

1. Einführung

1.1 Definition (im Rahmen dieser Vorlesung; oft medizinisch für Implantate!)

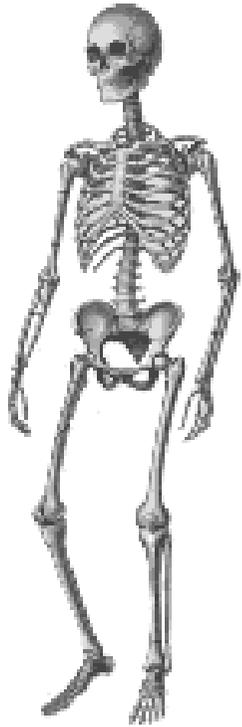
- von Lebewesen erzeugtes / synthetisiertes Material mit mechanischer Funktion (aktiv oder passiv)
- vom Menschen genutzt (z. B. als Baustoff, Faser oder als Modell)
- von Bedeutung für künstliche Materialien (Biomimetik, Bionik)

Klassifikation (mit obigen Einschränkungen):

- **statisches Strukturmaterial**
Innen-, Außenskelett (Stützfunktion), Zellwände, Fasern, Haare, Nägel, Sehnen, Spinnenseide, Perlmutter, ...
- **Membranen**
Strukturmaterial mit passivem Stofftransport; Zellmembran, intrazelluläre Membranen von Organellen, insbesondere Kernmembran
- **aktives funktionelles Material**
Muskeln, aufgebaut aus Filamenten

Alternative Klassifikationen: tierisch \Leftrightarrow pflanzlich; chemische Zusammensetzung

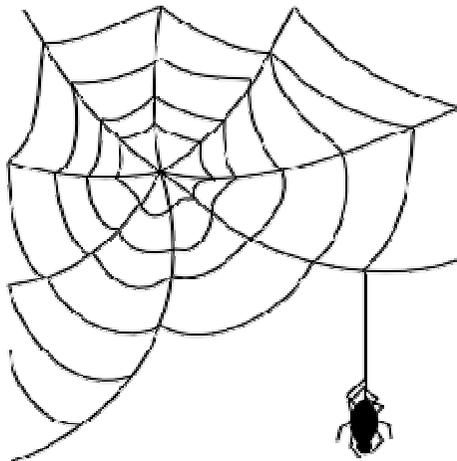
Strukturelle Biomaterialien



Innen-,
Außen-
Skelette



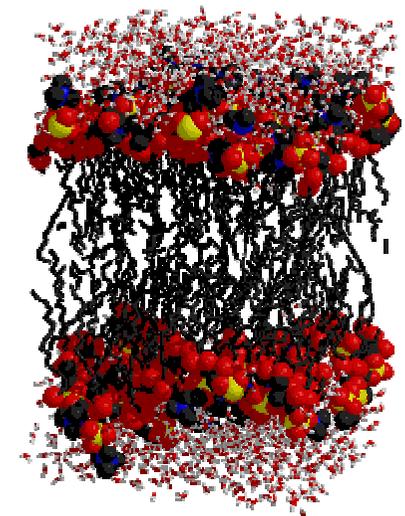
Spinnenseide



Holz

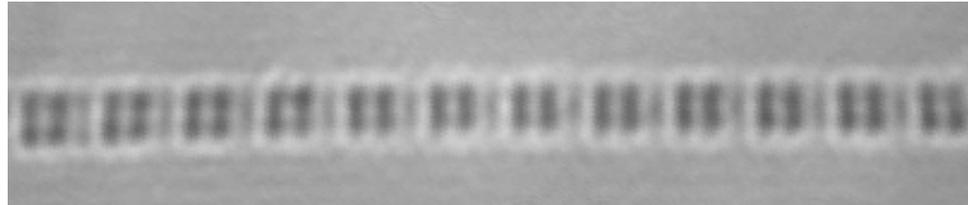


Membranen

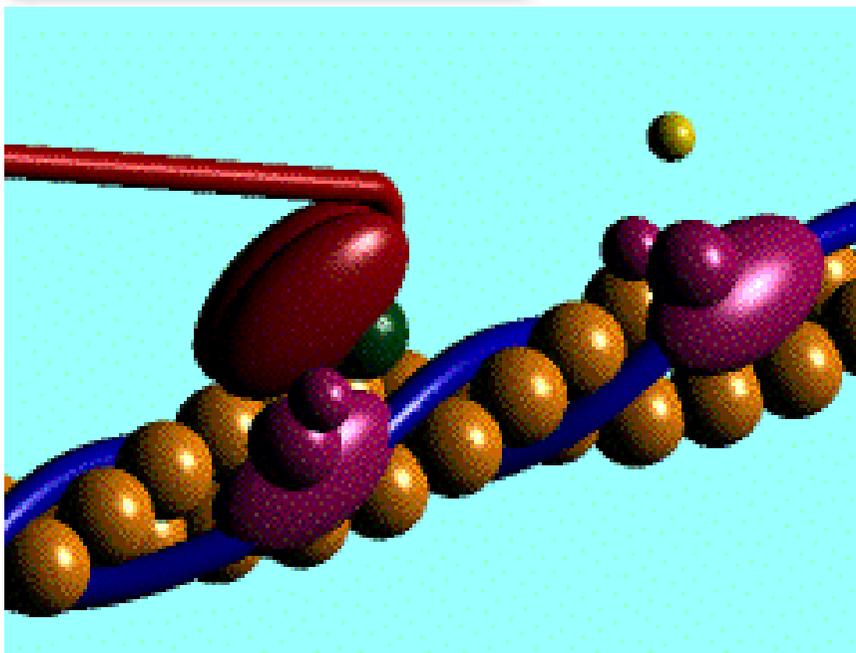




Sehnen (passiv) und Muskeln
(aktiv)



Muskelfasern im Mikroskop:
ungedehnt - gedehnt

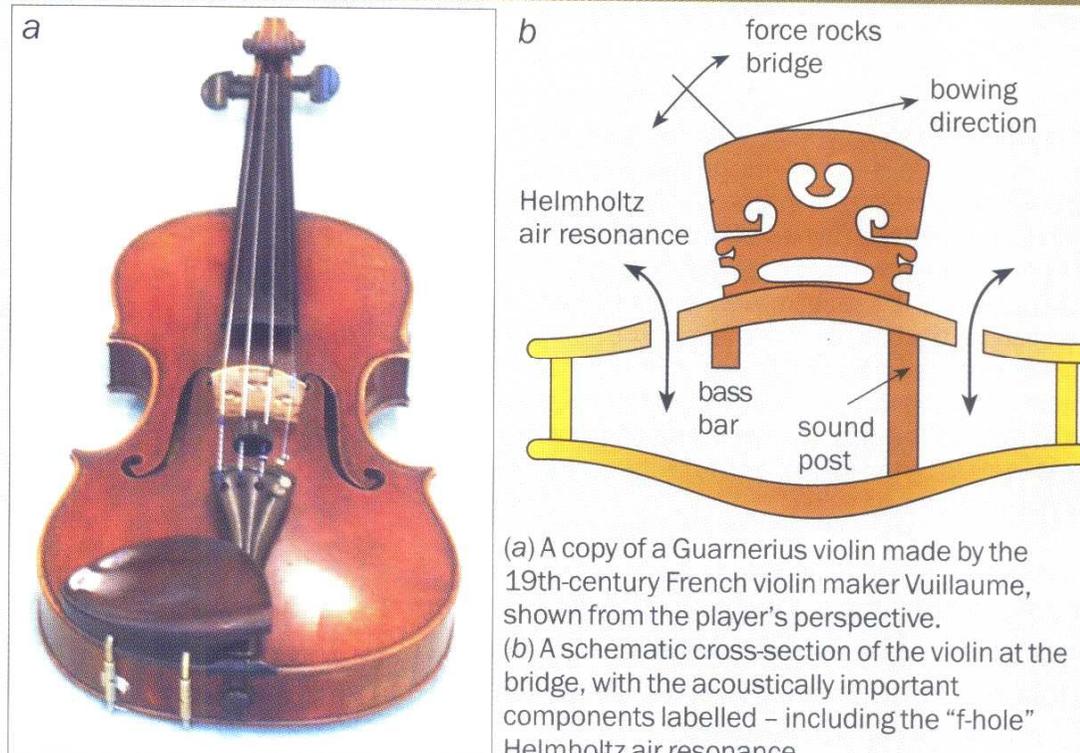


Molekularer „Motor“
aus Myosin und Actin

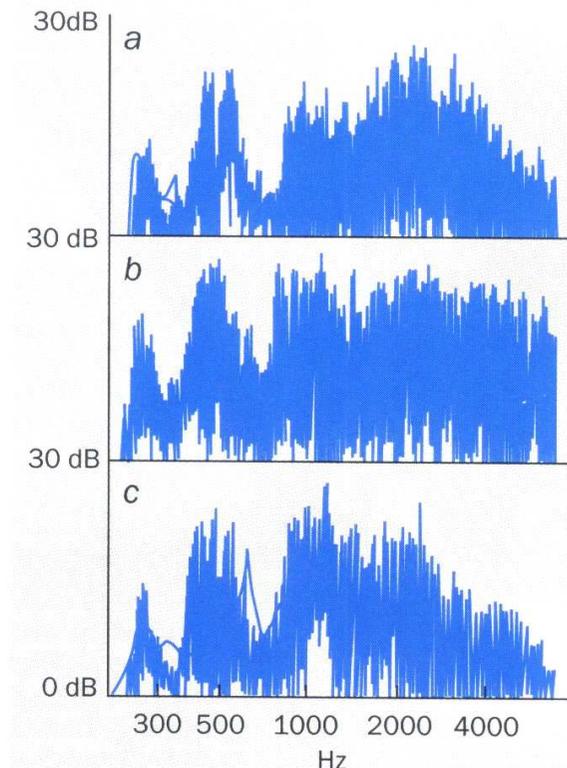
Ziele der Vorlesung:

- Zusammenhang von **Struktur** und **mechanischen Eigenschaften** herstellen
- Bauprinzipien und mechanische (auch ökonomische!) **Optimierung** verstehen
- Ansätze (Inspiration) für **Biomimetik** erkennen (neuartige Fasern, Werkstoffe, Implantate ... oder Musikinstrumente?)

1 Violin basics



4 Masterful performance



1.2 Hierarchische Strukturierung

Hierarchische Strukturierung ist ein strukturelles Hauptmerkmal von Biomaterialien (vgl. auch moderne „Nanomaterialien!).

(1) **nanoskopisch** ($\approx 0.1-1 \text{ nm} / 1-10 \text{ \AA}$)

Moleküle: sehr oft Polymere, auch anorganische Substanzen

- Kohlenhydrate: Zellulose, Chitin
- Proteine: Polyalanin (Spinnenseide), Collagen, Keratin, Aktin & Myosin (Muskelfibrille)
- anorganisch: Hydroxyapatit (Knochen), Calcit (Perlmutter)
- komplex: Lignin (verschiedene Typen, exakte chemische Struktur unbekannt)

(2) **mesoskopisch** (1-100 nm)

strukturelle Einheiten: Ordnung z. B. in Helices oder Kristallen

- harte, geordnete Einheiten (Kristalle) in weicherer, ungeordneter Matrix \Rightarrow Kompositmaterial; Veränderung mechanischer Eigenschaften

Beispiele: Zellulose-Mikrofibrillen, Mineralisierung von Sehnen und Knochen, Proteinkristalle in Spinnenseide, lamellare Phasen von Membrane

- Helix: als Basiseinheit einer Faser, z. B. in Sehnen (Collagen)

(3) **mikroskopisch** (0.1-100 μm)

Zellen, Gewebe

- pflanzliche Zellwände, Faserzellen, Holzzellen

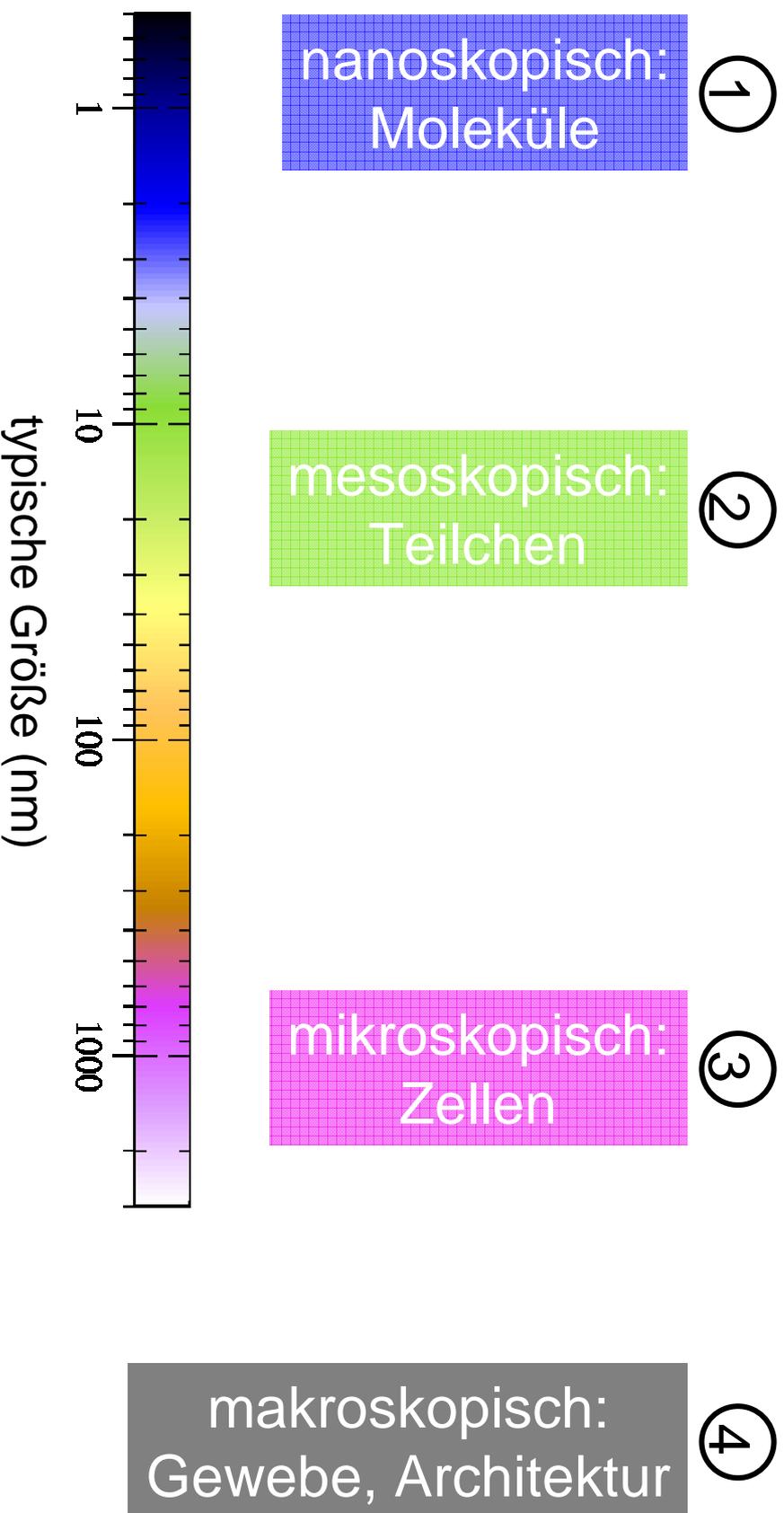
- Muskel-Filamente

(4) **makroskopisch** (ab 0.1 mm)

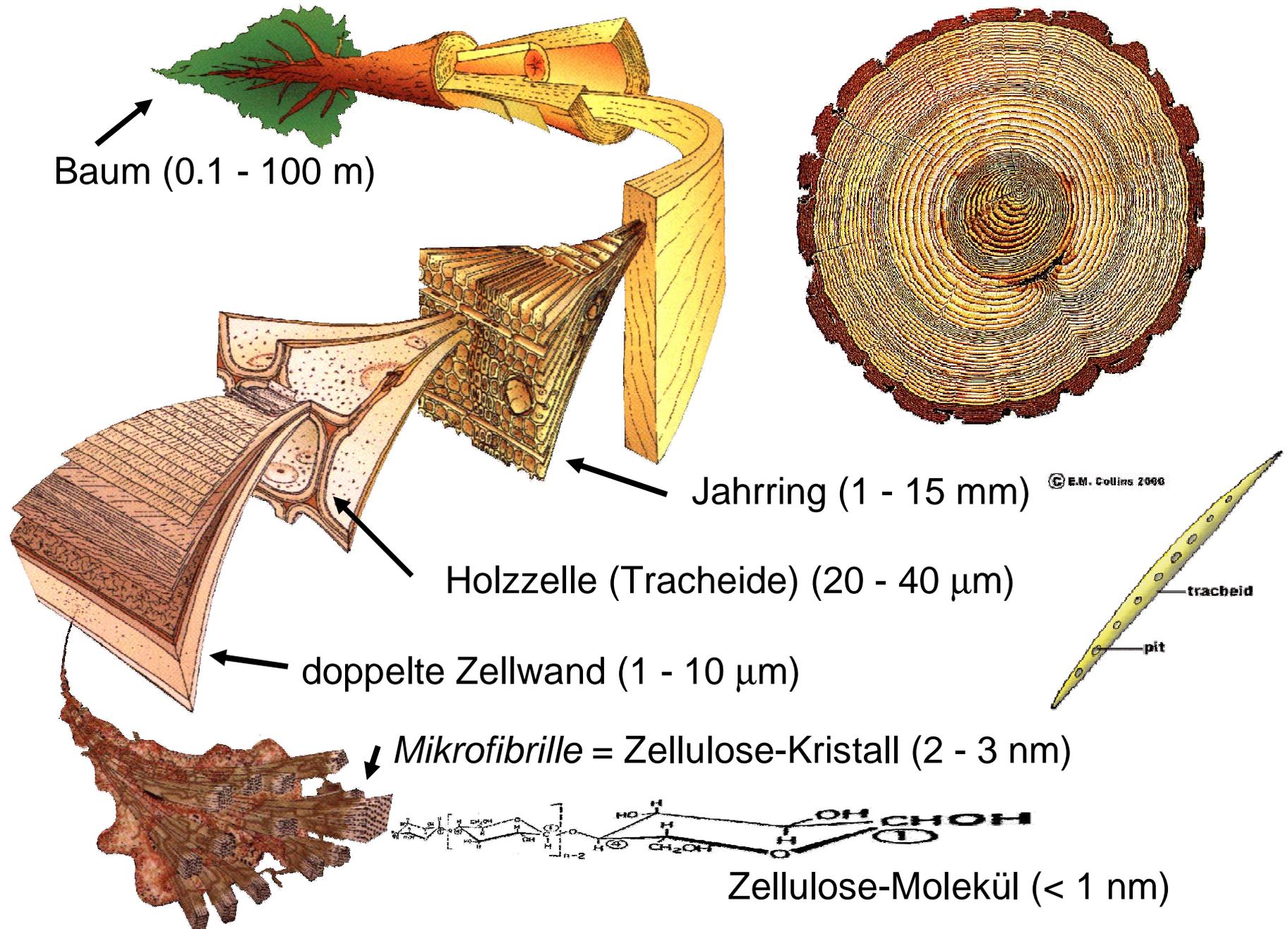
Architektur

- Jahrringe

Hierarchische Strukturierung



Hierarchische Struktur eines Nadelbaums

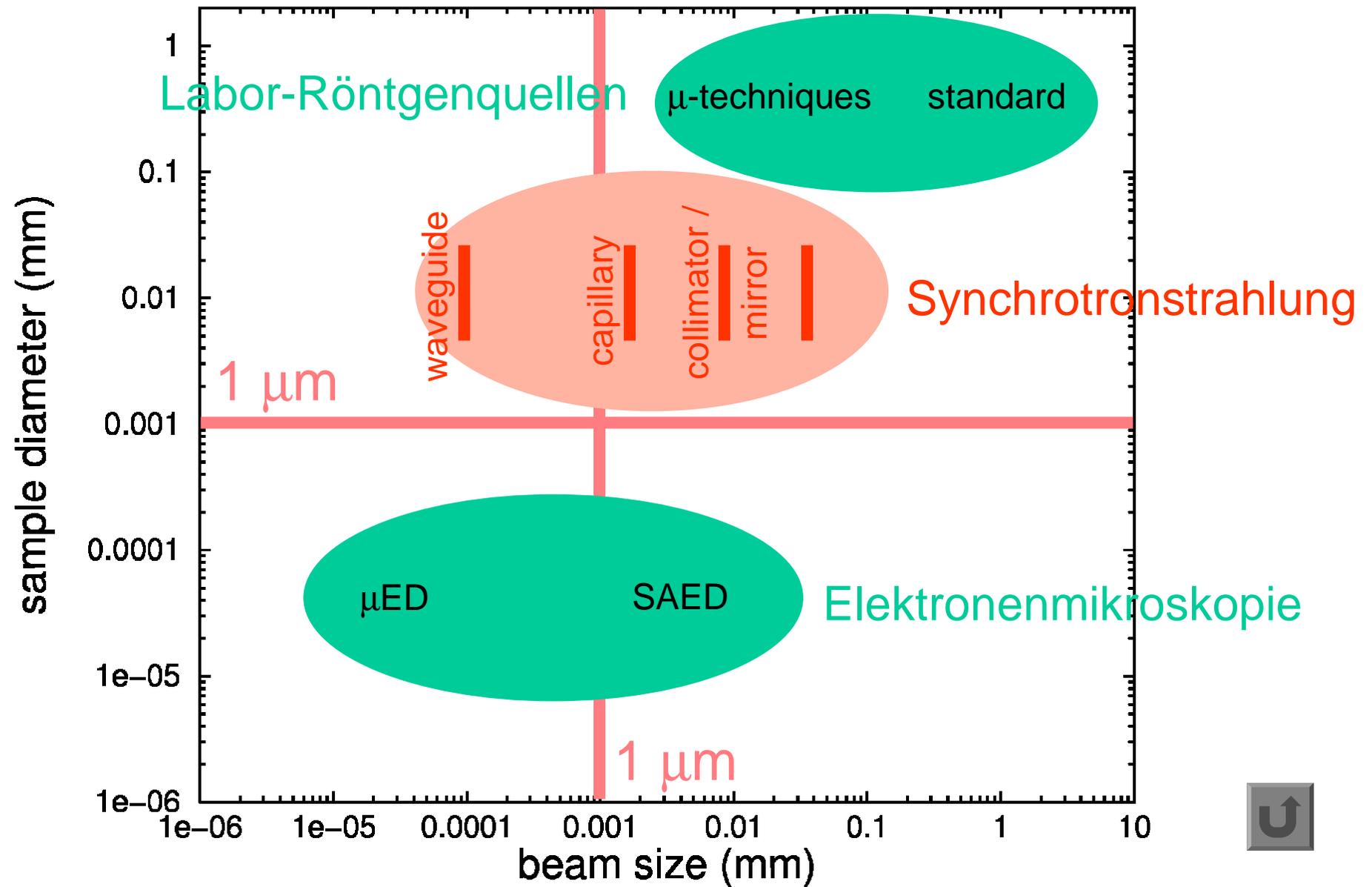


1.3 Experimentelle Methoden

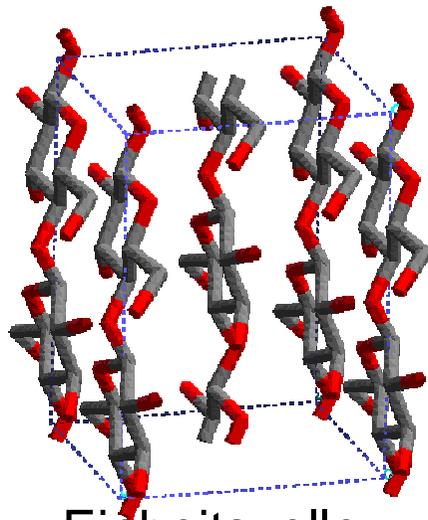
- stammen aus der ***Festkörperphysik!***
- möglichst Untersuchungen auf **verschiedenen Längenskalen** \Rightarrow Struktur
- am besten geeignet: ***in situ Methoden*** mit gleichzeitiger Änderung von Parametern (Temperatur, Feuchtigkeit, mechanische Belastung) \Leftrightarrow Strukturänderungen
- ***lokale Sonden – Ortsauflösung***
 - direkte Abbildung: Mikroskopie, Imaging, Tomographie
 - Rastern (“Scanning”) mit Mikrosonden:
 - Rastermikroskope (Rastertunnelmikroskop / STM, Rasterelektronenmikroskop / SEM, Rasterkraftmikroskop / AFM);
 - Streuexperimente (Elektronen, Röntgenstrahlung, Licht);
 - Spektroskopie (Licht / Raman, Infrarot, Kernresonanz / NMR)
 - Einteilcheninformation aus inkohärenter (Neutronen-)Streuung

Ziele der Vorlesung:

- Vermittlung der Grundlagen vieler festkörperphysikalischer Meßmethoden
- keine Angst vor komplexen Systemen!



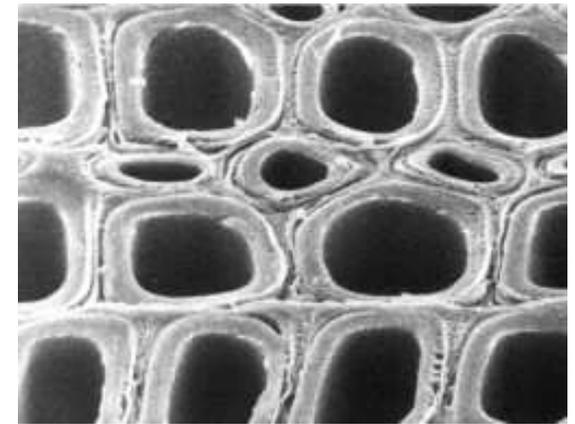
Hierarchische Struktur von Zellulose



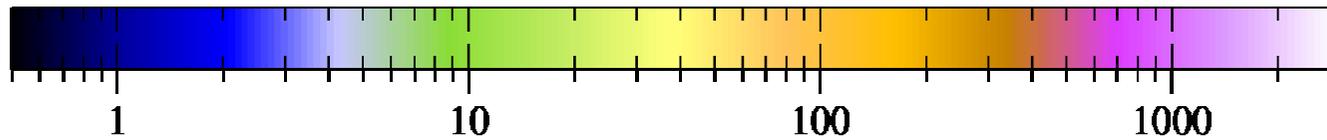
Einheitszelle



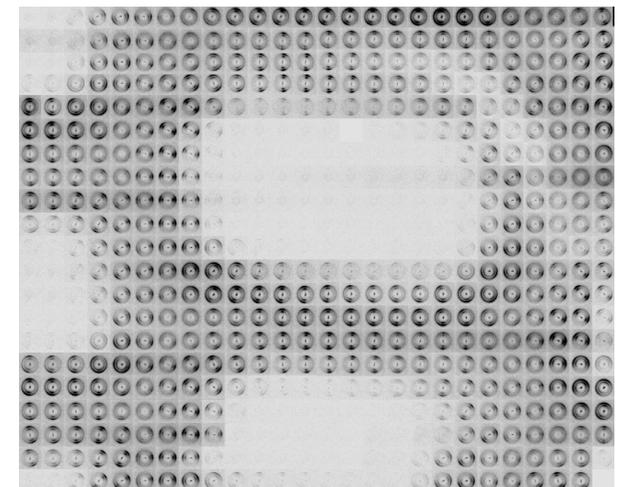
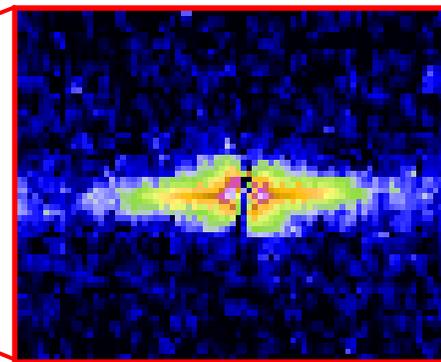
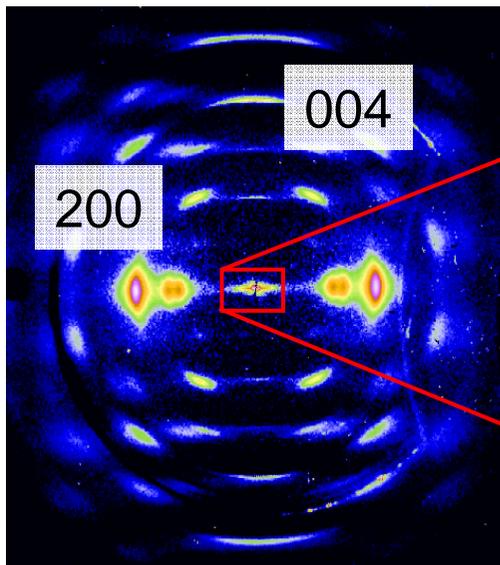
Mikrofibrillen



Zellwände



typische Größe (nm)

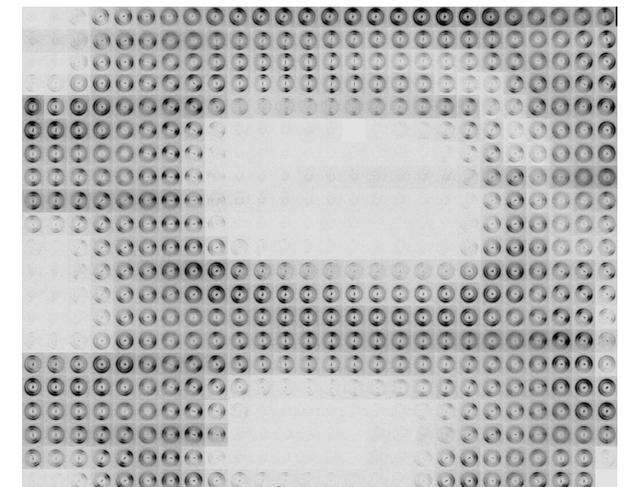
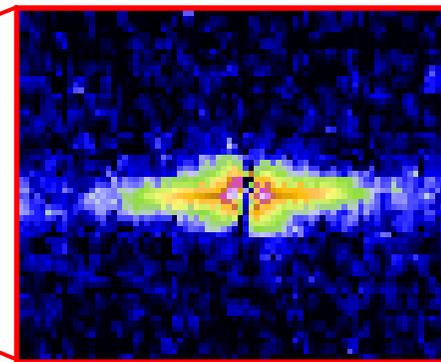
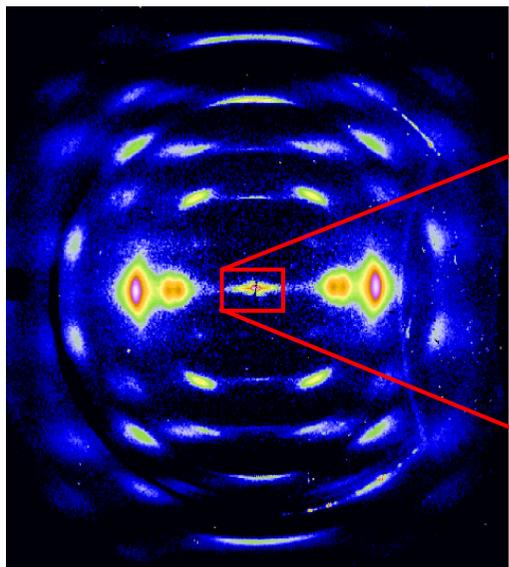
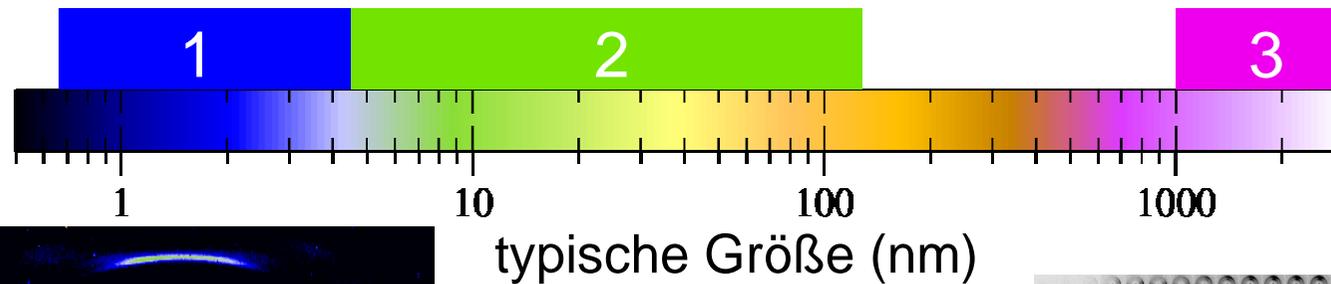


Gleichzeitige Information auf **drei Längenskalen**:

Diffraktion (WAXS):
Einheitszelle

SAXS:
Poren, Teilchen

Ortsauflösung:
Optische Mikroskopie



C. Riekkel, M. Burghammer,
M. Müller, *J. Appl. Cryst.* **33**, 421-423 (2000)

1.4 Literaturhinweise

- J. Vincent, “Structural Biomaterials”, Revised Edition, Princeton University Press, Princeton (1990)
- K. J. Niklas, “Plant Biomechanics. An Engineering Approach to Plant Form and Function”, The University of Chicago Press, Chicago (1992)
- C. Mattheck, H. Kubler, “Wood – The Internal Optimization of Trees”, Springer Verlag, Berlin & Heidelberg (1997)

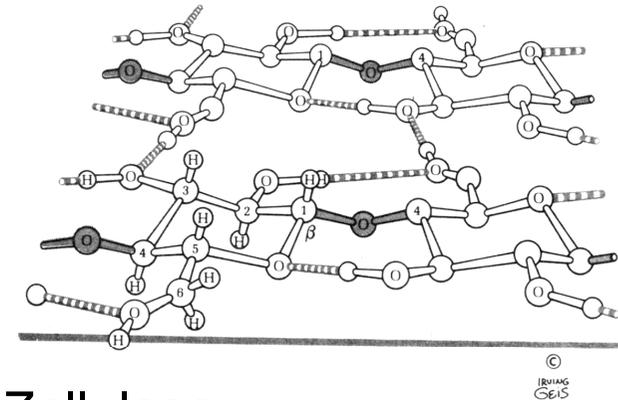
Diese Bücher sowie viele Artikel in Fachzeitschriften finden sich in der AG Müller (LS19 / 316).

2. Strukturelle Biomaterialien

2.1 Zellulose und Holz

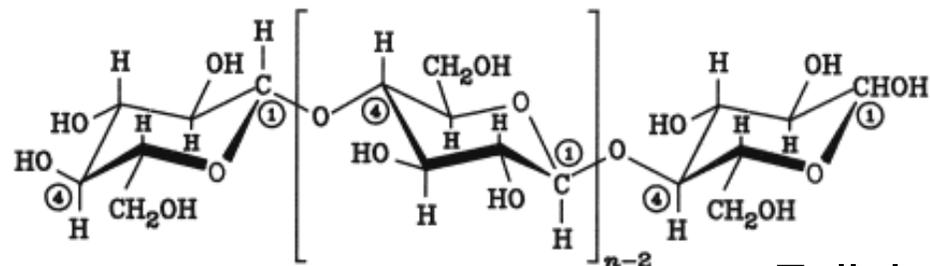
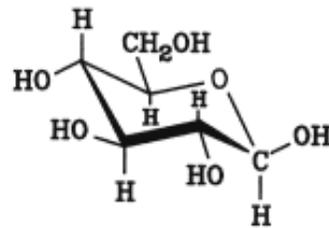
2.1.1 Zellulose-(Bio-)Synthese

- Zellulose: Kohlenhydrat, Polysaccharid
- polymerisierte Glucose, feste $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidische Bindung (anders als Stärke mit $\beta(1\rightarrow4)$ -Bindung)

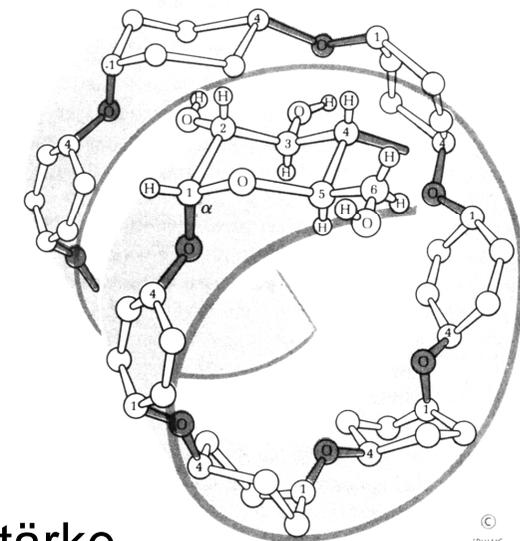


Zellulose

Glucose



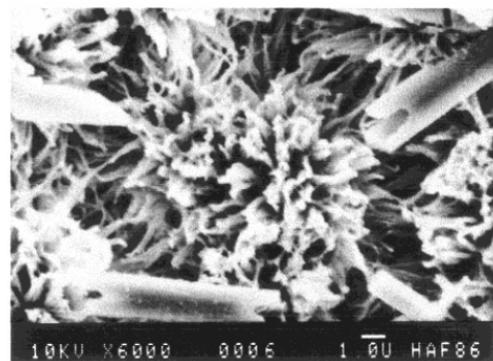
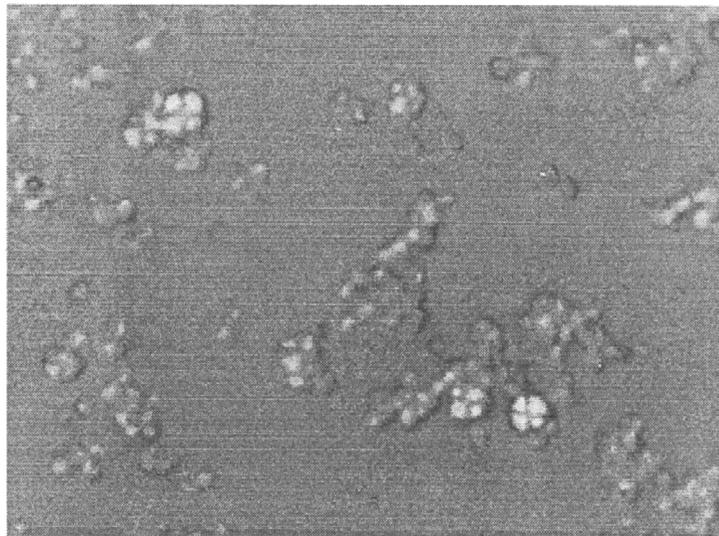
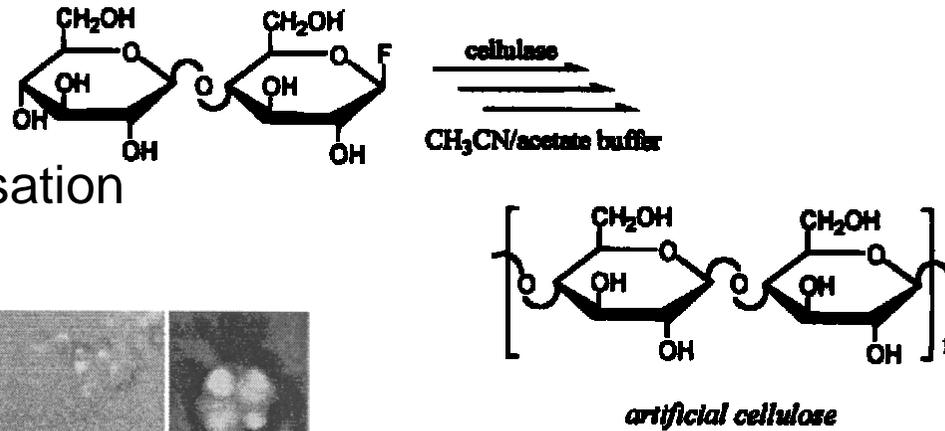
Zellulose



Stärke

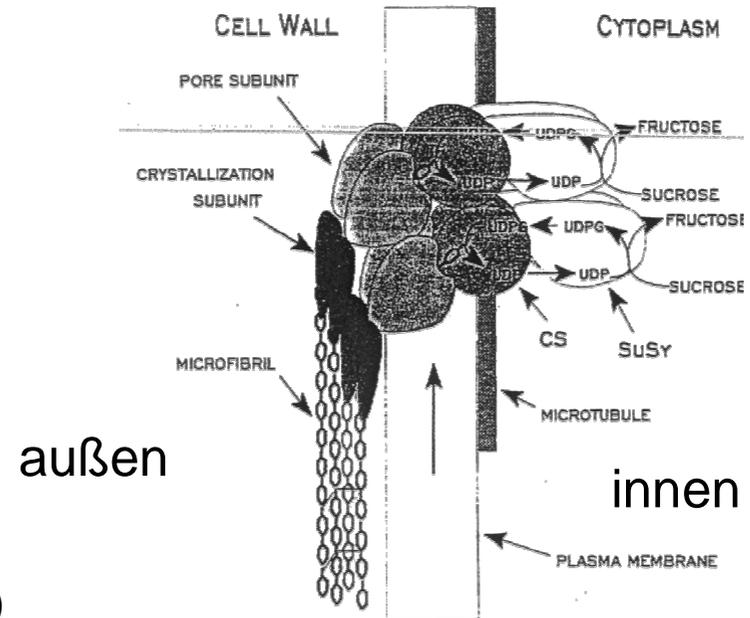
Zellulose-Synthese

künstlich:
enzymatische Polymerisation
von Zellobiose-Fluorid

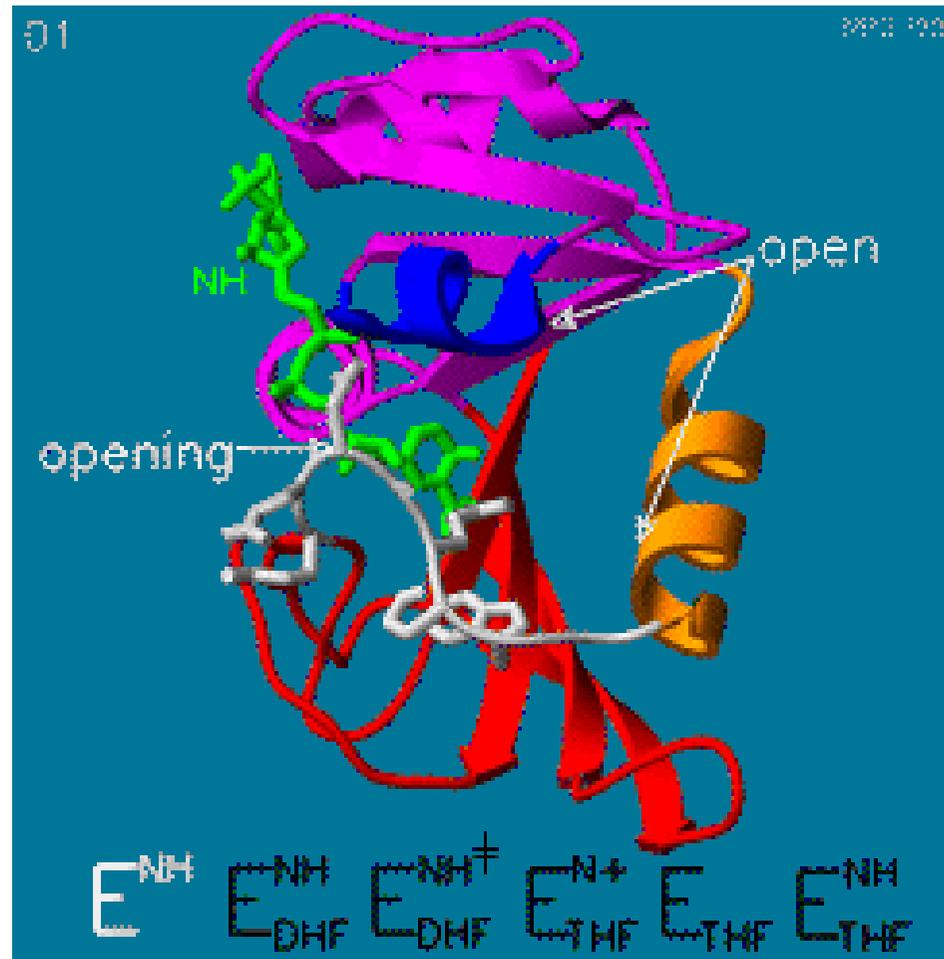


sphärolitische
Kristalle

biologisch: Enzymkomplexe in der
Zellmembran (*terminal complexes,*
TCs)



Enzym bei der Arbeit



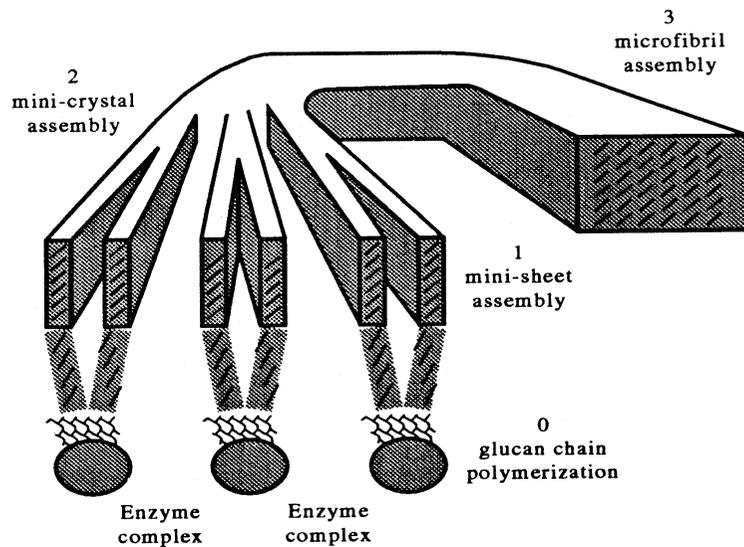
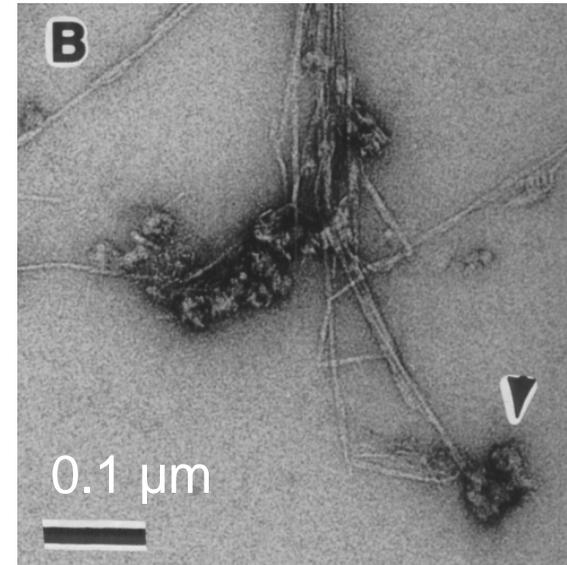
<http://chem-faculty.ucsd.edu/kraut/dhfr.html>

M. R. Sawaya, J. Kraut
Loop and Domain Movements in the Mechanism of E. Coli Dihydrofolate Reductase
Biochemistry **36**, 586-603 (1997)

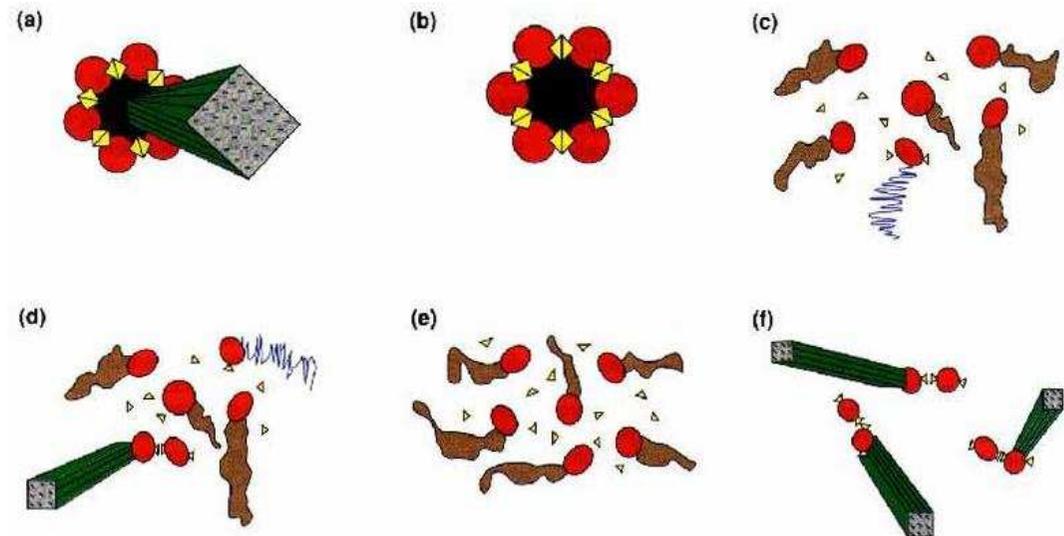
Zellulose-Biosynthese

TCs konnten aus der Zellwand isoliert werden und produzieren Zellulose *in vitro*

spontane Kristallbildung:
Mikrofibrillen (Nanokristalle)



2 Typen von TCs?



Polymerisierungsgrad (DP) und laterale Kristalldimension (\emptyset) sind charakteristisch für Zellulose einer bestimmten Spezies:

	DP	\emptyset (Å)
Valonia (Alge)	≈ 17000	250
Baumwolle (nativ)	≤ 12000	70
Flachs	1500 – 2500	45
Baumwolle (gebleicht)	800 – 1800	70
primäre Zellwand	≈ 1000	20
Holz	600 – 1200	25 – 40

- *Durchmesser* der Mikrofibrillen (MFs) variiert über etwa eine Größenordnung: Was bedeutet das für die TCs?
- *Länge* der MFs (μm) viel kleiner als nach DP zu erwarten!
- Einfluß auf *Kristallgröße* durch räumliche Begrenzung in der Zellwand