

# 1. Einführung

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

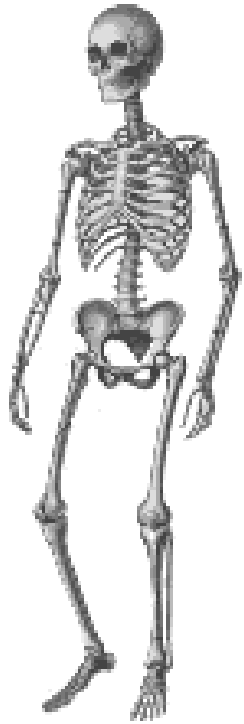
- von Lebewesen erzeugtes / synthetisiertes Material mit mechanischer Funktion (aktiv oder passiv)
- vom Menschen genutzt (z. B. als Baustoff, Faser oder als Modell)
- von Bedeutung für künstliche Materialien (Biomimetik, Bionik)

*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

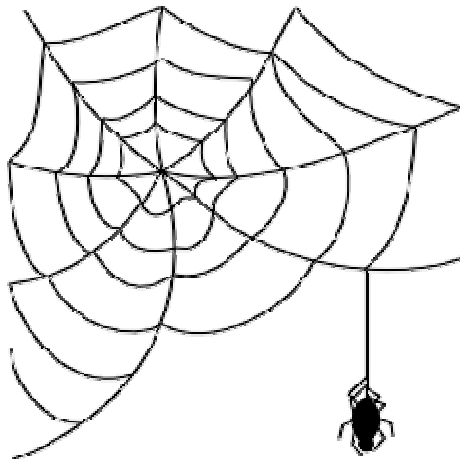
# Strukturelle Biomaterialien



Innen-,  
Außen-  
Skelette



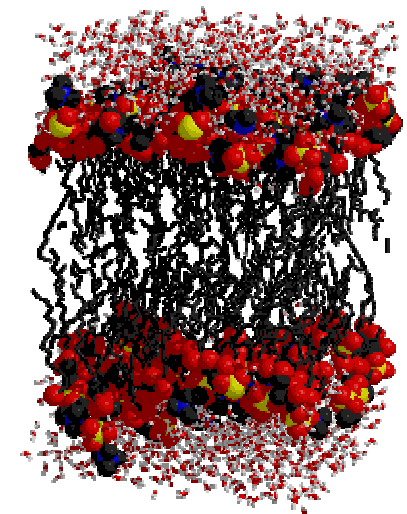
Spinnenseide



Holz

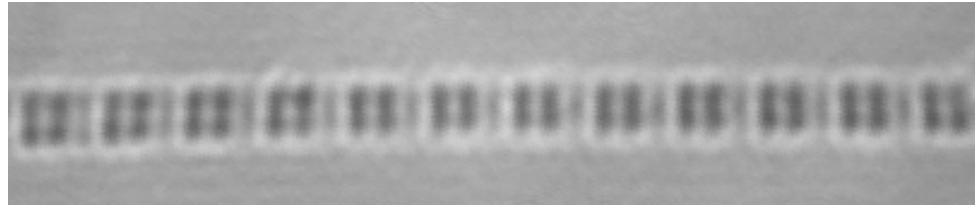


Membranen

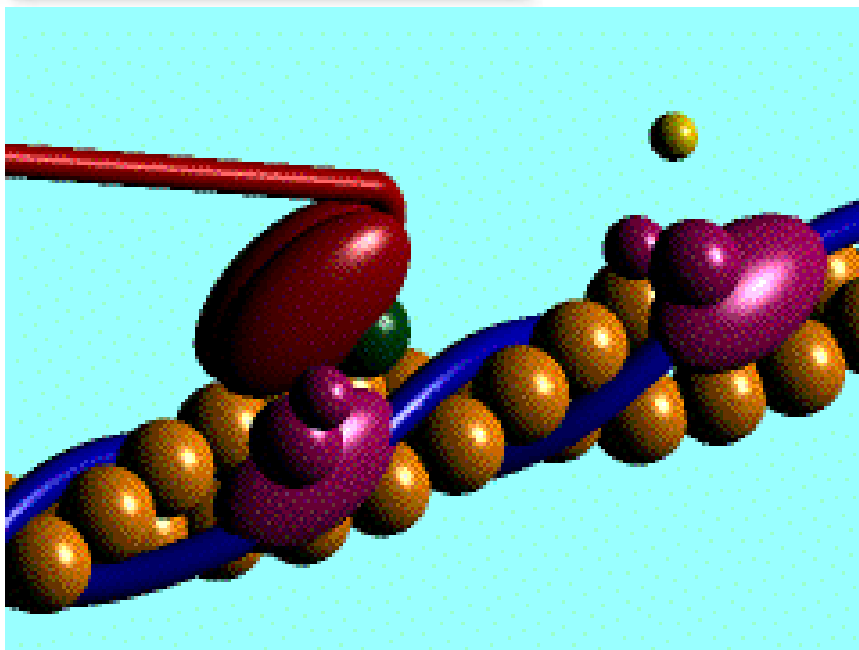




Sehnen (passiv) und Muskeln  
(aktiv)



Muskelfasern im Mikroskop:  
ungedehnt - gedehnt

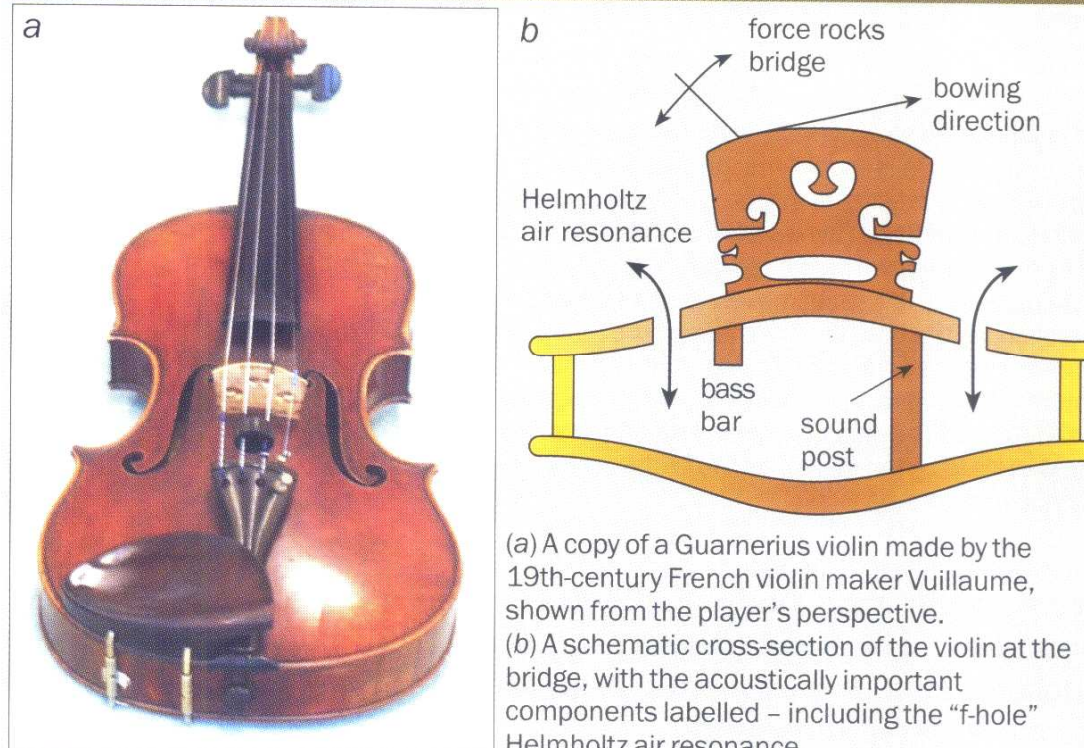


Molekularer „Motor“  
aus Myosin und Actin

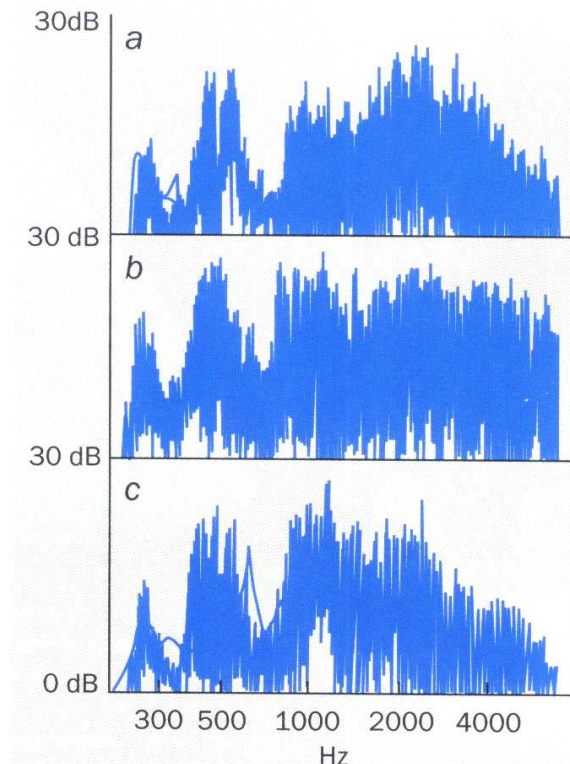
## Ziele der Vorlesung:

- 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



*Physics World*, April 2000

## 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  $\mu\text{m}$ )

*Zellen, Gewebe*

- pflanzliche Zellwände, Faserzellen, Holzzellen

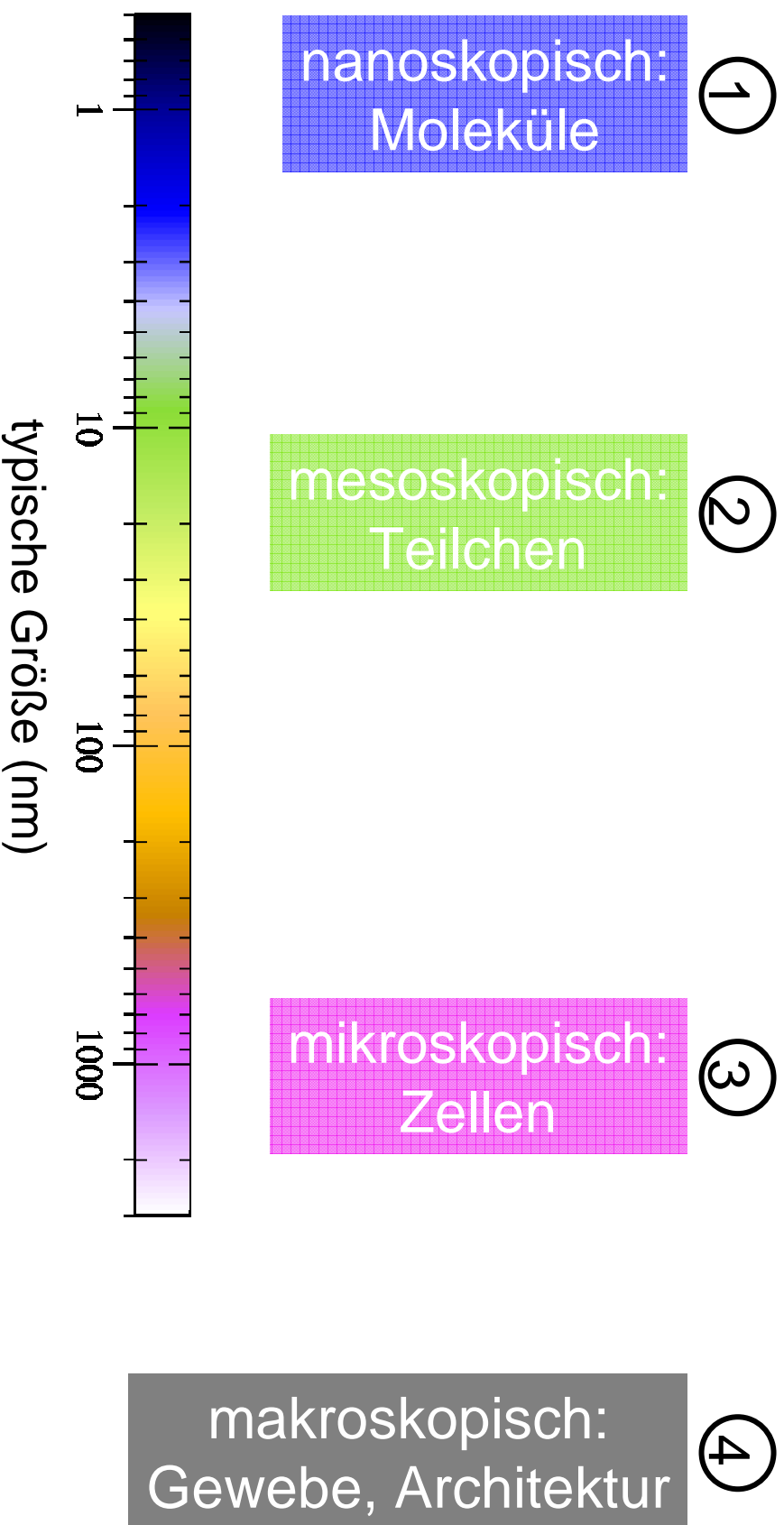
- Muskel-Filamente

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

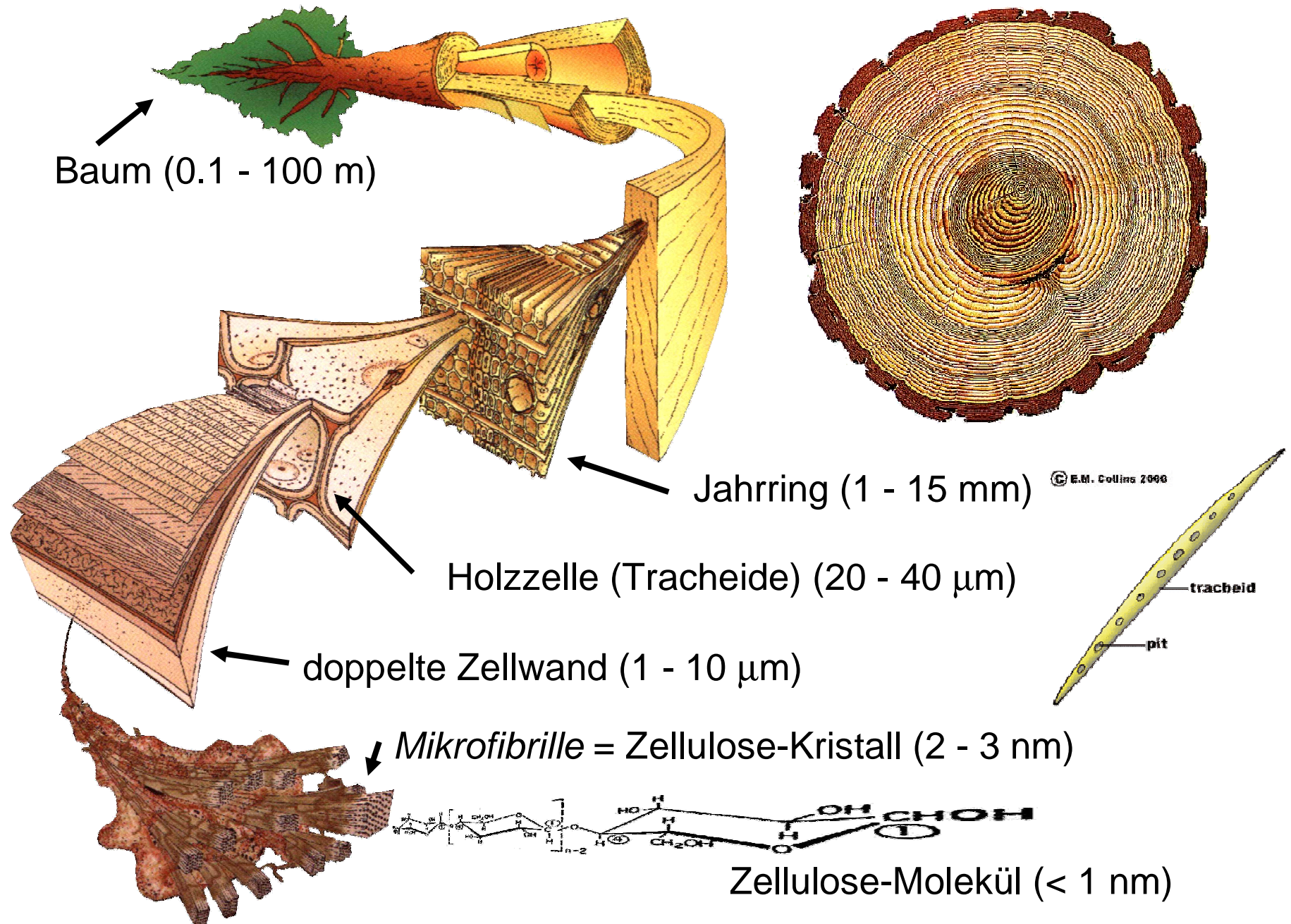
*Architektur*

- Jahrringe

# Hierarchische Strukturierung



# Hierarchische Struktur eines Nadelbaums



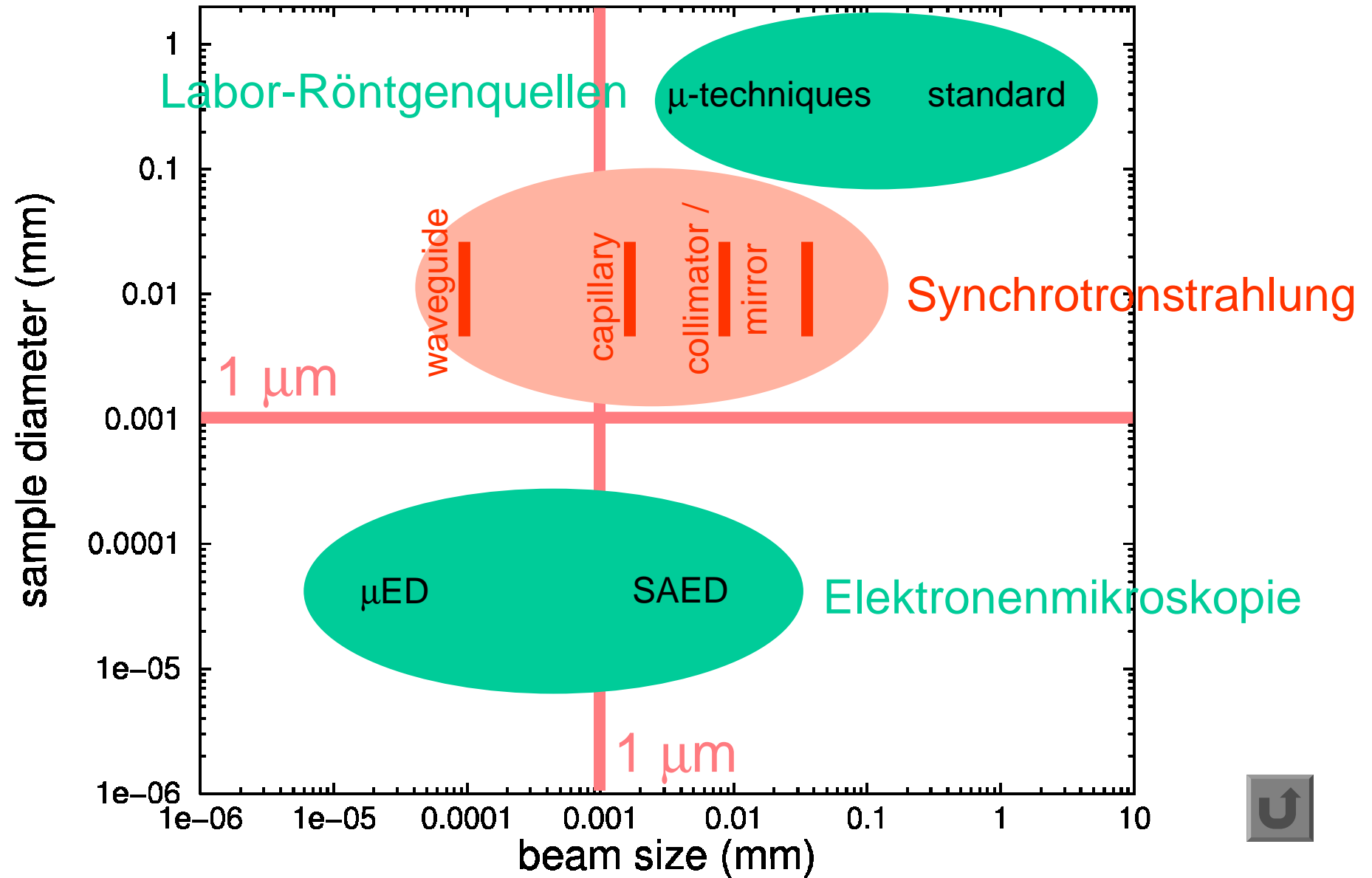


## 1.3 Experimentelle Methoden

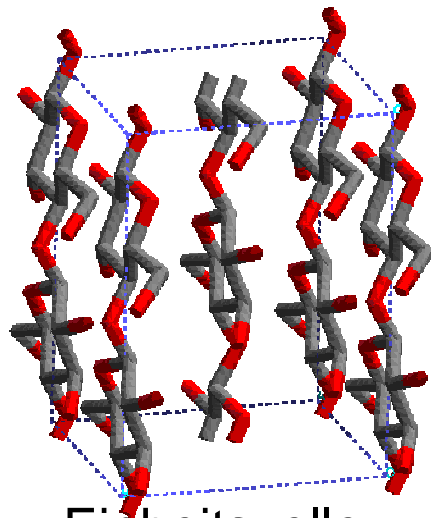
- stammen aus der ***Festkörperphysik!***
- möglichst Untersuchungen auf **verschiedenen Längenskalen**  $\Rightarrow$  Struktur
- am besten geeignet: ***in situ Methoden*** mit gleichzeitiger Änderung von Parametern (Temperatur, Feuchtigkeit, mechanische Belastung)  $\Leftrightarrow$  Strukturänderungen
- ***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:**

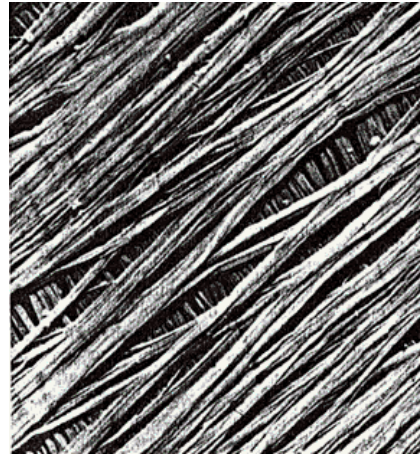
- Vermittlung der Grundlagen vieler festkörperphysikalischer Meßmethoden
- keine Angst vor komplexen Systemen!



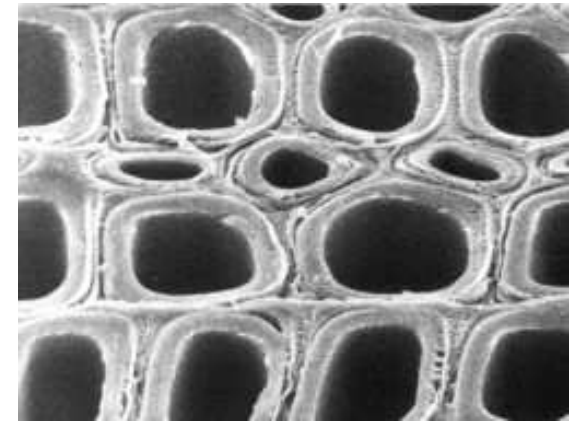
# Hierarchische Struktur von Zellulose



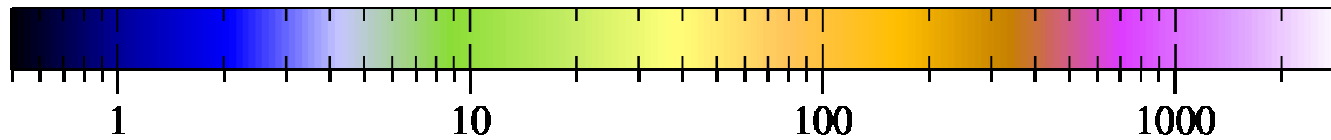
Einheitszelle



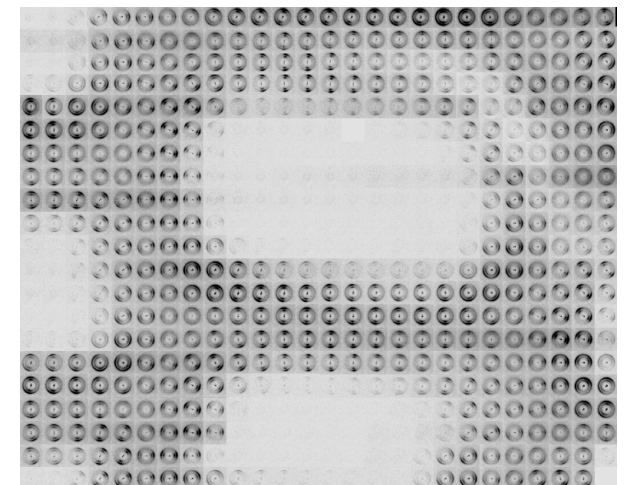
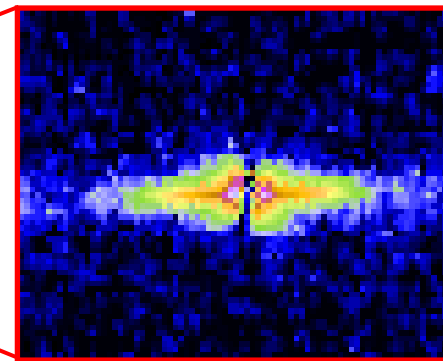
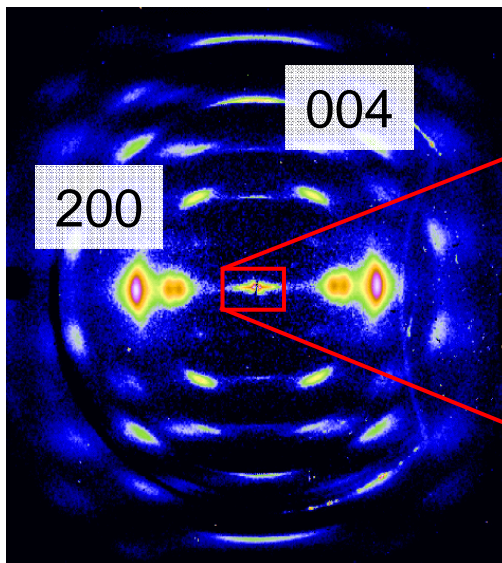
Mikrofibrillen



Zellwände



typische Größe (nm)

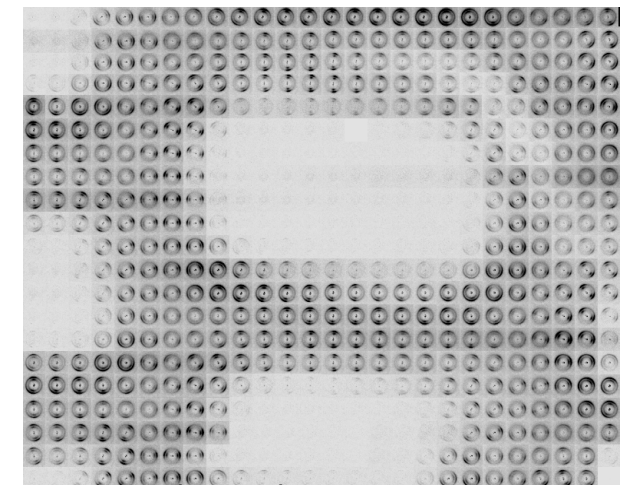
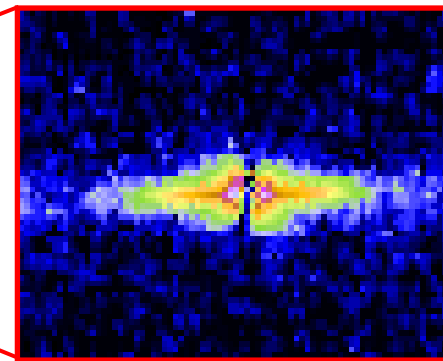
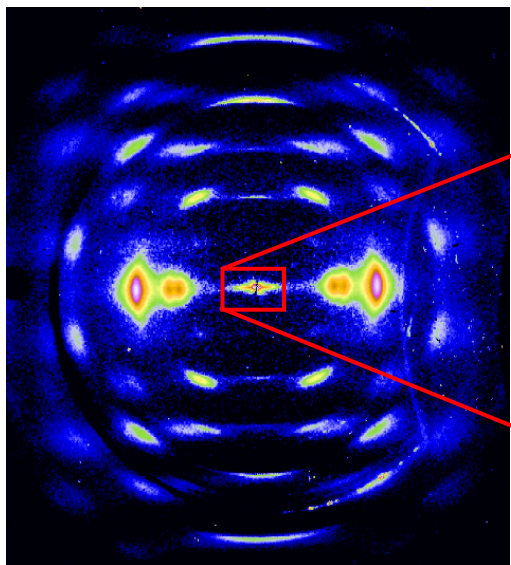
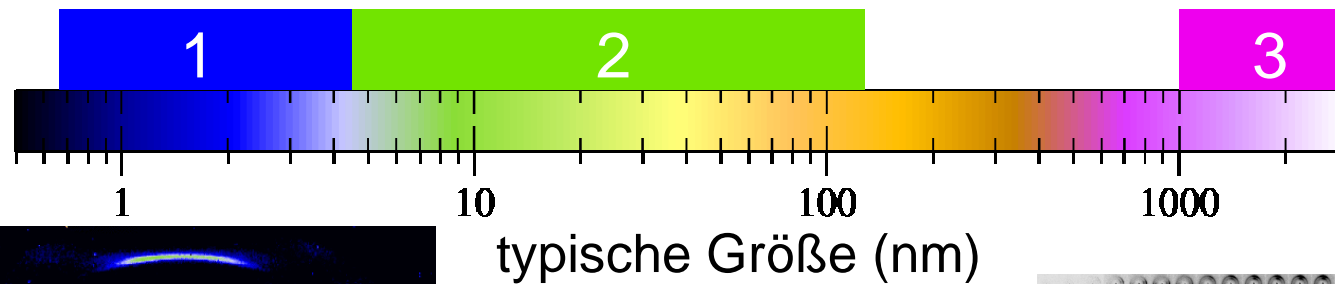


Gleichzeitige Information auf **drei Längenskalen**:

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)

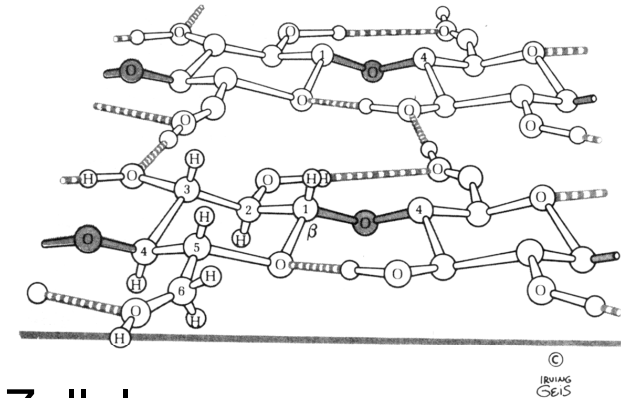
Diese Bücher sowie viele Artikel in Fachzeitschriften finden sich in der AG Müller (LS19 / 316).

## 2. Strukturelle Biomaterialien

### 2.1 Zellulose und Holz

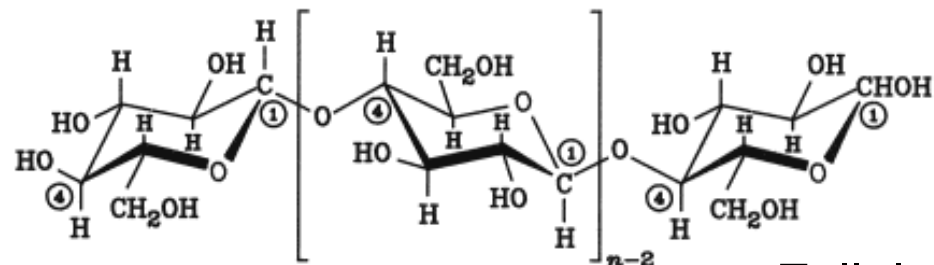
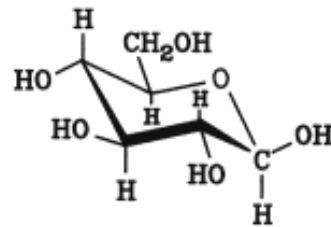
#### 2.1.1 Zellulose-(Bio-)Synthese

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

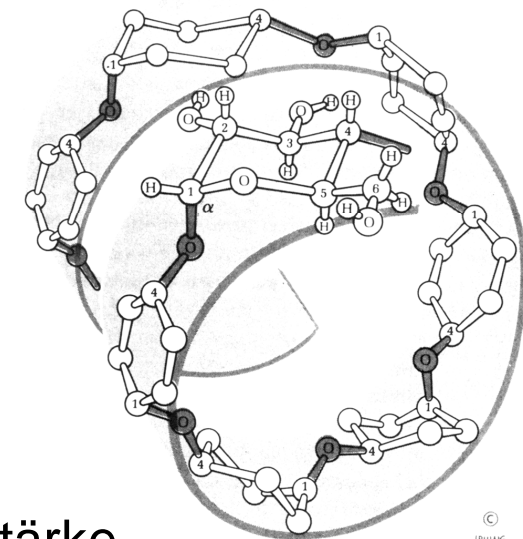


Zellulose

Glucose



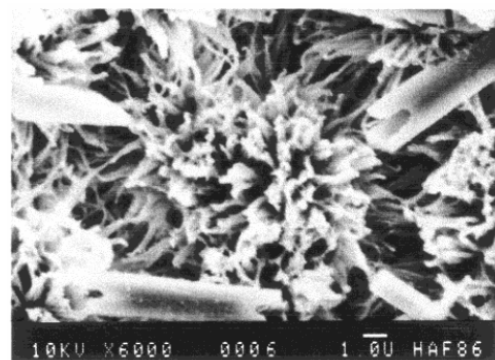
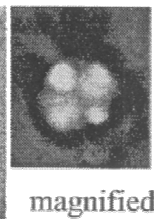
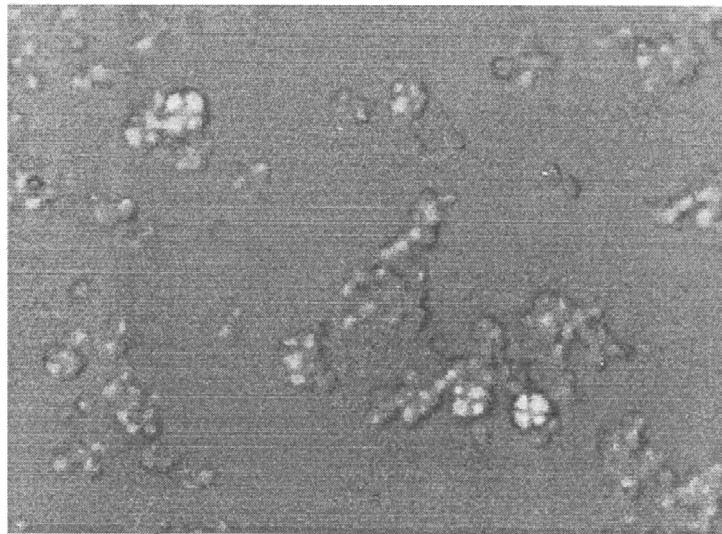
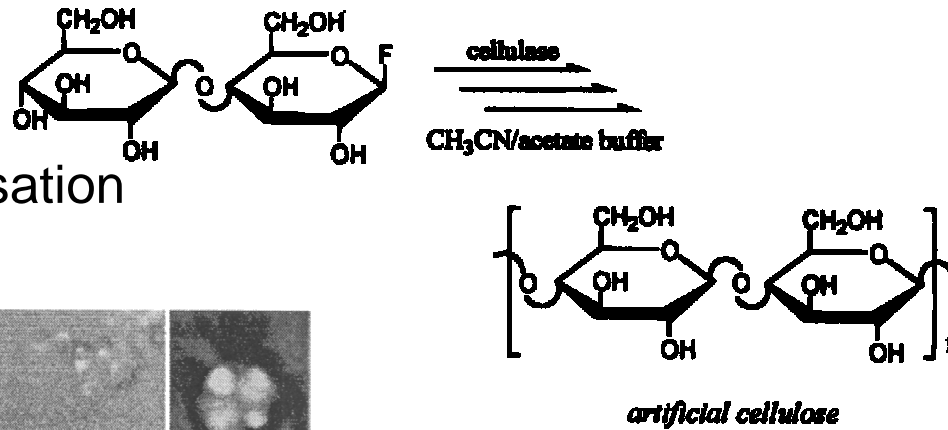
Zellulose



Stärke

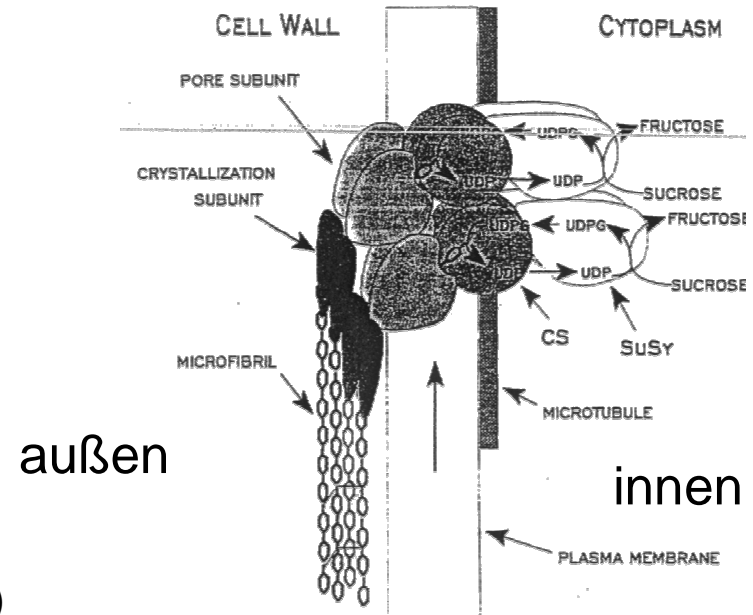
# Zellulose-Synthese

künstlich:  
enzymatische Polymerisation  
von Zellobiose-Fluorid



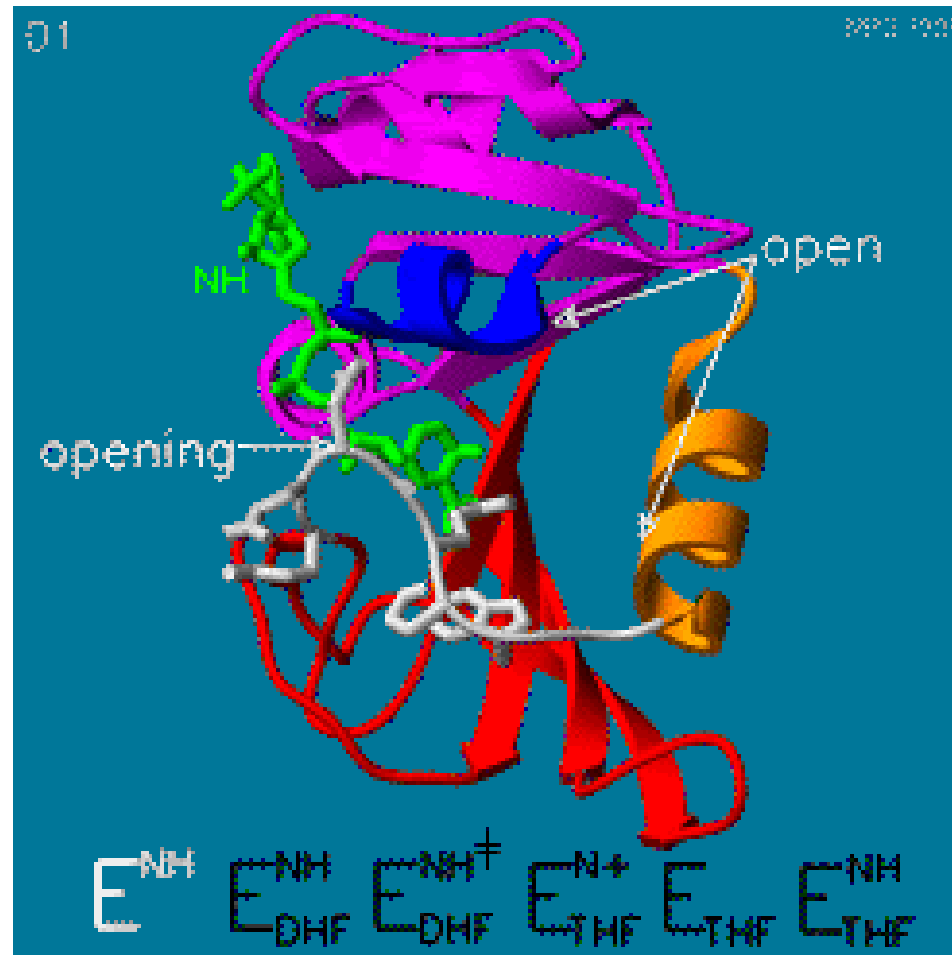
sphärolitische  
Kristalle

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



# Enzym bei der Arbeit

19



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

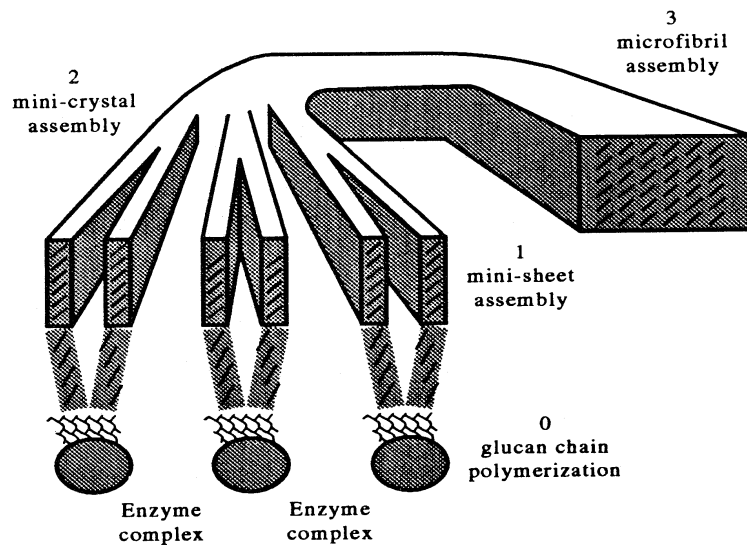
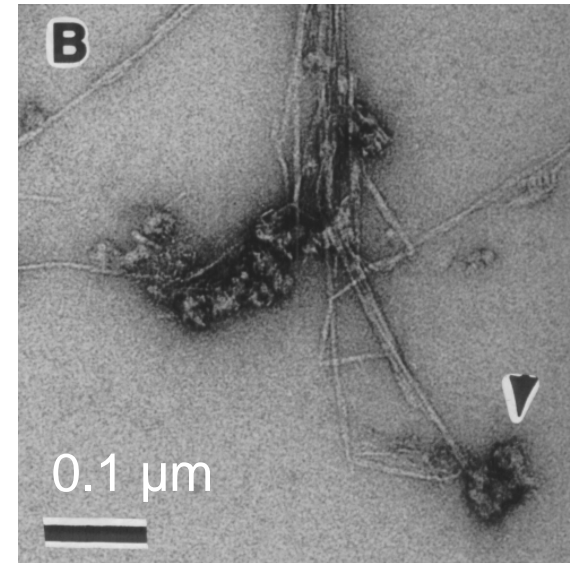
M. R. Sawaya, J. Kraut  
Loop and Domain Movements in the Mechanism of E. Coli Dihydrofolate Reductase  
*Biochemistry* **36**, 586-603 (1997)



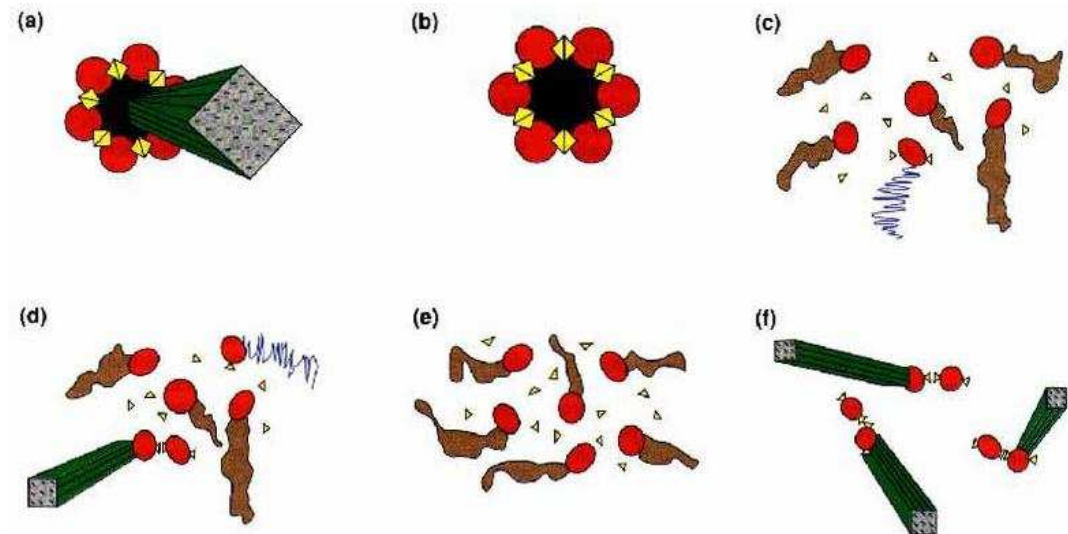
# Zellulose-Biosynthese

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)	$\approx 17000$	250
Baumwolle (nativ)	$\leq 12000$	70
Flachs	1500 – 2500	45
Baumwolle (gebleicht)	800 – 1800	70
primäre Zellwand	$\approx 1000$	20
Holz	600 – 1200	25 – 40

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