

3 Natürliche Polymere, Bau-, Reserve- und Wirkstoffe der Natur

Der Ausdruck „natürliche Polymere“ könnte zu Missverständnissen führen. Gibt es etwa auch unnatürliche Polymere? Warum diese Stoffgruppe hier als „natürlich“ bezeichnet wird, liegt an ihrer Herkunft aus der belebten Natur, es sind also Polymere biologischen Ursprungs, man kann sie treffender auch „Biopolymere“ nennen.

Wozu produzieren Organismen überhaupt polymere Stoffe?

3.1 Rolle von Polymeren in der Natur

Die Organismen brauchen Polymere zu verschiedenen Zwecken: als Baustoffe, als Speicherstoffe und als funktionelle, molekulare „Maschinen“, also Wirkstoffe.

3.1.1 Polymere Baustoffe

Polymere können sehr feste Materialien bilden. Daher eignen sie sich bestens dafür, die festen Pflanzengerüste auf zu bauen, die insbesondere bei den Bäumen (ausdauernde Pflanzenteile) notwendig sind. Die Fotosynthese, die die Pflanzennahrung erzeugt, spielt sich in den Blättern ab. Für Pflanzen ist eine möglichst große Blattfläche von Vorteil, so dass sie ein Gerüst (Stamm und Astwerk) entwickeln, das die Blätter, dem Licht entgegen halten kann.

Eine Baumkrone ist eine sehr effiziente Anordnung von Solarabsorbermodulen (Blätter). Die Gesamtblattfläche einer Buche entspricht etwa dem Zehnfachen der Bodenfläche, die der Baum abdeckt. Dazu ist das Holzgerüst notwendig.

Die notwendige Festigkeit des Materials Holz erreicht die Natur dadurch, dass Gerüststoffe in den Zellwänden des Holzgewebes eingelagert werden. Die weitaus häufigsten dieser Stoffe sind die Biopolymeren

- Cellulose
- Lignin
- Polyosen

3.1.2 Speicher- bzw. Reservestoffe

Speicherstoffe dienen den Pflanzen als Reservebrennstoffe (zur Versorgung mit Energie in Zeiten, in denen nicht ausreichend direkt produziert werden können) oder als Materiallager in „Säcken“ oder „Paletten“ (Makromoleküle) verpackte Bausteine.

Es handelt sich um gut abbaubare (d.h. leicht wieder verwertbare), meist wenig lösliche Substanzen).

Die Reservestoffe werden von den Pflanzen in bestimmten Zellorganellen (das sind die „Lager“, in denen die Säcke gestapelt werden) eingelagert.

Zu den häufigsten Reservestoffen gehören:



Nahrungsmoleküle sind in Biopolymeren verpackt

- Kohlenhydrate (meist polymer wie Stärke, z.T. niedermolekular wie Zucker)
- Fette und Öle (Lipide) (sind keine Makromoleküle, da sie völlig wasserunlöslich sind, brauchen sie nicht extra verpackt (polymerisiert) werden)
- Proteine (z.B. in Eiern)

3.1.3 Molekulare „Maschinen“ = Enzyme

Die Gerüste der Enzyme (=Biokatalysatoren) bilden gefaltete Proteinketten. Sie stellen gleichsam das „Maschinengestell“ einer molekularen Maschine dar. Durch diese Käfigstruktur werden die entsprechenden reaktiven Zonen (die eigentlichen „Werkzeuge“) in der richtigen Position für die Bearbeitung der „Werkstücke“ (der Substrate = Reaktanden) gebracht. Die Bausteine werden am Enzym in der räumlich richtigen Passform zusammengefügt, in dem sich dort eine neue chemische Bindung ausbildet. So entspricht eine Synthetase (ein Enzym, das Moleküle synthetisiert) einem Montageroboter.

Die Polymergerüste der Enzyme sind entweder reine Proteine (Eiweißstoffe), oder Copolymere mit Proteinanteilen (Proteide). Dazu gehören z.B. die Glykoproteide, die noch Zuckerbestandteile (Kohlenhydrate) enthalten oder die Lipoproteide mit Fettanteilen.

Als wirksame Zentren (die eigentlichen „Werkzeuge“) sind häufig noch spezielle mehrfunktionelle Verbindungen eingelagert (Coenzyme).

3.1.4 Informationsspeicher

Organische Moleküle sind ungeheuer vielgestaltig. Man kann leicht verschieden aussehende Moleküle aus einem ähnlichen Grundgerüst herstellen. Besondere Moleküle können die Rolle von Buchstaben einer molekularen Schrift übernehmen. Damit kann die Natur Wörter und ganze Sätze „schreiben“, indem sie diese Buchstabenmoleküle in bestimmter Weise aneinander hängt.

Der wichtigste Informationsspeicher besteht nicht aus elektromagnetischen Bits und Bytes, sondern aus einigen Nukleinsäuren, die zu einer Informationsschnur verknüpft werden. Sie gleichen in ihrer Funktion den Knotenschnüren, wie sie im prähistorischen Südamerika zum Übermitteln von Botschaften verwendet wurden. Die Archive der Natur sind in einer Schrift verfasst, die nur vier Buchstaben (spezielle Nukleinsäuren) kennt.

Jede Nukleinsäure (DNA und RNA) besteht aus einem Ribosemolekül (bzw. Desoxyribose bei DNA), das eine bestimmte, aus einem Heterocyclischen Molekül bestehende Gruppe enthält. Dadurch entstehen vier verschiedene „Buchstaben“ die paarweise zusammen passen. Diese Monomeren werden mit Phosphorsäure verestert sodass eine polymerer Ribosephosphatstrang (bzw. Desoxyribose), der die die Erkennungsbasen als Seitengruppen trägt.

3.2 Chemische Natur von biogenen Polymerwerkstoffen

3.2.1 Proteine

Proteine sind Polyamide aus α -Aminosäuren. Es kommen verbreitet ca. 20 verschiedene α -Aminosäuren vor, die alle der Grundformel $H_2N.C(R1; R2).COOH$ entsprechen, sie unterscheiden sich nur in den Rest R1 (ist meistens H) und R2 (ein organischer Rest, der auch Säure oder Basengruppen tragen kann).

Die in großen Mengen vorkommenden Proteinarten dienen in der Natur als Reservestoffe (z.B. das Milchprotein (Casein)) oder sie sind Gerüststoffe. Dazu gehören die Skleroproteine („festes Protein“) aus Haut und Bindegeweben (z.B. Collagen).

3.2.2 Polysaccharide

Polysaccharide sind polymere Kohlenhydrate. Sie entstehen durch Kondensation unter Wasserabspaltung von Zuckern (Sacchariden).

Zu den Polysacchariden gehören u.a.:

- Polysaccharide (Polyether aus Zuckern)
- Cellulose
- Stärke
- Polyosen (Hemicellulosen)
- Pflanzengummi
- Alginat
- Chitin

3.2.3 Polyisoprenene

Polyisoprene sind Kohlenwasserstoffe, deren Grundeinheit das Isopren (2-Methylbutadien) bildet.

Naturkautschuke sind Polyisoprene, die von Natur weich, und zähflüssig sind. Die Ketten des Naturkautschuks enthalten sehr viele Doppelbindungen, die an der Luft Verbindungen (z.B. Wasser) anlagern und im Weiteren vernetzen können. Dadurch entsteht aus dem plastisch, flüssigen Kautschuk ein fester, aber elastisch leicht deformierbarer Gummi.

3.3 Chemischer Aufbau der wichtigsten Biopolymeren

Die Natur baut die benötigten Biopolymeren aus einfachen Bausteinen auf. Die mengenmäßig häufigste Stoffgruppe sind die Polysaccharide, gefolgt von den Proteinen.

3.3.1 Polysaccharide

In der Technik spielen viele Polysaccharide eine wichtige Rolle

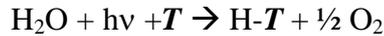
- Cellulose
- Stärke (bestehend aus Amylose und Amylopektin)
- Alginat
- Chitin
- Hemicellulosen

Das weitaus wichtigste Polysaccharid ist die Cellulose, gefolgt von den Stärkepolymeren.

Polysaccharide entstehen in Organismen durch Polykondensation von Zuckermolekülen

(„Sacchariden“). Zucker werden als Primärprodukte der Fotosynthese in Pflanzen gebildet.

Dabei wird mit Hilfe der Lichtenergie aktiver Wasserstoff (gebunden an ein Trägermolekül „T“) gebildet, der dann auf Kohlendioxid übertragen wird und dieses dadurch zu einem Kohlenhydrat reduziert.



H-T..aktiver H-Überträger; C_nH_{2n}O_n...Kohlenhydrat

3.3.1.1 Cellulose

Cellulose ist das weitaus am häufigsten vorkommende Polysaccharid, das die Pflanzen in die Zellwände der Gerüstzellen einbauen und diesen dadurch ihre Festigkeit verleihen. Cellulose zählt daher zu den Gerüstpolymeren.

Technisch reine Cellulose ist Zellstoff. Daher wird Aufbau und Struktur der Cellulose in der Vorlesung „Grundlagen der Zellstofftechnologie“ besprochen.

3.3.1.2 Stärke

Stärke ist ebenfalls ein Polyglucan (ein Polymeres aus Glucose) allerdings baut es sich im Gegensatz zur Cellulose aus α-Glucose auf, während Cellulose aus β-Glucose gebildet wird.

Stärke-Grundbaustein	Cellulose-Grundbaustein
α-Glucose (C1-OH ist achsial angeordnet)	β-Glucose (C1-OH ist äquatorial angeordnet)

Stärke ist ein viel weicherer und besser abbaubarer Stoff und wird von der Natur als Reserve-Polysaccharid erzeugt und dient als Energiespeicher.

Die Abbildung 1 bis Abbildung 2 zeigen die chemischen Formeln der molekularen Komponenten Amylose und Amylopektin, aus denen sich das Stärkekorn zusammensetzt. Beides sind Polysaccharide aus dem Baustein α-Glucose (im Unterschied zur Cellulose, die aus β-Glucose aufbaut ist).

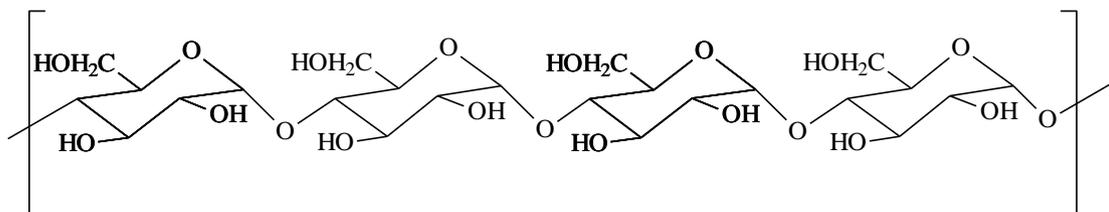


Abbildung 1: Amylose (lineares Makromolekül)

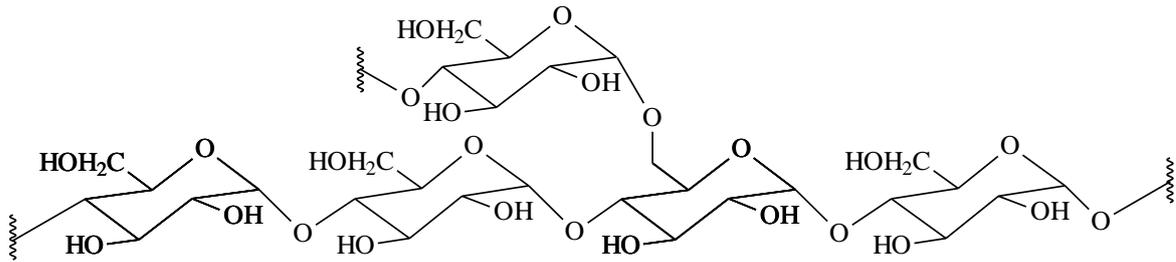
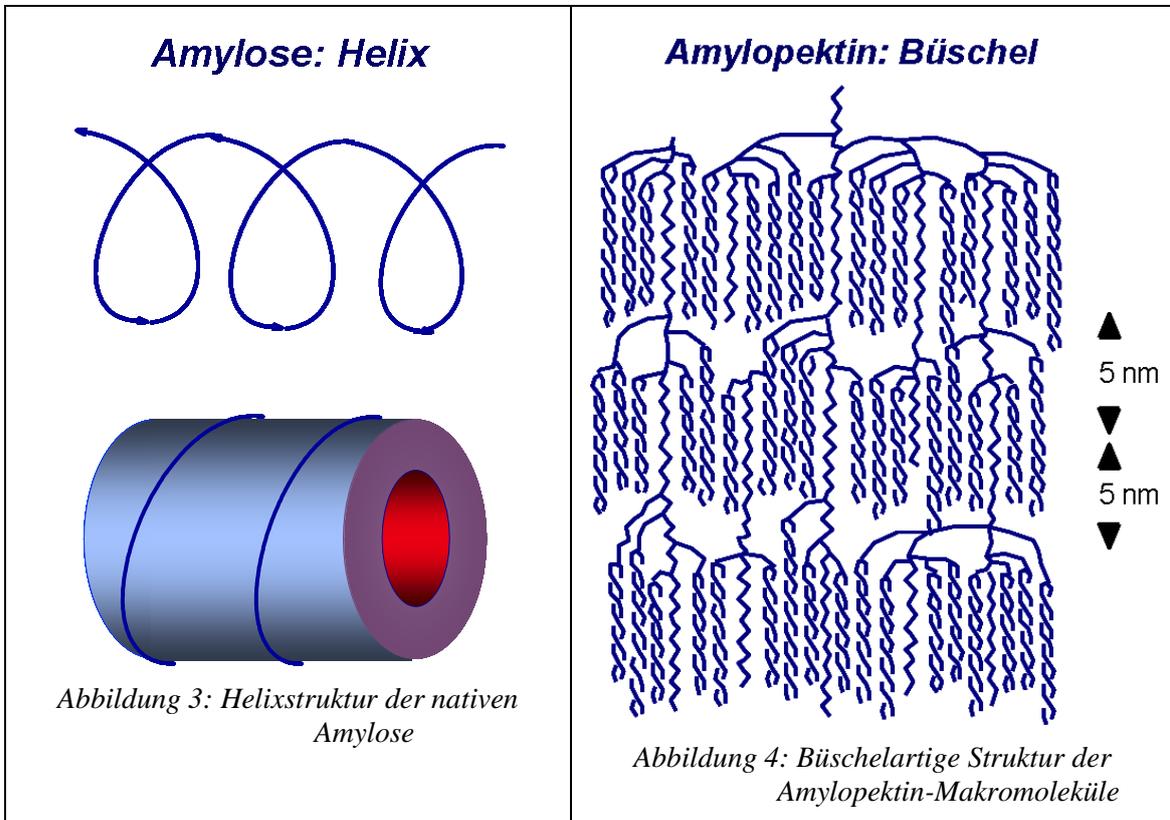


Abbildung 2: Amylopektin (strauchartig verzweigtes Makromolekül)

Der Gehalt an Amylose und Amylopektin ist von der Quelle abhängig, aus der die Stärke stammt. Für die Papieranwendungen ist das Amylopektin wertvoller, weil es bei relativ niedriger Viskosität eine hohe Klebkraft entfaltet. Dies liegt an der strauchartigen Struktur der Makromoleküle (siehe Abbildung 2)



Die Amylose kann auskristallisieren und sich helixartig zu einem Hohlzylinder aufwickeln (Abbildung 1), der durch Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen den einzelnen Helixwindungen stabilisiert ist. Das geschieht, wenn man eine heiße, wässrige Stärkelösung langsam abkühlen lässt. Die Lösung wird trübe und die Viskosität fällt deutlich ab.

3.3.2 Alginat

Bei den Alginaten handelt es sich um Salze von Polysacchariden mit einem hohen Gehalt an Uronsäuren. Sie können leicht und in großen Mengen aus Tang und Früchten gewonnen werden. Die Natrium- und Kaliumsalze sind löslich, während die Erdalkalisalze wasserunlöslich sind. Durch Zusatz von Calcium können die Polymeren

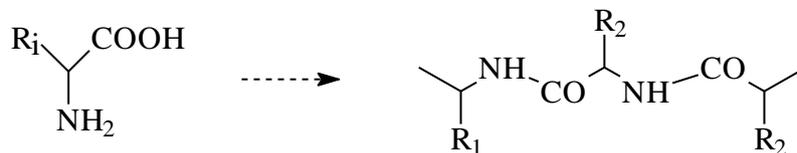
aus den Lösungen ausgefällt werden (z.B. auch in Form von Fasern versponnen).

3.3.3 Chitin

Chitin ist das Material, aus dem die Schalen der Krustentiere und die Panzer der Insekten bestehen. Es besteht aus Acetylaminogruppen enthaltenden Polysacchariden. Behandelt man das zunächst unlösliche Chitin mit starker Natronlauge, wird es teilweise abgebaut und ein Teil der Acetylgruppen werden abgespalten. Das so erhaltene Chitosan ist wasserlöslich und lässt sich durch Säure ausfällen. Man verarbeitet es zu biokompatiblen Produkten. Die löslichen Produkte können auch als vielseitige Papierhilfsmittel konfektioniert werden.

3.4 Proteine

Proteine sind Copolymere aus verschiedenen α -Aminosäuren, die durch Amidbindungen (in diesem Fall Peptidbindung genannt) verknüpft sind:



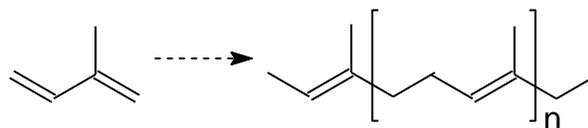
Die natürlich vorkommenden Aminosäuren unterscheiden sich in ihren Resten R. Es gibt mehr als 20 solcher Aminosäuren, so dass daraus eine unerschöpfliche Zahl von verschiedenen Polymeren gebildet werden kann. Das Substituentenmuster bestimmt die intra- und intermolekulare Wechselwirkungen und damit die sich ausbildenden Überstrukturen.

Die gerüstbildenden Proteine zeichnen sich durch ein sehr regelmäßiges, einfaches Substituentenmuster aus. Sie können dadurch starke intermolekulare Wasserstoff-Brücken-Bindungen ausbilden und damit feste Materialien aufbauen.

Technische Bedeutung haben Casein und verschiedene Pflanzenproteine, die in wässriger Lösung mit Formaldehyd vernetzt und verfestigt werden. Historisch interessant ist ein Kunststoff, der aus dem Milchcasein durch Vernetzung mit Formaldehyd gewonnen wurde („Galalith“).

3.5 Polyisoprene (Naturkautschuke)

Im Saft verschiedener Pflanzen (z.B. *Hevea brasiliensis*) ist in Emulsionsform Isopren (2-Methylbutadien) und Polyisopren enthalten:



Gummi ist eigentlich ein Derivat des Naturkautschuks. Durch Ausfällen und Trocknen des Pflanzengummissafts („Latex“) wird der Kautschuk isoliert und kann dann in die gewünschte Form gepresst oder gewalzt werden. Dieser Kautschuk ist weich, plastisch und klebrig, eignet sich als solcher kaum für praktische Anwendungen.

Durch Ausfällen und Trocknen wird der Kautschuk isoliert und kann dann in die gewünschte Form gepresst oder gewalzt werden. Da das Polymere immer noch Doppelbindungen enthält, kann es nachträglich weiterreagieren und so vernetzen. Diese

Vulkanisation wird vor allem durch Erhitzen mit fein verteiltem Schwefel durchgeführt. Durch Anlagerung von Chlor an den Naturkautschuk erhält man den chemisch stabileren Chlorkautschuk.

3.6 Modifizierte Naturstoffe (halbsynthetische Polymere)

3.6.1 Cellulosederivate

Cellulosederivate zählen zu den ältesten bekannten Kunststoffen. Sie haben aus Preisgründen vorübergehend an Bedeutung verloren.

3.6.1.1 Celluloseester

Celluloseacetat (CA) ist ein Essigsäureester der Cellulose mit einem Substitutionsgrad von ca. 2. Es wird wie Cellulosepropionat (CP), Celluloseacetopropionat (CAP) und Celluloseacetobutytrat (CAB) als vielseitiges thermoplastisches Material eingesetzt.

Aus Cellulosetriacetat (CTA) und aus Celluloseacetat (Substitutionsgrad 2,5) werden aus organischer Lösung Fasern gesponnen. Daraus fertigt man z.B. Futterstoffe und Kravattenstoffe. Ein wichtiges Produkt aus CA sind feine Endlosfasern, die die Zigarettenfilter bilden.

Die Lösungen finden auch als Isolierlacke für Drähte Verwendung.

Cellulosenitrat (CN)

Cellulosenitrat wird mit Weichmachern (z.B. Campher) als Celluloid wegen dessen ausgezeichneter optischen Eigenschaften zu Toilettenartikel, Sonnenbrillen etc. verarbeitet. Es ist allerdings leicht brennbar. Aus diesem Material wurden die ersten fotografischen Filme gefertigt, von denen es allerdings wegen ihrer hohen Brennbarkeit nur mehr wenige gibt.

3.6.1.2 Celluloseether

Ethylcellulose mit einem hohen Veretherungsgrad ist ein typischer Thermoplast.

Dagegen werden Methyl-, Oxyethyl- und Oxypropylcellulose meistens nur mit niedrigen Substitutionsgraden hergestellt (0,5 - 1) und sind in dieser Form in Wasser löslich oder zumindest gut dispergierbar. Sie werden in wässrigen Formulierungen als Dispergiermittel, Viskositätserhöher, Klebstoffkomponenten und Bindemittel verwendet.

Ein ähnliches Anwendungsspektrum hat die Carboxymethylcellulose (CMC), die durch ihren Gehalt an Carboxylgruppen gut wasser-, insbesondere ausgezeichnet alkalilöslich ist.

3.6.2 Stärkederivate

Stärke findet in nativer, abgebauter oder leicht chemisch modifizierter Form vielfältige Anwendung. Der wichtigste industrielle Abnehmer ist die Papierindustrie.

Stärke wird heute in zunehmendem Maße in Form von Mischungen, Blends und Copolymeren zusammen mit synthetischen Polymeren zu Lebensmittelverpackungen verarbeitet. Man erhält biologisch abbaubare Einwegartikel, die nach Gebrauch sogar

verfüttert werden können.

Die wichtige Rolle von Stärke als Papierhilfsmittel wird später besprochen.