

Die elektronenmikroskopische Darstellung der großen Längsperiode bei Perlon und ihre Beziehungen zur Kollagenstruktur

Von Kurt Hess*) (Hannover), Ernst Gütter**) u. Hans Mahl**) (Oberkochen)

Mit 13 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 27. September 1959)

Einleitung

Die elektronenmikroskopische Aufdeckung einer transversalen Streifenstruktur bei Fasern aus Polyvinylalkohol (PVA) und Zellulose (1), die der schon länger bekannten Streifenstruktur bei Kollagen und anderen Faserproteinen bis in weitgehende Einzelheiten ähnelt (2), legt die Annahme nahe, daß die Analogie in den morphologischen Erscheinungen durch eine Analogie in der Feinstruktur der verglichenen Fasern begründet ist. Bei PVA und Cellulose hat sich die den Erscheinungen zugrunde liegende Struktur als ein periodischer Wechsel gittergeordneter und ungeordneter Fasersegmente sehr wahrscheinlich machen lassen (3). Eine Übertragung auf die Proteinfasern würde eine wesentliche Änderung in der bisherigen Auffassung bedeuten, die man grundsätzlich im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Proteinketten glaubt sehen zu müssen (periodischer Einbau charakteristischer Kettenglieder) (4).

Es ist daher erwünscht, die Erscheinungen an solchen Modellen zu untersuchen, die bei übersichtlicher chemischer Konstitution in der Zusammensetzung den Proteinfasern näher stehen als PVA und Zellulose, um gegebenenfalls an ihnen die Argumente prüfen zu können, die bisher gegen eine Übertragung der neuen Vorstellung auf die Proteinfasern geltend gemacht worden sind. Wir haben daher die Perlonfasern herangezogen (5), deren chemische Konstitution infolge ihres monotonen Aufbaus aus einer einzigen Aminosäure (ϵ -Aminocapronsäure) eindeutig gegeben ist und deren Prüfung auf Anfärbbarkeit mit Phosphorwolframsäure als Kontrast-

mittel bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung im Vergleich mit den bekannten Effekten beim Kollagen besondere Einblicke erwarten ließ, zumal an Perlon infolge des anisotropen Querschnittes der Mizellarstränge (bzw. Fibrillen) durch röntgenographische Orientierungsversuche mit Kleinwinkelstrahlung das neue Ordnungsprinzip besonders überzeugend begründet werden konnte (6).

Ergebnisse

Vorbemerkungen (Versuchsführung und Vergleich mit den früheren Feststellungen). Die Anfärbung von Perlon mit PWS unterscheidet sich in verschiedenen Details von der z. B. von Zellulose mit Jod, die zu teilweise hervorragend schönen elektronenmikroskopischen Kontrasten namentlich für die große Überperiode ($\approx 750 \text{ \AA}$) geführt hatte. Während sich Jod auch im Falle sehr hoch verstreckter Fasern wie Fortisan ohne Vorbehandlung in die gitterungeordneten Faserbereiche einlagert, tritt PWS in Perlonfasern nur nach Quellung in 9–11%iger Salzsäure ein, wobei in Abhängigkeit vom Quellgrad etwa 1,4–15% PWS auswaschresistent aufgenommen werden. Da bei der Quellung die Perlonfasern stark schrumpfen (maximal bis auf $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Länge), müssen bei dieser Arbeitsweise Texturänderungen mit in Kauf genommen werden, die sich auch auf den in Frage stehenden Ordnungszustand auswirken können. Hinzu kommt, daß sich die Perlonfasern selbst nach der Behandlung mit Salzsäure wesentlich schwerer aufschlagen lassen, so daß – abgesehen von der geringen Ausbeute an den für EM-Beobachtungen geeigneten Präparaten – vermutlich auch durch die stärkere mechanische Beanspruchung mit Strukturstörungen mehr als in den früheren Fällen gerechnet werden muß.

Vorteilhaft ist, daß im Gegensatz zur Jodreaktion bei der PWS-Einlagerung in Perlon keine besonderen Maßregeln erforderlich sind, um diese auf die gitterungeordneten Bereiche zu beschränken. Auch bei der höchstmöglichen PWS-Aufnahme zeigen die

*) Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung, Abtlg. Strukturchemie, Hannover, Am Kleinen Felde 12. Wir danken Fr. D. Peix für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Fr. E. Roth hat dankenswerterweise die chem. Präparierung der Fasern ausgeführt.

**) Abtlg. f. Elektronenoptik der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

Röntgen-Weitwinkelaufnahmen der Perlonfäden keine grundsätzliche Änderung der kristallinen Phase.

Als weiterer Vorteil bei der Untersuchung des vorliegenden Systems hat sich eine wesentlich schärfere Charakterisierung der meridialen Periodenreflexe durch die Röntgen-Kleinwinkelstrahlung ergeben, als sie früher bei PVA und Zellulose erzielt werden konnte. Während diese Fasern nach der Einlagerung von Jod die meridialen Reflexe nur unscharf und mit geringer Intensität zu erkennen geben (7), treten sie bei Perlon nach der PWS-Einlagerung fast ebenso intensiv und oft schärfer als vorher auf, woraus zu vermuten ist, daß der Übergang zwischen beiden Phasen zumindest nicht gestört, sondern eher durch die Einlagerung schärfer geworden ist. Dies gilt auch nach der Quellung in Salzsäure, wobei die Periode in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an anderen Systemen mit der Größe der Quellung (gemessen z. B. durch die Kontraktion der Fäden) zunimmt.

Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen bei Zellulose und PVA-Fasern ist in den EM-Aufnahmen der zur Verfügung gestandenen Perlonpräparate eine übergroße Periode (500–800 Å) von uns nicht beobachtet worden, was im Hinblick auf die Charakteristik der Streifenstruktur bei Kollagen und die überzeugende Analogie der Darstellung bei PVA und den gefällten Zellulosefasern zweifellos eine beachtliche Lücke darstellt.

Im EM repräsentieren sich die Perlonpräparate meist als Bündel von gegeneinander scharf unterscheidbaren Micellarsträngen mit einer Dicke von etwa 50–100 Å, in denen in Abhängigkeit von der PWS-Aufnahme im allgemeinen nur kleinere Perioden erkennbar sind. Der Ordnungszustand dieser Perlonpräparate ist dementsprechend eher mit dem des feinfibrillären Prokollagens zu vergleichen und nicht mit seiner grobfibrillären Form, in der neben den kleinen Perioden auch die charakteristische große Periode von ≈ 650 Å ausgebildet ist.

Bei *getemperten* Perlonfäden dagegen, in denen nach den alten Feststellungen mit Röntgen-Kleinwinkelstrahlung von *Hess* und *Kiessig* (8) die feinfibrilläre Struktur in eine gröber fibrilläre durch Zusammenwachsen der Micellarstränge übergeht, was wir jetzt im EM bestätigt finden, tritt die erwartete übergroße Periode und die charakteristische Seitenordnung wenigstens gelegentlich andeutungsweise auf ($P \approx 500/600$ Å).

Schließlich ist es gelungen, statt PWS auch eine optisch dichte organische Säure (Chol-

säure) in Perlon einzulagern und dadurch dieselben Perioden wie nach der Kontrastierung mit PWS elektronenmikroskopisch zur Darstellung zu bringen, wodurch das System als Modell für Kollagen ebenfalls ein beachtliches Interesse gewinnt.

Ausgangsfasern. Für die Untersuchung standen zwei handelsübliche Perlonfasern (Bayer Perlon 20/1 und 30/6) sowie ein feintitriges Perlon-Streckband mit 2 den für den Einzelfaden zur Verfügung¹). Bei dem Muster mit 20 den für den Einzelfaden betrug der Fadendurchmesser $\approx 48 \mu$, bei den mit 5 den $\approx 24 \mu$ und bei der feintitrigen Probe $\approx 16 \mu$. Alle Fasern zeigten in der Röntgen-Kleinwinkelkammer die früher beschriebene Strukturperiode $P \approx 70$ Å (9).

Quellung von Perlon in Salzsäure und Einlagerung von PWS. Für die PWS-Einlagerung hat sich eine kurzzeitige Behandlung mit 9–11%iger Salzsäure (1 Std. und weniger) bei 20° C als wirksam erwiesen.

Hierbei mögen in kleinem Umfang auch Ketten gespalten werden (wir haben dies nicht untersucht). Jedenfalls haben wir keinen merklichen Einfluß auf die PWS-Aufnahme gegenüber solchen Perlonpräparaten feststellen können, die 6 Std. bei 50° C mit Salzsäure dieser Konzentrationen vorbehandelt waren. Man kann also wohl annehmen, daß Kettenspaltungen – wenn überhaupt eingetreten – von untergeordneter Bedeutung für die PWS-Aufnahme sind.

Die nach HCl-Behandlung, Auswaschen und Trocknen der Fäden neben einer geringen Vergrößerung des Durchmessers zu beobachtende Längenkontraktion liegt in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration zwischen 6–30% der ursprünglichen Fadenlänge (vgl. Tab. 1).

In die mit HCl vorgequollenen Perlonfasern läßt sich PWS leicht durch 48stündiges Behandeln bei 20° C mit einer etwa 2%igen wässrigen PWS-Lösung einlagern. Durch Erhöhung der PWS-Konzentration auf z. B. 10% nimmt unter sonst vergleichbaren Bedingungen die Aufnahme durch die Faser nicht mehr zu. Die aufgenommene Menge PWS hängt indessen erheblich vom Quellgrad (bzw. auch der Titerstärke), d. h. von der durch die Quellung verursachten Vergrößerung der Strukturperiode ab. In Tabelle 2 Säule I sind die PWS-Aufnahmen in Abhängigkeit vom Quellgrad bzw. der HCl-Konzentration der Vorquellung für die drei untersuchten Titerstärken zusammengestellt.

Röntgenuntersuchung

Die Röntgen-Großwinkeldiagramme in Abb. 1a–f bestätigen, daß die PWS-Aufnahme auch im Falle ihrer höchstmöglichen Beträge ausschließlich durch die gitterunge-

¹) Wir danken Herrn Direktor Dr.-Ing. *Rudolf Hofmann* (Dormagen) für die freundliche Überlassung der Proben.

Tabelle 1

Fadenkontraktion und Änderung der Röntgen-Überperiode (Meridian) nach der Quellung von Perlon in Salzsäure verschiedener Konzentration (ausgewaschen und getrocknet)¹⁾

Nr.	% HCl	$\approx \theta$ in μ	gequollener Einzelfaden			Überperiode (Kleinwinkel-Röntgenkammer)							Archiv-Nr.	
			% Längen- kontraktion ²⁾			mm Film- abstand	$\approx d$ in Å			\approx Reflex- länge in mm				
			20 den	5 den	2 den		20 den	5 den	2 den		20 den	5 den		2 den
1	0	48	—	—	—	400	70,3				16,9	P 120		
2	5	56	6	10	—	200	75,2				8,0	P 133		
3	9	58	13	16	18	200	86,0			91,6	7,4	P 131		
4	10	64	18	19	24	200	88,4			94,2	7,0	P 134		
5	11	68	21	27	≈ 29	200	95,0	89,2			6,2	P 130		
6	12 ³⁾		30	35	—	400	98,0	97,5			8,1	P 121		

¹⁾ Der Zusammenhang zwischen Quellung und Größe der Überperiode war uns bei der vorläufigen Mitteilung [Naturw. 46, 70 (1959)] noch nicht bekannt.

²⁾ Messung an 2 m langen Fäden.

³⁾ Oberhalb 12% HCl wird eine Faserschädigung merklich.

Tabelle 2

PWS-Aufnahme durch Perlonfasern (2%ige wässrige PWS-Lösung, 48 Std., 20° C und erschöpfendes Auswaschen [$pH = 5,5$]) und Röntgen-Überperioden nach der PWS-Einlagerung (Anschluß an Tabelle 1)

Nr. ent- spr. Tab. 1	Säule I			Säule II									Archiv-Nr.				
	PWS-Aufn. in % Faser			mm Film- abstand	Überperioden nach PWS-Einlagerung in Å												
	20 den	5 den	2 den		1. Periode			2. Periode			3. Periode			20 den	5 den	2 den	
1	0			400	70,3												P 120
2	0,17			200	75,2			fehlt			fehlt						P 137
3	1,5		8,4	200	85,4		91,6	41,1		45,1	fehlt		25,7				P 125
4	2,6	5,2	13,2	200	88,9	87,5	94,2	43,2	41,0	42,6	fehlt	fehlt	25,7				P 135 P 143 P 132
5	6,2	8,9	14,9	400	98,1	89,2		43,5	42,2		fehlt	25,4					P 124 P 126
6	8,4	15,4		400	98,4	97,5		44,4	43,3		25,8	25,9					P 142 P 140

ordneten Bereiche der Perlonfasern erfolgt. In allen Fällen entsprechen die Hauptinterferenzen auf dem Äquator den bekannten Netznabenabständen des Perlons ($dA_1 \approx 15 \text{ \AA}$, $dA_2 = 4,4 \text{ \AA}$, $dA_3 = 3,8 \text{ \AA}$). Auch die übrigen Großwinkelreflexe sind die des Perlons. Das Ergebnis stimmt mit dem der Jod- und Thalliumeinlagerung bei Zellulose bzw. PVA (10) überein, mit dem Unterschied, daß bei Jod und Thallium die gitterungeordneten Bereiche vor allem die der Zellulose nur unterhalb bestimmter Einlagerungsquoten unbeeinflusst bleiben.

Abb. 1a, 1b, 1c und 1f zeigen, daß durch die Quellung eine Verschärfung der Interferenzen gegenüber denen der Ausgangsfaser (Abb. 1b) eintritt (vermutlich begründet durch Beseitigung bzw. Verringerung von Gitterstörungen in den geordneten Bereichen). Infolge Absorption durch eingelagerte PWS erscheint die Intensität der Nebenreflexe stark geschwächt.

Bei höherer PWS-Einlagerung beobachtet man in den Röntgendiagrammen einen diffusen Debye-Ring (vgl. Abb. 1c, 1e u. 1f), aus dem sich ein d -Abstand von $\approx 14 \text{ \AA}$ errechnet. Er ist dem eingelagerten PWS zuzuordnen, das im Gegensatz zu dem in Zellulose eingelagerten Jod und Thallium nicht orientiert ist, was im übrigen auch durch Beobachtungen an PWS-Perlon im

Polarisationsmikroskop bestätigt wird. Die untersuchten Perlon-Fasern zeigen in Diagonalstellung zwischen gekreuztem Polarisator und Analysator eine Doppelbrechung, die weder nach der HCl-Quellung noch nach der PWS-Einlagerung eine meßbare Änderung erkennen läßt. Es tritt bei der PWS-Einlagerung auch kein Dichroismus auf. PWS ist also im Gegensatz zu Jod und Thallium bei Zellulose im Perlon unorientiert eingelagert.

Abb. 2a-f geben in vergleichbarer Zusammenstellung die Röntgen-Kleinwinkelgramme²⁾ der Perlonpräparate ebenfalls vor und nach HCl-Quellung, sowie PWS-Einlagerung bei Aufnahmen mit 200 bzw. 400 mm Filmabstand. Die Kleinwinkelreflexe sind in Abb. 1c und 1f auch neben den Großwinkelreflexen zu erkennen.

Die in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration erfolgende Vergrößerung des d -Abstandes des meridialen Perlonreflexes beträgt maximal $\approx 30 \text{ \AA}$ (von ≈ 70 auf $\approx 100 \text{ \AA}$, vgl. Tabelle 1), eine Veränderung, die streng reproduzierbar ist und die der Fadenverkürzung parallel läuft. Mit zunehmender Quellung zieht sich die in den verstreckten Perlon-

²⁾ In den Röntgenreflexen für die große Periode erkennt man manchmal eine schwache Andeutung für ein 4-Punkt-Diagramm. Wir werden auf die bei vielen synthetischen Faserstoffen beobachtbare Erscheinung gelegentlich der Veröffentlichung einer z. Zt. laufenden Untersuchung über 6.6-Nylon zurückkommen.

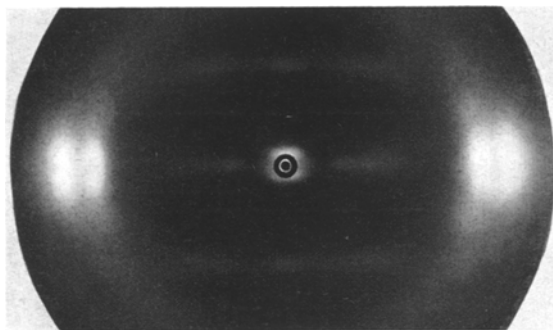
fäden in Schichtlinienrichtung stark verbreiterte Interferenz in Richtung auf den Meridian zusammen, was im Rahmen der früheren Diskussion (Hess u. Kiessig 1943) mit einer Verbreiterung der Kristallite zusammenhängt. Die Intensität des Reflexes nimmt nach der Quellung wesentlich zu (vgl. z. B. Abb. 2c und d).

Unter Salzsäure (11%ig, in Keesomröhrchen eingeschmolzen) zeigen die Perlonfasern eine im Vergleich mit der ausgewaschenen Faser größere Periode: $d = 106 \text{ \AA}$ gegenüber 94 \AA nach dem Auswaschen und Trocknen (vgl. Abb. 3a und b).

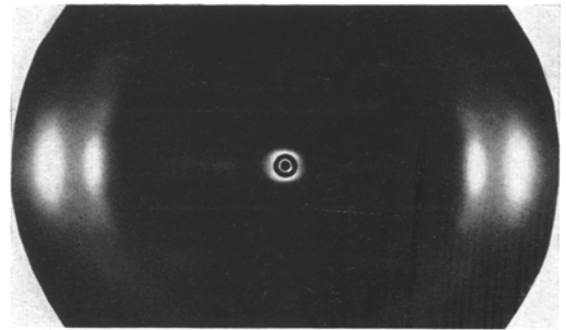
Durch *Einlagerung von PWS* ändert sich der d -Abstand der meridionalen Interferenz

gegenüber dem vor der Einlagerung nicht (vgl. Tabellen 1 und 2), doch erscheint ihr Schärfe größer, ihre Intensität vermutlich infolge Absorption der Strahlung durch PWS etwas geringer.

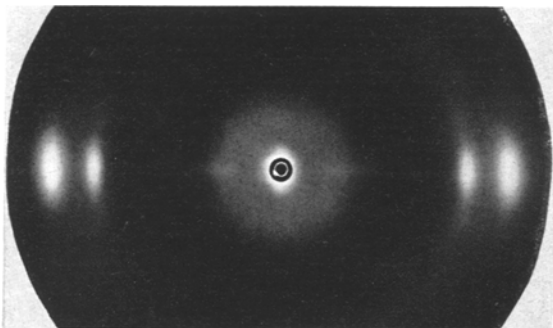
Mit zunehmender PWS-Aufnahme treten neben dem Hauptreflex noch zwei weitere Reflexe entsprechend d -Abständen ≈ 40 bis 45 \AA und $\approx 25\text{--}26 \text{ \AA}$ auf (Abb. 2b, 2e und 2f). Man könnte diese Reflexe in erster Näherung als die zweite und vierte Ordnung des Hauptreflexes ($80\text{--}90 \text{ \AA}$) auffassen, wenn den nicht Argumente entgegenständen, die durch die im folgenden Abschnitt beschriebenen elektronenmikroskopischen Ergebnisse gegeben sind.



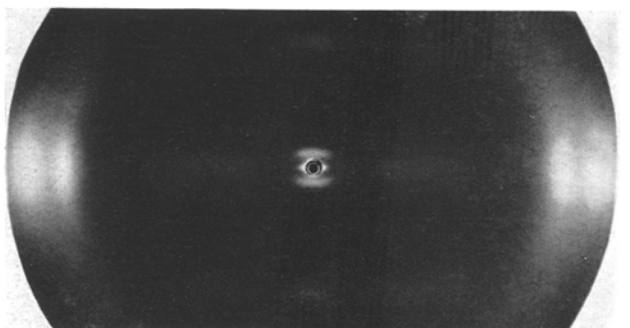
a) Ausgangsperlon 20 den (90 mm-Kammer)



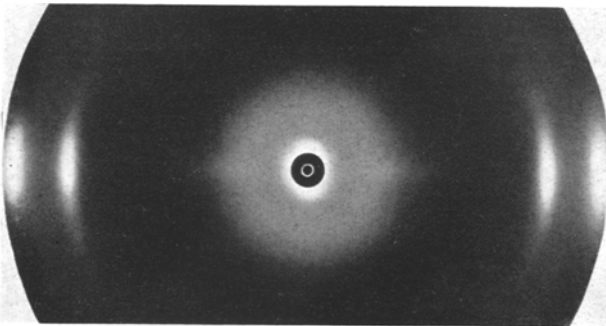
b) Quellung 11% HCl (90 mm-Kammer)



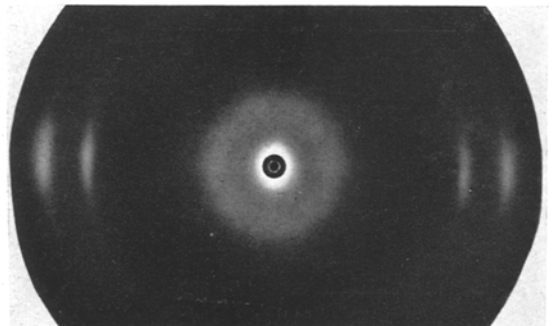
c) Quellung 11% HCl, 6,2% PWS (90 mm-Kammer)



d) Ausgangsperlon 5 den (100 mm-Kammer)



e) Quellung 11% HCl, 8,9% PWS (100 mm-Kammer)



f) Quellung 12% HCl, 15,4% PWS (90 mm-Kammer)

Abb. 1. Röntgen-Großwinkelreflexe von Perlonpräparaten vor und nach Quellung in HCl (1 Std. 20°C), auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen (63 Std. belichtet

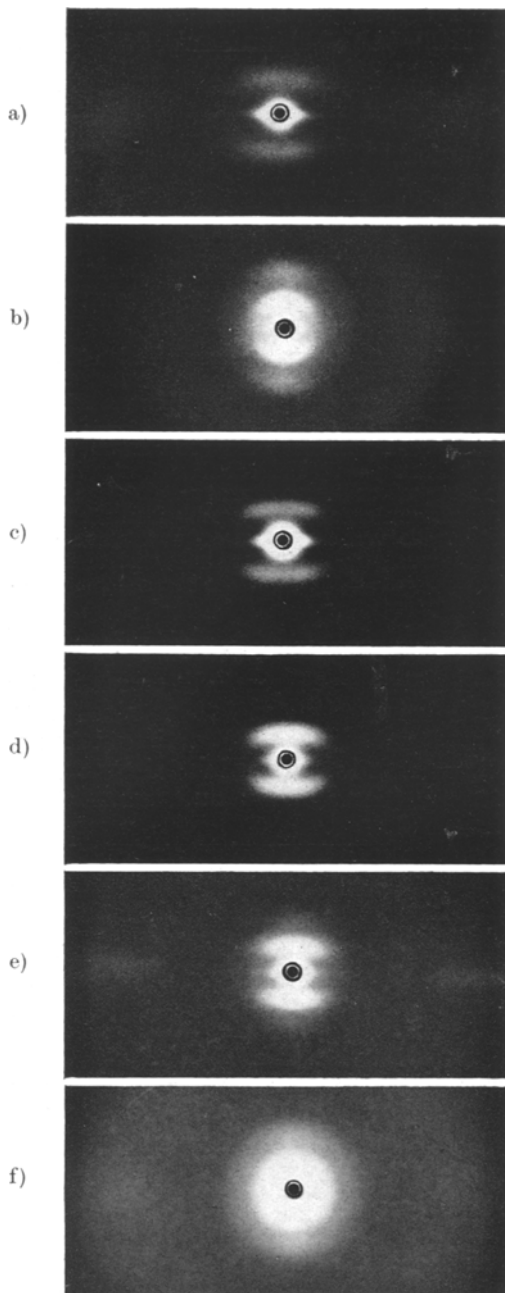


Abb. 2. Röntgen-Kleinwinkelreflexe von Perlonpräparaten (200 mm-Kammer) vor und nach Quellung in HCl (1 Std. 20° C) auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen (63 Std. belichtet) – a) Ausgangsperlon 2 den $dM_1 = 64,9 \text{ \AA}$ – b) Quellung 10% HCl, 13,2% PWS $dM_1 = 94,2 \text{ \AA}$, $dM_2 = 42,6 \text{ \AA}$, $dM_3 = 25,7 \text{ \AA}$ *) – c) Ausgangsperlon 20 den $dM_1 = 69,4 \text{ \AA}$ – d) Quellung 10% HCl $dM_1 = 88,4 \text{ \AA}$ – e) Quellung 10% HCl, 2,6% PWS $dM_1 = 88,9 \text{ \AA}$, $dM_2 = 43,2 \text{ \AA}$, $dM_3 =$ nicht vorhanden – f) Quellung 12% HCl, 8,4% PWS, $dM_1 = 98,4 \text{ \AA}$, $dM_2 = 44,4 \text{ \AA}$, $dM_3 = 25,8 \text{ \AA}$

*) Nur im Original erkennbar.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Während Perlonfäden vor und nach der HCl-Behandlung im EM keine Perioden oder gelegentlich höchstens nur sehr unsichere Andeutungen erkennen lassen, zeigen sie nach der PWS-Einlagerung deutliche Perioden.

Für die Präparierung wurden die Fasern in 1–2 mm lange Stapel zerschnitten, 0,2 g davon in 20 ccm destilliertem Wasser im wassergekühlten Homogenisator der Firma Bühler/Tübingen etwa 10 Minuten aufgeschlagen und in bekannter Weise auf Objektträgerplättchen im EM unmittelbar beobachtet. Wenn auch die Defibrillierbarkeit der Fasern nach der HCl-Behandlung immer noch gering ist, so reicht sie doch jetzt zur Erzielung guter Präparate aus.

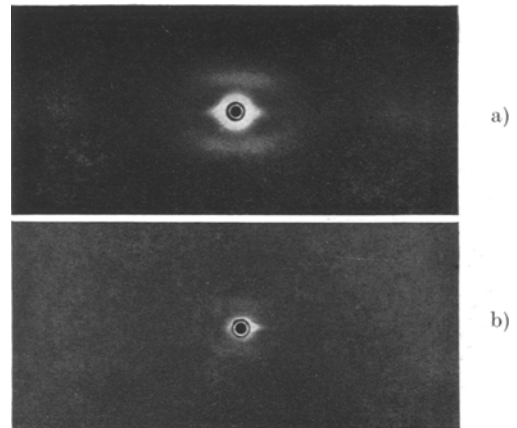


Abb. 3. a) Ausgangsperlon 20 den $dM_1 = 64,9 \text{ \AA}$ (63 Std. belichtet) – b) Unter 11% HCl im Keesomröhrchen aufgenommen $dM_1 = 103 \text{ \AA}$ (63 Std. belichtet)

Dabei erfolgt die Auflockerung in den Präparaten oft bis zu sehr regelmäßigen Feinstfibrillen mit der Dicke von 50–100 Å (Mizellarstränge), von denen fast jede eine charakteristische periodische Längsunterteilung erkennen läßt.

Die Feinstfibrillen treten besonders deutlich hervor, wenn die Präparate mit Schwermetall, z.B. Pt-Ir, beschattet werden (Abb. 5). Die Schwermetallbeschattung führt aber bei der Darstellung der Strukturperiode zu einer großen Unsicherheit, da die Aufdampfschicht selbst strukturiert ist und darum die im Bild beobachtete Intensitätsverteilung dem Überlagerungsbild der inneren Faserstruktur mit der Aufdampfstruktur entspricht. Infolge der starken Kontrastwirkung einer Pt-Ir-Aufdampfschicht wird sogar im allgemeinen die Eigenstruktur dieser Fremdschicht überwiegen. Aus diesem Grunde haben wir für alle unsere Untersuchungen ebenso wie bei den früheren Untersuchungen auf eine zusätzliche Schwermetallbeschattung der gefärbten Fasern verzichtet.

Abb. 6 gibt eine EM-Aufnahme der Perlonprobe 20 den mit 1,5% PWS (9% HCl) vorbehandelt, lfd. Nr. 3 in Tabelle 1, 2 und 3), für die sich in jeder Einzelfibrille eine Periode von $\approx 70\text{--}90 \text{ \AA}$ auszählen läßt, was in bester

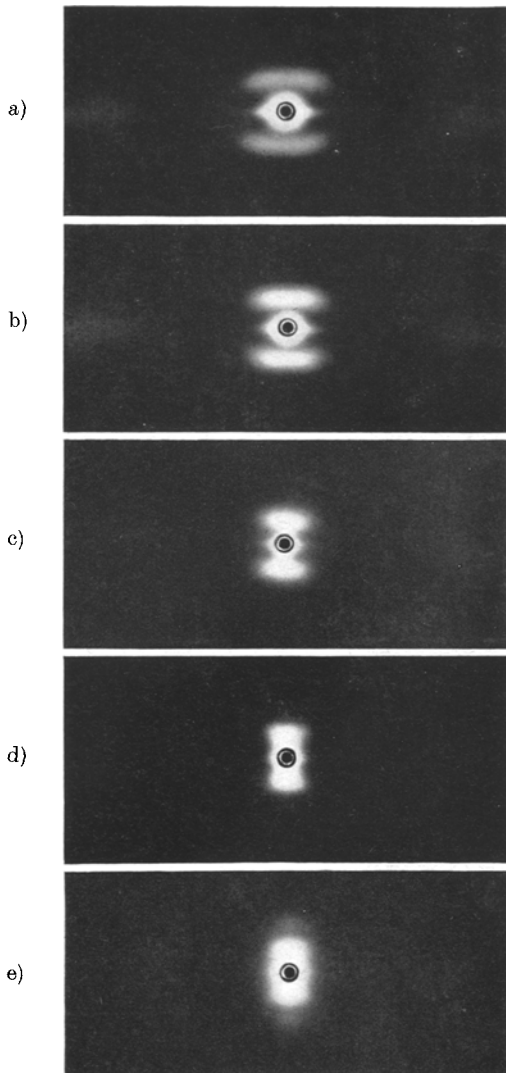


Abb. 4. Röntgen-Kleinwinkelreflexe von Perlonpräparaten (200 mm-Kammer) (63 Std. belichtet) vor und nach dem Tempern, sowie Quellung in HCl (1 Std. 20° C), auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen
 a) Ausgangsperlon 20 den $dM_1 = 64,9 \text{ \AA}$ - b) Getempert bei 160° C (2 Std.) $dM_1 = 76,0 \text{ \AA}$ (Vierpunktdiagramm - c) Getempert bei 205° C (2 Std.) $dM_1 = 104,1 \text{ \AA}$ - d) Wie c), Quellung 10% HCl (1 Std. bei 20° C), 3,9% PWS, $dM_1 = 119,9 \text{ \AA}$, $dM_2 = 50,1 \text{ \AA}$ e) Wie c), Quellung 10% HCl (6 Std. bei 50° C), $\approx 4\%$ PWS, $dM_1 = 99,9 \text{ \AA}$, $dM_2 = 49,7 \text{ \AA}$

Übereinstimmung mit dem Röntgen-Kleinwinkelwert von $\bar{d} \approx 85 \text{ \AA}$ steht. Zu demselben Ergebnis führt auch die EM-Aufnahme in Abb. 7 der Perlonprobe 2 den mit 8,4% PWS (9% HCl lfd. Nr. 6), für die der Ausmessung von $\approx 90 \text{ \AA}$ eine Röntgen-Kleinwinkelperiode von $\approx 92 \text{ \AA}$ gegenübersteht. Zu hiervon zunächst scheinbar abweichenden Messungen führen die EM-Aufnahmen

an den Perlonproben 20 den mit 4,8% PWS (10% HCl) (Abb. 8) und mit 6,2% PWS (lfd. Nr. 5) sowie an der Probe 2 den mit 14,9% PWS (11% HCl) (lfd. Nr. 5) in Abb. 9. Die Messungen ergeben in allen diesen Fällen Werte zwischen 40 und 50 \AA in guter Übereinstimmung mit der im Kleinwinkeldiagramm erkennbaren zweiten Periode von 41–45 \AA .

Abb. 10 gibt die EM-Aufnahme eines mit Cholsäure beschwerten Perlonpräparates. Die ausgemessene Periode ist 50 \AA .

Zur Anfärbung mit Cholsäure wurde Perlon (20 den) mit 11% HCl vorgequollen und nach dem Auswaschen und Trocknen 48 Std. mit einer 5%igen Cholsäurelösung behandelt (5 g Cholsäure in 10 ccm n NaOH gelöst und mit Pufferlösung auf 100 ccm aufgefüllt; p_H der Endlösung = 8). Nach der Imprägnierung werden die abgepreßten Fasern einmal mit 50%iger Essigsäure gedeckt und anschließend erschöpfend mit Wasser gewaschen. Die von der Faser aufgenommene Cholsäuremenge wurde durch Auslösen mit absolutem Alkohol ermittelt; gef.: 3,4% Cholsäure bez. auf Ausgangsperlon.

Untersuchung an getemperten Perlonfäden

Schon früher war festgestellt worden (11), daß sich beim Tempern infolge einer Vergrößerung der feinfibrillären Struktur die Meridianreflexe im Kleinwinkeldiagramm in Richtung auf den Meridian zusammenziehen. Wir haben festgestellt, daß getemperte Perlonpräparate nach der Quellung in Salzsäure³⁾ PWS ebenfalls aufnehmen und danach die grobfibrilläre Struktur behalten haben.

Abb. 4a–e geben die Röntgen-Kleinwinkeldiagramme von getemperten Perlonfäden vor und nach der Quellung in Salzsäure und Einlagerung von PWS. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei den nicht getemperten Fasern mit dem Unterschied, daß die meridialen Reflexe infolge der größeren Fibrillen punktförmigen Charakter zeigen. Der Temperatureffekt wird durch die elektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt. Auch nach dem Aufschlagen geben diese Präparate im EM meist nur größere Fibrillen mit einer Breite von 0,05–0,1 μ (Abb. 11–13), woraus im übrigen auch zu folgern ist, daß die Aufspaltung der nicht getemperten Perlonfäden im Homogenisator bis zu den Mizellarsträngen von 50–100 \AA nicht durch die HCl-Quellung vorbereitet oder verursacht ist, sondern in der Struktur dieser Fasern begründet ist.

³⁾ Die Kontraktion der bei 205° C getemperten Fäden bei der anschließenden Quellung in Salzsäure (10% HCl, 20° C) beträgt für Perlon von 20 den noch 3,4% (Gesamtkontraktion bei Temperung und HCl-Quellung $\approx 16\%$ gegenüber 18% bei der Quellung der ungetemperten Fäden in 10% HCl 20° C).

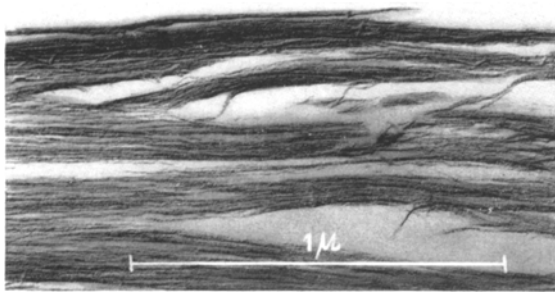


Abb. 5. Aufgeschlagenes Perlon mit 1,5% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) mit Pt-Ir beschattet, Vergr.: 50000:1 (Gü/58/134)

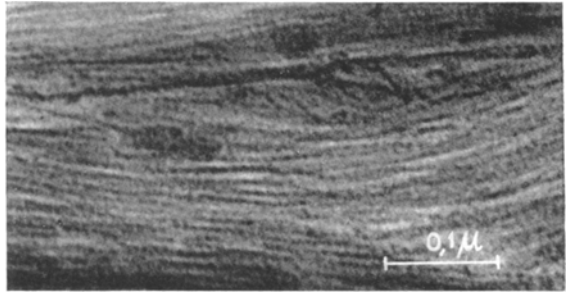


Abb. 6. Aufgeschlagenes Perlon mit 1,5% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) P.: 70–90 Å. Vergr.: 150000:1 (Gü/58/123, Neg. Kopie)

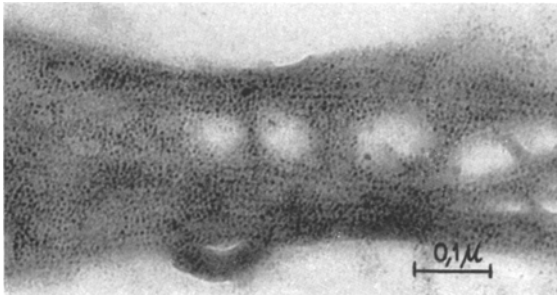


Abb. 7. Aufgeschlagenes Perlon mit 8,4% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) P.: 70–90 Å. Vergr. 100000:1 (Gü/59/001)

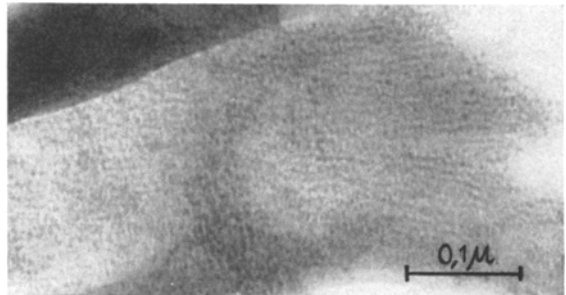


Abb. 8. Aufgeschlagenes Perlon mit 4,8% PWS (Vorbehandlung mit 10% HCl) P.: 40–50 Å. Vergr.: 150000:1 (Gü/58/111)

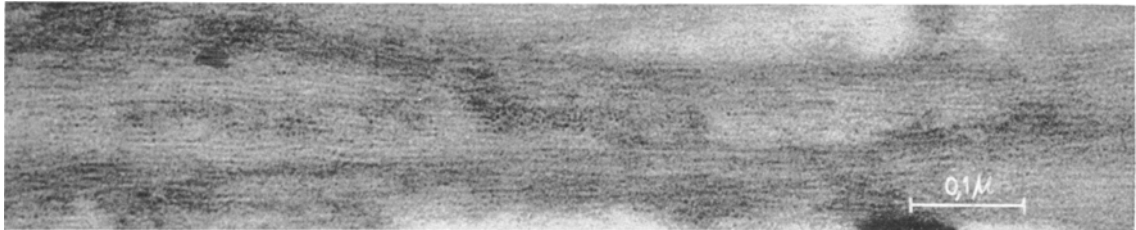


Abb. 9. Aufgeschlagenes Perlon mit 14,9% PWS (Vorbehandlung mit 11% HCl) P.: 40–50 Å. Vergr. 150000:1 (Gü/59/007)

Bei den Fibrillen der getemperten Fäden erkennt man oft eine deutliche Längsstreifung (Abb. 11), ähnlich der bei Fortisanfibrillen beobachteten (12). Die Streifung dürfte auch bei den getemperten Perlonfäden durch die Mizellarstränge verursacht sein, die sich zwar bei dem Tempervorgang vereinigt haben, dabei aber nicht so verschmolzen sind, daß ihre Begrenzungslinien verschwinden. Das ist im Rahmen der einschlägigen Betrachtungsweise durchaus verständlich, da der Kontakt zwischen den Mizellarsträngen jeweils nur durch die gitterungeordneten Segmente hergestellt wird, deren geringere Packungsdichte bei gleicher Anzahl „durchlaufender“ Kettenmoleküle zur Bildung von Höckern bzw. Wülsten führt, die Kontakt und Haftung zwischen

den Mizellarsträngen vermitteln (Quervernetzung).

Im übrigen ist die Vereinigung der Mizellarstränge keineswegs so gleichmäßig, wie dies z. B. bei den technisch hergestellten Fortisanfasern festgestellt wurde, deren aufgeschlagene Fibrillen als Ausdruck einer verhältnismäßig sehr weitgehenden seitlichen Ausrichtung gleichartiger Mizellarsegmente eine streifenförmige Ausbildung der Kontraste im EM über die gesamte Breite der Fibrillen ähnlich wie bei Kollagen aufweisen. Bei den getemperten Perlonfäden erkennt man nur stellenweise Andeutungen einer derartigen Seitenordnung (Abb. 12). Vermutlich ist diese Unregelmäßigkeit in der Durchführung der Temperversuche begründet, bei denen die Fäden ohne Spannung aufgeheizt

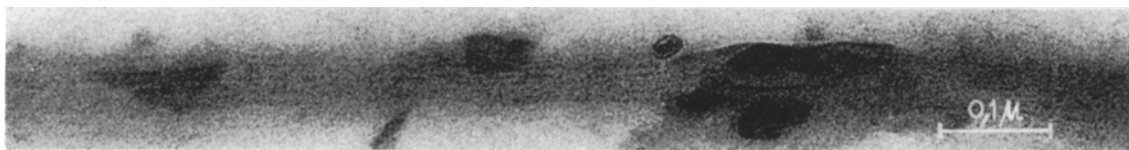


Abb. 10. Aufgeschlagenes Perlon mit 3,4 % Cholsäure (Vorbehandlung mit 11% HCl) P.: $\approx 50 \text{ \AA}$ Vergr.: 150000:1 (Gü/59/088).

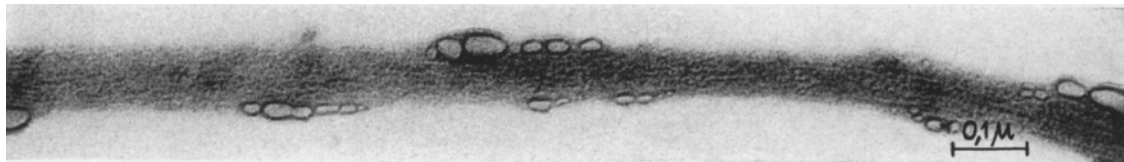


Abb. 11. Aufgeschlagenes Perlon mit 6,7 % PWS, getempert, P.: $\approx 100 \text{ \AA}$. Vergr. 100000:1 (Gü/59/014). Die blasigen Gebilde stellen Artefakte dar, die durch Verdampfungsprozesse bei der Elektronenbehandlung entstanden sind

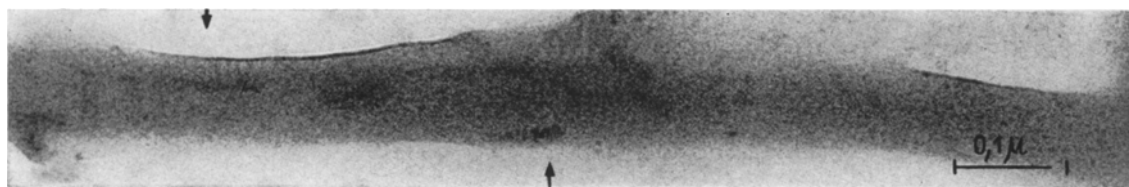


Abb. 12. Aufgeschlagenes Perlon mit 2,7% PWS, getempert, P.: 80–100 \AA . Vergr.: 150000:1 (Gü/59/011)

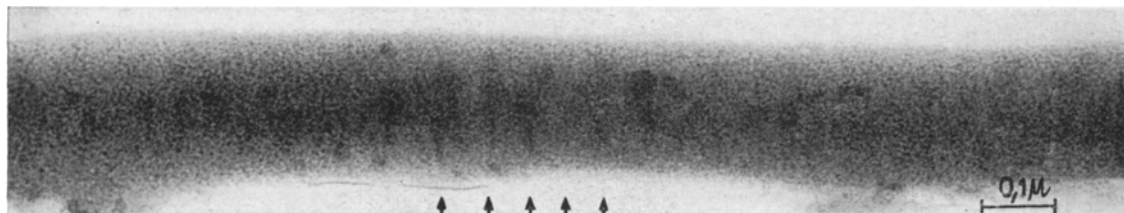


Abb. 13. Aufgeschlagenes Perlon mit 6,7% PWS, getempert, Andeutung einer großen Periode von 500 bis 600 \AA . Vergr.: 100000:1 (Gü/59/016)

wurden. Die unter diesen Bedingungen auftretende starke Kontraktion (S. 42) führt neben der Desorientierung vermutlich auch zu unregelmäßigen Verwerfungen in der gegenseitigen Lage der Mizellarstränge bzw. Feinfibrillen. Die starke mechanische Beanspruchung der Perlonfäden beim Aufschlagen (vgl. oben) könnte in der gleichen Richtung wirken. Abb. 13 läßt erkennen, daß nach dem Zusammenschluß der Mizellarstränge auch die Andeutung einer großen Periode mit 500–600 \AA auftritt.

Diskussion

Die Versuchsergebnisse bei Perlon werden zunächst im Zusammenhang mit bekannten Beobachtungen über große Perioden bei anderen Fasern betrachtet und anschließend im Rahmen des speziellen Strukturproblems der Kollagenfasern diskutiert.

Die bei Perlon als dem zweiten Beispiel für eine kombinierte Untersuchung an synthetischen Fasern durch Röntgenstrahlung und Elektronenmikroskopie gemachten Feststellungen bestätigen teils die an anderen Faserbeispielen beobachteten Erscheinungen, teils gehen sie über diese nach mehreren Richtungen hinaus.

Periodenänderung durch Quellung und Begründung. Eine mit der Quellung zunehmende Vergrößerung der Röntgen-Strukturperiode ist bei anderen verstreckten synthetischen Fasern wiederholt beobachtet worden.

6.6-Nylon zeigt bei der Quellung in wässrigem Phenol eine Vergrößerung der Periode von 74 auf 140 \AA (13), 6.10-Nylon (7% Phenol/Wasser bei 75° C ausgewaschen) eine Vergrößerung der Periode von 75 auf 102 \AA (14), Perlon U (15) (unter 5% Phenol/Wasser) eine Vergrößerung von 75 auf 104 \AA (16); nach dem Auswaschen des Phenols mit Wasser nimmt die Vergrößerung etwas ab (auf 92 \AA). Die bei Perlon beobachtete Änderung der großen Strukturperiode durch die

Quellung in Salzsäure hält sich also einschließlich der teilweisen Relaxierung nach dem Auswaschen des Quellmediums etwa in denselben Grenzen wie in den bekanntesten Fällen. Im übrigen ist diese Änderung durch Quellung mit der schon in der ersten Mitteilung von Hess und Kiessig (17) beschriebenen Änderung beim Tempern zu vergleichen.

Berücksichtigt man, daß die Größe der Periode die Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich ist und daß die PWS-Einlagerung in den Unordnungsbereichen erfolgt, dann könnte die mit der Quellung bzw. der Vergrößerung der Periode zunehmende PWS-Aufnahme durch eine Zunahme des Unordnungsbereiches im Periodenabschnitt infolge der Quellung gedeutet werden. Die Wirkung der Quellung auf den verstreuten Fasern bezieht sich also auf beide Ordnungsbereiche: Im gittergeordneten Anteil wird infolge der Entspannung bei der Quellung der Ordnungsgrad erhöht (Verschärfung der Interferenzen S. 40), der gitterungeordnete Anteil wird mengenmäßig vergrößert. Die dabei stattfindende Periodenänderung legt die schon früher erörterte Annahme nahe, daß diese unter vollständiger Neuordnung erfolgt, wobei sich der Übergang vom gitterungeordneten in den gittergeordneten Abschnitt verschärft.

Zur Frage der Nebenperioden bei Perlon nach der PWS-Einlagerung und bei anderen synthetischen Fasern. Besonders auffallend ist bei Perlon das Auftreten mehrerer Perioden nach der PWS-Einlagerung, was wir bei Zellulose und PVA bisher nicht beobachtet haben. Zum Verständnis der Erscheinung ist entscheidend, daß die elektronenmikroskopische Darstellung der auch im Röntgenbild auftretenden kleineren Periode von ≈ 41 bis 45 \AA infolge Einlagerung von PWS eine

Deutung als röntgenographisch nach dem Braggschen Gesetz sich ergebende 2. Ordnung der Hauptintensität ($80\text{--}90 \text{ \AA}$) ausschließt. Man muß vielmehr annehmen, daß der zweite Meridianreflex und auch der dritte weitere Strukturperioden im Wechsel von gittergeordneten und ungeordneten Bereichen darstellen, also gleichsam als Strukturperioden „mit höheren Frequenzen“ aufzufassen sind, deren Bildung auf das bisher noch unbekanntes Ordnungsgesetz bei linearpolymeren Kettenmolekülen zurückgeht (18). Berücksichtigt man, daß gemäß Tabelle 2 die höheren Strukturperioden bevorzugt bei höherer PWS-Einlagerung auftreten, dann würde durchaus verständlich, wenn bei Einlagerung kleinerer PWS-Mengen, die bevorzugt zunächst nur in die ungeordneten Bereiche der Grundstrukturperiode eintreten, im EM nur die Periode mit $70\text{--}90 \text{ \AA}$ erkennbar ist (Tabelle 3).

Mit zunehmender PWS-Aufnahme nimmt die Häufigkeit einer Beschwerung auch durch die höheren Strukturperioden zu, was sich im Röntgen-Kleinwinkeldiagramm durch das Auftreten der Reflexe entsprechend $d_2 \approx 41$ bis 45 und $d_3 \approx 25 \text{ \AA}$ neben $d_1 \approx 80\text{--}90 \text{ \AA}$ äußert und im EM mit dem Auftreten der Periode $\approx 40\text{--}50 \text{ \AA}$. Da diese Periode etwa halb so groß wie die größere ist, fällt sie im EM-Bild mit der größeren zusammen, so daß die Anwesenheit der größeren Periode im Rahmen der gegebenen Aufnahmetechnik nicht hervortritt. Die Periode von $\approx 25 \text{ \AA}$ liegt schon an der Grenze der Auflösbarkeit des verwendeten Elektronenmikroskopes.

Die Deutung der bei Perlon festgestellten Periodenserie als eine Serie von Struktur-

Tabelle 3

Vergleich der Röntgen-Kleinwinkelperioden mit den im Elektronenmikroskop dargestellten Perioden bei Perlonfäden mit verschiedenem Titer (angegeben in μ)

Nr. entsprech. Tab. 1 u. 2	Dicke des Einzelfadens in μ	% HCl bei der Vorquellung	% PWS/Faser	Röntgenperioden $\approx \text{ \AA}$			EM-Periode $\approx \text{ \AA}$	Registrier-Nr. Dr. Gütter
3	48	9	1,5	85,4	41,1		70-90	Gü/58/123
	48	10	4,8*	88,9	43,2		40-50	Gü/58/113
	48	11	6,2	98,1	43,5		40-50	Gü/58/117,
								127
6	16	9	8,4	91,6	45,1	25,7	70-90	Gü/59/001
	16	10	11,7	94,3	42,4	25,7	40-70	Gü/59/032 bis
5	16	11	14,9	98	43,5	25	40-50	Gü/59/006,
								007/008
	24	10	5,2	87,5	41,0		≈ 50	Gü/59/026 bis
								031

*) In diesem Fall war der Perlonfaden vor der PWS-Einlagerung in 1-2 mm lange Stapel geschnitten worden.

perioden verschiedener Ordnung wird noch durch den Versuch bestätigt, höhere Ordnungen des meridialen Röntgenreflexes am nicht mit PWS beschwerten Perlon durch entsprechend lange Belichtungszeiten nachzuweisen. Nach 160-stündiger Belichtungszeit (statt 65 Std.) erkennt man zwar eine sehr schwache Andeutung der 2. Ordnung, die aber mit dem nach Einlagerung einer genügenden Menge PWS an derselben Stelle im Röntgendiagramm auftretenden starken Reflex intensitätsmäßig überhaupt nicht vergleichbar ist.

Hess und Kiessig (19) hatten bei Polyurethan ebenfalls die zweite Ordnung des KW-Reflexes beobachtet, die in diesem Fall mit größerer Intensität als bei Perlon auftritt, und W. O. Statton (20) hat vor einigen Jahren bei Linear-Polyäthylen den KW-Reflex sogar mit 3 Ordnungen festgestellt (d_1 201 Å d_2 93 Å d_3 61 Å). Nachdem bei PWS-beschwertem Perlon KW-Reflexe ebenfalls in 3 bzw. 4 Ordnungen auftreten, die ihrer Lage und Intensität nach als zusammengehörige Ordnungen im Sinne der Bragg'schen Reflexionsgleichung betrachtet werden könnten ($d_1 \approx 100$ Å $d_2 \approx 50$ Å $d_4 \approx 25$ Å), die aber entsprechend den EM-Aufnahmen gar nicht als die nach Bragg zu erwartende Ordnungsfolge einer einzigen Netzebenen-schar aufgefaßt werden können, sondern einer Folge von Strukturperioden verschiedener Ordnung zu entsprechen scheinen und deren Bildung auf ein bisher noch unbekanntes Ordnungsgesetz bei linearpolymeren Kettenmolekülen zurückgehen dürfte (21), erhebt sich die für die weitere Entwicklung des Gebietes wichtige Frage, inwieweit auch andere Fasern von der Möglichkeit betroffen werden, die einfache Betrachtung nach Bragg fallenzulassen. Eine Entscheidung darüber ist durch eine ergänzende elektronenmikroskopische Prüfung der Perioden wie im vorliegenden Falle von Perlon zu erwarten.

Perlonperioden und Kollagenstruktur

Die Bedeutung der Beobachtungen an Perlon für die Kollagenstruktur wird ohne weiteres ersichtlich, wenn man an die Argumente anknüpft, die wiederholt gegen die Annahme einer periodischen Wechselfolge kristallinegeordneter und ungeordneter Fasersegmente⁴⁾ als Ursache für die Querstreifen-

struktur des Kollagens, zumal auch nach Behandlung mit PWS, geltend gemacht worden sind.

1. Eine Fixierung der Kontrastmittel, insbesondere auch der Gerbstoffe durch Eindringen in ungeordnete Fasersegmente hält man wegen ihrer verhältnismäßig hohen Molekülgröße für „ausgeschlossen“ (22).

2. Demgegenüber wird die Annahme einer periodischen Folge massierter basischer Gruppen innerhalb der Proteinketten zur Erklärung der periodischen Lokalisierung bei der Aufnahme von PWS u. a. bevorzugt (23).

3. Die kleinste Streifenbreite von 15 Å im Streifenbild des mit PWS kontrastierten Kollagens, die bereits molekulare Dimensionen darstellt, ist zugunsten eines engen Zusammenhanges zwischen Querstreifung und Molekularstruktur und gegen die Möglichkeit ungeordneter Faserbereiche gedeutet worden (24).

4. Die auch bei starker Überdehnung von Kollagenfasern zu beobachtende Konstanz des relativen Streifenzustandes ist mit der Vorstellung einer periodischen Wechselfolge geordneter und ungeordneter Segmente „unvereinbar“ (25), weil dann anzunehmen wäre, daß beide Segmentarten gleich dehnbar seien.

5. Die Folge hell-dunkel in der Querstreifung sollte sich nach Behandlung mit Kontrastmittel umkehren (26), wenn dieses durch Einlagerung in die ungeordneten Segmente wirkt, was nicht beobachtet wird.

Im Zusammenhang mit Kollagen ist bei Perlon vielleicht die überraschendste Erscheinung, daß diese synthetische Polyamid-faser PWS aufnimmt auch ohne daß basische Gruppen vorhanden sind. Die höchste bei Perlon zu erzielende Aufnahme von nicht auswaschbarer PWS beträgt $\approx 15\%$ (bezogen auf das Gewicht der Ausgangsfaser), und zwar für hohe Quellgrade. Da diese mit 11–12% HCl (abhängig vom Titer der Faser) erreicht werden und oberhalb dieser Konzentration Perlon chemisch angegriffen wird, bedeutet die Aufnahme von $\approx 15\%$ PWS für Perlon annähernd die höchstmögliche. Unter vergleichbaren Bedingungen werden von nativem Kollagen 41–44% nicht auswaschbare PWS fixiert (27). Die Feststellung, daß relativ hohe Beträge an PWS von faserigen Polyamidsystemen auch ohne basische Gruppen fixiert werden können, schließt

⁴⁾ Diese Annahme ist schon länger durch R. S. Bear auf Grund der Beobachtungen von Hess und Kiessig an den synthetischen Fasern und der Bestätigung seitens amerikanischer Forscher befürwortet worden, vgl. O. E. A. Bolduan u. R. S. Bear, *Polymer Sci.* **5**, 159 (1950);

R. S. Bear, O. E. A. Bolduan u. T. P. Salo, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* **46**, 106 (1951); R. S. Bear u. O. E. A. Bolduan, *J. Appl. Physics* **22**, 191 (1951); R. S. Bear, *Adv. Protein Chem.* **7**, 69 (1952); vgl. auch die Zusammenstellung von R. Zahn, *Angew. Chem.* **64**, 295 (1952).

selbstverständlich nicht aus, daß in Gegenwart von basischen Gruppen PWS zusätzlich durch diese gebunden werden kann, worauf vermutlich die höhere PWS-Aufnahme bei Kollagen hinweist (40–41% gegenüber maximal 15% bei Perlon). – Jedenfalls ergibt sich aus den Versuchen an Perlon, daß es zur Fixierung von PWS in Polyamidfasern basischer Gruppen grundsätzlich nicht bedarf.

Weiterhin scheint für den Vergleich mit Kollagen wesentlich zu sein, daß die Perlonperioden vor und nach der PWS-Einlagerung exakt dieselben sind: vor der Einlagerung im Röntgen-KW-Diagramm, nach der Einlagerung im KW-Diagramm und in der EM-Aufnahme erkennbar. „Die wesentliche Wirkung der Anfärbemittel bei Kollagen (PWS, basische Chrom-III-Salze) beruht auf einem Ordnen, einem in „Registerbringen“ der Polypeptidketten (28). Bei Perlon trifft diese Anschauung gewiß nicht zu: der Ordnungszustand ist grundsätzlich vorgegeben und wird nicht erst durch die Anfärbung hergestellt. Die „Register“ der Peptidketten liegen bereits vor der Einlagerung fest, sie sind nach allem, was durch unsere Versuche an verschiedenartigen Fasertypen erschlossen werden konnte, von der *chemischen* Eigenart weitgehend unabhängig.

Mit dem Nachweis der Einlagerung von PWS in die ungeordneten Faserbereiche bei Perlon entfällt auch das oben erwähnte Argument, daß die Molekülgröße der Kontrastmittel zu hoch sei, um in ungeordnete Faserbereiche einzutreten. Schon die Einlagerung von polymeren Jodketten und Thallium bzw. Thalliumjodid nicht nur in die aufgelockerten röntgenamophen Faserabschnitte, sondern auch in das Zellulosegitter (29) hatte gezeigt, daß verhältnismäßig hochmolekulare Atomkomplexe in das Innere von Fasern einzudringen vermögen. Gewiß übertrifft eine Molekülgröße von ≈ 5700 , wie sie für PWS zutrifft, noch die eingelagerten Jodketten (bei Kettenlängen von ≈ 10 J Atomen Molekülgröße 1270) erheblich. Bei PWS ist denkbar, daß die kugeligen Molekülkomplexe nicht wie Jod und Thallium im Falle von Zellulose und PVA tief in die ungeordneten Bereiche eindringen, sondern in einer Außenzone unbekannter Tiefe festgehalten werden, was für die Kontrastwirkung jedenfalls genügen dürfte.

Die im Perlon nachgewiesene Periodenfolge entsprechend $d_1 = 70\text{--}100 \text{ \AA}$ $d_2 = 41\text{--}45 \text{ \AA}$ $d_3 = 25 \text{ \AA}$ zielt ebenfalls auf das erwähnte Problem der kleinsten Streifenbreite von 15 \AA

im Streifenbild des mit PWS kontrastierten Kollagens. Die Periode von $\approx 25 \text{ \AA}$ umfaßt einen gittergeordneten und ungeordneten Anteil, so daß die zugehörige Streifenbreite eines der Anteile genau der Größenordnung der bei Kollagen im EM ausgemessenen kleinsten Streifenbreite entspricht. Das Auftreten kleinster, bereits an molekulare Dimensionen heranreichender Streifenbreiten ist also kein Argument gegen die Annahme der Wechselfolge „ungeordnet-kristallin“ als Erklärung für die Streifenstruktur von Kollagen. Der Nachweis von Nebenperioden bei Gültigkeit dieser Wechselfolge erschwert die klassische Betrachtungsweise für die Kollagen-Streifenstruktur erheblich.

Wegen der bei Kontraktion von Perlonfasern wahrscheinlich gemachten Variation des Verhältnisses kristallin-nicht kristallin in den beiden Segmentarten, das sich bei Dehnung umkehrt, was jeweils nur durch eine völlige Neuregelung des Ordnungszustandes möglich erscheint, bedeutet die bei starker Überdehnung von Kollagenfasern bemerkte Konstanz der relativen Streifenabstände nichts für eine gleiche Dehnbarkeit der beiden Segmentarten, sondern legt auch hier die Annahme einer leichten Umwandelbarkeit im Verhältnis kristallin-nicht kristallin bei der Dehnung nahe.

Schließlich steht auch die Konstanz des Kontrastmusters von Kollagen vor und nach der Behandlung mit PWS mit der neuen Auffassung in keinem Widerspruch. Durch eine aufschlußreiche Untersuchung aus der Schule von *K. D. Orechowitsch* und *A. A. Tutstanowskin* (30) ist bekannt geworden, daß das im Kollagen enthaltene Kohlenhydrat (31) einen entscheidenden Einfluß auf das elektronenmikroskopische Schattenbild ausübt, indem nach seiner Auflösung die Kontraste verschwinden und nach der Regenerierung wieder auftreten⁵⁾. Wir glauben nicht, daß diese Beobachtung durch die Annahme eines periodischen Einbaus des Kohlenhydrates innerhalb der Proteinketten des Kollagens gedeutet werden kann (32). Verständlich würde die Beobachtung durch die Placierung des Kohlenhydrates in die gitterungeordneten Segmente, wodurch die Dichte dieser Segmente erhöht wird, die im kopierten Bild der EM-Aufnahme dunkel erscheinen und auch nach der zusätzlichen Aufnahme von PWS in diese Segmente dunkel bleiben müssen.

⁵⁾ Die Versuche wurden selbstverständlich ohne Kontrastmittel durchgeführt.

Zusammenfassung

Nachdem in den vorangegangenen Versuchen die elektronenmikroskopische Darstellung der durch Röntgen-Kleinwinkelstrahlung aufgezeigten großen Längsperioden bei Zellulose- und PVA-Fasern in der besonders eindrucksvollen Streifenform möglich war, wobei neben der im KLV-Diagramm erkennbaren kleineren Längsperioden ($\approx 80\text{--}200 \text{ \AA}$) auch die bei Kollagen hervortretende Großperiode $\approx 500\text{--}800 \text{ \AA}$ so prägnant ausgebildet ist, daß diese Bilder zum Teil mit denen des Kollagens zum Verwechseln ähnlich sind, hat die vorliegende Untersuchung an Perlon als weiteres Modell für Kollagen unsere Erwartungen nur teilweise erfüllt.

Infolge eines diffusen Zustandes der zur Verfügung gestandenen technischen Perlonfasern (Farbwerke Bayer/Dormagen) sind nach Anfärbung mit PWS und Aufschlagen im EM nur Feinstfibrillen ($\varnothing \approx 50$ bis 100 \AA) erkennbar, in denen jede einzelne nur die kleinere Periode aufweist, die in ihrer Größe mit der aus dem KLV-Diagramm errechneten praktisch übereinstimmt. Wenn auch bei getemperten Perlonfäden, in denen sich nachweislich die Feinstfibrillen zu größeren Fibrillen vereinigt haben, gelegentlich eine Seitenordnung erkennbar ist, die der charakteristischen „Streifenform“ zu Grunde liegt, so kann das Bild wegen seiner Unregelmäßigkeiten, die wahrscheinlich auf Deformationen infolge der bei der Temperung auftretenden starken Schrumpfung zurückgehen, auch nicht näherungsweise mit z. B. den schönen EM-Aufnahmen von Fortisan, Colvadur u. a. verglichen werden. Dasselbe gilt auch für die vereinzelt in den getemperten Fäden angedeutete Überperiode von $500\text{--}600 \text{ \AA}$.

Die technischen Perlonfäden können eher nur mit dem Ordnungszustand in den Fibrillen des Prokollagens vor ihrer Vereinigung zur Kollagenfibrille verglichen werden. Unter Berücksichtigung dieser Befunde kann allerdings vermutet werden, daß im allgemeinen sich die große Überperiode ($500\text{--}800 \text{ \AA}$) bei allen bisher untersuchten Fasern erst im Verlauf der Aggregation der Feinstfibrillen (Mizellarstränge) ausbildet (vermutlich durch Überlagerung von zwei Arten von Feinstfibrillen mit etwas abweichender Periodengröße).

Im übrigen bleiben die großen Perioden in allen untersuchten Fasern nach wie vor immer noch rätselhaft. Sie sind bisher nur bei den natürlichen und aus Lösungen gefällten Faserproteiden röntgenographisch bestätigt, wo sie Anlaß zu hohen Ordnungen der Basis geben, die wir bisher in unseren Aufnahmen bei keinem Faserpräparat beobachten konnten.

Der Nachweis, daß die nach der PWS-Einlagerung in Perlon im Röntgen-KLV-Diagramm auftretenden Perioden ($d \approx 70\text{--}100 \text{ \AA}$, $d \approx 40\text{--}50 \text{ \AA}$, $d \approx 25 \text{ \AA}$) auch im EM zum Ausdruck kommen ($P \approx 70\text{--}100 \text{ \AA}$, $P \approx 40\text{--}50 \text{ \AA}$), läßt die wichtige Folgerung vermuten, daß die drei Röntgenreflexe, die nach der Bragg'schen Gleichung die 1., 2. und 4. Ordnung eines einzigen Interferenzsystems sein könnten, tatsächlich drei verschiedenen in Perlon nebeneinander vorkommenden Strukturperioden mit jeweils einer charakteristischen Frequenz entsprechen, die im Verhältnis von Grundfrequenz zu höheren Ordnungen zu stehen scheinen.

Durch den Nachweis der Einlagerung von PWS in Perlon und durch die Ergebnisse der kombinierten Untersuchung mit Röntgen-KLV-Strahlung und im EM, die nur im Rahmen der für Perlon nachgewiesenen Struktur mit regelmäßigem periodischen Wechsel geordneter und ungeordneter Fasersegmente verständlich sind, bieten die Möglichkeit, eine Reihe von Argumenten zu entkräften, die früher gegen die Übertragung einer derartigen Struktur auf Kollagen und andere Proteidfasern als Begründung für die Streifenstruktur

geltend gemacht worden sind. Durch den monotonen Aufbau von Perlon aus einer einzigen Aminosäureart (ϵ -Aminocapronsäure), die ihre Anordnung in der Kette eindeutig festlegt, scheint nunmehr bewiesen, daß das Auftreten von Perioden bei Proteidfasern nach dem Anfärben mit optisch-dichtem Material nichts mit periodischen Aminosäuresequenzen zu tun hat, sondern durch das auch für diese Fasern gültig scheinende Strukturprinzip mit der Wechselfolge geordneter und ungeordneter Abschnitte begründet ist, die mit verschiedenen Frequenzen auftreten können.

Schrifttum

- 1) Hess, K. u. H. Mahl, Naturwiss. **41**, 86 (1954); K. Hess, H. Mahl u. E. Güter, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957); K. Hess, E. Güter u. H. Mahl, Kolloid-Z. **158**, 115 (1958).
- 2) Hess, K., IV. Intern. Congr. f. Biochemie Wien, Sept. 1958, Bd. IX, 222; XIV, 246 (1959).
- 3) Hess, K. u. H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. physikal. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953); K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig u. I. Avisiers, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957); H. Kiessig, Kolloid-Z. **152**, 62 (1957).
- 4) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von W. Grassmann, Leder **6**, 241 (1955); K. Kühn, Leder **8**, 25 (1957).
- 5) Vorläufige Mitteilung, K. Hess, E. Güter u. H. Mahl, Naturwiss. **46**, 70 (1959).
- 6) Hess, K. u. H. Kiessig, Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953); H. Rothe, Kolloid-Z. **151**, 155 (1957).
- 7) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig u. I. Avisiers, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957), insbesondere S. 134; O. Kratky u. A. Sekora, Z. Naturforsch. **9b**, 505 (1954).
- 8) Hess, K. u. H. Kiessig, Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944), insbesondere S. 200, 210.
- 9) Hess, K. u. H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953).
- 10) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig u. I. Avisiers, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957).
- 11) Hess, K. u. H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. physikal. Chem. (A) **193**, 196 (1944).
- 12) Hess, K., E. Güter u. H. Mahl, Kolloid-Z. **158**, 115 (1958), insbesondere S. 116/118.
- 13) Bolduan, O. E. A. u. R. S. Bear, J. Polymer Sci. **5**, 159 (1950).
- 14) Arnett, L. M., E. P. H. Meibohm u. A. F. Smith, J. Polymer Sci. **5**, 737 (1950); E. P. H. Meibohm u. A. F. Smith, J. Polymer Sci. **7**, 449 (1951).
- 15) Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat und Butylenglykol.
- 16) Zahn, H., Melliand Text. **32**, 534 (1951); H. Zahn u. U. Winter, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952); K. Hess u. H. Kiessig, Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953), insbesondere S. 18.
- 17) Hess, K. u. H. Kiessig, l. c. Naturwiss. **31**, 171 (1943).
- 18) Vgl. dazu bereits K. Hess u. H. Kiessig, Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944), insbesondere S. 213/214.
- 19) Vgl. die Diskussionsbemerkungen Marburg 1951; Hess u. Kiessig, Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).
- 20) Statton, W. O., Du Pont-Bericht 1958.
- 21) Hess, K., Kolloid-Z. **158**, 5 (1958) (Vortrag Bad Oeynhausener Tagung 26. 9. 57). Vgl. auch Diskussion auf der Oeynhausener Tagung 1957.
- 22) Nemetschek, Th., W. Grassmann u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. **10b**, 61 (1955), S. 64; W. Grassmann, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 251; K. Kühn, Leder **8**, 25 (1957).
- 23) Schmitt, F. O., Harvey Lect. Series **40**, 249

(1944/45); O. E. Hall, M. H. Jakus u. F. O. Schmitt, J. Appl. Physics, **16**, 263 (1945); C. Wolpers, Makromol. Chem. **2**, 37 (1948), insbesondere S. 40; bes. K. Kühn, W. Grassmann u. U. Hofmann, Naturwiss. **44**, 538 (1957).

24) Nemetschek, Th., W. Grassmann u. U. Hofmann, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 62; W. Grassmann, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 249.

25) Nemetschek, Th., H. Grassmann u. U. Hofmann, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 68.

26) Nemetschek, Th., W. Grassmann u. U. Hofmann, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 64; W. Grassmann, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 251; K. Kühn, Leder **8**, 25 (1957).

27) K. Kühn, W. Graßmann und U. Hofmann, Naturwiss. **44**, 538 (1957).

28) K. Kühn, W. Graßmann u. U. Hofmann, Naturwiss. **44**, 538 (1957); **45**, 521 (1958); Z. Naturforschg. **13b**, 154 (1958).

29) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig u. J. Avisiers, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957).

30) Saides, A. L., A. A. Tutanosovkin u. G. W. Orlovskaja, C. R. Acad. Sci. UdSSR **104**, 563 (1955).

31) Grassmann, W. u. H. Schleich, Biochem. Z. **277**, 320 (1935).

32) Schneider, F., Angew. Chem. **61**, 759 (1949); W. Grassmann, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 255/256; U. Hofmann u. K. Kühn, Proc. Stockholm Conference on Electron Microscopy **1956**, S. 223.

European Research Associates, S. A., 95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgique)

Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse

IV. Propriétés des fibres de collagène: Enthalpie de mélange du collagène amorphe sec avec l'eau*)

Par Jean F. M. Oth

Avec 5 figures et 5 tableaux

(Reçu p. p. le 20 Octobre 1959)

I. Introduction

Nous avons montré, dans un article précédent (1), que les variations d'entropie $\overline{\Delta S}/V_0$ et d'enthalpie $\overline{\Delta H}/V_0$ (par cc. de fibres sèches) accompagnant la rétraction dans l'eau chaude des fibres de collagène tannées sont d'autant plus importantes que le tannage (pontage chimique) des échantillons a été poussé.

Nous avons interprété cet effet en faisant remarquer que ces quantités de rétraction correspondent à la transformation du collagène cristallin sec en collagène amorphe gonflé et comprennent donc au moins deux termes: un terme de fusion ($\Delta S/V_0$, $\Delta H/V_0$) relatif à la transformation du collagène cristallin sec en collagène amorphe sec et un terme correspondant au mélange du collagène amorphe sec avec l'eau de gonflement ($\Delta S_{\text{mél}}/V_0$, $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$).

Le terme de fusion doit être considéré comme étant indépendant du tannage; le terme de mélange serait alors responsable à lui seul de la variation des entropie et enthalpie de rétraction des fibres dans l'eau avec leur degré de tannage. Cette interprétation est justifiée: la composition des fibres à l'équilibre de gonflement – et donc les quantités de mélange – varie en effet avec la concentration en liens intermoléculaires présents dans les échantillons.

Nous nous sommes proposés de vérifier quantitativement ce point particulier de

l'interprétation du phénomène de rétraction du collagène en déterminant sur des fibres tannées différemment l'enthalpie de mélange avec l'eau de gonflement, l'enthalpie de rétraction de ces fibres étant connue.

2. Théorie

2a. Expression des quantités de mélange

Les quantités de mélange (exprimées par cc. de fibres sèches) sont évidemment les intégrales suivantes:

$$\Delta S_{\text{mél}}/V_0 = \frac{1}{V_0} \int_{n_1=0}^{n_1^{\text{éq}}} \overline{\Delta S}_1 dn_1 = \frac{-1}{V_1} \int_{v_2=1}^{v_2^{\text{éq}}} \frac{\overline{\Delta S}_1}{v_2^2} dv_2 \quad [1a]$$

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = \frac{-1}{V_1} \int_{v_2=1}^{v_2^{\text{éq}}} \frac{\overline{\Delta H}_1}{v_2^2} dv_2 \quad [1b]$$

$\overline{\Delta S}_1$ et $\overline{\Delta H}_1$ sont les entropie et enthalpie de dilution du réseau gonflé,

V_0 est le volume de l'échantillon sec,

V_1 est le volume molaire du solvant,

n_1 est le nombre de moles de solvant mélangées avec un volume V_0 cc. de polymère sec,

v_2 est la fraction de volume de polymère dans le mélange, i. e.:

$$v_2 = \frac{V_0}{n_1 V_1 + V_0} \quad n_1 = \frac{V_0}{V_1} \frac{1 - v_2}{v_2} \quad [1c]$$

$n_1^{\text{éq}}$ et $v_2^{\text{éq}}$ sont les mêmes grandeurs quand la fibre gonflée est en équilibre avec un excès de diluant.

La relation de Flory-Huggins (2) exprimant l'énergie libre de dilution $\overline{\Delta G}_1$ d'une

*) Travail effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Liège, Liège (Belgique).