

8 Hemicellulosen (Polyosen)

Polyosen können ebenfalls zu den Gerüstmaterialien gerechnet werden, sie wirken allerdings eher indirekt, in dem sie mehr eine unterstützende Funktion für Cellulose und Lignin ausüben.

8.1 Allgemeine Besonderheiten der Polyosen

8.1.1 Allgemeiner molekularer Aufbau

Während es nur eine Art von Cellulose gibt, kennen wir unzählige Arten von Polyosen. Sie unterscheiden sich in den Einzelheiten der molekularen Struktur, haben aber auch einiges gemeinsam, so dass es gerechtfertigt erscheint, sie mit einem einzigen Gattungsnamen zu bezeichnen:

- Es sind Polysaccharide aus verschiedenen Zucker-Bausteinen
- Sie besitzen hydrophilere Abschnitte als Cellulose durch Säuregruppen
- Sie weisen aber auch hydrophobere Abschnitte in Form von Alkylethergruppen (-O-R, meisten -O-CH₃) auf
- Die Makromoleküle sind häufig verzweigt. Diese Verzweigungen vermindern die Kristallisationstendenz. Die Polyosen sind daher fast vollständig amorph.

Sie werden häufig Hemicellulosen bezeichnet. Das heißt eigentlich „halbe Cellulosen“ und ist daher irreführend. Der Ausdruck „Polyosen“ heißt nur „Polymere aus Zuckern“ und trifft auf jeden Fall zu (er könnte aber, genau genommen auch Cellulose und Stärke etc. einschließen, was aber in der Regel nicht gemeint ist).

8.1.2 Allgemeine Eigenschaften

Obwohl die Polyosen zur Cellulose verwandt sind, zeichnen sie sich doch durch besondere Eigenschaften aus. Sie sind

- Weich und zäh
- Relativ hydrophil
- Löslich in Alkalien
- Leichter durch Säuren und Alkalien abbaubar als Cellulose

8.1.3 Aufgaben der Polyosen in der Natur

Im Verbundstoff Holz haben die Polyosen verschiedene Aufgaben:

- Weichmacher in den Cellulose-Fibrillen
- Weichkomponente im Cellulose-Lignin-Compound

- Verbindung der Cellulose- und Ligninkomponente im Holz

Sie sind durch kristalline Abschnitte eng mit Cellulose assoziiert, und durch kovalente Bindungen an Lignin fixiert. Damit wirken sie als aktive Phasenvermittler zwischen diesen so verschiedenen Komponenten.

- Hydrophile Komponente, verbessert die biologische Abbaubarkeit des Holzes (biologisches Recycling)

Polyosen bilden vor allem die Kittsubstanzen für die starren Elemente.

☞ **Polyosen wirken vor allem als flexible Kittsubstanzen zwischen den Cellulosefibrillen und Lignindomänen.**

Durch ihre Uneinheitlichkeit und ihre Molekülstruktur kristallisieren Polyosen praktisch nicht. Sie bilden weniger Wasserstoff - Brücken aus und sind besser löslich und weniger starr als die Cellulose. Im Verbund mit Cellulose bilden sie den leichter deformierbaren Partner, so dass der Verbundstoff flexibel und elastisch bleiben kann. Aufgrund ihrer Hydrophilie verhindern sie das Austrocknen der Gewebe und ermöglichen den Abbau der Gewebe, nachdem diese abgestorben sind. Hydrolytische Enzyme können zuerst die Polyosen abbauen und dann die dichteren Bestandteile zugänglich machen.

☞ **Polyosen haben einen großen Einfluss auf die Hydrophilie, die Zugänglichkeit und Abbaubarkeit von Stützgeweben.**

8.1.4 Wirkungen der Polyosen im Papier

Im Papier sind die Polyosen im Gegensatz zum Lignin durchaus willkommen. Sie

- erhöhen die Fasermasse (höhere Ausbeute an Faserstoff aus dem Holz)
- wirken flexibilisierend auf die Faser und verbessern die Quellbarkeit, verbessern damit den Faserkontakt
- wirken als Bindemittel zwischen den Fasern und erhöhen die Trockenfestigkeit des Papiers

8.2 Chemischer Aufbau

Die so genannten Hemicellulosen oder Polyosen sind eine Gruppe von Biopolymeren, die ebenfalls aus Zuckermolekülen aufgebaut sind, aber im Unterschied zur Cellulose aus verschiedenen Zuckern (siehe Abbildung 1) bestehen, zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen und auch verzweigte und weniger lange Moleküle haben können.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über die hauptsächlich in Polyosen vorkommenden Zucker und Zuckerderivate:

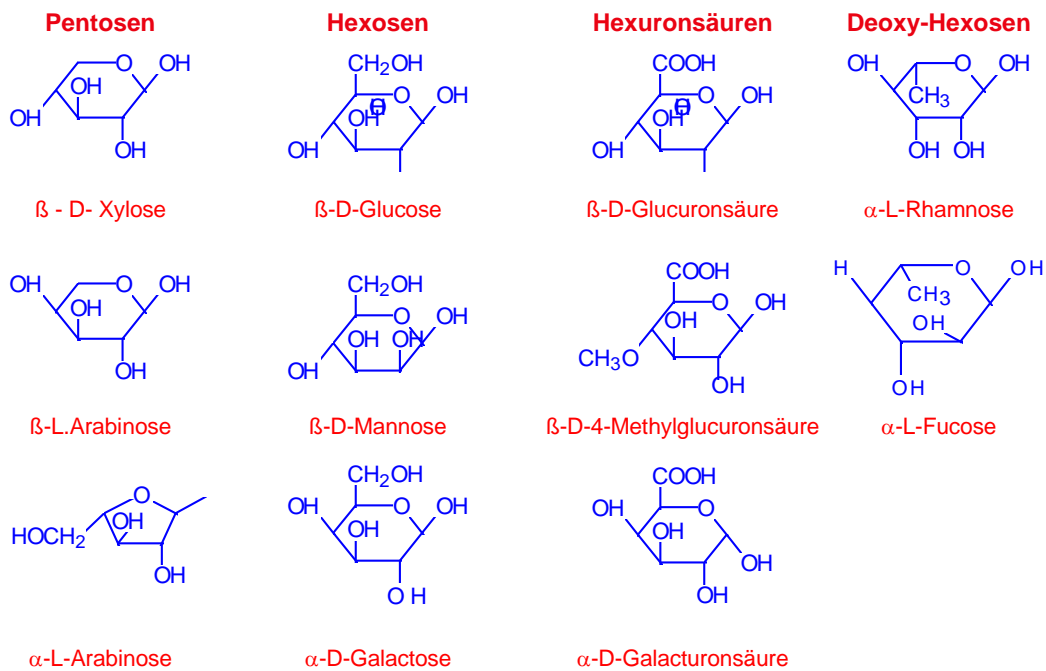


Abbildung 1: Zucker und Zuckerderivate in Polyosen

Eine besondere Gruppe von Zuckerderivaten sind die Zuckersäuren, die in der Natur als solche vorkommen, sich aber auch nachträglich aus Zuckern durch Oxidation der Hydroxylgruppen bilden können. Dadurch entstehen Carboxylgruppen an den Enden der offenen Kohlenstoffkette, entweder am C1-Atom, am C6-Atom, oder an beiden.

Auf diese Weise entstehen die in Abbildung 2 gezeigten Familien der Zuckersäuren:

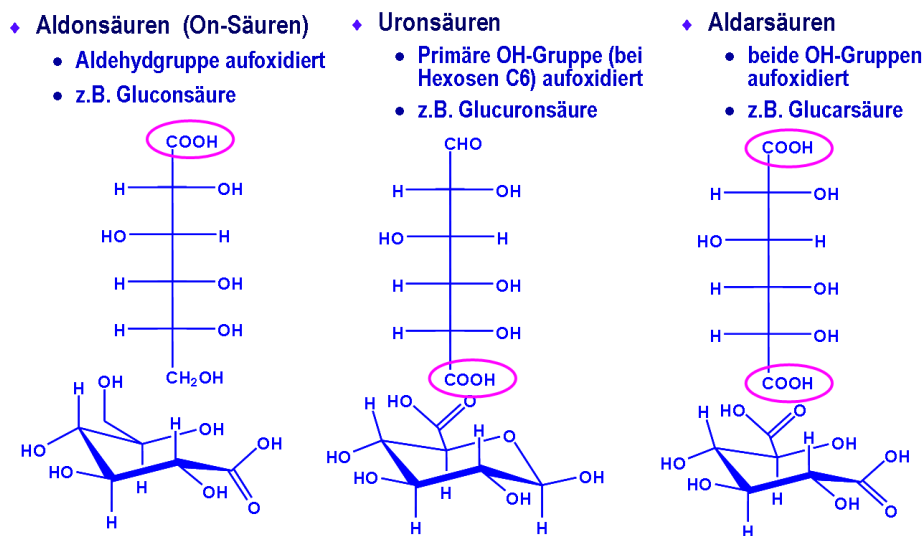


Abbildung 2: Zuckersäuren der Glucose als Beispiel für die verschiedenen Familien der Zuckersäuren

Diese „fremden“ Zuckermoleküle weisen gegenüber der Glucose kleine Unterschiede auf, die sich aber entscheidend auf die Eigenschaften des Polymeren auswirken. Die Glucose zeichnet sich dadurch aus, dass alle OH-Gruppen in der Ebene des Pyranoserings liegen und nach außen weisen, wodurch sie sich am besten mit Nachbarmolekülen verbinden können.

Bei Xylose fehlt eine OH-Gruppe, bei Galactose erstreckt sich eine OH-Gruppe in axialer Richtung, bei Mannose liegen sogar zwei OH-Gruppen axial vor (Abbildung 3). Dadurch können nicht so gut kristalline Strukturen stabilisiert werden wie bei der Glucose, die drei in äquatorialer Richtung angeordnete OH-Gruppen besitzt.

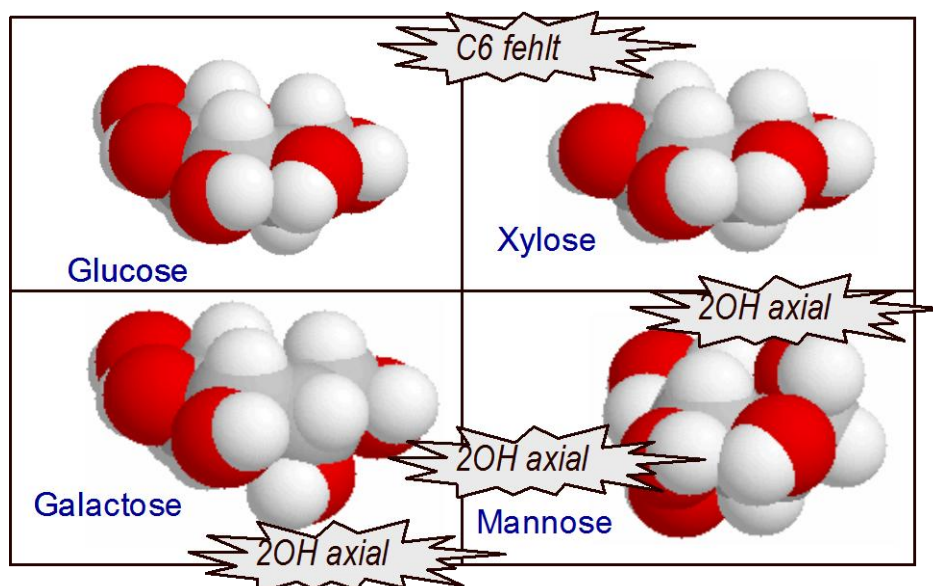


Abbildung 3: Besonderheiten der wichtigsten Zucker von Polyosen

Stark wirkt sich auch das Vorhandensein von hydrophilen Gruppen (z.B. Carboxylatgruppen) oder andererseits teilweise hydrophober Funktionen (z.B. $-\text{OCH}_3$) aus.

8.2.5 Zusammensetzung der verschiedenen Pflanzenpolyosen

Laub- und Nadelhölzer unterscheiden sich deutlich in der Zusammensetzung ihrer Polyosen. Abbildung 4 zeigt ein Zusammensetzungsdiagramm für einige Nadelholz-Polyosen in dem die Gesamtmenge der enthaltenen Fremdzucker (ohne Glucose) verglichen wird. Sie zeichnen sich durchwegs durch einen hohen Gehalt an Mannose aus.

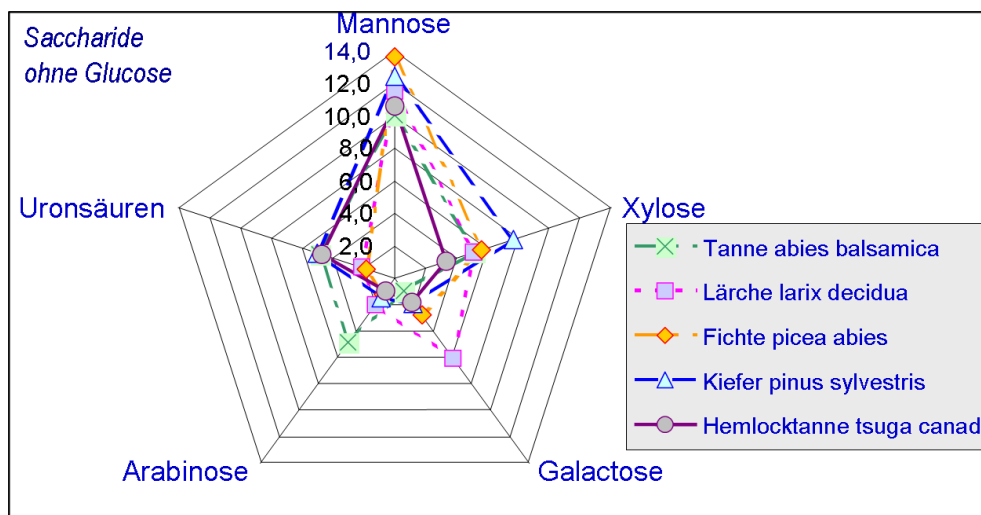


Abbildung 4: Zusammensetzung verschiedener Nadelholz-Polyosen

Für Laubhölzer ist dagegen ein hoher Gehalt an Xylose charakteristisch (siehe Abbildung 5):

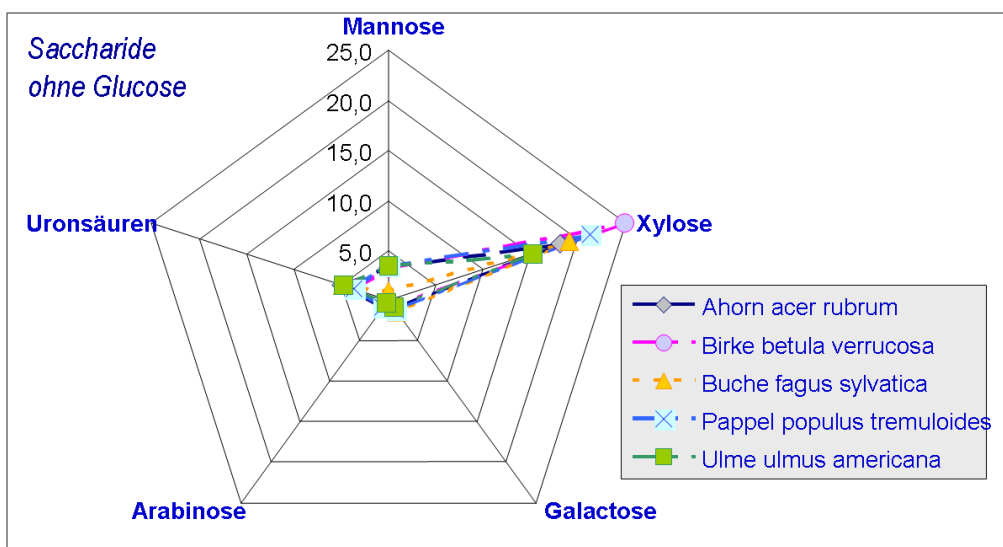


Abbildung 5: Zusammensetzung verschiedener Laubholz-Polyosen

8.2.6 Gruppen von Polyosen

8.2.6.1 Xylane

Eine wichtige Gruppe von Polyosen stellen die **Xylane** dar, die sich vorwiegend aus Xylosemolekülen aufbauen, die über β - 1,4 - glycosidische Bindungen verknüpft sind. Hartholzxyلان enthält noch 3-Acetylxylose (3Ac-Xylp) und Methylglucuronsäure (α -D-MeGlupU).

Die Struktur der Hartholzxylane kann schematisch durch folgende Formel wiedergegeben werden (siehe auch Abbildung 6)



In dieser Formel werden die in der Polysaccharidchemie gebräuchlichen Abkürzungen benutzt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind:

Tabelle 1: Abkürzungen in Formeln von Polysacchariden

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
Glu	Glucose	p	pyranosidisch
Xyl	Xylose	f	furanosidisch
Man	Mannose	-U	Uronsäure
Ara	Arabinose	Ac	Acetyl
Gal	Galactose	Me	Methyl

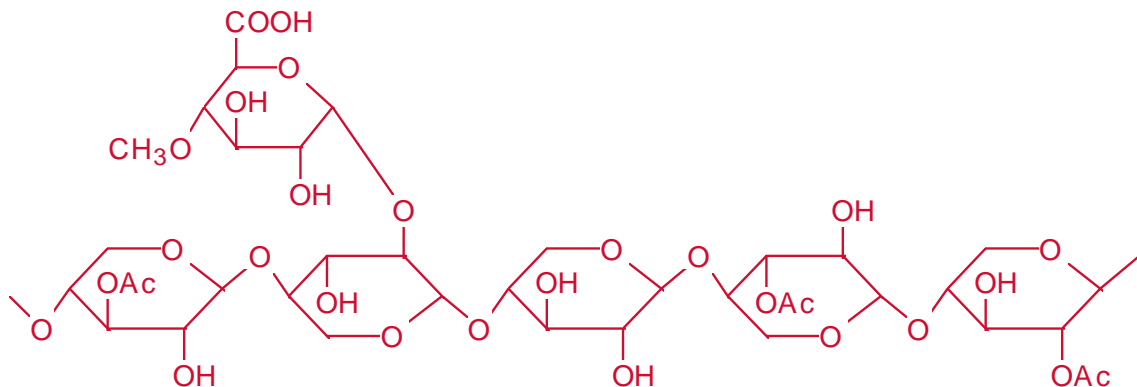


Abbildung 6: Ausschnitt aus einem typischen Hartholz - Xylan - Molekül

Beim Xylan des Nadel- oder Weichholzes (siehe Abbildung 7) fehlt in der Regel die Acetylgruppe am O3, dafür gibt es vereinzelt an diesem Sauerstoffatom eine glykosidische Bindung zu einem Arabinosemolekül. Formal ist eine Xylosekette einer Glucosekette sehr ähnlich. In der ersteren fehlt allerdings die $-\text{CH}_2\text{OH}$ - Gruppierung und damit eine Möglichkeit einer intrakatenaren Wasserstoffbrücke (innerhalb einer Kette von einem Zucker-Ring zu seinem Nachbarring). Eine Xylankette ist daher sehr viel flexibler als eine Cellulosekette.

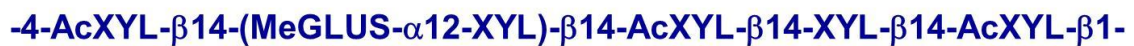
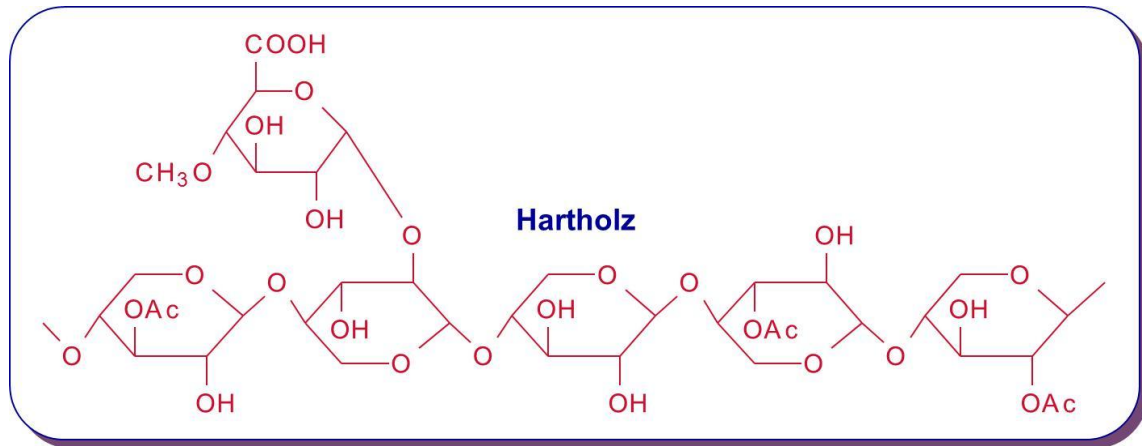


Abbildung 7: Ausschnitt aus einem typischen Weichholz - Xylan - Molekül

8.2.6.2 Glucomannane

Daneben gibt es noch eine weitverbreitete Gruppe von Polyosen: die **Glucomannane** (siehe Abbildung 8 und Abbildung 9). Die einfachsten Glucomannane bestehen nur aus Glucose und Mannose (Hartholz-Glucomannane siehe Abbildung 8).

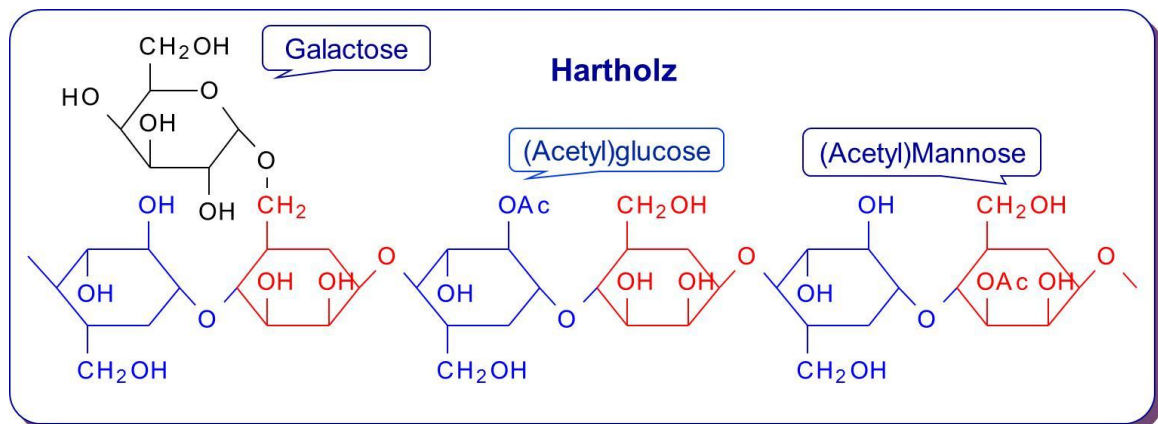


Abbildung 8: Ausschnitt aus einem typischen Hartholz - Glucomannan Molekül

Bei anderen Polyosen sind noch Acetylglucose in der Hauptkette und Galactose als Seitengruppe anzutreffen (Weichholz-Glucomannane, Abbildung 9).

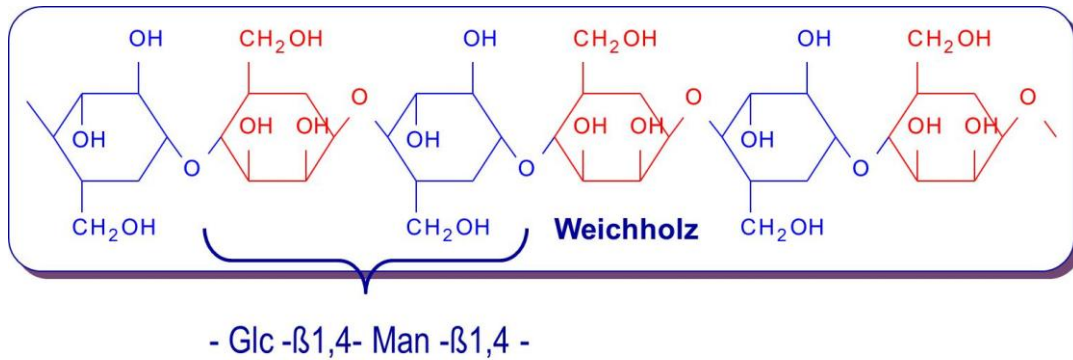


Abbildung 9: Ausschnitt aus einem typischen Weichholz- Glucomannan Molekül

8.2.6.3 Arabinogalactane

Eine dritte wichtige Gruppe unter den Polyosen sind die **Arabinogalactane** (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11), die im Wesentlichen aus einer Galactosekette mit Arabinoseseitengruppen oder Seitenketten bestehen. Für die Arabinogalactane ist eine stark verzweigte Struktur typisch. Bei diesen Polyosen finden sich in Harthölzern noch Rhamnose (Abbildung 10), die vor allem in der Seitenkette vorkommt.

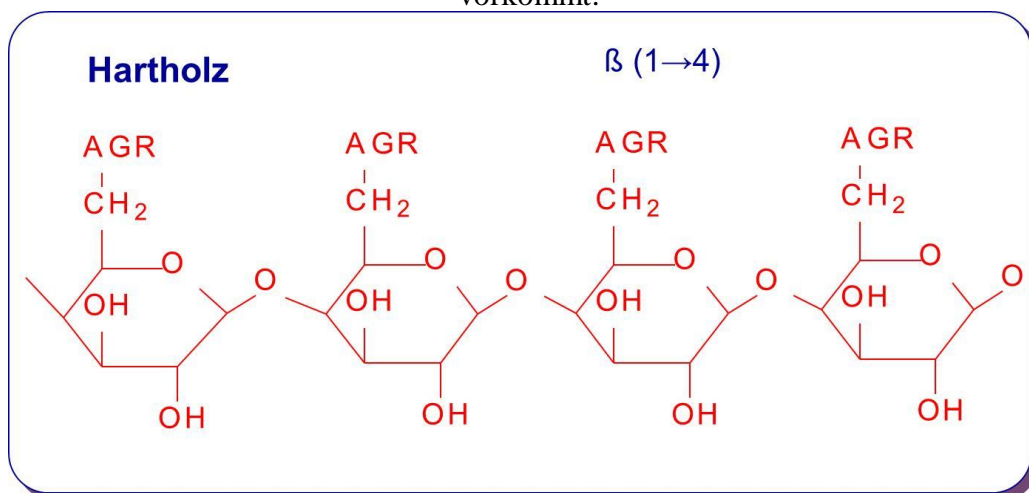


Abbildung 10: Ausschnitt aus einem typischen Hartholz - Arabinogalactan- Molekül
 (Hauptkette: Galactose; A=Arabinose; G: Glucose; R: Ribose)

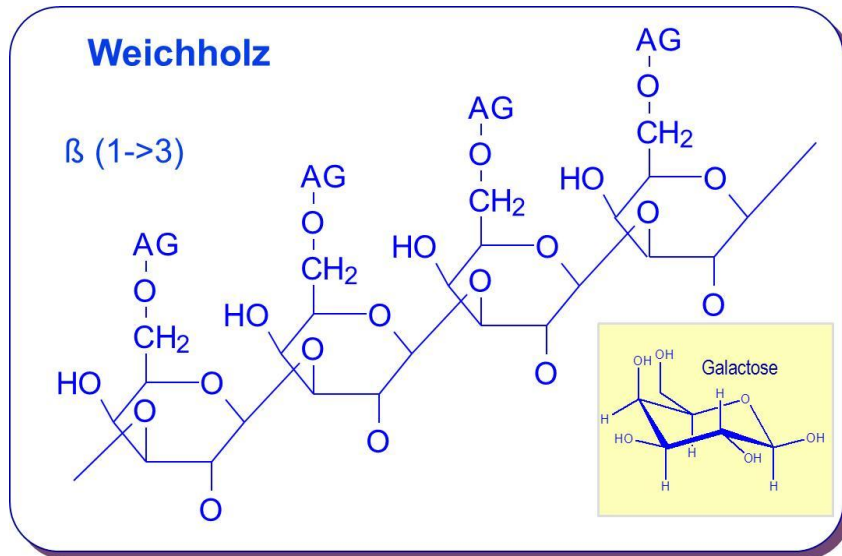


Abbildung 11: Ausschnitt aus einem typischen Weichholz - Arabinogalactan-Molekül