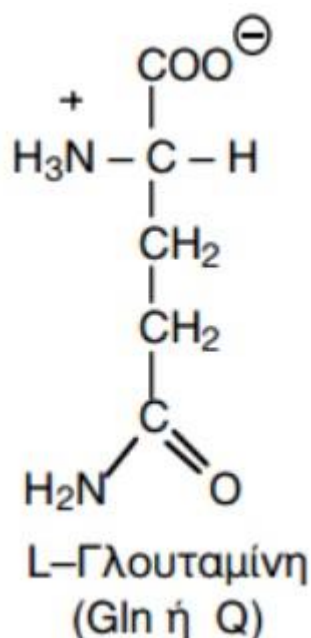
Εικόνα 3.1 : Σχηματική παρουσίαση της ιεραρχικής δομής του μεταξιού Dragline.

[11]

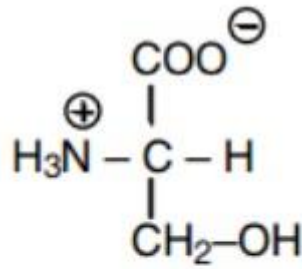
### 3.2 Άμορφη φάση

Οι φυσικές ίνες μεταξιού μοιράζονται μια κοινή δομική αρχιτεκτονική που αποτελείται από δύο βασικούς τύπους συστατικών, δηλαδή, την κρυσταλλική και την άμορφη φάση. Η άμορφη φάση μιας ίνας μεταξιού αποτελείται από μακρύτερες,

πλούσιες σε γλυκίνη αλληλουχίες πεπτιδίων. Η άμορφη φάση μπορεί να περιλαμβάνει μερικές ημι-διαχωρισμένες πεπτιδικές αλυσίδες με μερική δευτερεύουσα δομή. Ωστόσο, η μεγαλύτερη έκταση της άμορφης φάσης είναι κυρίως σε αταξία, και μπορεί έτσι να θεωρηθεί ως μια μαλακή μήτρα. Αρκετές μελέτες [8] διαμορφώνουν αυτήν την περιοχή ως πηγές Hookean, με γραμμική ελαστική συμπεριφορά. Η άμορφη φάση του μεταξιού από αράχνη από τον αδένα MA του είδους *Araneus diadematus* έχει μοντελοποιηθεί. Το μοντέλο διακριτών ατόμων περιλαμβάνει την αλληλουχία 24-τμημάτων (GPGGYGPGSQGPSGPGGYGPGGPG, όπου G, P, Y, S, Q είναι γλυκίνη, προλίνη, τυροσίνη, σερίνη και γλουταμίνη, αντίστοιχα) που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν την άμορφη φάση στις ίνες μεταξιού της αράχνης *Araneus diadematus*. [8]

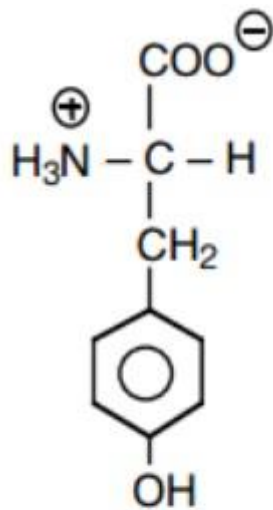


Εικόνα 3.2 : Η γλουταμίνη είναι το αμίδιο των όξινων αμινοξέων γλουταμινικού. [7]



L-Σερίνη  
(Ser ή S)

Εικόνα 3.3 : Η σερίνη (2-αμινο-2-υδροξυ-προπιονικό οξύ) περιέχει υδροξύλιο το οποίο έχει ιδιαίτερη λειτουργική σημασία σε μερικά ένζυμα. [7]



L-Τυροσίνη  
(Tyr ή Y)

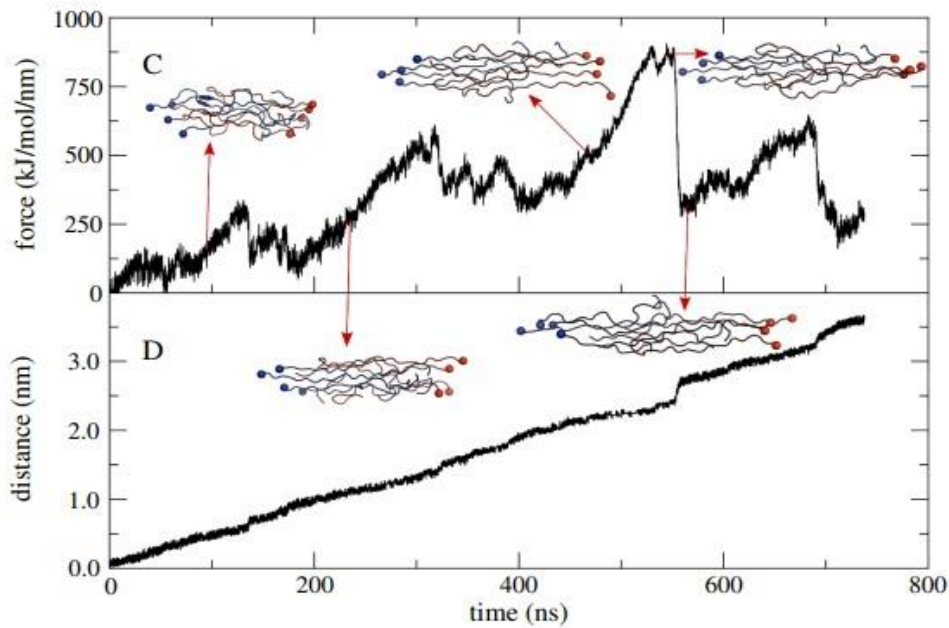
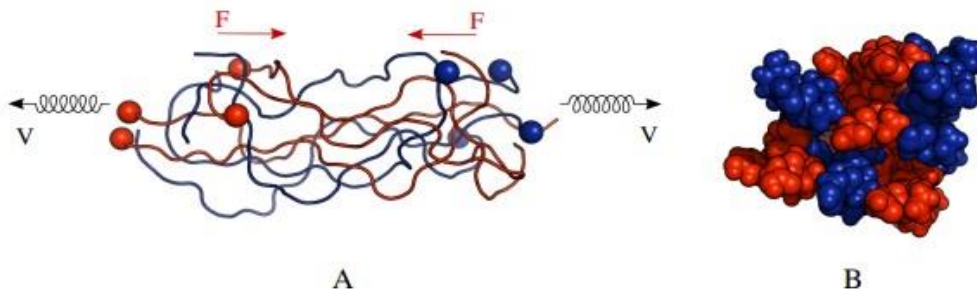
Εικόνα 3.4 : Η τυροσίνη είναι το υδροξυλιωμένο παράγωγο της φαινυλαλανίνης στον βενζολικό πυρήνα. [7]

Σε πρόσφατες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από επιστήμονες, ένα μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων [8] σε ίνες μεταξιού από αράχνη αναπτύχθηκε με βάση προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Το μοντέλο αυτό μπόρεσε να προβλέψει ότι η αντοχή και σκληρότητα των ινών εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα. Ωστόσο, αυτό το μοντέλο βασίστηκε σε μια γραμμικά ελαστική συμπεριφορά καταπόνησης από το

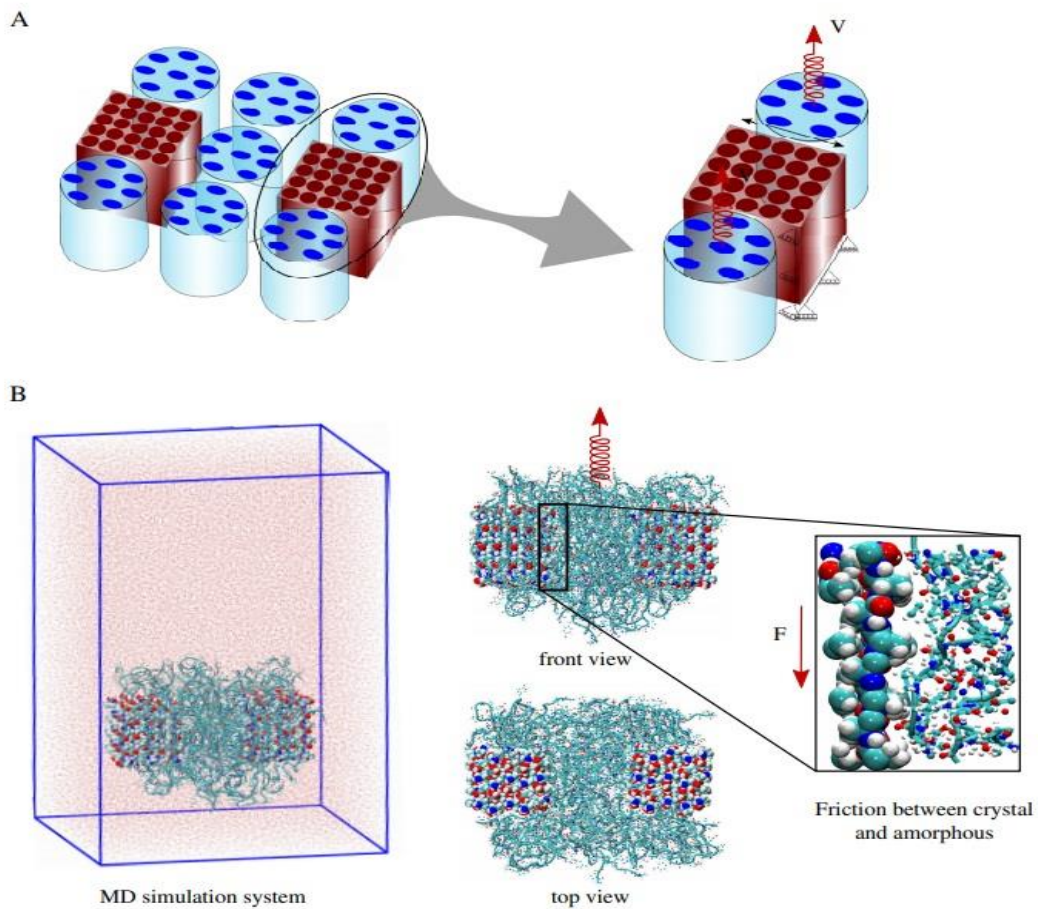


μετάξι, και επομένως δεν μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της μη γραμμικότητας της μηχανικής μεταξίου. Ένα άλλο πρόσφατα αναπτυγμένο μη γραμμικό μοντέλο [8] χρησιμοποίησε ατομικές προσομοιώσεις για παραμετροποίηση, αλλά βασίστηκε σε μια εμπειρική φόρμουλα για την αναπαραγωγή της συγκεκριμένης συμπεριφοράς τάσης - παραμόρφωσης που παρατηρήθηκε στα πειράματα, και επίσης δεν έλαβε υπόψη την εξάρτηση ρυθμού. Επομένως, απαιτείται σωστή εκτίμηση των παραμορφώσεων των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων, αντίστοιχα, για να ενσωματωθεί η νανοκλίμακα μηχανικής απόκρισής τους σε ένα πιο ρεαλιστικό και ως εκ τούτου, προγνωστικό μοντέλο μακροσκοπικών ινών. [8]

Η μηχανική απόκριση της κρυσταλλικής φάσης του μεταξίου dragline της αράχνης έχει μελετηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Η κρυσταλλική περιοχή του μεταξίου συμπεριφέρεται σε μεγάλο βαθμό σαν ένα ελαστοπλαστικό υλικό, το οποίο υφίσταται μη αναστρέψιμη αστοχία ως απόκριση σε εφαρμοσμένες δυνάμεις. Σε αντίθεση, το δεύτερο συστατικό, η άμορφη φάση, δεν έχει μελετηθεί τόσο εντατικά. Η μεγάλη ελαστικότητα και η ιξώδης συμπεριφορά, όπως αποδεικνύεται από το βαθμό-εξάρτησης του μεταξίου σε πειράματα εφελκυσμού, είναι πιθανό να προέρχεται από την άμορφη φάση λόγω ολίσθησης πεπτιδικών αλυσίδων, δηλαδή εσωτερικής μοριακής τριβής. Πράγματι, η άμορφη φάση μπορεί σε χαμηλές δυνάμεις να επεκταθεί αντιστρεπτά, όπως υποδηλώνεται από τον αυξημένο προσανατολισμό των αλυσίδων κατά μήκος του άξονα των ινών που παρατηρείται σε πειράματα εφελκυσμού. Παρομοίως, η μεγάλη υστέρηση (~ 65%) που παρατηρείται σε τέτοια πειράματα εφελκυσμού πιστεύεται ότι προκύπτει από την εσωτερική τριβή στην άμορφη φάση. [8]



Εικόνα 3.5 : Διάταξη και αποτελέσματα μιας αντιπροσωπευτικής προσομοίωσης FPMD μιας δέσμης 8 αλυσίδων  $0,01 \text{ m/s}$ . Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου δέσμης 8 αλυσίδων στην μπροστινή όψη (A) και στην πλάγια όψη (B). Για κάθε πεπτιδική αλυσίδα, ένα αρμονικό ελατήριο που κινείται με σταθερή ταχύτητα  $V$  συνδέθηκε με το ένα άκρο και το άλλο άκρο είναι ελεύθερο. Η δύναμη τριβής  $F$  δρα σε αντίθετη κατεύθυνση με την εφαρμοζόμενη ταχύτητα. Στις προσομοιώσεις έλξης, τα 4-πεπτίδια (σε κόκκινο χρώμα) τραβιούνται προς τη μία κατεύθυνση και τα υπόλοιπα 4-πεπτίδια (σε μπλε χρώμα) τραβιούνται σε αντίθετη κατεύθυνση. (C) Δύναμη τριβής 4-πεπτιδικών αλυσίδων σε μία κατεύθυνση ως συνάρτηση του χρόνου, και (D) μετατόπιση του τελικού υπολείμματος ως συνάρτηση του χρόνου. Τα στιγμιότυπα δείχνουν την ολίσθηση των πεπτιδικών αλυσίδων μεταξύ τους που λαμβάνονται κατά περιόδους που επισημαίνονται με βέλη. [8]

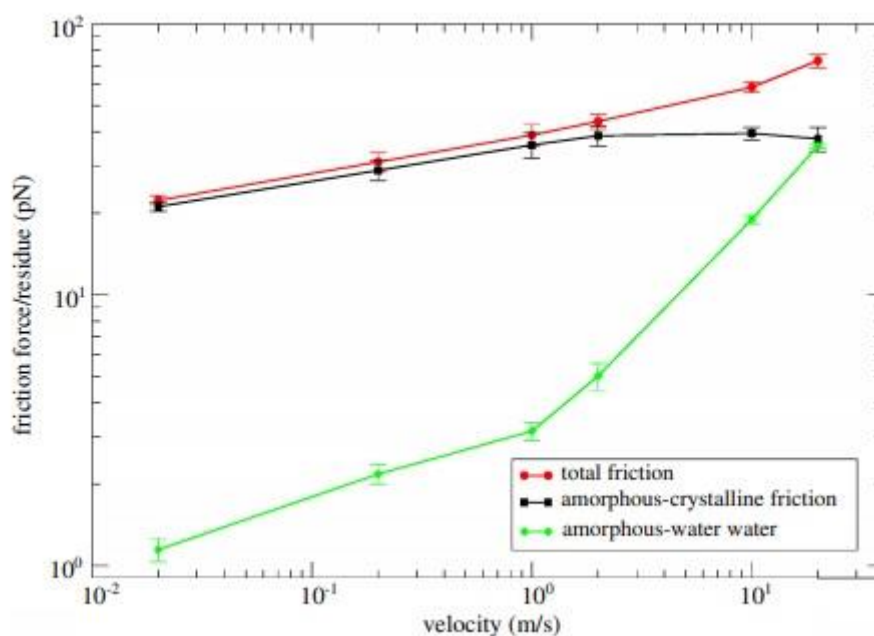


Εικόνα 3.6 : Διάταξη μιας αντιπροσωπευτικής προσομοίωσης FPMD 7 bundles της άμορφης φάσης και 2 μονάδων κρυστάλλων. (A) Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου πριν από την εξισορρόπηση (αριστερά). Οι 2 μονάδες κρυστάλλων (κύβος με κόκκινο) απέχουν μεταξύ τους 3 nm, και 7 δέσμες της άμορφης φάσης (κύλινδρος με μπλε) διατηρούνται γύρω από αυτήν. Οι συνθήκες φόρτωσης και ορίου του μοντέλου (δεξιά) φαίνονται σχηματικά. Για τη φόρτωση, ένα αρμονικό ελατήριο που κινείται με σταθερή ταχύτητα  $V$  συνδέθηκε με τα άκρα των 7 δεσμών. Οι κρυσταλλικές μονάδες συγκρατήθηκαν στη θέση τους στο τράβηγμα και σε μία πλευρική κατεύθυνση. (B) Το πλαίσιο συστήματος προσομοίωσης MD (αριστερά) με μπροστινή και πάνω όψη. Η διευρυμένη άποψη της αλληλεπίδρασης μεταξύ του κρυσταλλικού και του άμορφου συστατικού (δεξιά). [8]

### 3.2 Μοριακή τριβή

Στην παράγραφο αυτή θα αναφέρουμε αποτελέσματα που αφορούν στην τριβή μεταξύ των κρυσταλλικών μονάδων και της άμορφης φάσης σε μια ίνα μεταξιού dragline. Πιο συγκεκριμένα, η εκτίμηση των δυνάμεων τριβής μεταξύ των κρυσταλλικών μονάδων και της άμορφης φάσης του μεταξιού της αράχνης σε ατομική κλίμακα, έχει πραγματοποιηθεί από ερευνητές με ατομικές προσομοιώσεις FPMD.[8] Μια χαρακτηριστική απεικόνιση της προσομοίωσης παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.6Α και Β, όπου φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του συστήματος προσομοίωσης με οριακές συνθήκες και το πραγματικό σύστημα προσομοίωσης, αντίστοιχα. Στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, προσομοιώθηκαν 2 κρυσταλλικές μονάδες των  $5 \times 5$  strands και 7 bundles της άμορφης φάσης του μεταξιού του είδους της αράχνης *Araneus diadematus*. Ένα αρμονικό ελατήριο συνδέθηκε με τα άκρα των 7 bundles της άμορφης φάσης και κινήθηκε με σταθερή ταχύτητα, ενώ τα άλλα άκρα των bundles διατηρήθηκαν ελεύθερα να κινούνται. Τραβώντας 7 bundles της άμορφης φάσης, τα οποία ήταν μεταξύ 2 κρυσταλλικών μονάδων, υπολογίστηκε η δύναμη τριβής κατά την ολίσθηση της άμορφης φάσης σε σχέση με τις κρυσταλλικές μονάδες. Λήφθηκαν μέγιστες δυνάμεις τριβής τόσο για την τριβή μεταξύ της άμορφης φάσης και των κρυσταλλικών μονάδων, όσο και για την τριβή μεταξύ διαλύματος (στη συγκεκριμένη περίπτωση νερό) και άμορφης φάσης για διαφορετικές ταχύτητες έλξης. Στη συνέχεια, οι δυνάμεις τριβής της άμορφης φάσης με τις κρυσταλλικές μονάδες διαχωρίστηκαν από τις δυνάμεις τριβής της άμορφης φάσης με νερό. Οι μέγιστες δυνάμεις που ελήφθησαν για την τριβή μεταξύ των bundles της άμορφης φάσης και της κρυσταλλικής φάσης από προσομοιώσεις FPMD που πραγματοποίησαν οι ερευνητές και περιγράφουμε παραπάνω συγκρίθηκαν με τις μέγιστες δυνάμεις τριβής μεταξύ της άμορφης φάσης και του νερού, με όλα τα bundles τραβηγμένα στην ίδια κατεύθυνση χωρίς να υπολογίζουν τις κρυσταλλικές μονάδες. Η εικόνα 3.7 δείχνει τη συνολική δύναμη τριβής, δηλαδή την τριβή μεταξύ κρυσταλλικών μονάδων και άμορφης φάσης αλλά και την τριβή μεταξύ άμορφης φάσης και νερού (κόκκινο χρώμα). Η τριβή μεταξύ άμορφης φάσης και νερού απεικονίζεται με πράσινο χρώμα. Τέλος η τριβή μεταξύ άμορφης φάσης και κρυσταλλικών μονάδων απεικονίζεται με μαύρο χρώμα. Τα δεδομένα που απεικονίζει η εικόνα ελήφθησαν με Η δύναμη τριβής αντιστοιχεί σε μια

αποτελεσματική μέση δύναμη, θεωρείται ότι η δύναμη μοιράζεται κατά μέσο όρο εξίσου. [8]

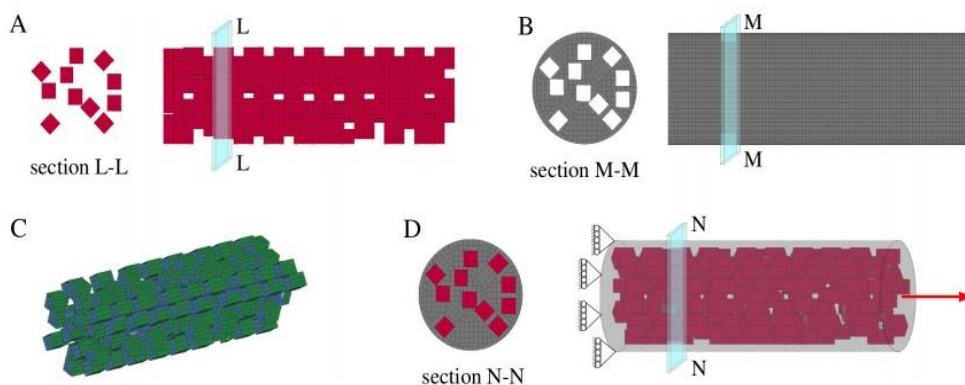


Εικόνα 3.7 : Δύναμη τριβής ως συνάρτηση της ταχύτητας έλξης (V) για το μοντέλο τριβής. Τόσο η τριβή άμορφης φάσης – κρυσταλλικών μονάδων όσο και η τριβή του άμορφης φάσης - νερού συμβάλλουν στη συνολική τριβή. [8]

### 3.4 Το μοντέλο 3D Fiber

Θα παραθέσουμε τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου ίνας που πραγματοποιήθηκε από τον ερευνητή Sandeep Parasharam Patil. [8] Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας δίνουν πληροφορίες για τη μηχανική συμπεριφορά της ίνας του μεταξιού της αράχνης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής με πειραματικά δεδομένα πραγματικής ίνας μεταξιού μπορεί να εξεταστεί το πόσο κοντά είμαστε στη δημιουργία τεχνητής ίνας μεταξιού με ιδιότητες σχετικά παρόμοιες με μια φυσική ίνα. Η άμορφη περιοχή παρέχει ελαστικότητα στις ίνες μεταξιού, ενώ οι

κρύσταλλοι δίνουν αντοχή. Στην εργασία του ερευνητή προτάθηκε ένα μοντέλο τρισδιάστατης ίνας, το οποίο βασίζεται στη δευτερεύουσα δομή της ίνας μεταξιού (Εικόνα 3.8). [8]



Εικόνα 3.8 : Μοντέλο τρισδιάστατης ίνας από ίνα μεταξιού Dragline: (Α) Κρυσταλλικές στερεές περιοχές τοποθετημένες τυχαία στο άμορφο συστατικό που φαίνεται ως τομή L-L (αριστερά), μπροστινή όψη (μεσαία) και ισομετρική προβολή (δεξιά). (Β) Άμορφο συστατικό σε σχήμα κυλίνδρου που φαίνεται ως τομή M-M (αριστερά) και εμπρόσθια (δεξιά). (C) Επιφάνειες της άμορφης φάσης (πράσινη) σε επαφή με επιφάνειες κρυστάλλων (μπλε). (Δ) Πλήρες μοντέλο ιών 3D που εμφανίζεται στην προβολή τομής N-N (αριστερά) και ισομετρική προβολή με οριακές συνθήκες (σταθερές στο ένα άκρο και τραβηγμένες στο άλλο άκρο) στα δεξιά. [8]

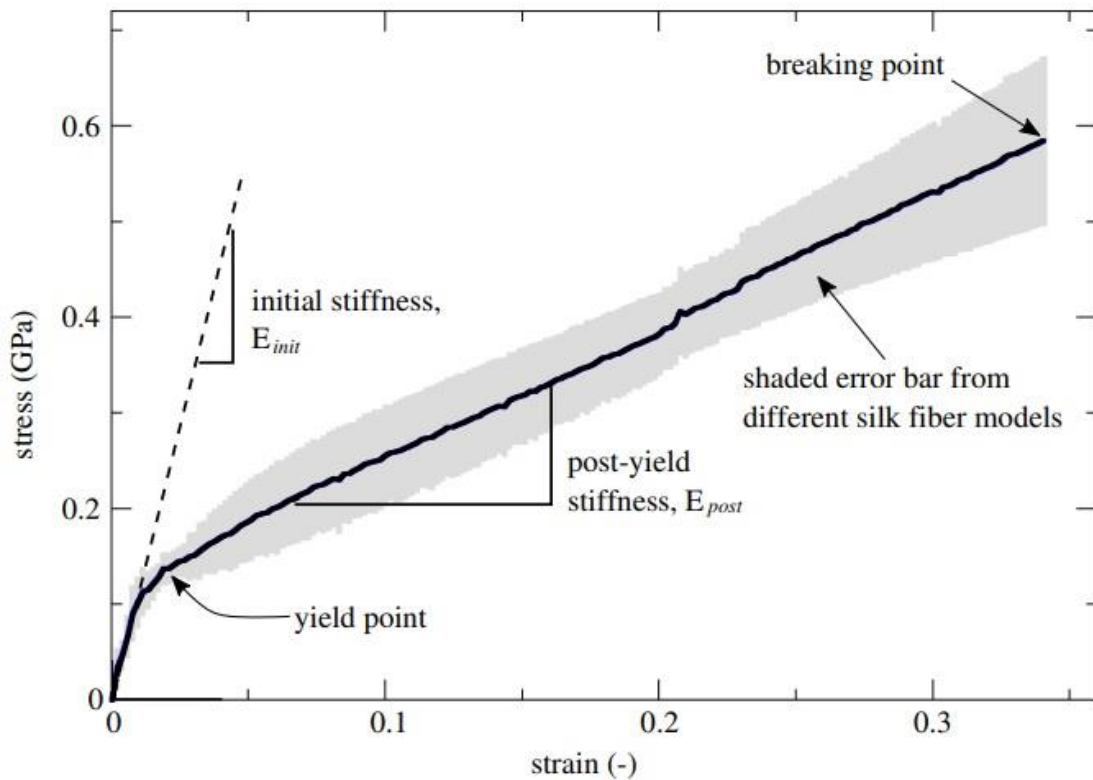
Στο μοντέλο που προτάθηκε από τον Sandeep Parasharam Patil, οι άκαμπτοι κρύσταλλοι  $\beta$ -sheets θεωρήθηκαν ως στερεά μπλοκ, και το υπόλοιπο πλέγμα ήταν η άμορφη φάση. Οι γεωμετρικές διαστάσεις καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες των κρυσταλλικών μπλοκ λήφθηκαν από προσομοιώσεις μοντέλων διακριτών ατόμων. [8] Συμπεραίνεται ότι το κρυσταλλικό συστατικό συμπεριφέρεται σαν ένα ελαστοπλαστικό υλικό, το οποίο υφίσταται μη αναστρέψιμες αλλαγές σχήματος σε απόκριση στις εφαρμοζόμενες δυνάμεις. Η άμορφη φάση είναι πιο μαλακή και διαθέτει συμπεριφορά που εξαρτάται από το ρυθμό, συμπεριφέρεται δηλαδή σαν ένα ιξωδοελαστικό υλικό. [8]

Στο μοντέλο των ινών μεταξύ των ερευνητών που παραθέσαμε παραπάνω, οι κρυσταλλικές μονάδες συνδέθηκαν στην άμορφη φάση κατά μήκος της κατεύθυνσης του άξονα των ινών. Στην κατεύθυνση κάθετη προς τον άξονα των ινών, δεν υπήρχε σύνδεση μεταξύ των κρυσταλλικών μονάδων και της άμορφης φάσης. Επομένως, σε κάθετη κατεύθυνση οι δυνάμεις μεταφέρθηκαν από τους κρυστάλλους στην άμορφη φάση και αντιστρόφως με ιξώδη τριβή μεταξύ τους. [8]

### ***3.5 Συμπεριφορά του μοντέλου στην τάση – παραμόρφωση***

Μια δοκιμή εφελκυσμού παρέχει πολύ σημαντική εικόνα για την ελαστικότητα, την αντοχή ή τη σκληρότητα ενός υλικού. Το ακριβές προφίλ της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης είναι μακροσκοπική ιδιότητα, αλλά καθορίζεται από δομικές αλλαγές στη μοριακή κλίμακα που επιτρέπουν ή αντιστέκονται στην παραμόρφωση.

Στο τρισδιάστατο μοντέλο ίνας που δημιούργησαν οι ερευνητές και αναφέραμε παραπάνω πραγματοποιήθηκαν υπολογιστικές δοκιμές εφελκυσμού. Στερέωσαν την ίνα στο ένα άκρο και τραβήχτηκε στο άλλο άκρο (Εικόνα 3.9) με ταχύτητα έλξης 0,4 m / s. Το σχήμα 4.3 δείχνει την καμπύλη παραμόρφωσης τάσης του μοντέλου μεταξύ dragline ινών *Araneus diadematus*. Για να αποφευχθεί η εξάρτηση από το συγκεκριμένο μοντέλο, οι ερευνητές υπέβαλλαν τέσσερα διαφορετικά μοντέλα ινών με τυχαίες διευθετήσεις και οι καμπύλες καταπόνησης τάσης αναλύθηκαν από κοινού (γκρι στο σχήμα 4.2). [8]



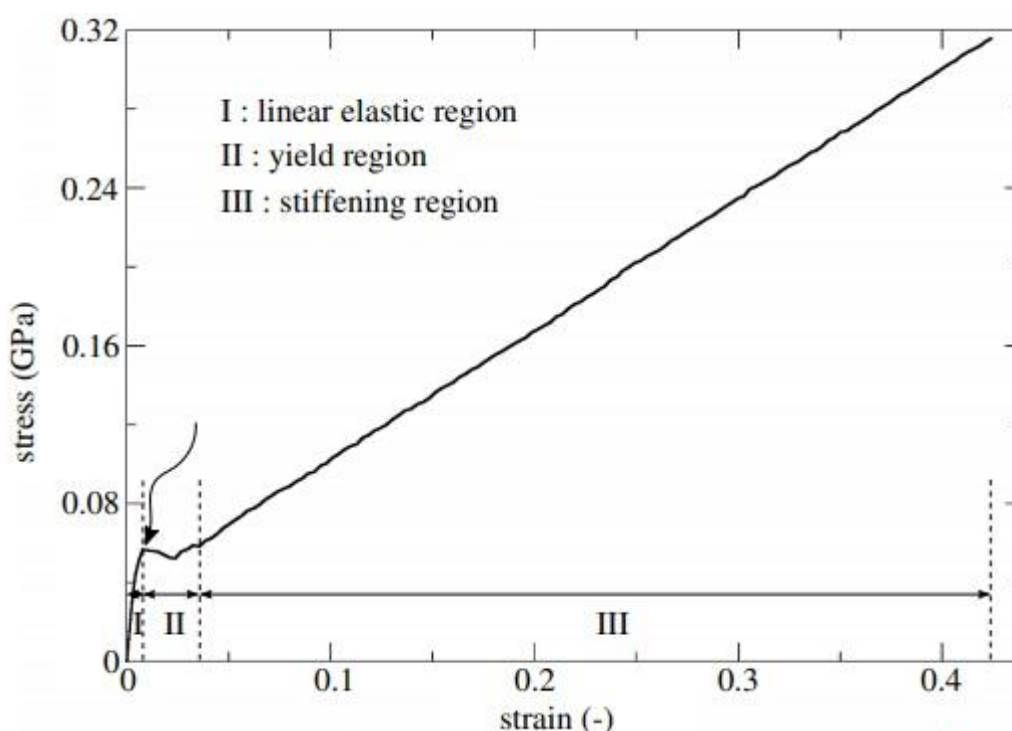
Εικόνα 3.9 : Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης για το Dragline μετάξι από την αράχνη *Araneus diadematus* για ταχύτητα έλξης 0,4 m / s. Η γκριζα σκιασμένη περιοχή δείχνει τη διακύμανση και η μαύρη γραμμή είναι ο μέσος όρος από τις καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης διαφορετικών μοντέλων τρισδιάστατων ινών που διαφέρουν στην τυχαία τρισδιάστατη διάταξη κρυσταλλιτών τους. [8]

Η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης επιτυγχάνεται με τέντωμα μιας ίνας και μέτρηση της τάσης  $\sigma$  που απαιτείται για την επέκταση του μοντέλου ινών. Καθώς η τάση αυξήθηκε σταδιακά μετρήθηκε η παραμόρφωση  $\epsilon$ . Η τάση  $\sigma$  είναι η δύναμη αντίστασης ανά μονάδα επιφάνειας διατομής της ίνας μεταξιού και έχει διάσταση  $\text{N} / \text{m}^2$  ή Pa. Η παραμόρφωση  $\epsilon$  είναι ο λόγος μεταβολής του μήκους των ινών μεταξιού και του αρχικού του μήκους και είναι μια ιδιότητα χωρίς διάσταση. Ο αρχικός συντελεστής, που μπορεί να ληφθεί από την αρχική κλίση της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης (το ελαστικό όριο), είναι ένα μέτρο της ακαμψίας της μεταξωτής ίνας. Οι καμπύλες παραμόρφωσης τάσης συχνά εμφανίζουν ξαφνικές αλλαγές κλίσης, ενδεικτικές σημαντικών δομικών μεταβάσεων στο υλικό, που αναφέρονται επίσης ως σημεία απόδοσης (Σχήμα 4.2) Η αντίστοιχη τάση και παραμόρφωση είναι γνωστά ως όριο αντοχής και όριο παραμόρφωσης, αντίστοιχα. Όταν η φόρτιση πραγματοποιήθηκε

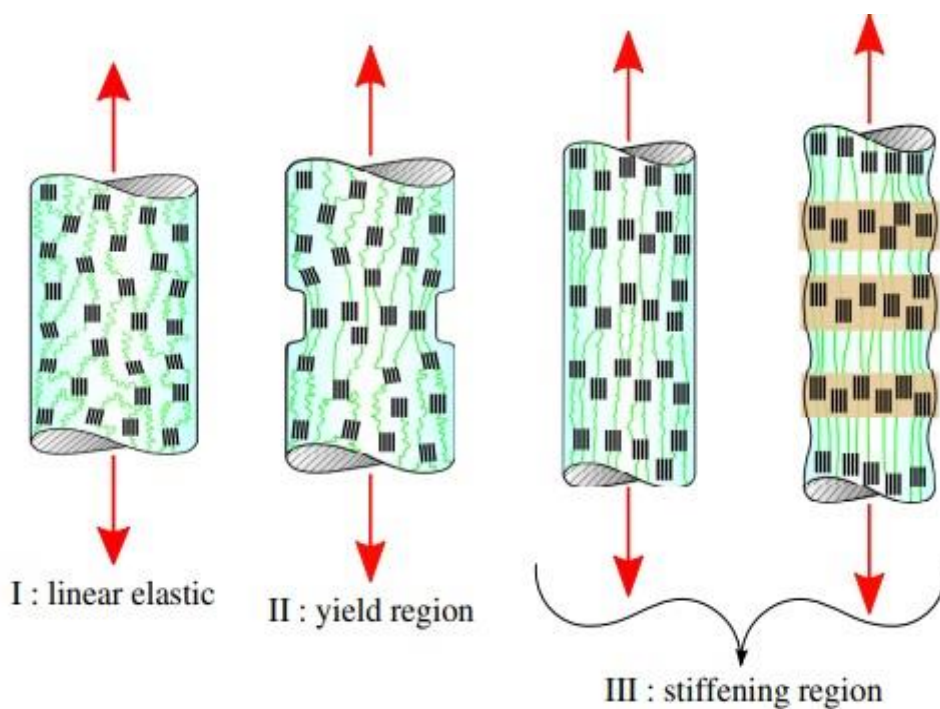


πέρα από το όριο διαρροής, το υλικό παραμορφώθηκε ανεπανόρθωτα (μόνιμο). Η ακαμψία μετά την απόδοση ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης μετά το σημείο αστοχίας. Το τμήμα μετά το όριο διαρροής της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης έχει μικρότερη αντίσταση στην παραμόρφωση σε σύγκριση με την αρχική γραμμική περιοχή. Ως εκ τούτου, η ακαμψία μετά την το όριο διαρροής είναι μικρότερη από την αρχική ακαμψία. Οι μέγιστες τιμές παραμόρφωσης και καταπόνησης είναι στο σημείο όπου η ίνα μεταξιού αποτυγχάνει (σημείο θραύσης), η οποία δίνει τη δύναμη  $\sigma_{max}$  και την επεκτασιμότητα  $\epsilon_{max}$ , αντίστοιχα. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη καταπόνησης έως το σημείο θραύσης είναι ένα μέτρο της σκληρότητας του υλικού και αντιστοιχεί στην ενέργεια που απορροφάται από την ίνα πριν αποτύχει. [8]

Μια καμπύλη τάσης παραμόρφωσης από μια ίνα μεταξιού dragline με ταχύτητα έλξης 0,05 m / s φαίνεται στο σχήμα 4.3.



Εικόνα 3.10 : Αναδιάταξη κρυσταλλικών μονάδων κατά τη φόρτωση. Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης για το Dragline μεταξύ της αράχνης *Araneus diadematus* για ταχύτητα έλξης 0,05 m / s. Τρεις περιοχές μπορούν να διακριθούν: μια αρχική γραμμικά ελαστική περιοχή (I), μια περιοχή διαρροής (II) και μια περιοχή δυσκαμψίας (III). [8]



Εικόνα 3.11 : Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς της ίνας dragline, κυρίως της κρυσταλλικής διάταξης (παχιές μαύρες γραμμές) στην άμορφη μήτρα (πράσινες γραμμές) κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Στη γραμμική ελαστική περιοχή, οι κρύσταλλοι τοποθετούνται τυχαία στις ίνες μεταξύ και οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες της άμορφης φάσης βρίσκονται σε σπειροειδή κατάσταση. Στην περιοχή διαρροής, η διάμετρος των ινών μειώθηκε σε ένα συγκεκριμένο τμήμα, όπου οι κρύσταλλοι συσσωρεύονται σε μια γραμμή. Στην περιοχή δυσκαμψίας, οι κρύσταλλοι ευθυγραμμίζονται σε μια γραμμή σε διαφορετικά τμήματα. Οι κρύσταλλοι τελικά συγκεντρώνονται περιοδικά στην πλευρική κατεύθυνση της ίνας. Η οριζόντια συσσώρευση κρυστάλλων χαρακτηρίζεται από καφέ λωρίδες. [8]

Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, οι δομικές αλλαγές στη μικροκλίμακα που εμπλέκονται στο τέντωμα ινών αντιμετωπίζονται ως εξής. Η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές ως εξής:

- α) μια γραμμικά ελαστική περιοχή,
- β) περιοχή διαρροής και

γ) περιοχή δυσκαμψίας. [8]

Στην πρώτη περιοχή η τάση είναι γραμμικά ανάλογη με την παραμόρφωση και έχουμε ελαστική συμπεριφορά. Δηλαδή, όταν απελευθερώνονται τα φορτία, το μοντέλο ινών θα επιστρέψει στην αρχική του, μη παραμορφωμένη θέση. Το σημείο διαρροής που παρατηρείται στην καμπύλη τάσης παραμόρφωσης, είναι η αρχή μιας διακριτής αλλαγής κλίσης και υποδεικνύει τη μετάβαση του υλικού από την ελαστικότητα στη μόνιμη παραμόρφωση εάν εφαρμοστεί αυξημένο φορτίο. Εάν το φορτίο αυξηθεί περαιτέρω, η παραμόρφωση αυξάνεται γρήγορα ακόμη και για μικρή αλλαγή στην τάση. Αυτό το τμήμα της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης χαρακτηρίζεται ως περιοχή απόδοσης. Αυτή η διαδικασία, που χαρακτηρίζεται από μια σχεδόν μηδενική κλίση στην καμπύλη τάσης παραμόρφωσης, αναφέρεται συχνά ως τέλεια πλαστικότητα. Όταν η περιοχή διαρροής έχει τελειώσει, ένα επιπλέον φορτίο μπορεί να εφαρμοστεί στο μοντέλο ινών και η τάση συνεχίζει να αυξάνεται με την αύξηση της παραμόρφωσης, η οποία υποδεικνύεται ως περιοχή δυσκαμψίας. Προκειμένου να ελεγχθεί η αντοχή μιας ίνας, η εφελκυστική φόρτιση συνεχίζεται έως ότου η ίνα σπάσει. Για μέταλλα, η καμπύλη καταπόνησης παραμόρφωσης θα φτάσει στην κορυφή πριν από τη ρήξη. Αυτό το σημείο είναι το μεγαλύτερο φορτίο που μπορεί να αντέξει η ίνα προτού σπάσει. Το μέγιστο φορτίο καθορίζει την τελική αντοχή σε εφελκυσμό, και είναι κοινώς γνωστή ως αντοχή της ίνας. Το Σχήμα 4.13B δείχνει μια σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των κρυσταλλικών μονάδων στη μεταξωτή ίνα. [8]

Στη γραμμική περιοχή I, η άμορφη φάση, είναι η πρώτη που παραμορφώνεται κατά την εφαρμογή φορτίου. Η αρχική αντίσταση στην παραμόρφωση, η οποία καθορίζει τον αρχικό συντελεστή της, προκύπτει από τους δεσμούς μεταξύ αλυσίδων μεταξύ των μορίων στις άμορφες περιοχές, από τις διαπλοκές μεταξύ των πολυπεπτιδικών αλυσίδων, οι οποίες υπάρχουν στις άμορφες περιοχές. Οι άκαμπτες κρυσταλλικές μονάδες, οι οποίες κατανέμονται τυχαία στη μήτρα περιορίζουν την ελεύθερη κίνηση της άμορφης φάσης. Ως εκ τούτου, σε αυτήν την περιοχή, οι άμορφες πολυπεπτιδικές αλυσίδες βρίσκονται σε σπειροειδή κατάσταση, όπου κάθε δεσμός κατά μήκος της κεντρικής αλυσίδας υιοθετεί διάφορες διαμορφώσεις εντός των περιορισμών που δίδονται από τους κρυσταλλικούς σταυρωτούς συνδέσμους. Η περιστροφή των δεσμών της κεντρικής αλυσίδας και ο προσανατολισμός τους κατά τη διάρκεια της έκτασης, της δύναμης και των αλλαγών του δεσμού υδρογόνου συμβαίνει

τοπικά και είναι αναστρέψιμη. Έτσι, η επιμήκυνση της ίνας είναι το αποτέλεσμα τοπικών αναστρέψιμων δομικών αλλαγών. Στο σημείο διαρροής, στο οποίο ξεκινά η μόνιμη παραμόρφωση, οι κρύσταλλοι αρχίζουν να μετεγκαθίστανται, η διάμετρος της ίνας μεταξιού μειώνεται και οι αλυσίδες πολυπεπτιδίων ευθυγραμμίζονται σε ένα ορισμένο επίπεδο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4 για την περιοχή διαρροής (περιοχή II), η διάμετρος της μεταξωτής ίνας μειώνεται και οι κρύσταλλοι σε αυτήν την περιοχή αρχίζουν να μεταφέρονται σε ένα τμήμα κάθετο στον άξονα μεταξιού. Σε αυτήν την περιοχή, αρχικά, υπάρχει μόνο μία συσσωρευμένη κρυσταλλική γραμμή, και οι άμορφες πολυπεπτιδικές αλυσίδες μεταξύ και γύρω από αυτούς τους ευθυγραμμισμένους κρυστάλλους είναι σχεδόν ίσοι. Σε αυτό το σημείο, η πρόσθετη τάση επεκτείνει εύκολα την ίνα, με αποτέλεσμα την ισοπέδωση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης. Αρχικά, η άμορφη φάση μεταφέρει το φορτίο, μετακινείται σε μια αυξανόμενη σειριακή διάταξη και μεταφέρει όλο και περισσότερο στις κρυσταλλικές μονάδες. Λόγω της ιξώδους φύσης της, η άμορφη φάση μπορεί εύκολα να παραμορφωθεί, ενώ οι κρυσταλλικές μονάδες παρέχουν την ακαμψία και περιορίζουν την παραμόρφωση της ίνας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρατηρούμενη αναδιάταξη των κρυσταλλικών μονάδων στην άμορφη μήτρα. Το τελευταίο σχήμα στο σχήμα 4.4 δείχνει τη συσσώρευση κρυστάλλων σε ορισμένα τμήματα, όπου η διάμετρος διατομής είναι μεγαλύτερη από τα τμήματα χαμηλά σε κρυσταλλική αναλογία. Η κλίση της καμπύλης τάσης-καταπόνησης αυτής της περιοχής αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό την αντίσταση ολίσθησης της μαλακής φάσης, ενώ οι κρύσταλλοι μεταφέρουν όλο και υψηλότερο φορτίο. [8]

Τέλος, το σημείο ρήξης επιτυγχάνεται επειδή η εφαρμοζόμενη τάση έχει ξεπεράσει την αντοχή της ίνας. Η περιοχή δυσκαμψίας δίνει τη δύναμη και την εκτατότητα, και επίσης συμβάλλει αποφασιστικά στην αντοχή της ίνας. Επομένως, οι δομικές αναδιατάξεις σε αυτήν την περιοχή παίζουν σημαντικό ρόλο για τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες της μεταξωτής ίνας. Σε αυτήν την περιοχή, μια σειριακή παρόμοια διάταξη κρυσταλλικών μονάδων στην άμορφη μήτρα είναι μια ασυνήθιστη διάταξη. Σε αυτή τη διάταξη, η υψηλή εκτασιμότητα προέρχεται από την άμορφη φάση λόγω της ύπαρξης λιγότερων κρυστάλλων σε αυτό το τμήμα. Η υψηλή αντοχή προέρχεται από τις περιοχές με πλούσια κρυσταλλικά τμήματα, δηλαδή τις περιοχές με μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών περιοχών σε σύγκριση με την καθαρά τυχαία διάταξη. Αυτά τα τμήματα παρεμποδίζουν την επεκτασιμότητα και παρέχουν ακαμψία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα

την υψηλή ανθεκτικότητα των ιών μεταξιού. Στην γραμμικά ελαστική περιοχή, η αρχική δυσκαμψία οφείλεται περισσότερο στην τυχαία διάταξη των κρυστάλλων στην ίνα, χωρίς να επιτρέπονται μεγάλες επεκτάσεις της άμορφης μήτρας. [8]

Τα τμήματα της πολυαλανίνης επηρεάζουν τις ιδιότητες στερεάς κατάστασης του μεταξιού από αράχνη μέσω αυτοσυναρμολόγησης β-sheets σε προσωρινές διασυνδέσεις. Για επεξηγηματικούς σκοπούς, φαίνεται η διάταξη σειράς στο Σχήμα 4.4. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτό το μοντέλο δεν είναι σε θέση να αναπαραγάγει την εξαιρετικά μη γραμμική συμπεριφορά της λεγόμενης περιοχής δυσκαμψίας, αλλά αντ' αυτού δίνει μια συνολική γραμμική καμπύλη σε αυτή την περιοχή III. [8]

Στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχει ούτε ένα πείραμα που θα μπορούσε να περιγράψει αποτελεσματικά τη διάταξη των κρυσταλλικών μονάδων στην άμορφη μήτρα. Ωστόσο, από τη μία πλευρά, υπάρχουν ορισμένες μελέτες που δείχνουν ότι οι κρυσταλλικές μονάδες κατανέμονται τυχαία στην άμορφη μήτρα. Από την άλλη πλευρά, ορισμένες μελέτες υποδηλώνουν ότι υπάρχει ημι-διατεταγμένο μοτίβο (σε μία διατομή υπάρχει υψηλός αριθμός κρυσταλλικών μονάδων που ακολουθούνται από μια άλλη διατομή πολύ λιγότερου αριθμού αυτών) των κρυσταλλικών κατανομών μονάδων. [8]

Mechanical properties	3D fiber model results	Experimental work [40, 64, 101, 161, 168]
Ultimate Strength $\sigma_{max}$ [GPa]	0.50-0.67	0.65-1.61
Extensibility $\varepsilon_{max}$ [-]	0.32-0.36	0.23-0.45
Initial stiffness $E_{init}$ [GPa]	6.5-8.1	3.8-10.0
Post-yield stiffness $E_{post}$ [GPa]	1.1-1.7	1.5-5.1
Toughness [MJ m <sup>-3</sup> ]	101-135	120-225
Hysteresis [%]	70-74	65-70.2

Εικόνα 3.12 : Σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων εφελκυσμού από προσομοιώσεις του τρισδιάστατου μοντέλου ινών που αναπτύχθηκε από τους ερευνητές με τα πειραματικά δεδομένα για το dragline μεταξύ της αράχνης *Araneus diadematus*. [8]

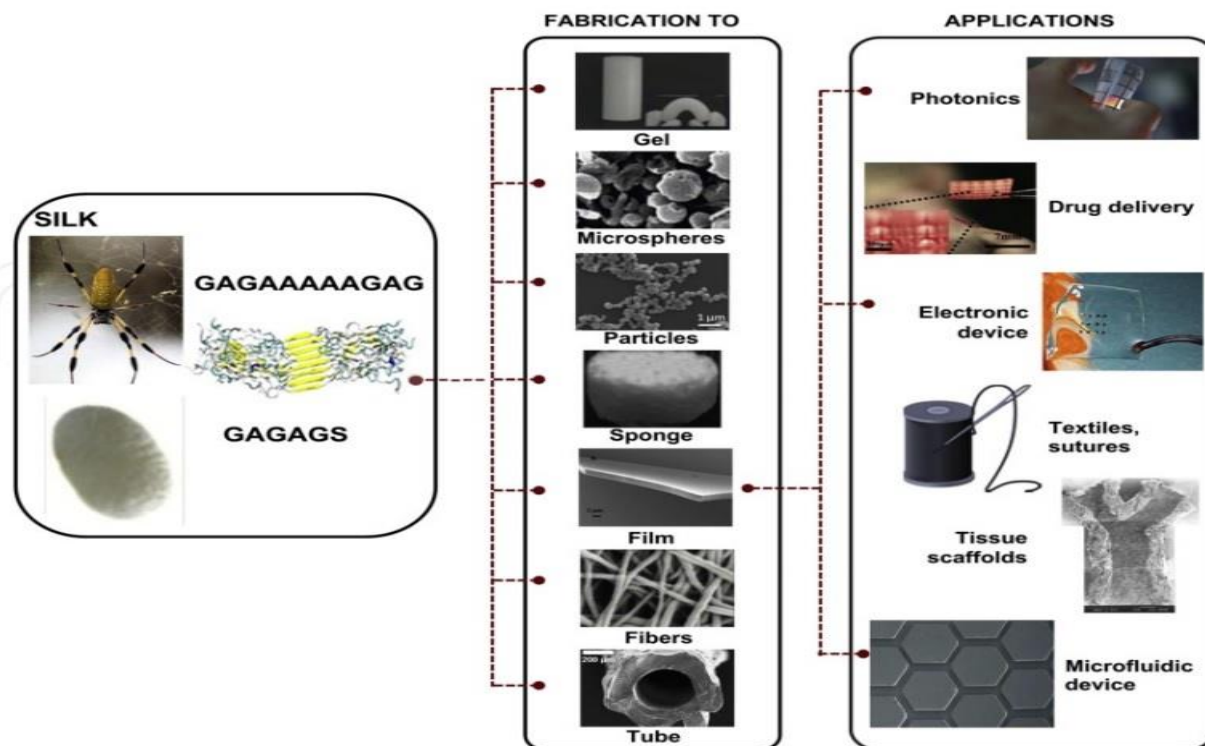
## Κεφάλαιο 4

### ΓΕΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΞΙΟΥ

#### 4.1 Γενικές εφαρμογές του μεταξιού

Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν το μετάξι της αράχνης για χιλιάδες χρόνια. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν ιστούς αράχνης για να σταματήσουν τις πληγές τους να αιμορραγούν, οι Αβορίγινες το χρησιμοποιούσαν ως εξοπλισμό ψαρέματος και οι άνθρωποι από τα νησιά του Σολομώντα εξακολουθούν μέχρι και σήμερα να το χρησιμοποιούν για την κατασκευή δικτύων για ψάρια. Μέχρι το Β΄ παγκόσμιο πόλεμο το μετάξι χρησιμοποιούταν σε οπτικές συσκευές στόχευσης όπως τα τηλεσκόπια και τα όπλα ως σταυρόνημα. Έχουν παρασκευαστεί μαγνητικά σύνθετα υλικά με ίνες - μετάξι. Παρασκευάστηκαν δεσμεύοντας νανοσωματίδια κολλοειδούς μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) σε νήματα μεταξιού από αράχνη. Τέτοιες ανόργανες ίνες διατηρούν την υψηλή αντοχή και ελαστικότητά τους αλλά μπορούν να προσανατολιστούν από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ειδικά σύνθετα μεταξιού - ινών μπορούν δημιουργηθούν με παρόμοιες διαδικασίες χρησιμοποιώντας αγωγίμα (μεταλλικά Au) ή ημιαγωγίμα (CdS) κολλοειδή πρόδρομα. Είναι κατανοητό ότι οργανικά/ανόργανα σύνθετα μεταξιού - ινών μπορούν να παραχθούν κατά παραγγελία. Ειδικά σύνθετα μεταξιού - ινών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μικροηλεκτρονική και στις οπτικές ίνες ή ως έξυπνα δομικά υφάσματα με αντιστατικές ιδιότητες. Είτε το μετάξι πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως μεμονωμένη ίνα ή να υφανθεί σε κάποια δομή, είναι μεγάλης σημασίας να αναπτυχθούν τεχνικές παραγωγής για τη δημιουργία μεγάλου μήκους του υλικού σε επαρκή ποσότητα. Παραδοσιακά το μετάξι του μεταξοσκώληκα είναι αυτό για το οποίο έχουν γίνει οι περισσότερες έρευνες για τη δημιουργία υλικών μεταξιού - ινών. Τεχνικές για την κατασκευή ινών από τις πρωτεΐνες του μεταξιού του μεταξοσκώληκα, όπως εξώθηση διαλυτών, ηλεκτροϊντικές και μικρορευστικές προσεγγίσεις, μπορεί να είναι κατάλληλες και για πρωτεΐνες μεταξιού αράχνης. Η τρέχουσα έρευνα σχετικά με το μετάξι της αράχνης περιλαμβάνει την πιθανή χρήση του ως ένα εξαιρετικά ισχυρό και ευέλικτο υλικό. Το ενδιαφέρον για το μετάξι της

αράχνης οφείλεται κυρίως στο συνδυασμό των μηχανικών ιδιοτήτων του και του μη ρυπογόνου τρόπου με τον οποίο κατασκευάζεται. [5]



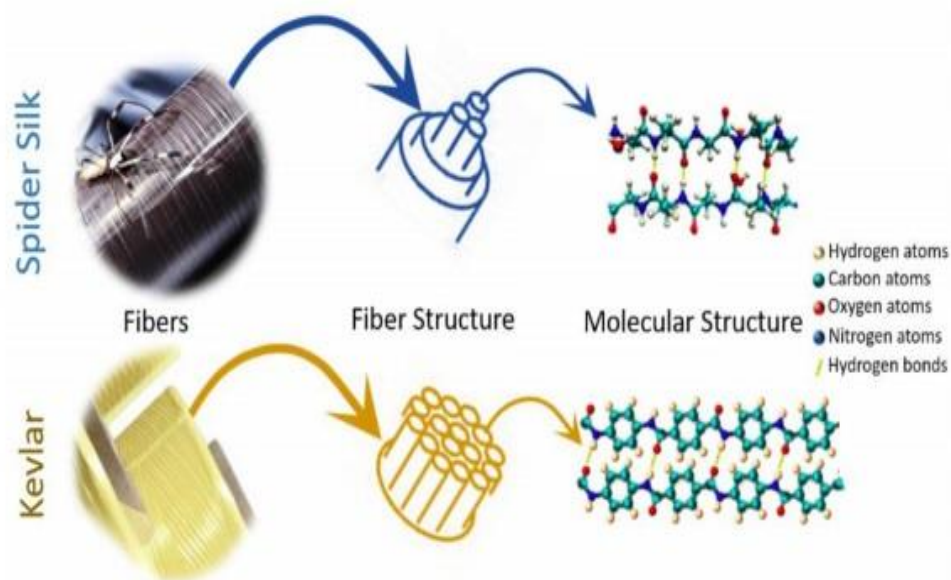
Εικόνα 4.1 : Πιθανή δομή και τεχνικές εφαρμογές των ινών μεταξιού. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει ένα παράδειγμα της ευελιξίας του μεταξιού και των πολλαπλών πιθανών εφαρμογών. [12]

Η παραγωγή σύγχρονων ινών όπως το Kevlar πραγματοποιούνται μέσω πετροχημικής επεξεργασίας η οποία συμβάλλει στην ρύπανση. Το Kevlar προέρχεται επίσης από συμπυκνωμένο θειικό οξύ. Αντίθετα η παραγωγή μεταξιού από αράχνη είναι απολύτως φιλική προς το περιβάλλον. Κατασκευάζεται από αράχνες σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Επιπλέον, το μετάξι είναι εντελώς βιοαποικοδομήσιμο. Εάν η παραγωγή μεταξιού από αράχνη γίνει βιομηχανικά βιώσιμη, θα μπορούσε να αντικαταστήσει το Kevlar και να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μια ποικιλίας αντικειμένων όπως:

- Αλεξίσφαιρος ρουχισμός
- Ελαφριά ρούχα, ανθεκτικά στην φθορά
- Σχοινιά, δίχτυα, ζώνες ασφαλείας, αλεξίπτωτα
- Πάνελ σε μηχανοκίνητα οχήματα ή σκάφη



- Βιοδιασπώμενα μπουκάλια
- Επίδεσμοι, χειρουργικό νήμα και τεχνητοί τένοντες ή σύνδεσμοι



Εικόνα 4.2 : Σύγκριση της δομής της ίνας και της μοριακής δομής μεταξύ μεταξιού αράχνης και Kevlar. [13]

Μία πιθανή εφαρμογή του μεταξιού της άραχνης είναι η μίμηση των διαφορετικών λειτουργιών των υλικών αυτής της οικογένειας πρωτεϊνών ως πηγή σχεδίασης νέων βιοϋλικών. Η κατανόηση της συναρμολόγησης και της επεξεργασίας πρωτεϊνών από μετάξι αράχνης είναι σε μεγάλο βαθμό στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος και δίνει τη δυνατότητα για τη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογών για το μετάξι γενικά. Συγκεκριμένα, οι ιατρικές συσκευές και οι εφαρμογές μηχανικής μυικών ιστών είναι ίσως οι πιο υποσχόμενοι τομείς για τη χρήση του μεταξιού αράχνης. Έχει σημειωθεί πρόσφατη πρόοδος όσον αφορά τις μεταποιημένες ή φυσικές ίνες μεταξιού μεταξοσκώληκα και παρόμοιες προσεγγίσεις θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με το μετάξι αράχνης όταν θα διατεθεί σε επαρκείς ποσότητες. Για παράδειγμα, στη μηχανική ιστών - συνδέσμων, ένας συνδυασμός συστροφής ινών και πλεξίματος ινών μεταξιού μεταξοσκώληκα μπόρεσε να κατευθύνει την ανακατασκευή με βάση τα βλαστοκύτταρα και τους συνδέσμους μέσω της ευθυγράμμισης και της μηχανικής

αντοχής της δομής του μεταξιού. Πρόσφατα, οι ίνες μεταξιού από αράχνη συλλέχθηκαν χειροκίνητα και ενώθηκαν με ανθρώπινα κύτταρα Schwann για να δείξουν βιοσυμβατότητα, υποδηλώνοντας μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για μελλοντική θεραπεία τραυματισμών περιφερικών νεύρων. [5]

#### ***4.2 Βιοσυμβατότητα και βιοασφάλεια του μεταξιού***

Το μετάξι είναι άκρως ενδιαφέρον όχι μόνο για τις μηχανικές του ιδιότητες αλλά επίσης και για ορισμένα βιολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία διαθέτει. Το μετάξι του *B. mori* έχει χρησιμοποιηθεί ως βιοϋλικό για την επούλωση διαφόρων είδους πληγών εδώ και αρκετούς αιώνες. Την σημερινή εποχή, χρησιμοποιείται ευρέως στον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας και της ιατρικής των οποίων οι μεγάλες απαιτήσεις ικανοποιούνται από τη βιομηχανία σηροτροφίας σε διάφορες αναπτυσσόμενες χώρες. [10]

Η βιοσυμβατότητα περιλαμβάνει διάφορα χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένης της απουσίας τοξικότητας, φλεγμονωδών και ανοσογόνων αποκρίσεων (βιοασφάλεια) από τη μία πλευρά, και της ικανότητας κυτταρικής προσκόλλησης και πολλαπλασιασμού (βιολειτουργικότητα) από την άλλη. [10]

Οποιοδήποτε εξωγενές βιοϋλικό εμφυτεύεται σε ζωντανό ιστό γενικά θα οδηγήσει σε φυσιολογικές και βιολογικές αντιδράσεις. Οι εγγενείς ίνες και τα συνθετικά υλικά ενδέχεται να προκαλέσουν δυσμενείς βιολογικές αποκρίσεις. Διάφοροι παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν μεμονωμένες αντιδράσεις όπως η θέση εμφύτευσης, η αλληλουχία πρωτεϊνών, το μέγεθος, η γεωμετρία, η αναλογία επιφάνειας προς όγκο και τα χαρακτηριστικά επιφανείας του βιοϋλικού. [10]

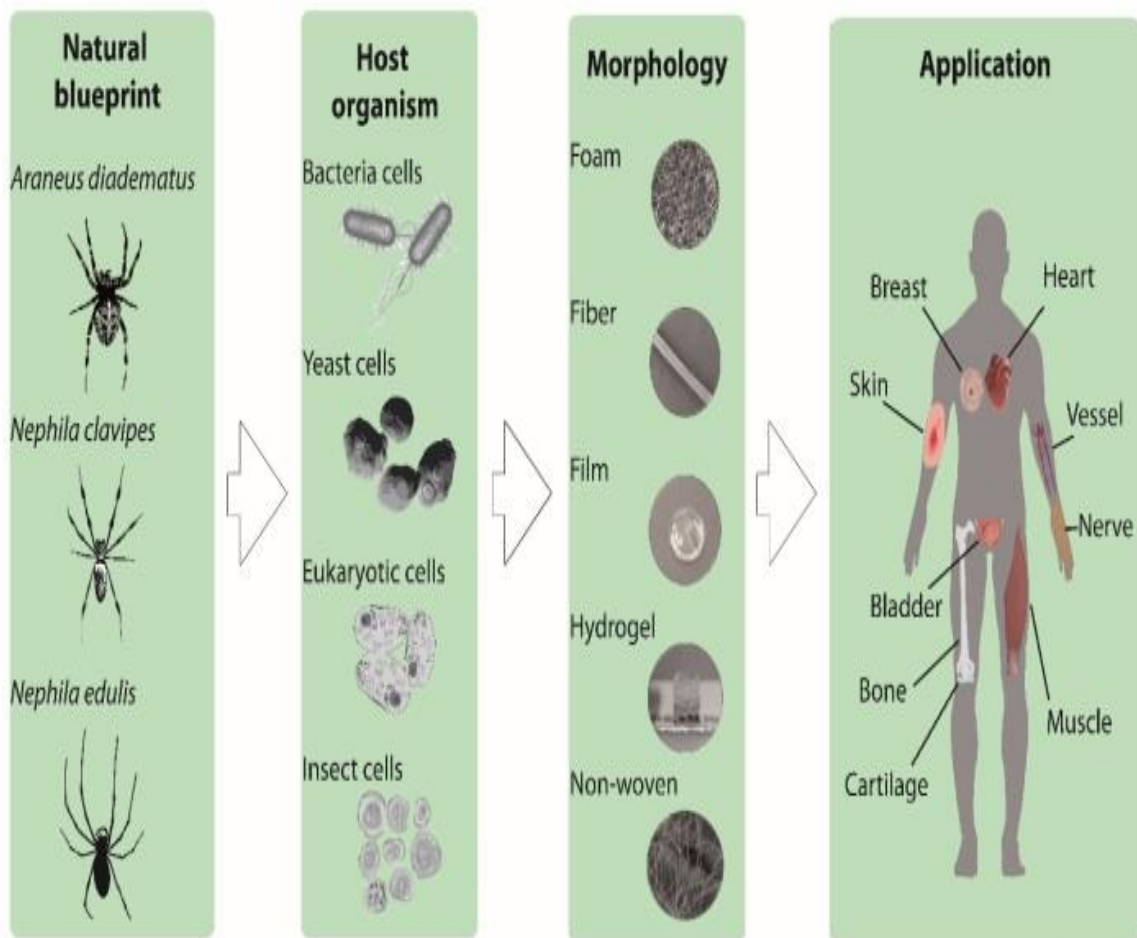
Στην περίπτωση του μεταξοσκώληκα, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι ίνες του μεταξιού μπορεί ενδεχομένως να είναι αλλεργιογόνες ή φλεγμονώδες με την σερίνη να είναι το πιο πιθανό συστατικό το οποίο προκαλεί τις αντιδράσεις. Η αφαίρεση οποιουδήποτε ίχνους σερίνης μπορεί να κάνει το μετάξι *B. mori* κατάλληλο υλικό για βιοϊατρικές εφαρμογές. [10]

Το μετάξι της αράχνης δεν φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοιο πρόβλημα με το μετάξι του μεταξοσκώληκα αν και λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητας της πρώτης

ύλης, λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την βιοασφάλεια του μεταξιού της αράχνης. Στην πραγματικότητα διάφορες αντιδράσεις συμβαίνουν όταν εμφυτεύεται φυσικό ή συνθετικό μετάξι αράχνης σε ζωντανούς ιστούς. Ωστόσο, θεωρείται ότι η χαμηλή πολυπλοκότητα και η αναμενόμενη χαμηλή ανοσογονικότητα της κύριας μη επαναλαμβανόμενης περιοχής της πρωτοταγούς δομής spideroin μπορεί να προκαλέσει ασθενή απόκριση αντισωμάτων. Απαιτούνται περισσότερες μελέτες σχετικά με τη βιοασφάλεια των φυσικών και συνθετικών spideroins για να εξακριβωθεί η πρακτικότητά τους. [10]

### ***4.3 Βιολειτουργικότητα του μεταξιού***

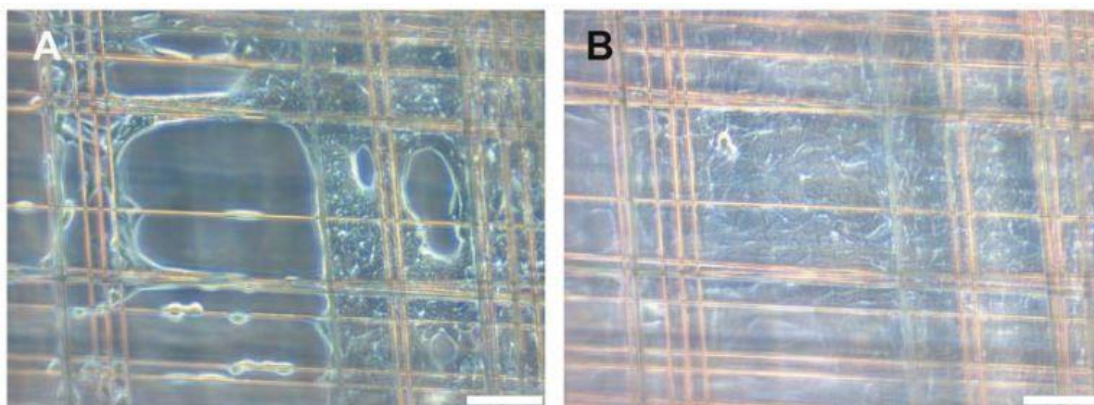
Συνολικά, τα spideroins αποδεικνύονται πολλά υποσχόμενα δομικά στοιχεία για να προκαλέσουν την προσκόλληση και την ανάπτυξη των κυττάρων για τη μηχανική ιστών και για την αντικατάσταση ιστών όπως οστών, συνδέσμων χόνδρων, τενόντων ή νεύρων. Είναι ενδιαφέρον ότι τα spideroins που έχει το μετάξι MA της αράχνης περιέχουν περιοχές δέσμησης κυττάρων RGD. Η ίνα μεταξιού από αράχνη έχει χρησιμοποιηθεί για τη διευκόλυνση της σποράς και του πολλαπλασιασμού των ινοβλαστών και για το σχηματισμό νευρικών αγωγών. Είναι επίσης κατάλληλο για τον σχηματισμό προσανατολισμένων πυρήνων κρυστάλλων υδροξυλαπατίτη για εφαρμογές εμφυτεύματος οστού. [10]



Εικόνα 4.3 : Σχηματική απεικόνιση που δείχνει την ανάπτυξη των βιοϋλικών μεταξιού αραχνών. Εμφανίζονται διαφορετικοί ξενιστές (βακτήρια, ζύμες, ευκαρυωτικά και κύτταρα εντόμων), καθώς και διάφορες μορφολογίες μεταξιού από αράχνη (αφρός, ίνες, φιλμ, υδρογέλη και μη υφασμένα πλέγματα) και τελικά πιθανές εφαρμογές στη μηχανική ιστών. [14]

Τα ικρίωματα, τυπικά κατασκευασμένα από πολυμερή βιοϋλικά, παρέχουν τη δομική υποστήριξη για προσκόλληση κυττάρων και επακόλουθη ανάπτυξη ιστών. Ωστόσο, οι ερευνητές συναντούν συχνά μια τεράστια ποικιλία επιλογών κατά την επιλογή ικρίωμάτων για μηχανική ιστών. Συνθετικά ικρίωματα κατασκευασμένα από δομές πρωτεΐνης μεταξιού έχουν επιτύχει στην υποστήριξη της ανάπτυξης διαφόρων κυττάρων, συμπεριλαμβανομένων ινοβλαστών, νευρικών βλαστικών κυττάρων (NSCs) και χονδροκυττάρων για αναγέννηση χόνδρου. Οι επιφανειακές παράμετροι του ικρίωματος όπως το φορτίο και η διαβρεξιμότητα είναι σημαντικοί καθοριστικοί

παράγοντες για την αποτελεσματικότητα της κυτταρικής προσκόλλησης και ανάπτυξης. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι η διαμορφωμένη δομή ικριωμάτων από μεταξι είναι σημαντική για την προσκόλληση και τον προσανατολισμό των κυττάρων. Η σύνθεση αμινοξέων των σπιδροϊνών μπορεί επίσης να επηρεάσει την προσκόλληση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Στην πραγματικότητα, οι πλευρικές αλυσίδες και τα εναλλασσόμενα υδρόφιλα και υδρόφοβα μοτίβα όπως αυτά που βρίσκονται στο dragline μεταξύ πιστεύεται ότι προάγουν την προσκόλληση των κυττάρων. [10]



Εικόνα 4.4 : Η αντοχή, η ευελιξία και η βιοαποικοδομησιμότητα του μεταξιού μπορεί να το κάνουν ιδανικό εργαλείο για την ανάπτυξη του δέρματος και την επούλωση πληγών. Στην εικόνα απεικονίζεται η δημιουργία τεχνητού δέρματος με χρήση μεταξιού από την αράχνη Golden Orb. [15]

Οι ανασυνδυασμένες πρωτεΐνες πιστεύεται ότι είναι πλεονεκτικές έναντι των φυσικών ικριωμάτων φυσικής πρωτεΐνης ή συνθετικών πολυμερών λόγω της δυνατότητας σχεδιασμού διαφορετικών αλληλουχιών με επιθυμητή και ελεγχόμενη λειτουργικότητα χάρη σε γενετικούς χειρισμούς. Για παράδειγμα, παραλλαγές βιομηχανικής πρωτεΐνης που συνίστανται από τον συνδυασμό της συναινετικής αλληλουχίας της MA spidroin από το *Nephila clavipes* και των τομέων σύνδεσης κυττάρων RGD σχεδιάστηκαν για να βελτιώσουν την καλλιέργεια μεσεγχυματικών βλαστικών κυττάρων που προέρχονται από το μυελό οστών κατά την προσθήκη οστεογενών διεγερτικών. Μια παρόμοια στρατηγική έχει χρησιμοποιηθεί για την προσκόλληση και τον πολλαπλασιασμό των ινοβλαστών χρησιμοποιώντας πρωτεϊνικά

κατασκευάσματα με βάση την αλληλουχία της MA spidroin από το *Araneus diadematus*. [10]

Τα spidroins εμφανίζονται συνολικά ως μια πολύ ελκυστική πρώτη ύλη στο βιοϊατρικό πεδίο, ειδικά εάν οι ικανότητες βιοσυμβατότητας συνοδεύονται από μηχανική αντίσταση που ξεπερνά άλλα τεχνητά υλικά. [10]

#### **4.4 Βιοαποικοδομησιμότητα του μεταξιού**

Το μετάξι μπορεί να θεωρηθεί ως ανθεκτικό υλικό σε ποικίλα περιβάλλοντα, αλλά είναι πιθανό να απαιτείται βιοαποικοδομησιμότητα για ορισμένες εφαρμογές. Παρόλο που η βιοαποικοδομησιμότητα είναι ένα πλεονέκτημα για περιβαλλοντικούς λόγους, μια αργή αποδόμηση των πρωτεϊνών, ειδικά εάν δεν ελέγχεται, μπορεί να προκαλέσει ανησυχία για πολλές χρήσεις υλικών. [10]

Στην περίπτωση εμφυτευμάτων που σχηματίζονται *in vivo* με αναγέννηση ιστών, το υλικό πρέπει να είναι βιοαπορροφήσιμο, δηλαδή το ικρίωμα πρέπει να παρουσιάζει βραδεία ή ελεγχόμενη αποικοδόμηση καθώς παρέχει υποστήριξη στην ανάπτυξη των κυττάρων και τελικά πρέπει να αντικατασταθεί από το νεοσυσταθέντα ιστό. Τα στοιχεία δείχνουν ότι οι φυσικές ίνες μεταξιού είναι επιρρεπείς σε πρωτεολυτική αποικοδόμηση για μεγάλες περιόδους τόσο *in vivo* όσο και *in vitro*. Το φαινόμενο οδηγεί σε σταδιακή μείωση της αντοχής των ινών. *In vivo*, αυτό συμβαίνει εντός ενός έτους για τις ίνες του μεταξιού, ενώ το υλικό έχει διαμορφωθεί μπορεί να είναι δύσκολο να αναγνωριστεί μετά από δύο χρόνια εμφύτευσης. Ο ρυθμός υποβάθμισης ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του μεταξιού. Επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος, η κρυσταλλικότητα και η δευτερογενή δομή. Επιπλέον, η αποικοδόμηση έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις, δηλαδή από την οργάνωση πρωτεϊνών στο υλικό, ειδικά τις εναλλαγές των κρυσταλλικών άμορφων νανο-περιοχών. Έχει βρεθεί ότι η ενζυματική αποικοδόμηση των  $\beta$ -sheets σε ίνες από μετάξι B. Mori οδηγεί στο σχηματισμό διαλυτών θραυσμάτων μεταξιού και νανοϊνών και στη συνέχεια σε νανο-ίνες πάχους  $\sim 2$  nm και μήκους  $\sim 160$  nm, που δεν εμφανίζουν κυτταρική τοξικότητα *in vitro*. [10]

Στην περίπτωση που η βιοαποικοδομησιμότητα πρέπει να ανασταλεί πλήρως, μπορούν να εξεταστούν διάφορες στρατηγικές ανάλογα με το αν είναι κατάλληλες για τις προβλεπόμενες εφαρμογές. Η ίνα μεταξιού μπορεί να επικαλυφθεί με ένα προστατευτικό στρώμα, μπορεί να ενσωματωθεί σε μια συγκεκριμένη μήτρα, μπορεί να διεισδύσει με μια συντηρητική ουσία (που μπορεί να αλλάξει τη δομή) ή πρέπει να χρησιμοποιηθεί περιοριστικά σε ξηρό ή αβιοτικό περιβάλλον. [10]

## Κεφάλαιο 5

### ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### *1.1 Γενικά συμπεράσματα*

Το μετάξι είναι ένα σπάνιο υλικό της φύσης από το οποίο η επιστημονική κοινότητα μπορεί να πάρει διάφορες εμπνεύσεις. Το μετάξι είναι κατασκευασμένο από σχετικά απλά συστατικά, δηλαδή τα Spidroins, των οποίων η μηχανική κατασκευή ρυθμίζεται από το μαλακό υδατικό περιβάλλον του περιστρεφόμενου αδένου. Οι ίνες μεταξιού εξελίχθηκαν κατά τη διάρκεια 380 εκατομμυρίων ετών για να συμβάλουν στη διατροφή, την αναπαραγωγή και την επιτυχία επιβίωσης των αραχνών. Τις περισσότερες φορές, τα μετάξια είναι πολυλειτουργικά έτσι ώστε οι ιδιότητές τους να πληρούν διάφορους μηχανικούς περιορισμούς με το χαμηλότερο μεταβολικό κόστος για το ζώο. [10]

Αν και τα περισσότερα συνθετικά υλικά χωρίζονται σε αυτά τα οποία διαθέτουν αντοχή και σε αυτά τα οποία διαθέτουν ελαστικότητα, το μετάξι, εμφανίζεται να συνδυάζει σε εντυπωσιακό βαθμό αυτές τις δύο φαινομενικά ανταγωνιστικές παραμέτρους. Ίνες υψηλής απόδοσης όπως το Kevlar, το ανθρακόνημα και ο χάλυβας υψηλής αντοχής και το Nylon δεν μπορούν να συναγωνιστούν το μετάξι της αράχνης όσον αφορά αυτό τον τρομερό συνδυασμό. Οι ιδιότητες του μεταξιού αράχνης διαφέρουν από είδος σε είδος καθώς και από αράχνη σε αράχνη. Τόσο οι εξωτερικές όσο και οι εσωτερικές συνθήκες επηρεάζουν την παραγωγή του μεταξιού και συνεπώς τις τελικές ιδιότητες. [6]

Το είδος μεταξιού το οποίο έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, όπως αναφέραμε στα προηγούμενα κεφάλαια είναι το Major Ampullate silk ή αλλιώς dragline μετάξι. Αυτό που κάνει το συγκεκριμένο είδος μεταξιού να διαφέρει από τα άλλα είδη είναι οι ανώτερες μηχανικές του ιδιότητες και η ευκολία με την οποία μπορεί να συλλεχθεί σε σχέση με τα άλλα είδη. Οι ίνες του dragline silk είναι έως και 30 φορές πιο σκληρές από τις ίνες του χάλυβα και 3 φορές πιο σκληρές από τις ίνες του Kevlar. Ο λόγος που μελετήσαμε τη χημική δομή του μεταξιού dragline στα παραπάνω



κεφάλαια είναι για να καταφέρουμε να κατανοήσουμε από πού πηγάζουν οι τρομερές μακροσκοπικές ιδιότητες του μεταξιού, όπως η αντοχή και η ελαστικότητα. Το dragline μετάξι της αράχνης Golden Orb-Weaving ή *Nephila clavipes* είναι αυτό που έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτενέστερης επιστημονικής έρευνας. Το μετάξι αράχνης είναι ένα φυσικό πολυπεπτίδιο. Η κύρια πρωτεΐνη στο μετάξι dragline είναι η fibroin που είναι ένας συνδυασμός των πρωτεϊνών MaSp1 και MaSp2 (Major Ampullate Spidroins). Η ακριβής σύνθεση αυτών των πρωτεϊνών εξαρτάται από παράγοντες που περιλαμβάνουν το είδος της αράχνης και τη διατροφή που ακολουθεί. Το Fibroin αποτελείται από περίπου 42% γλυκίνη και 25% αλανίνη ως τα κύρια αμινοξέα. Τα υπόλοιπα συστατικά είναι κυρίως γλουταμίνη, σερίνη, προλίνη και τυροσίνη. Το MaSp1 και MaSp2 διαφέρουν κυρίως ως προς την περιεκτικότητά τους σε προλίνη και τυροσίνη σε σχέση με τις άλλες πρωτεΐνες. [6]

Αν και η επιστημονική κοινότητα ακόμα και σήμερα δε γνωρίζει ακριβώς τον τρόπο με τον οποίο οι αράχνες δημιουργούν το μετάξι, έχει καταφέρει να κατανοήσει τη βασική διαδικασία της παραγωγής του μεταξιού. Οποιοδήποτε είδος αράχνης μπορεί να διαθέτει στην κοιλιά της μέχρι και επτά διαφορετικούς τύπους αδένων, με τον κάθε αδένα να παράγει διαφορετικό είδος μεταξιού. Το εξαιρετικά συμπυκνωμένο διάλυμα πρωτεΐνης μεταξιού της αράχνης εκκρίνεται και αποθηκεύεται μέσα στον αδένα. Η αράχνη ωθεί το συγκεκριμένο διάλυμα μέσω αγωγών που βρίσκονται στο εσωτερικό της οδηγώντας το στις κάνουλες για το τελικό στάδιο που είναι η εξαγωγή του στον αέρα. Μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί και ο τρόπος κατασκευής του ιστού με την χρήση του κάθε είδους μεταξιού που μπορεί να παράγει η αράχνη. Η διαδικασία αυτή που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο μας δίνει την εντύπωση ότι η αράχνη είναι ένας καλά καταρτισμένος μηχανικός. [8]

Οι ίνες του μεταξιού της αράχνης μικροσκοπικά αποτελούνται από δύο βασικούς τύπους συστατικών, την κρυσταλλική και την άμορφη φάση. Θεωρείται ότι η τρομερή αντοχή που διαθέτει το μετάξι της αράχνης οφείλεται στην κρυσταλλική δομή του. Αυτές οι ισχυρές κρυσταλλικές μονάδες δίνουν την ικανότητα στις ίνες του μεταξιού να είναι τόσο ανθεκτικές. Από την άλλη η υψηλή ελαστικότητα φαίνεται να οφείλεται στην άμορφη φάση. Η άμορφη φάση αν και δεν έχει μελετηθεί στον ίδιο βαθμό, διάφορα πειράματα μας δείχνουν ότι η ελαστικότητα του μεταξιού αράχνης οφείλεται στην ολίσθηση των πεπτικών αλυσίδων που συμβαίνουν σε αυτή, δηλαδή στην εσωτερική μοριακή τριβή. [8]

Οι επιστήμονες προσπαθούν να δημιουργήσουν μια τεχνητή ίνα η οποία θα έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του μεταξιού dragline. Οι δυσκολίες που προκύπτουν για την συλλογή αυτού του φυσικού μεταξιού dragline, μας βοηθάνε να κατανοήσουμε πόσο σημαντικό είναι για την επιστημονική κοινότητα η δημιουργία μιας τεχνητής ίνας με αυτές τις εξαιρετικές ιδιότητες. Στο πείραμα που παραθέσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο παρατηρήσαμε σύμφωνα με τα δεδομένα, ότι οι μηχανικές ιδιότητες των τρισδιάστατων μοντέλων ινών δεν είναι πολύ κοντά με αυτές των φυσικών ινών dragline. Δυστυχώς, παρά τις πολλές προσπάθειες και τις πολλά υποσχόμενες εξελίξεις, τα αποτελέσματα για τη συνθετική αναπαραγωγή των μηχανικών χαρακτηριστικών του φυσικού μεταξιού dragline είναι απογοητευτικά μέχρι σήμερα. Οι επιστήμονες δεν έχουν ακόμη καταφέρει να κατανοήσουν πλήρως την χημική δομή του μεταξιού. [8]

Φαίνεται ότι στο εγγύς μέλλον οι κύριες εξελίξεις θα επιτευχθούν κυρίως με τις ίνες του B. mori επειδή είναι πολύ πιο εύκολα διαθέσιμο από το μετάξι αράχνης και μπορεί ήδη να οδηγήσει σε αξιολογικά λειτουργικά υλικά. Αυτό είναι ούτως ή άλλως ένα καλό μοντέλο για την ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων για την κατασκευή μεταξωτών υλικών συγκρίσιμων με τα φυσικά και αυτά τα εργαλεία μπορούν στη συνέχεια να εφαρμοστούν σε spideroins. Μπορούν επίσης να εξεταστούν και άλλες στρατηγικές. Δεδομένου ότι η κατασκευή υλικών με βάση τα spideroins, που είναι τόσο σκληρά όσο η φυσική ίνα, παραμένει δύσκολη, ο σχεδιασμός υβριδικών υλικών με βάση το μετάξι ενισχυμένα με νανοσωματίδια ή νανοσωλήνες άνθρακα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία υλικών με ισχυρές ιδιότητες και πολλαπλές εφαρμογές. Λόγω του πραγματικού και βραχυπρόθεσμου υψηλού οικονομικού κόστους των υλικών με βάση το μετάξι, αναμένεται ότι το μετάξι αναμένεται να βρει αρχικά εφαρμογές στον βιοϊατρικό τομέα. [10]

## ***BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.***

### **Ηλεκτρονική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία κειμένου:**

- 1) Xinfang Liu, Ke-Qin Zhang, Silk Fiber — Molecular Formation Mechanism, StructureProperty Relationship and Advanced Applications (2014), Σελίδες : 69, 70.
- 2) Fritz Vollrath, David P. Knight, Liquid crystalline spinning of spider silk (2001), Σελίδες : 153
- 3) Sahar Salehi, Kim Koeck, Thomas Scheibel, Spider Silk for Tissue Engineering Applications (2020), Σελίδες: 1
- 4) Lukas Eisoldt, Andrew Smith, Thomas Scheibel, Decoding the secrets of spider silk, Universität Bayreuth (2011), Σελίδες : 81
- 5) K. MurugeshBabu , Silk (Second Edition), Processing, Properties and Applications, The Textile Institute Book Series, (2019), Σελίδες : 241, 242, 243, 244, 245, 246, 248, 249, 250
- 6) Lin Römer and Thomas Scheibel, The elaborate structure of spider silk (2008), Σελίδες : 155, 156, 157
- 7) A.Lin, T.Chuang, T.Pham, C.Ho, Y.Hsia, E.Blasingame, C.Vierra, Advances in Silk Science and Technology (2015), Σελίδες: 18, 19
- 8) Sandeep Parasharam Patil, Multiscale Modeling of Spider Dragline Silk (2015), Σελίδες: 45, 46, 47, 51, 52, 53, 55, 66, 67, 68, 75, 77, 78, 80, 81, 93, 94, 95
- 9) Rohit S. Gole, Prateek Kumar, Spider’s silk: Investigation of spinning process, web material and its properties (2016), Department of Biological Sciences and Bioengineering, Indian Institute of Technology Kanpur, Σελίδες: 4, 5, 6,8
- 10) Thierry Lefèvre, Michèle Auger, Spider silk as a blueprint for greener materials: a review (2016), Σελίδες: 140, 141, 142, 145

## **Αναφορά εικόνων**

- 1) M.Soumya και A. Harinathareddy , Silkworm (Bombyx mori) and its constituents: A fascinating insect in science and research (2017)
- 2) University of Basel, Following the insect meltdown, numbers of orb web spiders have drastically declined (2020)
- 3) Elizabeth Palermo, Cobwebs Hold Genetic Secrets About Spiders and Their Prey (2015)
- 4) Lukas Eisoldt, Andrew Smith, Thomas Scheibel, Decoding the secrets of spider silk, Universität Bayreuth (2011), Σελίδες : 81
- 5) K. MurugeshBabu , Silk (Second Edition), Processing, Properties and Applications, The Textile Institute Book Series, (2019), Σελίδες : 240, 244, 245, 246
- 6) A.Lin, T.Chuang, T.Pham, C.Ho, Y.Hsia, E.Blasingame, C.Vierra, Advances in Silk Science and Technology (2015), Σελίδες: 18
- 7) Ανδρικόπουλος Νικόλαος, Τροφογνωσία (2015), ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, Σελίδες: 140,145
- 8) Sandeep Parasharam Patil, Multiscale Modeling of Spider Dragline Silk (2015), Σελίδες: 46, 48, 47, 54, 68, 69, 78, 81, 94, 97
- 9) Lin Römer and Thomas Scheibel, The elaborate structure of spider silk (2008), Σελίδες : 157,158.
- 10) Rohit S. Gole, Prateek Kumar, Spider’s silk: Investigation of spinning process, web material and its properties (2016), Department of Biological Sciences and Bioengineering, Indian Institute of Technology Kanpur, Σελίδες: 7, 8, 10
- 11) Thierry Lefèvre, Michèle Auger, Spider silk as a blueprint for greener materials: a review (2016), Σελίδες: 134
- 12) Xinfang Liu, Ke-Qin Zhang, Silk Fiber — Molecular Formation Mechanism, StructureProperty Relationship and Advanced Applications (2014), Σελίδες : 86

13) Aleksandra P. Kiseleva, Pavel V. Krivoshapkin, Elena F. Krivoshapkina, Recent Advances in Development of Functional Spider Silk-Based Hybrid Materials (2020), Σελίδες : 3

14) Sahar Salehi, Kim Koeck, Thomas Scheibel, Spider Silk for Tissue Engineering Applications (2020), Σελίδες: 3

15) Sarah Fecht, Spider-Silk Superpowers (2012)