



Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

Auswahl, Charakterisierung und Anwendung
spezieller Polymere für unterschiedliche
3D-Druck-Anlagen

Vorwissenschaftliche Arbeit verfasst von

Lilian Bruss
8a

Betreuer/in: MMag.^a Sigrid Diethart

2021/22

Europagymnasium Leoben
8700 Leoben, Moserhofstraße 7a

Abstract

Medical devices are constantly improving as research creates new possibilities to make them more efficient. A respectively new method is to produce medical devices out of polymers through additive manufacturing.

These devices show great advantages in comparison to conventional implants.

By virtue of the broad spectrum of properties polymers have, the material can be adjusted to the essential qualities, which are needed to meet the requirements for each medical product, e.g. flexible material for rib implants.

Other great benefits due to the manufacturing method are individualized shapes as well as efficient production. 3D-printing is one example for additive manufacturing and enables the customization of complex organic shapes according to each patient's personal data.

In order to evaluate optimal conditions for the manufacture, each polymer must be tested for specific properties and applied to an additive manufacturing device under multiple parameters to determine the ideal ones for the required result.

This work is divided into a theoretical and a practical part. The theoretical one will provide the reader with information on the manufacturing method and polymers, focusing on the types that are further investigated practically. The practical part shows the results of various tests that I have carried out in order to determine each materials' properties and how it affects their manufacturing conditions as well as their usage as medical devices.

Vorwort

Als Thema meiner Arbeit habe ich additiv verarbeitete Polymere und ihre Anwendung in der Medizintechnik gewählt, weil mich dieses Forschungsgebiet sehr fasziniert. Bereits vor dem Verfassen dieser Arbeit hat meine Chemieprofessorin, MMag.^a Sigrid Diethart, im Unterricht mein Interesse für das Projekt *CAMed* und dessen großes Potential für die Medizintechnik geweckt. Besonders spannend sind für mich dabei die Vorteile, die mit 3D-gedruckten Implantaten aus individuell angefertigten Polymeren erreicht werden können. Während eines fünfwöchigen FFG-Praktikums am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben habe ich die Chance genutzt, mit verschiedenen Polymeren selbst zu arbeiten und sie auf unterschiedlichen 3D-Druckanlagen zu testen. Weiters habe ich einen Praktikumstag an der Medizinischen Universität Graz verbracht und dort zusätzliche Einblicke in das *CAMed*-Projekt erlangt, die mich in meiner Entscheidung bestärkt haben, nach meinem Abschluss eine Karriere in der Medizintechnik anzustreben.

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Frau MMag.^a Sigrid Diethart bedanken, welche mich sowohl bei der Themenfindung als auch im Zuge des Schreibprozesses tatkräftig unterstützt und durch ihr Engagement mein Praktikum in die Wege geleitet hat.

Weiters gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer, welcher mein Praktikum an der Montanuniversität ermöglicht hat.

Ein großes Dankeschön an Herrn Dipl.-Ing. Stephan Schuschnigg, von dessen Expertise ich während meines Praktikums sehr profitiert habe. In seiner Funktion als Praktikumsbetreuer ist er stets eine sehr große Hilfe gewesen und meinen zahlreichen Fragen immer Rede und Antwort gestanden.

Abschließend möchte ich mich bei Univ.-Prof.ⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Ute Schäfer und Herrn Martin Tödting für den eindrucksvollen Praktikumstag an der Med Uni Graz bedanken.

Lilian Bruss

Niklasdorf, 03.01.2022

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	2
Vorwort.....	3
Inhaltsverzeichnis.....	4
1 Einleitung.....	7
2 Das CAMed-Projekt (Clinical Additive Manufacturing for Medical Applications)	8
2.1 CAMed-Projektpartner.....	8
2.2 Projektaufbau und Forschungsinhalte des CAMed-Projektes.....	10
2.3 Ziel und Hintergründe des CAMed-Projektes	11
3 Additive Manufacturing (AM).....	14
3.1 Allgemeine Vorgehensweise bei additiven Verfahren.....	14
3.2 Einteilung von additiven Fertigungsverfahren.....	15
3.2.1 Verwendung von Photopolymeren	15
3.2.2 Verwendung von Polymeren in Pulverform	16
3.2.3 Verwendung von Solid Sheet.....	17
3.2.4 Verwendung von geschmolzenen Polymeren	18
3.3 Additive Fertigung in der Medizintechnik.....	22
3.3.1 Anwendungsbereiche	22
3.3.2 Begrenzende Faktoren der additiven Fertigung in der Medizintechnik.....	23

4	Polymere	24
4.1	Grundlagen zur Beschreibung von Polymeren	24
4.1.1	Aufbau und Bindungsarten	24
4.1.2	Struktur der Polymere	25
4.1.3	Physikalische Ordnung	27
4.2	Einteilung nach dem mechanisch-thermischen Verhalten	28
4.3	Einteilung von Kunststoffen nach der Syntheseart	29
4.3.1	Additionspolymerisation (Polymerisation/Polyaddition)	30
4.3.2	Polykondensation	31
4.4	Charakterisierung praktikumsrelevanter Polymere	32
4.4.1	Polypropylen (PP)	32
4.4.2	Polymethylmethacrylat (PMMA)	34
5	Praktischer Teil	36
5.1	Materialcharakterisierung mittels DSC-Messung	36
5.1.1	Allgemeines zur DSC (=Differential Scanning Calorimetry)	36
5.1.2	Polypropylen-Copolymer-1	38
5.1.3	Polypropylen-Copolymer-2	39
5.1.4	Vergleich von PP-Cop-1 und PP-Cop-2	40
5.1.5	Polymethylmethacrylat (PMMA)	43
5.2	Materialcharakterisierung mittels pvT-Messung	44
5.2.1	Allgemeines zur pvT-Messung	44

Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

5.2.2	Polypropylen-Copolymer-1.....	47
5.2.3	Polymethylmethacrylat (PMMA).....	49
5.3	Materialcharakterisierung mittels rheologischer Messung.....	51
5.3.1	Allgemeines zur Rheologie und dem Hochdruckkapillarrheometer (HKR) ...	51
5.3.2	Polypropylen-Copolymer-1.....	52
5.3.3	Polymethylmethacrylat (PMMA).....	54
5.4	Druckversuche von Medizinprodukten aus unterschiedlichen Polymeren.....	55
5.4.1	Hintergrundinformation zur Kinnkappe	55
5.4.2	Vorversuche mit PLA (Polylactid)	57
5.4.3	Versuche mit medical-grade Polymeren	57
5.4.4	Testdruck von Kinnkappen bzw. Schädelimplantaten.....	59
5.5	Externer Praktikumstag an der Med Uni Graz	61
6	Zusammenfassung	63
7	Literaturverzeichnis	64
8	Abbildungsverzeichnis	66
	Selbstständigkeitserklärung.....	70
	Zustimmung zur Aufstellung in der Schulbibliothek.....	70

1 Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind 3D-gedruckte Medizinprodukte aus Polymeren. Additive Fertigung, wie der 3D-Druck, spielt in der Medizintechnik eine bedeutende Rolle, da das Verfahren zahlreiche Vorteile bei der Behandlung von Patienten/innen bringt. Ein Beispiel ist die Möglichkeit, individuelle Implantate, die der anatomischen Geometrie der Patienten/innen entsprechen, anzufertigen. Der 3D-Druck eignet sich aufgrund der schichtweisen Bauart gut, um komplexe organische Strukturen zu erzeugen. Polymere bieten sich aufgrund ihres breiten Spektrums an Eigenschaften für zahlreiche Anwendungsbereiche an.

Ziel dieser Arbeit ist es, ausgewählte Polymere zu charakterisieren und diese praktisch auf ihre Eigenschaften hin zu testen. Die Ergebnisse dienen zur Festlegung von Verarbeitungsparametern bzw. zur Feststellung der Eignung als Medizinprodukt.

Dabei liegt der Fokus auf dem technischen Aspekt, sprich dem Verhalten der Polymere und ihrer Anwendung auf unterschiedlichen Anlagen, obgleich dem medizinischen Standpunkt ein Teil der Arbeit gewidmet ist.

Der theoretische Teil der Arbeit gibt nach einem Einblick in das *CAMed*-Projekt einen Überblick über verschiedene additive Fertigungsverfahren und deren Anwendung in der Medizintechnik sowie über Polymere im Allgemeinen. Die Schwerpunkte liegen auf praktikumsrelevanten Polymeren und Fertigungsprinzipien. Der praktische Teil enthält experimentelle Untersuchungen zur Materialcharakterisierung ausgewählter Polymere hinsichtlich ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften. Darauf folgen Druckversuche zur Anfertigung von Schädelimplantaten bzw. Kinnkappen.

Während der theoretische Teil ausschließlich auf Literaturrecherchen mit einem Augenmerk auf Standardwerke basiert, wird der praktische Teil zum Großteil von eigenen Beobachtungen und Untersuchungsergebnissen gestützt.

2 Das CAMEd-Projekt (Clinical Additive Manufacturing for Medical Applications)

Auf den ersten Blick haben Organe, Flugzeugteile und Spielsachen nicht viel gemeinsam. Doch was alle diese Dinge vereint, ist die Tatsache, dass sie inzwischen mit dem 3D-Drucker hergestellt werden können. Gegenüber subtraktiven Fertigungsverfahren, bei denen Material mechanisch z.B. durch Fräsen entfernt wird, ist der 3D-Druck ein additives Verfahren. Durch die Zugabe von Material erfolgt ein schichtweiser Aufbau des Bauteiles. Dabei können die verwendeten Werkstoffe variieren. Dieser Drucktechnik ist von dem US-Ökonom Jeremy Rifkin bereits 2014 die Einleitung der dritten industriellen Revolution vorausgesagt worden. Auch die Medizintechnik wird im Sturm vom 3D-Druck erobert.¹

Eines der zahlreichen Projekte im Bereich Medizintechnik ist *CAMEd* – Kurzversion für „Clinical Additive Manufacturing for Medical Applications“. Wie schon das Akronym andeutet, handelt das Projekt von der Herstellung patientenspezifischer Medizinprodukte mittels additiver Fertigungsverfahren.

2.1 CAMEd-Projektpartner

Das Forschungsprojekt *CAMEd* wird vom Land Steiermark (SFG) sowie der Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) subventioniert – das Projektvolumen beläuft sich insgesamt auf 5,87 Mio. Euro – und profitiert außerdem von den Expertisen unterschiedlichster Forschungs- und Unternehmenspartner.

¹ vgl. Dr. Michler, Inga: 3-D-Druck leitet dritte industrielle Revolution ein. 02.06.2014.
<https://www.welt.de/wirtschaft/article128614810/3-D-Druck-leitet-dritte-industrielle-Revolution-ein.html>
[Zugriff: 16.08.21]

Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

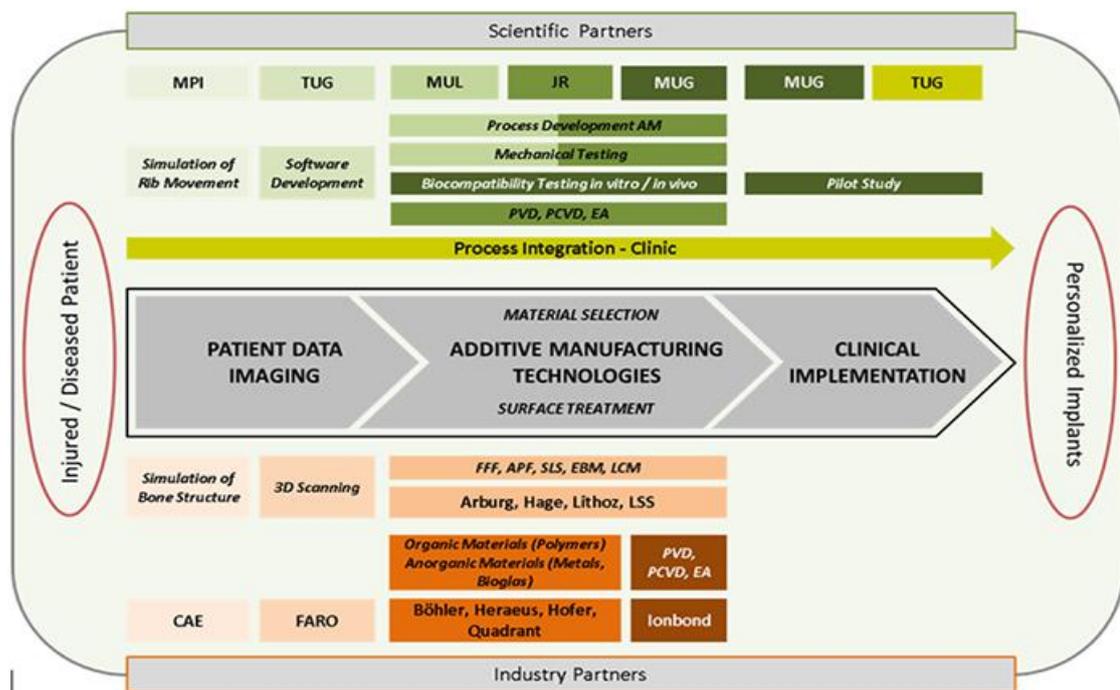


Abbildung 1: Prozesskette des CAMEd-Projekts

Wie in Abb. 1 zu erkennen ist, befinden sich unter den fünf wissenschaftlichen Partnern neben der Medizinischen Universität Graz (MUG) als leitende Forschungseinrichtung unter anderem die Montanuniversität Leoben (MUL) und die Technische Universität Graz (TUG). Die Abbildung hebt durch farbliche Markierungen die Aufteilung innerhalb des Projektes hervor, wie z.B. die Testungen auf Biokompatibilität, welche die Med Uni Graz übernimmt, oder die Forschung an der MUL, die sich unter anderem mit der additiven Prozessentwicklung beschäftigt. Weiters wird *CAMEd* von dreizehn Unternehmen unterstützt, wie beispielsweise der Böhler-Uddeholm AG und der HAGE3D GmbH.²

² vgl. Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMED. <https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 20.08.2021]

2.2 Projektaufbau und Forschungsinhalte des CAMEd-Projektes

Das Projekt lässt sich in zwei Areas, welche insgesamt sechs Einzelprojekte abdecken, einteilen. In **Area 1** wird die Forschung ausschließlich **organischen Werkstoffen** – Polymeren – gewidmet, während in **Area 2 anorganische Werkstoffe**, wie Keramik oder Metalle, untersucht werden.

Da diese Arbeit auf die Verwendung von polymeren Werkstoffen für medizintechnische Produkte spezialisiert ist, werden die Forschungsprojekte aus Area 2 zu anorganischen Werkstoffen an dieser Stelle nicht näher beschrieben.

Projekt 1 aus Area 1: Rippenersatz

Eines der Projekte aus Area 1 behandelt die Herstellung von Rippenimplantaten. Diese werden momentan aus Metall angefertigt, was nach der Implantation aufgrund mangelnder Anpassungsfähigkeit zu Komplikationen führt. Ein polymerer Rippenersatz soll dabei gegenüber metallischen Werkstoffen die nötige Flexibilität im Brustkorb erlauben.

Projekt 2 aus Area 1: Kieferimplantat

In Projekt Nr. 2 werden Polymere auf die Anwendung als Kieferimplantate hin erforscht. Diese sollen herkömmliche Behandlungen, wie eine Knochentransplantation oder die Verwendung einer Gaumenplatte, ersetzen.

Projekt 3 aus Area 1: Schädelimplantat

Das letzte Projekt aus Area 1 handelt von der Herstellung von Schädelimplantaten, wie in Abb. 2 exemplarisch zu sehen ist. Neben bereits erforschten kraniofazialen Implantaten aus PEEK (Polyetheretherketon) werden in dieser Phase auch andere Thermoplaste auf ihre Eignung für Schädelimplantate sowie Techniken zur Digitalisierung der Patientendaten mittels Scans untersucht.³

³ vgl. Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMED.
<https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 20.08.2021]

2.3 Ziel und Hintergründe des CAMED-Projektes

Das Ziel des Projektes ist es, patientenspezifische Medizinprodukte, wie Implantate, mithilfe des 3D-Druckers additiv herzustellen, um individuelle Strukturen auf Basis von digitalen 3D-Modellen anzufertigen. In einem Druckzentrum in Graz sollen auf diese Weise Implantate zeiteffizient, vorzugsweise sogar während des operativen Eingriffes, hergestellt werden, um Patienten weitere Behandlungen und Komplikationen zu ersparen.⁴

Ein Beispiel, bei dem die Verwendung von **gedruckten 3D-Implantaten aus Polymeren** besonders vielversprechend ist, sind Schädelimplantate.

Im Folgenden werden herkömmliche Methoden der Kranioplastik und deren Problembereiche vorgestellt, die durch polymere Schädelimplantate (vgl. Abb. 2) vermieden werden könnten.

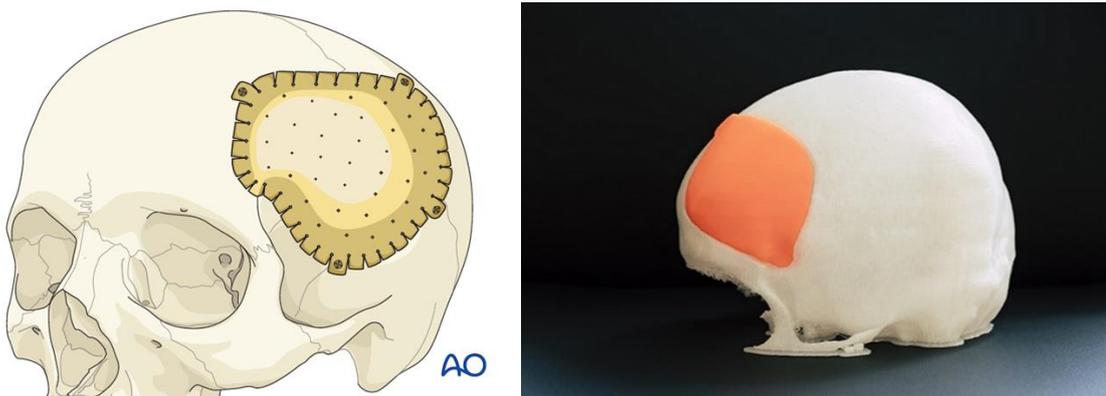


Abbildung 2: Patientenspezifisches Implantat (links), 3D-Druck-Modell (rechts)

Vergleich verschiedener Methoden für Schädelimplantate:

Eine der herkömmlichen Methoden ist die Implantation von **autogenem Knochen**, um den Defekt zu füllen. Dabei ist jedoch einerseits eine passende Spenderquelle im Körper notwendig, aus welcher das Knochengewebe entnommen werden kann, wie z.B. abgespaltene Schädelknochen oder seltener Rippengewebe, die aufgrund deren krummer

⁴ vgl. Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMED. <https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 20.08.2021] und Univ.-Prof. Schledjewski, 2018, S. 30.

Form zur Anpassung an die Läsion geeignet sind. Andererseits ist bei der Implantation von knocheneigenem Gewebe die Resorption ein Risiko, weshalb die Fixierung durch dünne Platten (vgl. Abb. 3) und selbstschneidenden Schrauben erfolgt, um die äußerste Hirnhaut (Dura mater) nicht zu verletzen.

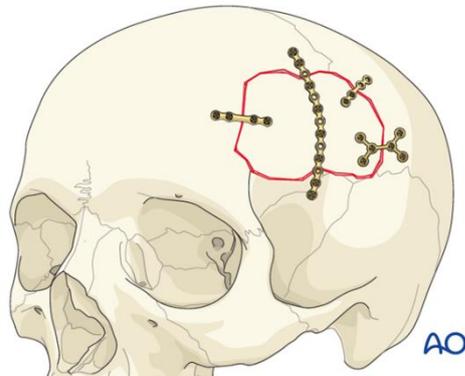


Abbildung 3: Implantat aus autogenem Knochen

Eine weitere Möglichkeit zählt zu den alloplastischen, körperfremden Implantationen. Hierbei wird sogenannter **Polymethylmethacrylat (PMMA)-Zement** zum Füllen der Läsion verwendet. Dieser Zement wird in Form einer Paste mithilfe eines Spatels, wie in Abb. 4 zu sehen ist, der Deformation angepasst, um die natürliche Schädelform wiederherzustellen. Die Paste wird oberhalb der Dura mater aufgetragen. Einen entscheidenden Nachteil während der Aushärtung des Materials stellt die dabei eintretende exotherme Reaktion dar. Die Wärmeabgabe während des Prozesses steht, Neurologen zufolge, im Verdacht, das darunterliegende Gehirngewebe zu beschädigen, was in der Folge Krampfanfälle verursachen könnte. Deshalb wird das Implantat vorzugsweise außerhalb des Körpers ausgehärtet.

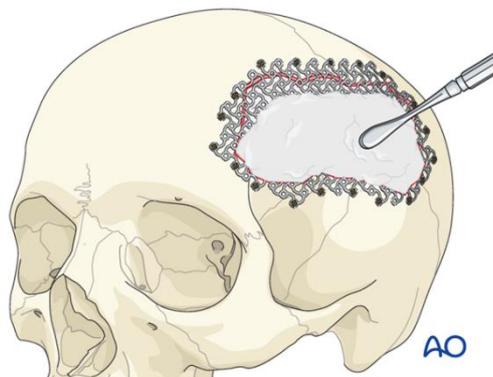


Abbildung 4: Füllung des Defekts mit PMMA-Zement

Eine dritte alloplastische Variante ist die Verwendung eines **Titan-Netzes**, das über der Läsion mit Schrauben befestigt wird. Dieses Netz kann in Kombination mit Hydroxylapatit-Zement (HA-Zement) verwendet werden, um die Kontur bzw. Stabilität der Füllung zu verbessern. Das Netz wird dabei abhängig vom Material entweder vorgeformt, um den Innenraum der Läsion zu füllen, oder vorher mit Schrauben am Schädel befestigt und danach manuell der Innenraumform angepasst. Der verbleibende Defekt wird mit dem HA-Zement ausgefüllt (vgl. Abb. 5). Ein Problem, das bei der Verwendung von Metallen als Implantate im Allgemeinen auftritt, ist die Undurchlässigkeit von Röntgenstrahlen, was bei Bildgebungsverfahren nachteilig ist.⁵

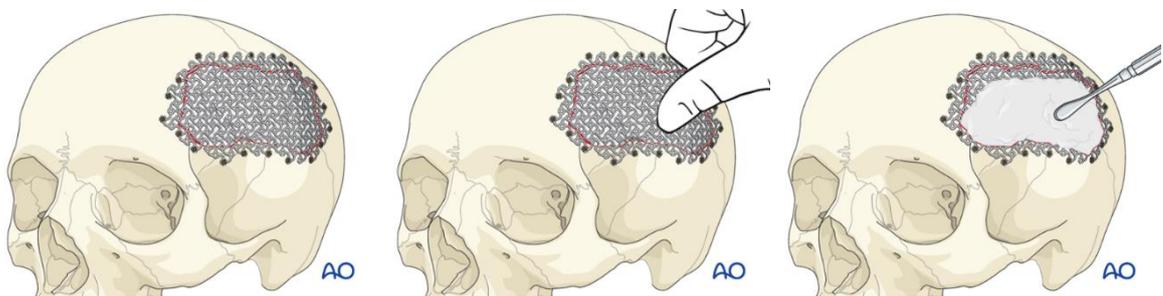


Abbildung 5: Festgeschraubtes Titannetz (links), manuelle Anpassung (Mitte) und Auftragung des HA-Zements (rechts)

Jede der angeführten Methoden setzt manuelle Anpassungen der Materialien – teilweise während des Eingriffes – an die Läsion voraus. „Gedruckte“ Implantate aus Thermoplasten würden demgegenüber aufgrund detailgenauer Anfertigung der geometrisch komplexen Strukturen vor Ort diesen Prozess umgehen bzw. erleichtern. Das Implantat kann nach der Herstellung zeitnah und mit minimalem logistischen Aufwand während des operativen Eingriffes verwendet werden.⁶

Außerdem stellen Polymere bei Bildgebungsverfahren keine Hindernisse dar und weisen gegenüber Metallen ein geringeres Gewicht auf.⁷

⁵ vgl. Prof. Dr. Fusetti, Stefano et al.: Cranioplasty (bone versus alloplast). 2. Technique. <https://surgeryreference.aofoundation.org/cmf/trauma/skull-base-cranial-vault/further-reading/cranioplasty-bone-versus-alloplast> [Zugriff: 18.08.2021]

⁶ vgl. Dipl.-Ing. Herzog, Frank C.: Additive Manufacturing in der Medizintechnik. In: *Kunststoffe 11/2020* [online]. 2020. [Additive Manufacturing in der Medizintechnik \(kunststoffe.de\)](https://www.kunststoffe.de) [Zugriff: 15.09.2021]

⁷ vgl. Univ.-Prof. Schledjewski, 2018, S. 30.

3 Additive Manufacturing (AM)

„Additive manufacturing“ bezeichnet ein Fertigungsprinzip, bei dem Modelle ohne aufwendige Planung des Herstellungsprozesses Schicht für Schicht angefertigt werden können. Da beim additiven Fertigungsverfahren der Herstellungsprozess direkt mithilfe eines CAD-Modelles stattfinden kann, fallen Produktionsvoraussetzungen, wie die Verwendung der richtigen Werkzeuge abhängig von der Geometrie des Bauteiles, weg. Dieses wird schichtweise als ein Objekt aufgebaut. Diese Schichten haben eine festgelegte Dicke, wobei die Ergebnisse umso genauer dem CAD-Modell entsprechen, desto kleiner diese Schichtdicke ist.

Neben zahlreichen anderen Bezeichnungen für AM, welche unterschiedliche Aspekte des Fertigungsprinzips betonen, wird auch der Begriff „3D-Druck“ oft verwendet, um die Erweiterung des herkömmlichen zweidimensionalen Druckers um eine dritte Dimension hervorzuheben.⁸

Da sich diese Arbeit vor allem auf den Druck von Medizinprodukten mittels unterschiedlicher Anlagen konzentriert, ist der Begriff AM bzw. 3D-Druck in der Folge als kommutativ zu betrachten.

3.1 Allgemeine Vorgehensweise bei additiven Verfahren

Zu Beginn muss die äußere Geometrie des Bauteiles mittels CAD-Software modelliert werden. Sobald dieser Entwurf feststeht, wird das Modell in das STL-Dateiformat umgewandelt. „STL“ steht für „Standard Triangle Language“ und bezeichnet das meistverwendete Dateiformat für CAD-Programme.

Die Umwandlung ist notwendig, damit die einzelnen Schichten für den Druck des Teiles von dem Programm berechnet werden können.

⁸ vgl. Dr. Gibson, Ian et al.: Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing [E-book]. New York: Springer Science+Business Media, 2010, S. 1ff.

Im nächsten Schritt erfolgt die Übertragung der STL-Datei zur AM-Anlage, die Ausrichtung des Modells vor dem Druckprozess und die Einstellung der Druckvariablen (Schichtdicke, Temperaturen, etc.).

Schließlich findet der größtenteils automatische Druckprozess des Bauteiles statt. Nach dessen Fertigstellung kann dieses von der Anlage entfernt und produktabhängig nachbehandelt werden (z.B. Entfernung von Supportstrukturen).⁹

3.2 Einteilung von additiven Fertigungsverfahren

Abhängig von den verwendeten Materialien oder der Art, wie die Schichten miteinander verbunden werden, können mehrere AM-Verfahren unterschieden werden. Im Folgenden wird eine Auswahl der Methoden, welche sich auf Polymere beziehen, näher beschrieben:

3.2.1 Verwendung von Photopolymeren

Eine Methode ist die Verwendung von **Photopolymeren oder Harzen**, die durch Strahlung ausgehärtet werden. Bei der sogenannten „Stereolithografie“ (kurz: SL) werden flüssige Photopolymere mithilfe eines Lasers, der UV-Strahlen oder Strahlung aus dem sichtbaren Lichtspektrum abgibt, Schicht für Schicht ausgehärtet. Das Grundprinzip dieses AM-Verfahrens ist die chemische Reaktion (Photopolymerisation), welche die Aushärtung der Polymere bzw. Harze, die sich in einer Wanne befinden (vgl. Abb. 6), als Folge der Strahlungsaussetzung verursacht.¹⁰

⁹ vgl. Dr. Gibson et al., 2010, S. 4f.

¹⁰ vgl. Dr. Gibson et al., 2010, S. 61.

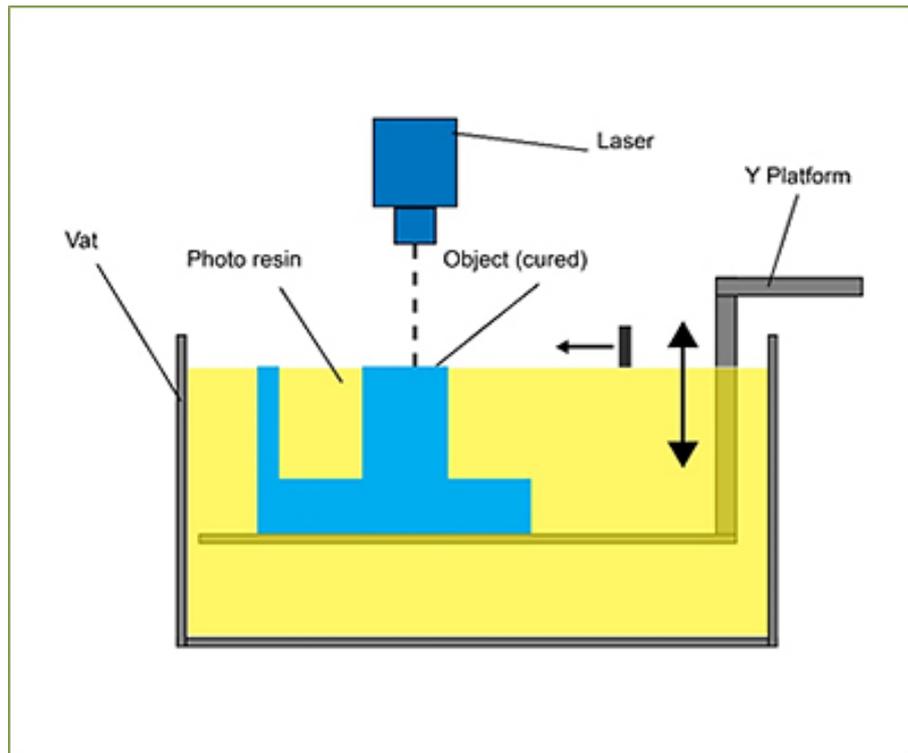


Abbildung 6: Prozessablauf bei der Photopolymerisation

3.2.2 Verwendung von Polymeren in Pulverform

In dem AM-Verfahren „Powder Bed Fusion“ (kurz: PBF) werden **Polymere in Pulverform** mithilfe eines Lasers zu Bauteilen „zusammengeschmolzen“. Das erste kommerzielle Verfahren dieser Art heißt „Selective Laser Sintering“ (kurz: SLS). Dabei werden Polymere in Pulverform auf die Druckfläche aufgetragen. Anschließend schmilzt ein CO₂-Strahl die ausgewählte Sektion des Pulvers und kreiert somit die erste Schicht (vgl. Abb. 7). Dieser Prozess wird bis zur Fertigstellung des Produkts innerhalb einer geschlossenen Stickstoffkammer durchgeführt, um die Oxidation und die Degradierung des Pulvers zu verhindern, bis das Bauteil fertig ist.¹¹

Dabei wird bei Polymeren vorausgesetzt, dass sie thermoplastische Eigenschaften besitzen, da die Schichtbildung auf der Verschmelzung der Pulverteilchen aufgrund von Wärmeeinwirkung durch den Laser basiert.

¹¹ vgl. ebd., S. 103f.

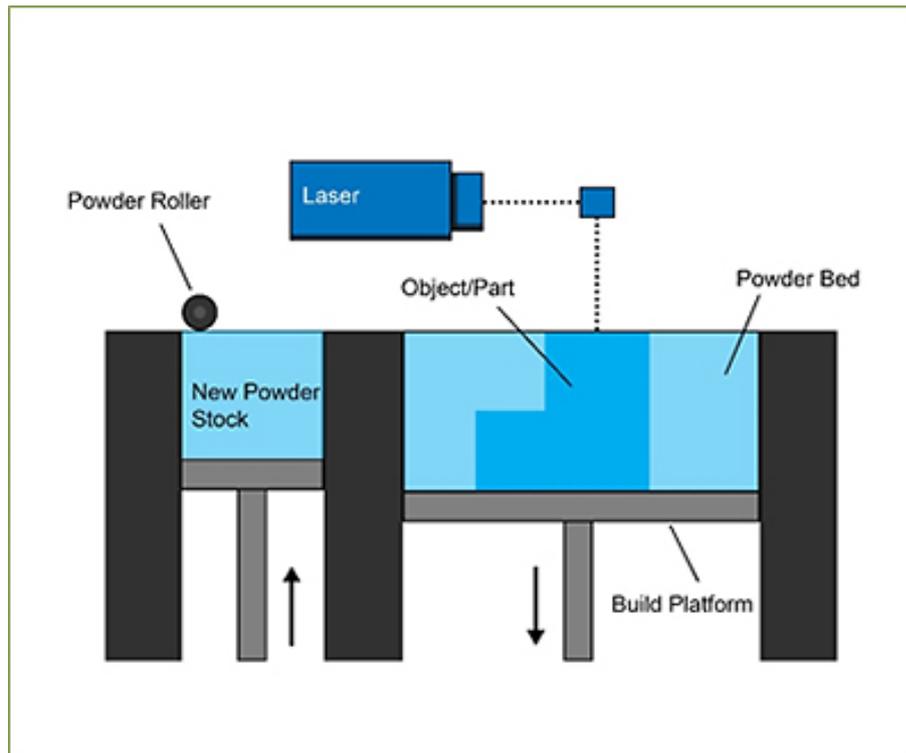


Abbildung 7: Prozessablauf beim „Powder Bed Fusion“-Verfahren

3.2.3 Verwendung von Solid Sheet

Bei sogenannten „**Solid Sheet**“-Systemen werden aus Platten, welche aus unterschiedlichen Werkstoffen hergestellt sein können, Profile mithilfe eines Lasers herausgeschnitten. Das Material wird kontinuierlich von einer Rolle nachgeliefert, sobald eine Schicht ausgeschnitten worden ist (vgl. Abb. 8). Die einzelnen Schichten werden z.B. durch ein wärmeaktiviertes Harz, das sich zwischen den Profilen befindet, zusammengehalten und formen dabei das finale Bauteil. Das überschüssige Material weist dabei ein Schraffurmuster (cross-hatched material) auf, um die Entfernung der Supportstruktur zu erleichtern.

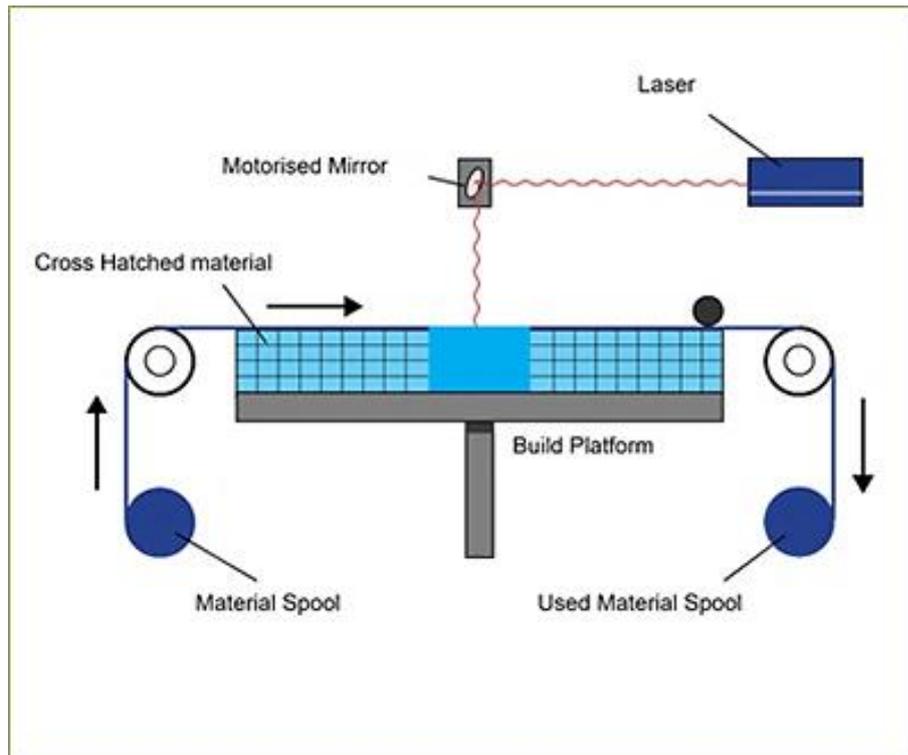


Abbildung 8: Prozessablauf bei „Solid Sheet“-Systemen

3.2.4 Verwendung von geschmolzenen Polymeren

Eine weitere Möglichkeit ist die Verarbeitung **geschmolzener Polymere** mittels Extrusion. Das Material wird in einer Kammer verflüssigt, um es schließlich durch eine Düse schichtweise zu extrudieren (vgl. Abb. 9). Anstelle der „Extrusion“ wird auch der Begriff „Fused Deposition Modeling“ (FDM) verwendet. Es besteht auch die Möglichkeit, zwei oder mehrere Düsen zu verwenden, um z.B. Supportstrukturen aus einem zweiten Material herzustellen. Zur Entfernung der Supportstrukturen können nach der Fertigstellung des Teiles unterschiedliche Eigenschaften, wie die Schmelztemperatur, ausgenutzt werden.¹²

¹² vgl. ebd., S. 30f.

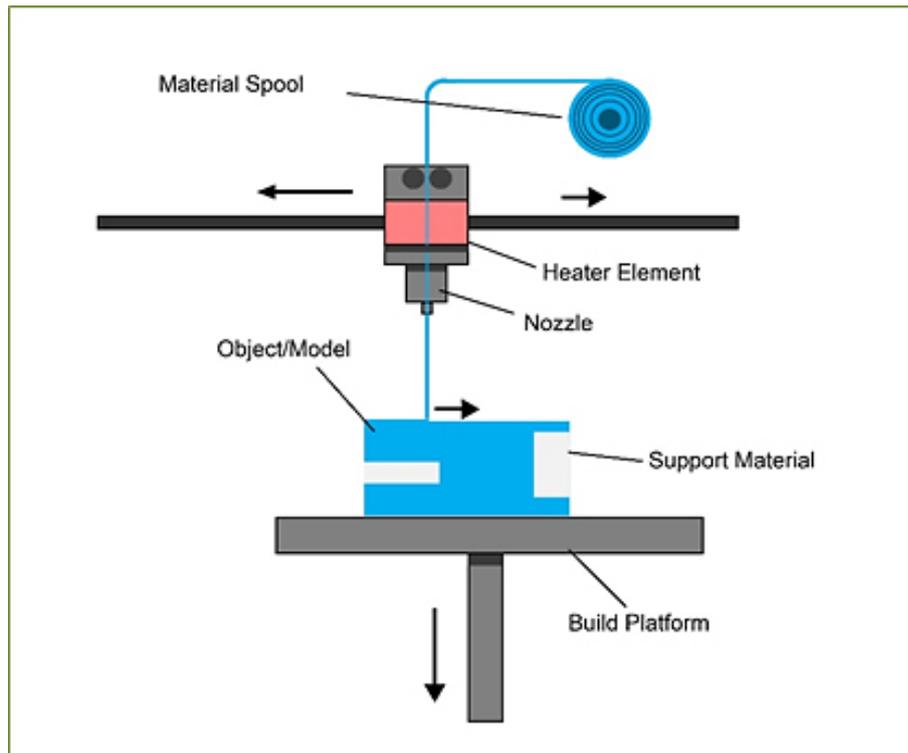


Abbildung 9: Prozessablauf beim Extrusions- bzw. FDM-Verfahren

Da sich die empirischen Untersuchungen dieser Arbeit auf das additive Fertigungsverfahren „**Extrusion**“ beziehen, wird dieses Prinzip an dieser Stelle genau beschrieben:

Zu Beginn des Prozesses muss das Material in die **Kammer** befördert werden, um es dort aufzuschmelzen. Das Material befindet sich im Festzustand (Pulver, Granulat, Filament) und wird erst in der Kammer verflüssigt. Bei Pulvern oder Granulat wird eine Schnecke verwendet, um das Material stetig zum Grund der Kammer zu drücken und dabei Druck für die Extrusion aufzubauen.

In der Folge beginnt die **Verflüssigung des Materials** in der Kammer, welche von Heizwicklungen umgeben ist. Der teilflüssige Zustand der Polymere ist eine Grundvoraussetzung, um das Material durch die Düse extrudieren zu können.

Während der **Extrusion** wird die Schichtdicke und damit auch die minimale Größe des Bauteiles von dem Düsendurchmesser bestimmt. Das Material fließt aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Hitzekammer und atmosphärischem Druck durch die Düse.

Neben dem Druckabfall nehmen auch die Düsengeometrie und -beschaffenheit sowie die Viskosität des Polymers Einfluss auf das Fließverhalten sowohl innerhalb der Kammer als auch durch die Düse.¹³

Im praktischen Teil meiner Arbeit habe ich auch rheologische Untersuchungen am teilkristallinen Polypropylen und dem amorphen Polymethylmethacrylat durchgeführt. Dabei haben Unterschiede in der Viskosität Einfluss auf die möglichen Druckgeschwindigkeiten des Materials genommen.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche **Verbindung zwischen den einzelnen Schichten** ist die richtige Temperatur des extrudierten Materials. Ist zu wenig Wärme vorhanden, verklebt das neue Material zwar mit der Oberfläche der darunterliegenden Schicht, jedoch ist eine Bruchoberfläche zwischen den Materialien erkennbar. Wird zu viel Wärme transportiert, kann das angrenzende Material zu fließen beginnen, was Verformungen zur Folge hat (vgl. Kühlungsprobleme in Kap. 5.4 mit PP-Cop).

Ist der Druckvorgang beendet, sollte das Bauteil während der **Aushärtung** seine Größe und Form behalten. Faktoren, wie Volumenschwindung der Teile während des Abkühlens oder Verformungen aufgrund von Oberflächenspannungen, können das gedruckte Teil nachträglich beeinflussen. Die Formverluste können vermindert werden, indem die Temperaturdifferenz reduziert wird. In Kapitel 5.4.2 sind Beispiele für Haftungs- und Wärmetransportprobleme während des Drucks angeführt.

Um alle Komponenten des Bauteiles in Position zu halten, werden **Supportstrukturen** (Unterstützungsstrukturen) verwendet. Diese Supportstrukturen können bei der Extrusion entweder aus demselben Material bestehen oder sich von dem des Bauteiles unterscheiden, was einen zweiten Extruder notwendig macht. Besteht Materialgleiche, ist die Unterstützungsstruktur schwieriger vom Endprodukt zu entfernen, weshalb Bruchoberflächen, z.B. durch die Änderung des Schichtabstandes zwischen Support- und Baumaterial beim Druck, provoziert werden.

¹³ vgl. ebd., S. 144ff.

Werden zwei verschiedene Materialien verwendet, können bei der Entfernung des Unterstützungsmaterials Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften, z.B. schwächerer Supportstrukturen, oder in den chemischen Eigenschaften, z.B. Lösungsmitteln, ausgenutzt werden.¹⁴

Da bei Medizinprodukten nicht nur das gedruckte Material, sondern auch sämtliche Nachbehandlungsmethoden (Lacke) und Zusatzstoffe, inklusive der Supportstruktur, die nicht komplett entfernt werden kann, medizinisch zugelassen sein müssen, bestehen die Supportstrukturen der Modelle im empirischen Teil immer aus demselben (medizinisch unbedenklichen) Material wie die Figur selbst.

¹⁴ vgl. ebd., S. 149ff.

3.3 Additive Fertigung in der Medizintechnik

Der entscheidende Vorteil, der den 3D-Druck für die Medizintechnik so interessant macht, ist die Möglichkeit, patientenspezifische Daten in den Herstellungsprozess einzubeziehen.

Der automatisierte Druck von Modellen erlaubt es, auch komplexe Strukturen, wie sie für medizinische Anwendungen notwendig sind, mittels AM herzustellen.

3.3.1 Anwendungsbereiche

Ein Beispiel für additiv hergestellte Medizinprodukte sind Modelle für chirurgische Eingriffe. Sie dienen den Chirurgen/innen dazu, sich auf die Operation anhand realistischer, patientenspezifischer Anschauungsobjekte vorzubereiten bzw. mit dem Team während des Eingriffes besser zu kommunizieren.

Eine weitere Möglichkeit, Operationen effizienter zu gestalten, sind gedruckte Modelle, die als Vorlagen während des Eingriffes verwendet werden können. Bei der Implantation eines Titan-Netzes (vgl. Kapitel 2) muss das Netz kurz vor dem Einsetzen manuell angepasst werden.

Auch bei Prothesen bietet sich das additive Fertigungsverfahren an, da Standardprothesen zu postoperativen Komplikationen und einer erschwerten Rehabilitation führen können. Durch individualisierte Prothesen wird sowohl ein höherer Komfort für die Patienten als auch eine bessere Leistung des Produktes erzielt.¹⁵

Während die oben genannten Anwendungsbeispiele nur eine kleine Auswahl an Möglichkeiten aufzeigen, gibt es laufend neue Entwicklungen und Anwendungsmöglichkeiten für AM in der Medizintechnik.

¹⁵ vgl. Dr. Gibson et al., 2010, S. 386ff.

3.3.2 Begrenzende Faktoren der additiven Fertigung in der Medizintechnik

Auch was die Einschränkungen des 3D-Drucks für medizinische Anwendungen betrifft, ändern sich diese forschungsabhängigen Probleme laufend, weshalb die unten genannten Faktoren als allgemein zu beachtende Aspekte im Bereich der Medizintechnik zu sehen sind.

Zum einen spielt die **Druckgeschwindigkeit** der Medizinprodukte eine entscheidende Rolle, da die Herstellung oft mehrere Stunden bis Tage dauern kann. Auch die Aufbereitung der patientenspezifischen Daten muss extra berechnet werden und kann abhängig von der Teilkomplexität variieren. Abhängig von dem Modell und der verwendeten AM-Anlage kann die Produktionsgeschwindigkeit also gewisse Anwendungsbereiche, wie z.B. Implantate für Notfalloperationen, nicht abdecken.

Ein weiterer Faktor, der anwendungsabhängig zu erfüllen ist, ist die Genauigkeit und **Auflösung des Produktes**. Während Implantate eine hohe Passgenauigkeit erfordern, reicht für unterstützende Modelle eine geringere Qualität aus.

Für die praktische Umsetzbarkeit des 3D-Drucks im klinischen Bereich ist auch die **Bedienbarkeit der AM-Anlagen** zu beachten, welche modellabhängig Fachpersonal verlangt. Außerdem müssen die Anlagen dafür geeignet sein, im klinischen Umfeld installiert zu werden, in welchem Auflagen, wie z.B. Sterilisationsprozesse, einzuhalten sind.

Abschließend sind auch **medizinische Normen** zu beachten, welche die Voraussetzungen für die Verwendung von bestimmten Materialien im medizinischen Bereich festlegen. Die Auswahl an medizinisch zugelassenen Werkstoffen ist durch die anwendungsabhängigen Anforderungen eingeschränkt (vgl. Kap 3.2.4 „Supportstrukturen“).¹⁶

¹⁶ vgl. ebd., S. 394ff.

4 Polymere

Polymere, aus denen Kunststoffe aufgebaut sind, sind hochmolekulare organische Verbindungen. Diese bilden sich entweder bei der Abwandlung von Naturstoffen oder synthetisch in einer Polymerisationsreaktion von niedermolekularen Molekülen (Monomeren) zu hochmolekularen Polymeren. Der Begriff „Polymer“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „vielteilig“. Der Ausdruck „Kunststoffe“ wird seit Mitte des 20. Jahrhunderts für Polymere verwendet, als eine Rohstoffknappheit für natürliche Polymere zur Herstellung von Gummiprodukten eingetreten ist und Ersatzstoffe für diese Naturstoffe gefunden werden mussten.¹⁷

4.1 Grundlagen zur Beschreibung von Polymeren

4.1.1 Aufbau und Bindungsarten

Kunststoffe sind Molekülverbindungen, die primäre Bindungsart ist die **Atombindung** bzw. kovalente Bindung. Neben den Primärbindungen aus Elektronenpaaren wird das Materialverhalten auch von den Sekundärbindungen, sprich zwischenmolekularen Bindungen, beeinflusst. Die Molekülketten können ringförmig (**aromatisch**) oder kettenförmig (**aliphatisch**) aufgebaut sein. Bei aromatischen Grundgerüsten ist der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen kleiner, weshalb die Bindungsenergie und damit die thermische Beständigkeit höher wird.

Primäre Kräfte wirken zwischen den Kohlenstoffatomen der Kette, sowie eingelagerten Atomen (Heteroatomen). **Sekundäre Kräfte** werden aufgrund der Polarisierung von Molekülen hervorgerufen und sind vom Abstand der Atome bzw. der Temperatur abhängig. Bei der **Polarisation** sind Teilladungen innerhalb eines Atoms als Folge einer Ladungsverschiebung vorhanden.¹⁸

¹⁷ vgl. Dipl.-Ing. Domininghaus, Hans: Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen [E-Book]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (7. Auflage), S. 1ff.

¹⁸ vgl. ebd., S. 35ff.

4.1.2 Struktur der Polymere

Der chemische und physikalische Aufbau eines Kunststoffes wird durch die drei Begriffe Konstitution, Konfiguration und Konformation beschrieben.

Die **Konstitution** eines Polymers beschreibt den chemischen Aufbau der Molekülkette. Dazu zählen unter anderem die Verknüpfungsart der Kette, die Art der Endgruppen und Substituenten, die Art und Länge der Verzweigungen (Seitenketten) sowie die Heteroatome.

Die **Konfiguration** meint die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls. Dazu zählt die Taktizität der Seitengruppen (z.B. CH₃-Gruppen).

Bei Polypropylen (PP), mit dem ich bei meinen empirischen Untersuchungen gearbeitet habe, unterscheidet man zwischen isotaktischem, ataktischem und syndiotaktischem PP (vgl. Abb. 10). Beim isotaktischen Polymer befinden sich die Seitengruppen auf einer Seite der Kohlenstoffkette, beim ataktischen sind sie willkürlich angelagert und beim syndiotaktischen im regelmäßigen Muster abwechselnd auf beiden Seiten der Kohlenstoffkette.¹⁹

Je höher der Ordnungsgrad dieser Makromolekülkette ist, desto höher ist der Kristallinitätsgrad, was wiederum eine erhöhte Temperaturbeständigkeit und Festigkeit zur Folge hat.

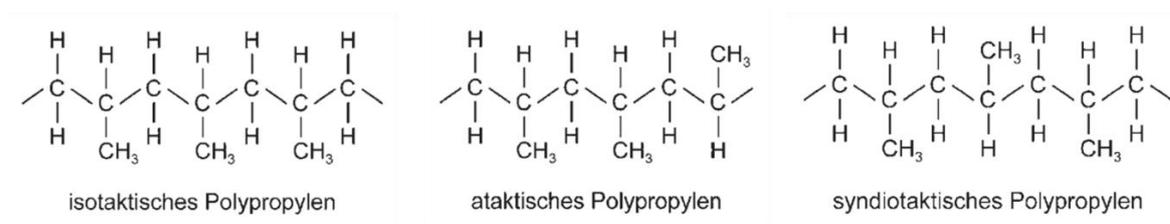


Abbildung 10: Taktizität von Polypropylen im Vergleich

¹⁹ vgl. ebd., S. 22ff.

Die **Konformation** eines Polymers beschreibt die unterschiedliche räumliche Ausrichtung, welche bei gleicher Konfiguration nach der Rotation um Bindungsachsen auftritt.

Die Konfiguration und Konformation von **Substituenten**, inklusive der Endgruppen, wirken sich auf die Eigenschaften des Materials aus. Substituenten sind Atome, die in der organischen Chemie Wasserstoffatome innerhalb der Molekülkette ersetzen, es handelt sich also um Seitenketten.

Diese Seitenketten schränken die Beweglichkeit (sterische Hinderung) der Molekülkette ein, was sich auf die Materialbeschaffenheit auswirkt. So begünstigen zahlreiche Substituenten und Verzweigungen die Bildung spröder, fester Kunststoffe mit erhöhter Glasübergangstemperatur (vgl. PMMA in Kap. 5).

Diese **Verzweigungen** können mehr oder weniger häufig bei kettenförmigen Molekülen auftreten, was ihre Struktur verändert (vgl. Unterschied amorph und teilkristallin unter 4.1.3). Zahlreiche Verzweigungen erhöhen den Abstand zwischen den Molekülen, wodurch der Kristallinitätsgrad sinkt bzw. die Kunststoffe bei starker Verzweigung amorph vorliegen.

Bei meinen praktischen Untersuchungen sind große Unterschiede zwischen dem amorphen PMMA und dem teilkristallinen PP deutlich geworden. Im Gegensatz zu PP sind die Seitenketten beim amorphen PMMA länger, was die verschiedenen physikalischen Eigenschaften erklärt (z.B. opakes PP und durchsichtiges PMMA).

Die Eigenschaften von Polymeren können durch das **Einbauen von Fremdatomen** verändert werden. **Homopolymere** bestehen aus einer Monomerart, während **Copolymere** aus mindestens zwei Monomerarten bestehen. In Kapitel 5 werden die unterschiedlichen Eigenschaften von zwei Copolymeren desselben Kunststoffes gegenübergestellt.²⁰

²⁰ vgl. ebd., S. 38ff.

4.1.3 Physikalische Ordnung

Polymere werden als **amorph** bezeichnet, wenn die Molekülketten keine kontinuierliche Anordnung oder Orientierung haben (vgl. Abb. 11). Da keine Fernordnung bzw. kein gleichbleibender Abstand zwischen den Molekülen vorhanden ist, entspricht die Modellvorstellung der Struktur einem Knäuel. Diese Struktur ist entropisch am vorteilhaftesten, weshalb sich die Ketten bei erhöhter Temperatur (Ermöglichung von Molekularbewegungen) dieser „Knäuel“-Form annähern.

Bei **teilkristallinen** Polymeren wechseln sich amorphe und kristalline, sprich geordnete, Bereiche ab (vgl. Abb. 11). Im Zuge der Kristallisation ordnen sich lineare Makromoleküle entweder ohne oder mit regelmäßig geordneten Seitengruppen parallel an und bilden durch diesen geordneten Zustand Kristalle aus.

Voraussetzungen für die Ausbildung von Kristallen sind z.B., dass die Molekülketten einen gleichen chemischen Aufbau (Konstitution) und eine regelmäßige räumliche Anordnung (vgl. Taktizität von PP) haben. Außerdem darf nicht zu schnell abgekühlt werden, da die Kristalle Zeit brauchen, um sich auszubilden.²¹

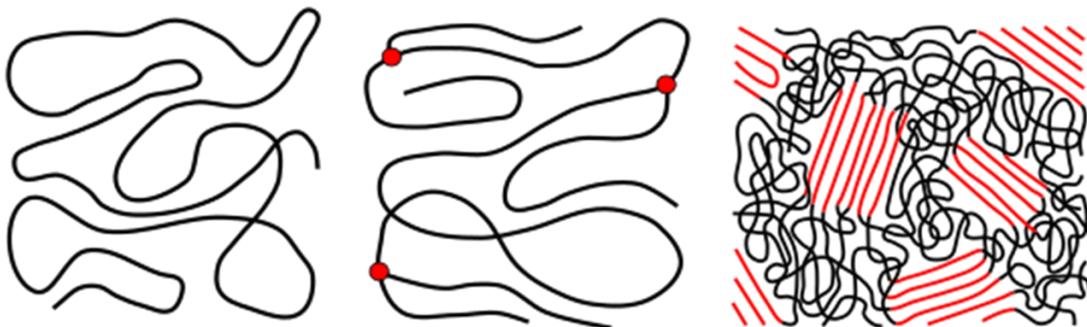


Abbildung 11: unverzweigte (links), verzweigte (Mitte), teilkristalline (rechts)

Thermoplaste

²¹ vgl. ebd., S. 52f.

4.2 Einteilung nach dem mechanisch-thermischen Verhalten

Kunststoffe können unter der Betrachtung verschiedener Anhaltspunkte in drei Kategorien eingeteilt werden: Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste (vgl. Abb. 12).

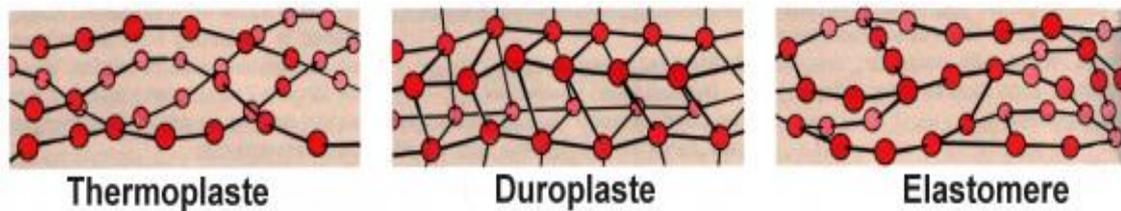


Abbildung 12: Vergleich von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren

Thermoplaste sind unter dem thermischen Zersetzungsbereich unvernetzte Polymere. Die linearen Molekülketten sind verzweigt oder unverzweigt, was mit der physikalischen Ordnung zusammenhängt, ob sie teilkristallin (kurze Seitengruppen an der Hauptkette ermöglichen einen geringen Abstand zwischen den Ketten) oder amorph (lange Seitenketten wirken als „Abstandhalter“) sind. Der Schmelzzustand wird bei amorphen Thermoplasten oberhalb der Glasübergangstemperatur und bei teilkristallinen Thermoplasten oberhalb der Schmelztemperatur erreicht. Nachdem diese Temperatur überschritten worden ist, wird der Thermoplast viskos und verarbeitbar. Beim Abkühlen erstarrt das Material zu einer beständigen festen Form.

Elastomere sind weitmaschig, chemisch vernetzte Polymere. Dadurch sind sie in einem bestimmten Temperaturbereich zwar gummielastisch, jedoch ist das Abgleiten von Molekülketten aufgrund der Vernetzung nicht möglich. Bei höheren Temperaturen tritt also eine Verformung ein, Fließvorgänge wie bei Thermoplasten sind aber nach der Vernetzung nicht erreichbar.

Duroplaste sind engmaschig, chemisch vernetzte Polymere. Wie bei Elastomeren sind auch in diesem Fall kein Abgleiten von Kettensegmenten (Mikro-Brownschen Bewegungen) bzw. keine Fließvorgänge möglich. Meist sind Duroplaste amorphe Kunststoffe.

Daraus folgt, dass lediglich Thermoplaste (und thermoplastische Elastomere) aufgrund der linearen Makromolekülketten schmelzbar sind und für das Extrusionsverfahren infrage kommen.²²

Bei den Druckversuchen im praktischen Teil (Kap. 5.4) habe ich mit den Thermoplasten PMMA und PP-Copolymeren gearbeitet.

4.3 Einteilung von Kunststoffen nach der Syntheseart

Bei der Herstellung von synthetischen Kunststoffen gibt es zwei Polymerisate, die sich durch die Art der Bildungsreaktion (Polymerisation) unterscheiden: die Additionspolymerisation (zu der die **Polymerisation** und **Polyaddition** gehören) sowie die **Polykondensation**.

Voraussetzung aller Polymerisationsarten sind **Doppelbindungen** innerhalb der Monomere und somit ungesättigte Verbindungen. Die Doppelbindungen werden bei einer chemischen Reaktion aufgelöst, wodurch die einzelnen Monomere mit ungesättigten Bindungsarmen zu einem Polymerisat reagieren und eine Kette aus Monomeren mit Einfachbindungen entsteht.

Die Synthese der Polymere bestimmt bei manchen Polymerarten, wie Polypropylen, ebenfalls die Taktizität, sprich Anordnung der Seitengruppen an die Molekülkette.

Bei der **Copolymerisation** reagieren unterschiedliche Monomerarten zu einem Polymerisat.²³

²² vgl. Dipl.-Ing. Domininghaus, 2008, S. 4ff und 42ff.

²³ vgl. Dipl.-Ing. Domininghaus, 2008, S. 17ff.

4.3.1 Additionspolymerisation (Polymerisation/Polyaddition)

Polymerisation

Wie in Abb. 13 zu erkennen ist, reagieren bei der Polymerisation typischerweise **gleichartige Reaktionspartner** mit Doppelbindungen (oder Ringen). Dabei kommen meist C-C-Verbindungen vor und es erfolgt **keine Abspaltung** von niedermolekularen Verbindungen während der Bildungsreaktion.

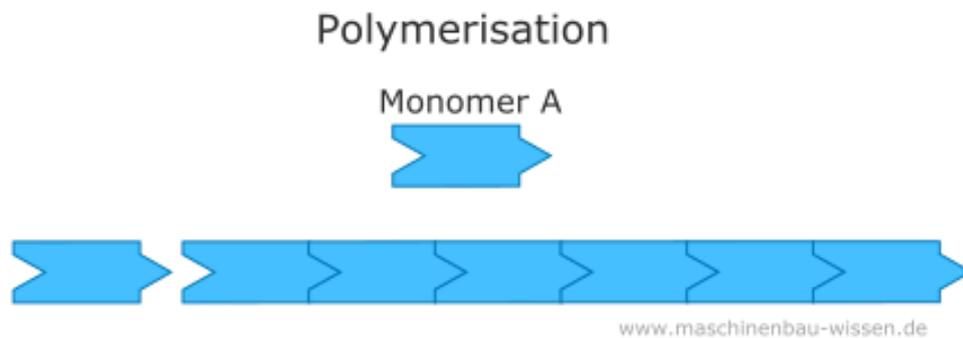


Abbildung 13: Polymerisation

Dieses Polymerisat ist energieärmer als die einzelnen monomeren Bausteine, aus denen es gebildet worden ist, weshalb die Polymerisation **exotherm** abläuft. Neben der Wärmeentwicklung durch die Bildungsreaktion tritt außerdem Volumenschwindung und in der Folge eine Verdichtung des Monomers zum Polymerisat auf.

Beispiele für Polymerisationskunststoffe sind **Polypropylen (PP)** und **Polymethylmethacrylat (PMMA)**.

Polyaddition

Während bei der Polymerisation nur gleichrangige Reaktionspartner reagieren, reagieren bei der Polyaddition auch **verschiedenartige** mehrfunktionelle **Reaktionspartner** zum Polymerisat (vgl. Abb. 14). In der Folge kommen häufig Verbindungen über Heteroatome (N- oder O-Verknüpfungen) in der Hauptkette vor.

Beispiele für Polyadditionspolymere sind **Epoxidharze** und **Polyurethane**.²⁴

²⁴ vgl. ebd., S. 18ff.

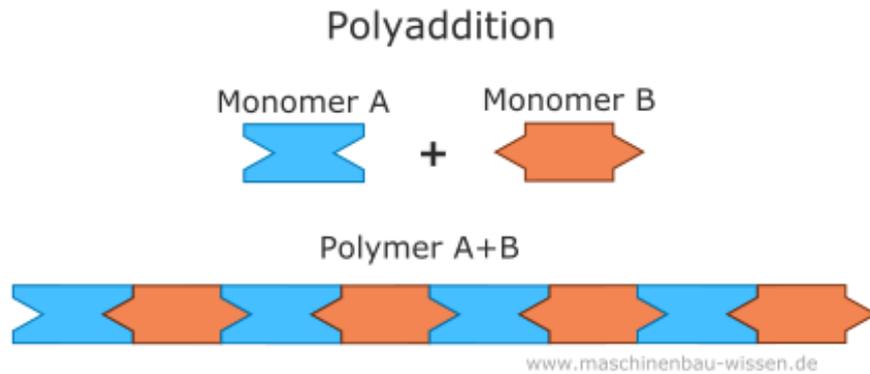


Abbildung 14: Polyaddition

4.3.2 Polykondensation

Wie bei der Polyaddition reagieren auch bei der Polykondensation zwei **gleiche oder verschiedenartige Reaktionspartner** miteinander. Ein entscheidender Unterschied zu den Additionspolymerisationen ist die **Abspaltung niedermolekularer Verbindungen** bei der Bildungsreaktion, wie z.B. Wasser oder Alkohole. In Abb. 15 ist die Abspaltung als „Nebenprodukt“ dargestellt.

Ein Polykondensat ist z.B. **Polyethylterephthalat (PET)**, hergestellt aus Glykol und Terephthalsäure.²⁵

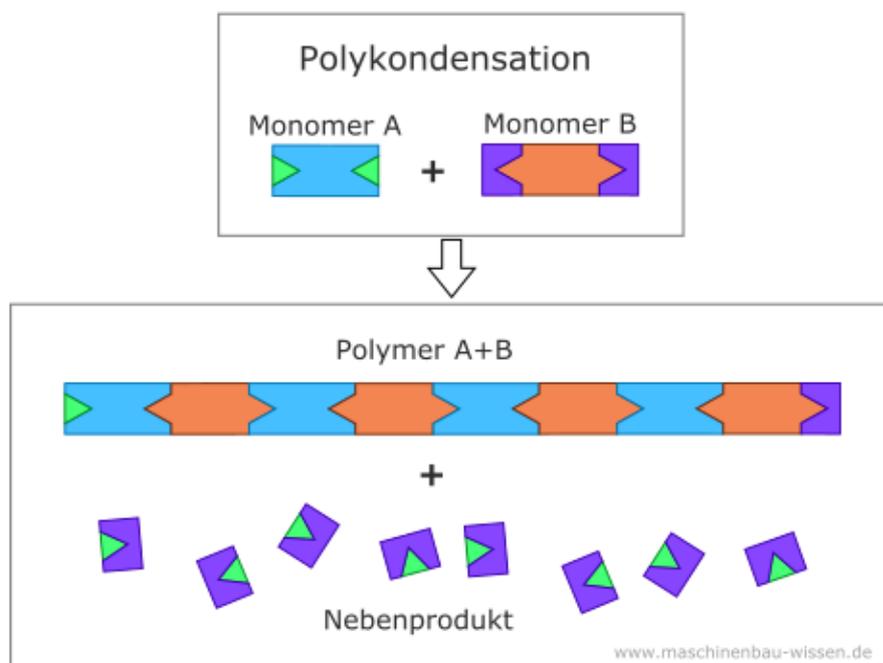


Abbildung 15: Polykondensation

²⁵ vgl. ebd., S. 25f.

4.4 Charakterisierung praktikumsrelevanter Polymere

4.4.1 Polypropylen (PP)

Polypropylen* wird durch die Polymerisation von Propen als Monomereinheit gebildet (vgl. Abb. 16).

**Anmerkung: „Polypropylen“ entspricht der in der Kunststofftechnik gebräuchlichen Bezeichnung für den nach IUPAC geltenden Begriff „Polypropen“.*

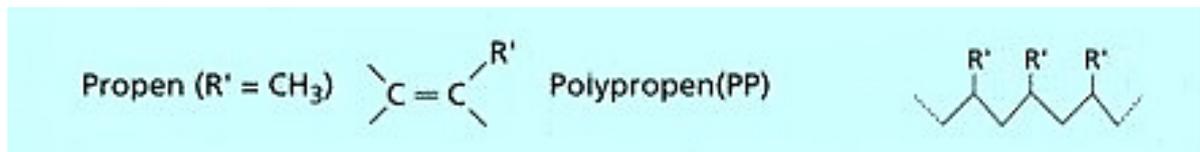


Abbildung 16: Polymerisation von Propen

Das R' in der Abbildung steht für einen organischen Rest, in diesem Fall für die Methylgruppe CH₃. In Abb. 17 ist die sich wiederholende Einheit des Polypropylens in der Halbstrukturformel angeführt.

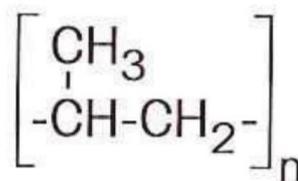


Abbildung 17: Repetiereinheit von PP

Zu typischen **Eigenschaften** von PP zählen unter anderem eine niedrige Dichte, ein hoher Schmelzpunkt, vielseitige abandelbare Eigenschaften (Copolymere), gute Verarbeitbarkeit, Lebensmittelechtheit und Sterilisierbarkeit, was vor allem für medizinische Anwendungen von Relevanz ist.

Da die Eigenschaften unter anderem aufgrund der Copolymere variieren, ist der Einsatzbereich sehr breit gefächert. Klassische Verwendungszwecke finden sich beispielsweise in der Verpackungsindustrie, aber auch in der Automobilindustrie.

Abhängig von der **Taktizität** unterscheidet sich der **Kristallinitätsgrad** der unterschiedlichen PP-Arten. Da isotaktisches PP (iPP) gegenüber syndiotaktischem oder ataktischem PP (amorph und nicht kristallisationsfähig) einen besonders hohen Ordnungsgrad aufweist, zeichnet es sich ebenfalls durch den höchsten Kristallinitätsgrad, einen höheren Schmelzbereich, eine höhere Zugfestigkeit, Steifigkeit und Härte aus. Der Kristallinitätsgrad wird im praktischen Teil auch experimentell auf Basis von thermischen Messwerten bestimmt. Dabei handelt es sich bei PP-Cop-1 um ein iPP, sprich isotaktisches PP-Copolymer, das mit Ethylengruppen polymerisiert worden ist.

Durch **Copolymerisation**, z.B. mit Ethylen oder But-1-en, können die polymeren Eigenschaften, wie z.B. das spröde Verhalten bei Temperaturen ab 0 °C, verändert werden. Im Unterschied zu PP-Homopolymeren ist der Kristallinitätsgrad bei den im praktischen Teil verwendeten PP-Copolymeren geringer.

PP ist ein **unpolarer Kunststoff**, weshalb er keine Löslichkeit in Kontakt mit Wasser, Alkoholen, Laugen, Säuren (außer oxidierenden), Estern, etc. aufweist. Somit könnten Medizinprodukte auch mit desinfizierenden Substanzen behandelt werden (vgl. Reinigung der Kinnkappe).²⁶

Wie bereits in Kap. 4.1.2 erwähnt worden ist, trägt die physikalische Ordnung der Stoffe auch zu optischen Eigenschaften bei, wie das durchsichtige Erscheinungsbild von vielen amorphen Kunststoffen (Bsp. PMMA) und die opake Gestalt von teilkristallinen Polymeren (Bsp. PP). Das beruht auf der Tatsache, dass bei den unterschiedlichen Phasenübergängen von amorphen und kristallinen Bereichen beim teilkristallinen Polymer der Brechungsindex nicht für den gesamten Stoff gleichbleibt. Durch die diffuse Streuung kann das Material nicht durchsichtig sein.²⁷

Die optischen Eigenschaften sind bei der Verarbeitung zu Medizinprodukten nicht unwesentlich, da z.B. bei einer Kinnkappe auch das Erscheinungsbild eine Rolle spielt.

²⁶ vgl. Dipl.-Ing. Domininghaus, 2008, S. 272.

²⁷ vgl. ebd., S. 52.

4.4.2 Polymethylmethacrylat (PMMA)

PMMA wird mittels radikalischer Polymerisation synthetisiert. In Abb. 18 sind das Ausgangsmonomer (Methacrylsäuremethylester) und die Strukturformel des Polymerisats angeführt.

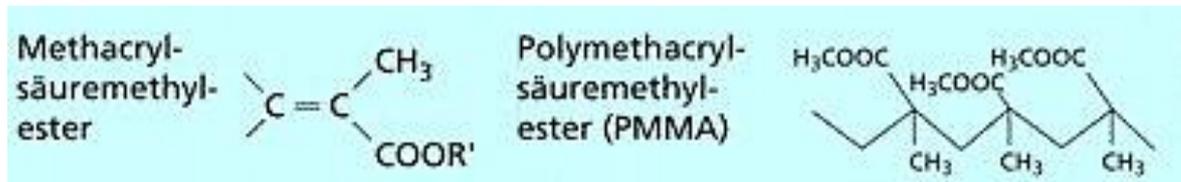


Abbildung 18: Polymerisation von Methacrylsäuremethylester

In der Abbildung steht R' für den organischen Rest, in diesem Fall für die Methylgruppe CH₃. In Abb. 19 ist eine Polymereinheit in der Halbstrukturformel angegeben.

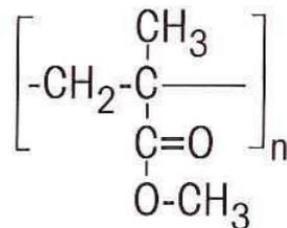


Abbildung 19: Repetiereinheit von PMMA

Im Gegensatz zu PP ist dieser Thermoplast **amorph**.

Zu den polymerspezifischen **Eigenschaften** zählen unter anderem eine hohe Härte, Steifigkeit, Festigkeit, eine glänzende Oberfläche, hohe UV-Transparenz (Transmission von 92 %), hohe Formbeständigkeit bei Wärme, hohe Witterungsbeständigkeit und gute Verarbeitbarkeit.

PMMA hält dem Kontakt mit schwachen Säuren und Laugen, unpolaren Lösemitteln sowie Wasser und Fett stand. Sterilisationsverfahren mit Dampf (120 °C) sind mit dem Material jedoch nicht durchführbar, da ab 100 °C eine zu große Wasseraufnahme und Wärmeverformung eintritt.²⁸

²⁸ vgl. ebd., S. 9 und 520ff.

Aufgrund der bei Polypropylen bereits erläuterten Transparenz von PMMA liegt ein Haupteinsatzbereich für den Kunststoff in der Optik, z.B. zur Herstellung von Brillengläsern, Linsen, Streuscheiben und vielem mehr.

Dieselben optischen Eigenschaften ermöglichen auch die Verarbeitung zu Rück- und Blinklichtabdeckungen oder die Erzeugung von Zahnfüllungen und -prothesen.²⁹

²⁹ vgl. Prof. Dr. Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie für Ingenieure [E-Book]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015 (4. Auflage), S. 355f.

5 Praktischer Teil

Im Zuge meines Praktikums am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben habe ich die Möglichkeit erhalten, medizintechnisch relevante Polymere (Polypropylen und Polymethylmethacrylat) zu untersuchen. Dabei ist das Ziel der Versuche, die Kunststoffe auf ihre Eignung als additiv hergestellte Medizinprodukte zu überprüfen.

Die folgenden Materialcharakterisierungen umfassen Untersuchungen mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry), Hochdruckkapillarrheometer, pVT (Druckspezifisches Volumen-Temperatur) und Druckversuche auf unterschiedlichen Druckanlagen.

5.1 Materialcharakterisierung mittels DSC-Messung

5.1.1 Allgemeines zur DSC (=Differential Scanning Calorimetry)

DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist ein Messverfahren, um die thermischen Eigenschaften eines Kunststoffes zu bestimmen. Dabei wird eine Probe in mehreren Aufheizphasen um einen konstanten Wert erhitzt und danach abgekühlt. Das Material befindet sich in einem Aluminiumtiegel. Gemessen werden die Wärmeströme der Probe im Vergleich zu einer „leeren“ Probe, d.h. einem leeren Schmelztiegel (in [mW]). Die übertragene Energie wird in der Folge als [mWs] oder [mJ] gemessen, da die Aufheizphasen über einen gewissen Zeitraum stattfinden. Daraufhin lässt sich auf die Enthalpie schließen, sprich ob die Energie bei endothermen Vorgängen von der Probe absorbiert oder bei exothermen Reaktionen freigesetzt wird.

Anhand der Diagramme kann abgelesen werden, wo sich thermische Charakteristika befinden, wie die Glasübergangstemperatur (T_g) bei amorphen oder der Schmelzpunkt (T_m) bei teilkristallinen Polymeren. Wie die Kurven anhand der Enthalpiedifferenz zu deuten sind, ist in Abb. 20 schematisch dargestellt.³⁰

³⁰ vgl. Dr. Jandali, M. Zouheir et al.: Collected Applications. Thermal Analysis. Thermoplastics. USA: Mettler Toledo, 2002 (2. Auflage), S. 10f.

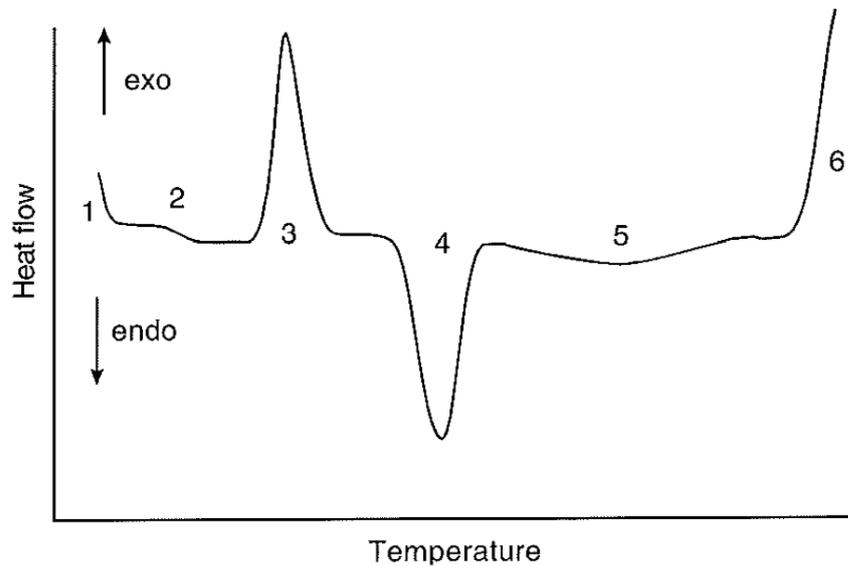


Fig. 1.1. Schematic DSC curve of a polymer: 1 initial startup deflection, 2 glass transition, 3 crystallization, 4 melting, 5 vaporization, 6 decomposition.

Abbildung 20: typischer DSC-Kurvenverlauf

Amorphe Kunststoffe:

Im Zuge der DSC-Messungen kann bei sogenannten amorphen Thermoplasten ein Glasübergangspunkt (T_g) beobachtet werden.

Unterhalb dieses Temperaturbereiches sind diese Polymere fest bzw. steif. Oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die Thermoplaste viskoelastisch, wobei die Viskosität mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies ist anhand der DSC-Kurve erkennbar, da sich die spezifische Wärmekapazität in diesem Bereich ändert, was die leichte Stufe bei Punkt 2 in Abb. 20 erzeugt.

Teilkristalline Kunststoffe:

Im Gegensatz zu amorphen Thermoplasten ist bei teilkristallinen ein Schmelzpunkt (T_m) messbar. Unterhalb dieses Punktes sind die Polymere steif und fest, oberhalb werden die kristallinen Bereiche aufgeschmolzen und das Material wird viskoelastisch. Der Schmelzpunkt ist im Diagramm anhand einer Spitze (Punkt 4) ablesbar. Abhängig vom Anteil an geordneten Molekülketten bzw. kristallinen Bereichen steigt der Kristallinitätsgrad des Thermoplasten.

Wird das zähflüssige Material abgekühlt, bilden sich wieder Kristalle aus (Punkt 3). Die Ausbildung ist jedoch unter anderem von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig, wobei bei zu schnellem Abkühlen die Kristallisation nicht eintreten kann und der amorphe Zustand bestehen bleibt.³¹

5.1.2 Polypropylen-Copolymer-1

Durchführung:

Ein Aluminiumtiegel (Standard 40 µl) wurde mit Granulaten der Probe PP-Cop-1 befüllt. In einem Temperaturbereich von 0 °C bis 240 °C wurde PP-Cop-1 bei einer Aufheizrate von 10 K/min und einer Abkühlrate von -20 K/min vermessen. Die Probenmenge betrug 15,4690 g.

Ergebnis:

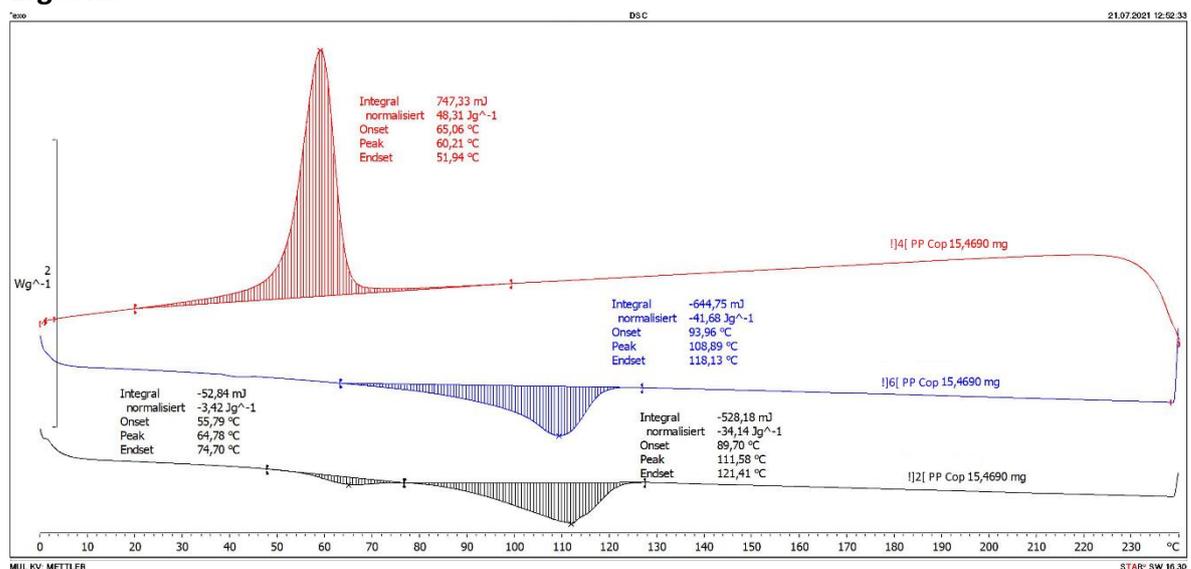


Abbildung 21: DSC-Diagramm von PP-Cop-1

Das DSC-Diagramm zeigt zwei Aufheizkurven (schwarz und blau) und eine Abkühlungskurve (rot). In Abb. 21 ist nur eine Abkühlungskurve erkennbar, weshalb in Abb. 22 beide Aufheiz- und Abkühlungsphasen dargestellt sind. Folgende Werte für den mittleren Schmelz- bzw. Kristallisationspunkt lassen sich ablesen:

durchschnittlicher Tm = 110,24 °C

durchschnittlicher Tk = 60,21 °C

³¹ vgl. Dr. Jandali et al., 2002, S. 20ff.

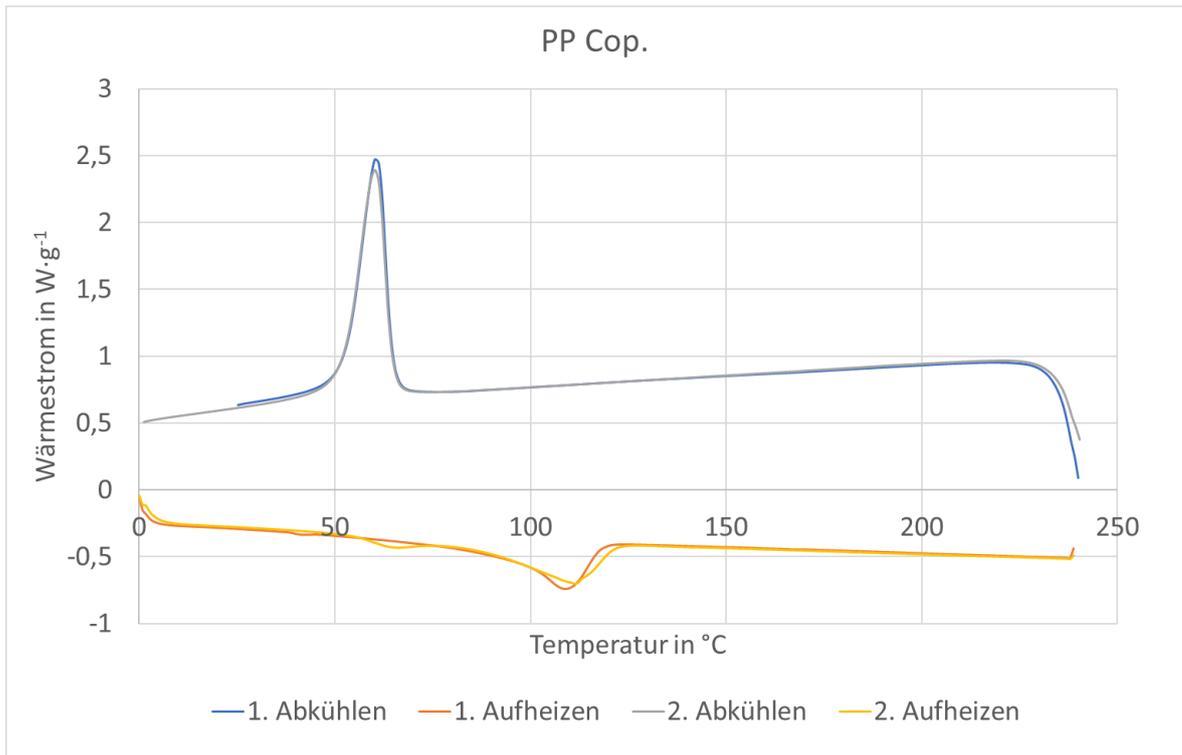


Abbildung 22: DSC-Diagramm von PP-Cop-1 mit Aufheiz- und Abkühlungsphasen

5.1.3 Polypropylen-Copolymer-2

Durchführung:

Die Probe PP-Cop-2 wurde in geschnittener Filamentform in den Aluminiumtiegel gefüllt. In einem Temperaturbereich von $0^{\circ}C$ bis $240^{\circ}C$ wurde PP-Cop-2 bei einer Aufheizrate von $10 K/min$ und einer Abkühlrate von $-20 K/min$ vermessen. Die Probenmenge betrug $9,7820 g$.

Ergebnis:

Wie beim vorherigen Diagramm lassen sich die Abkühlungskurve in rot und die beiden Aufheizkurven in blau und schwarz erkennen. Folgende Wert für den mittleren Schmelz- bzw. Kristallisationspunkt sind ablesbar:

durchschnittlicher $T_m = 167,19^{\circ}C$

durchschnittlicher $T_k = 109,21^{\circ}C$

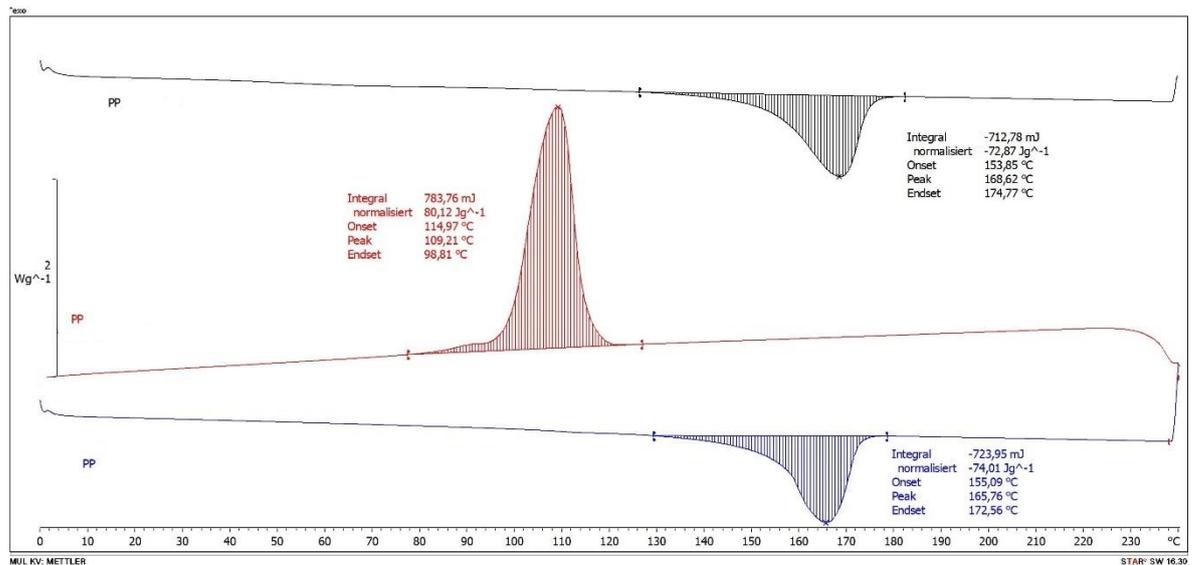


Abbildung 23: DSC-Diagramm von PP-Cop-2

5.1.4 Vergleich von PP-Cop-1 und PP-Cop-2

Durchführung:

Zur Vergleichbarkeit der beiden Proben wurde in diesem Versuch das PP-Cop-1 ebenso in Filamentform unter denselben Bedingungen wie PP-Cop-2 (Kap. 5.1.3) vermessen (Probenmenge von 8,6790 g). Die Ergebnisse der ersten PP-Cop-1-Messung (Kap. 5.1.2) und dieser in Filamentform werden beide bei der Auswertung berücksichtigt. In den folgenden Diagrammen werden die Ergebnisse gegenübergestellt.

Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

Ergebnisse:

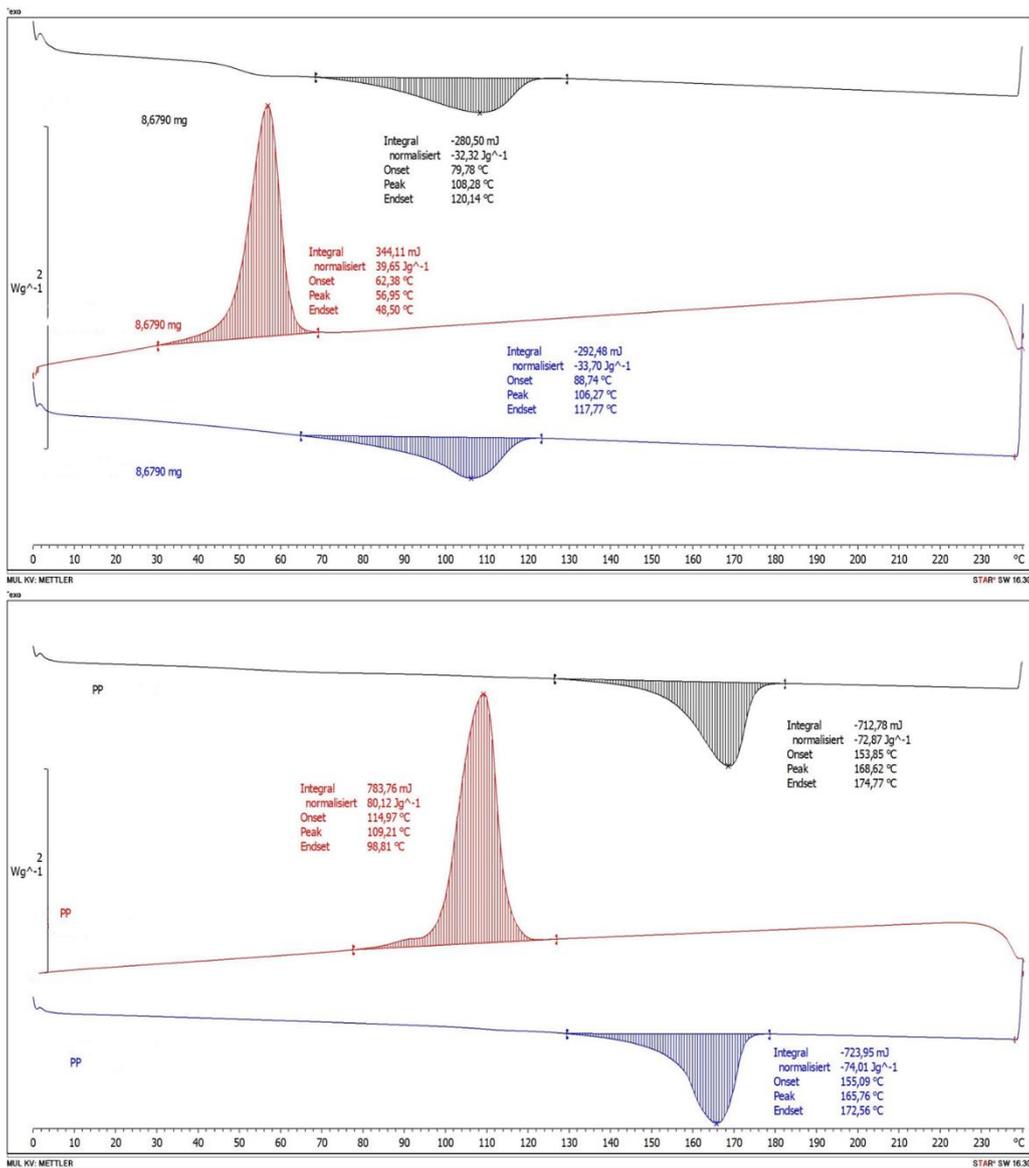


Abbildung 24: DSC-Kurvenvergleich zwischen PP-Cop-1 (oben) und PP-Cop-2 (unten)

	Schmelzpunkt (T _m)	Kristallisationspunkt (T _k)	Schmelzenthalpie (ΔH)
PP-Copolymer-1	108,76 °C	58,58 °C	32,32 J/g
PP-Copolymer-2	167,19 °C	109,21 °C	72,87 J/g

Der **Kristallinitätsgrad K** wird näherungsweise wie folgt berechnet:

$$K = \Delta H_{\text{Messwert}} / \Delta H_{\text{Literaturvergleichswert für 100 \% kristallines PP}}$$

$$\Delta H_{\text{lit[PP]}} = 207 \text{ J/g}$$

$$K_{\text{[PP-Cop-1]}} \approx 16 \%$$

$$K_{\text{[PP-Cop-2]}} \approx 35 \%$$

Diskussion:

Im Gegensatz zu den Werten für PP-Cop-2, welche mit literarischen Vergleichswerten für den PP-Schmelzpunkt (165 °C) ungefähr übereinstimmen, ist das PP-Cop-1 von den Vergleichswerten weit entfernt, was starke Abweichungen in den Materialeigenschaften zur Folge hat. Neben unterschiedlichen Extrusionstemperaturen beim Druck (in der Regel mindestens 15 °C oberhalb der Schmelztemperatur) ist auch der Kristallinitätsgrad des Copolymers-1 mit 16 % deutlich geringer als beim Copolymer-2 mit 35 %, was sich auf Faktoren, wie die Steifigkeit und Härte eines Kunststoffes, auswirkt (vgl. Kapitel 4.4).

5.1.5 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Durchführung:

Die Probe wurde in geschnittener Granulatform in den Aluminiumtiegel (Standard 40 µl) gefüllt. In einem Temperaturbereich von 0 °C bis 240 °C wurde die PMMA-Probe bei einer Aufheizrate von 10 K/min und einer Abkühlrate von -20 K/min vermessen. Die Probenmenge betrug 11,6970 g.

Ergebnis und Diskussion:

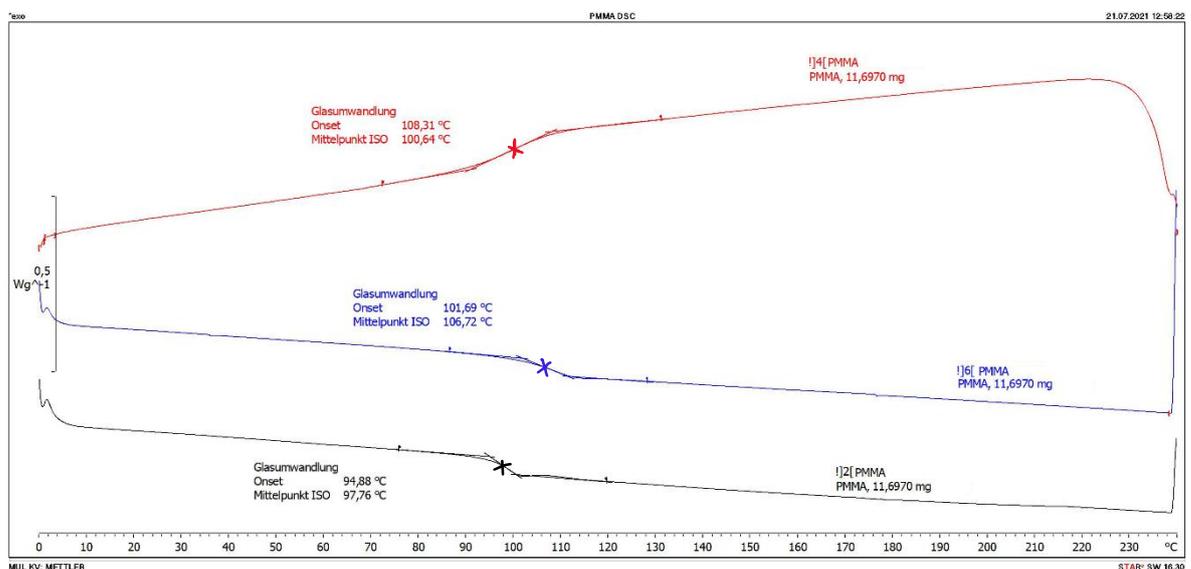


Abbildung 25: DSC-Diagramm von PMMA

Die blaue und schwarze Kurve beschreiben die Aufheizkurven, wobei der Glasübergangspunkt mit einem mittleren Kreuz markiert ist. Die rote Kurve zeigt die Abkühlungskurve.

durchschnittlicher Tg = 102,24 °C

durchschnittliche Erstarrungstemperatur = 100,64 °C

Der gemessene Glasübergangspunkt ist nahe am literarischen Vergleichswert für PMMA (105 °C), was bedeutet, dass die typischen Merkmale des amorphen Kunststoffes aufrecht bleiben.

Um Aufheiz- und Abkühlungsphasen besser unterscheiden zu können, sind in Abb. 26 alle vier Kurven hervorgehoben.

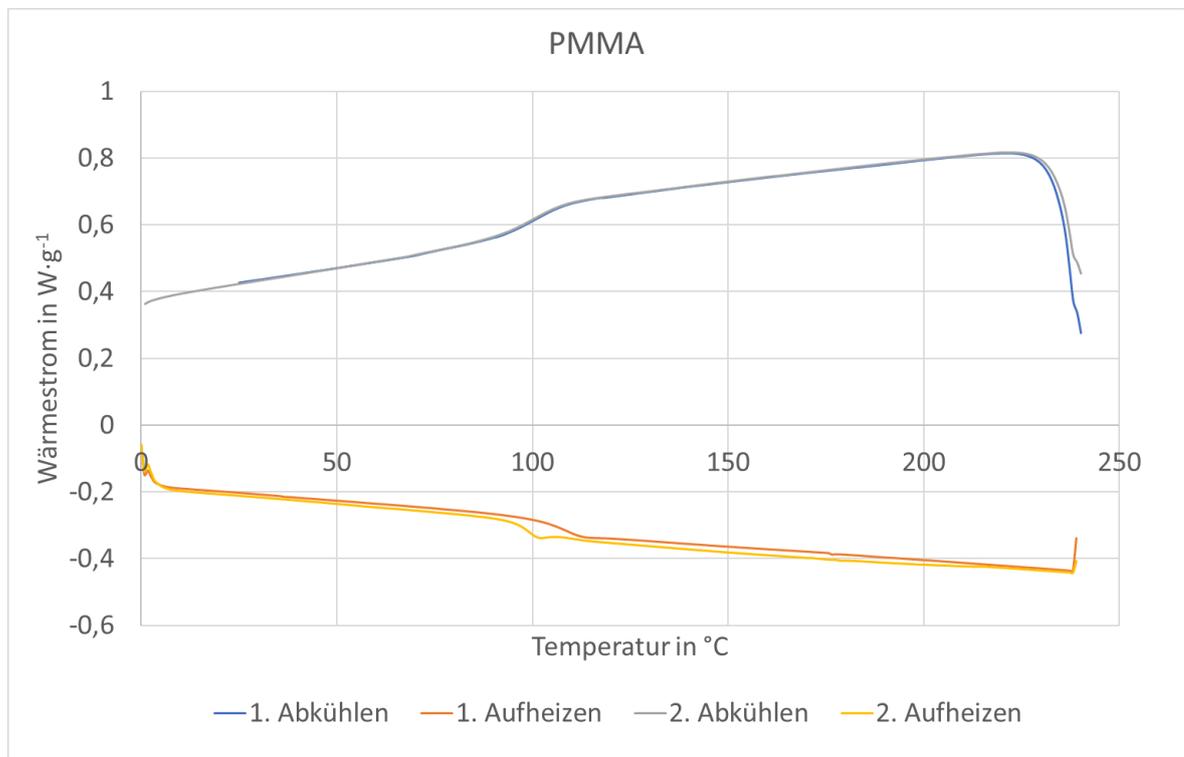


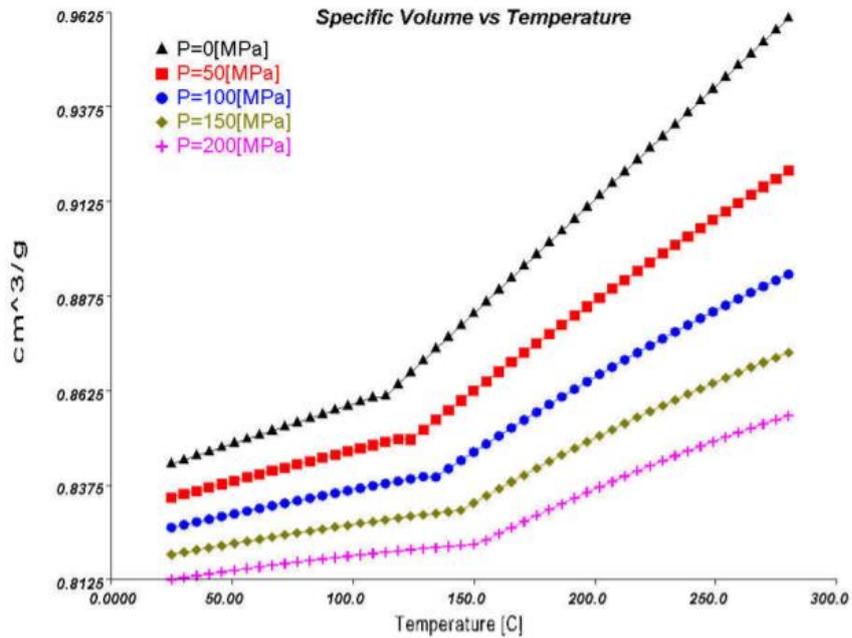
Abbildung 26: DSC-Diagramm von PMMA mit Aufheiz- und Abkühlungsphasen

5.2 Materialcharakterisierung mittels pvT-Messung

5.2.1 Allgemeines zur pvT-Messung

Bei dieser physikalischen Analyseverfahren kann auf das Schwindungsverhalten des Kunststoffes geschlossen werden. Die Kurven eines pvT-Diagrammes stellen das spezifische Volumen eines Polymers (v) in Abhängigkeit der Temperatur (T) und verschiedener Drücke (p) dar. Die daraus resultierenden Kurven ermöglichen eine Interpretation hinsichtlich der Wärmeausdehnung der Kunststoffe. Dabei unterscheiden sich amorphe und teilkristalline Proben deutlich. In Abb. 27 sind pvT-Diagramme eines amorphen und eines teilkristallinen Kunststoffes gegenübergestellt.

Amorphes Polymer – PMMA Lucryl G77Q11



Teilkristallines Polymer – PEEK

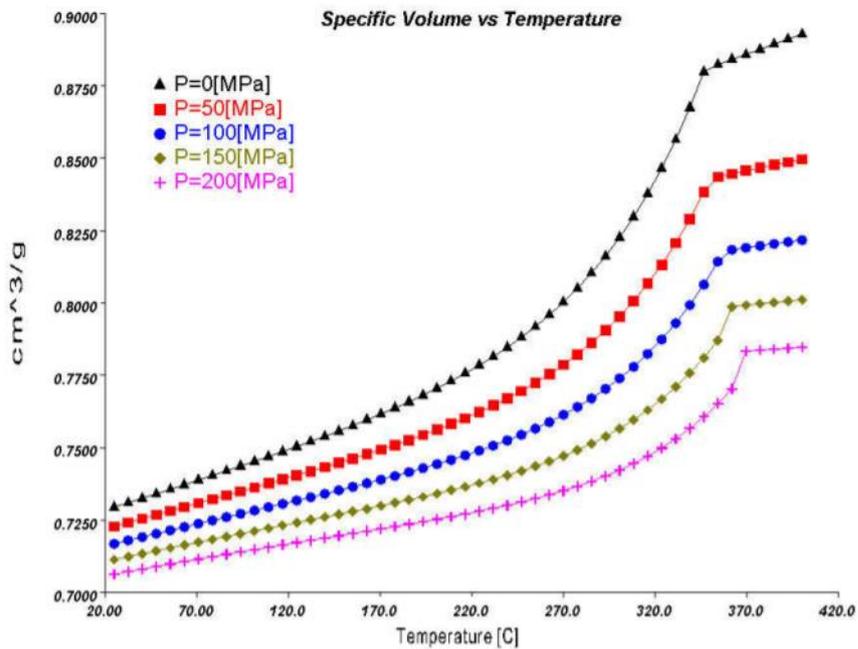


Abbildung 27: pvT-Diagramme eines amorphen sowie eines teilkristallinen Polymers

Beide Materialien wurden bei fünf unterschiedlichen Drücken (zwischen 0 und 200 MPa) und steigender Temperatur gemessen.

Der **amorphe Kunststoff** zeigt bis zum Glasübergangspunkt (vgl. „Knick“ in Abb. 27) einen linearen Anstieg des spezifischen Volumens. Im flüssigen Zustand steigt das spezifische Volumen ebenfalls im linearen Verhältnis, aber mit unterschiedlicher Steigung an. Die Differenz der spezifischen Volumina vor und nach dem Glasübergangspunkt bzw. Phasenübergang ist also vergleichsweise gering.

Bei **teilkristallinen Polymeren** hingegen entsteht aufgrund der Kristallisationswärme ein Plateau. Die Wärme wird, wie auch anhand der DSC-Diagramme (vgl. Kap. 5.1) ersichtlich ist, bei sinkenden Temperaturen noch vor dem Peak, also dem Kristallisationspunkt, frei. In dieser Zeit, während sich die Kristalle bilden und im DSC-Diagramm ein exothermer Enthalpieanstieg beobachtet werden kann, verändert sich die Temperatur nicht, daher ist im pVT-Diagramm eine Stufe ersichtlich. Haben sich die Kristalle ausgebildet, sinkt das spezifische Volumen sprunghaft, weshalb im unteren Teil der Kurve kein linearer, sondern ein parabelförmiger Abfall erkennbar ist. Da nach der Kristallisation amorphe Anteile des teilkristallinen Stoffes noch nicht erstarrt sind, kommt es zu Volumenschwindung bzw. zur Verformung des Kunststoffes.³²

Obwohl die Auswirkungen von Volumenschwindung vor allem beim Spritzgussverfahren aufgrund der hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten von Bedeutung sind, treten diese Probleme auch im Zusammenhang mit additiven Fertigungsverfahren auf. Teilkristalline Polymere sind auch beim 3D-Druck mit potenziellen Problemen beim Herstellungsprozess verknüpft, da der sprunghafte Volumenabfall zu inneren Spannungen im Bauteil und zu Haftungsproblemen auf der Druckoberfläche führen kann.³³

³² vgl. Dipl.-Ing. Worgull, Matthias et al.: Collected Applications. Analyse des Mikro-Heißprägeverfahrens. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003 (Dissertation), S. 21ff.

³³ vgl. Dr. Gibson et al., 2010, S. 138.

5.2.2 Polypropylen-Copolymer-1

Durchführung:

Die pvT-Probenkammer wurde mit Granulat befüllt. Danach wurde das Material im Zuge des Prozesses komprimiert und verdichtet, um Lufteinschlüsse zu verhindern. Das PP-Cop-1 wurde im Temperaturbereich von 40 °C bis 230 °C bei fünf Drücken (200 bar, 400 bar, 600 bar, 800 bar, 1000 bar) vermessen.

Ergebnis:

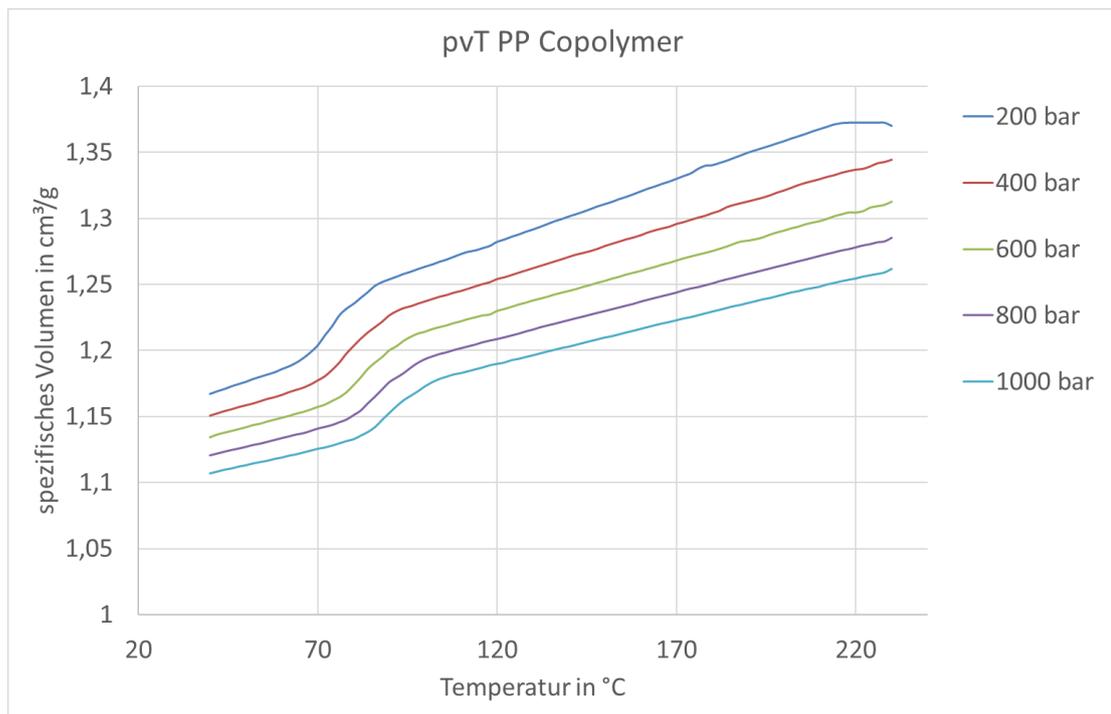


Abbildung 28: pvT-Diagramm von PP-Cop-1

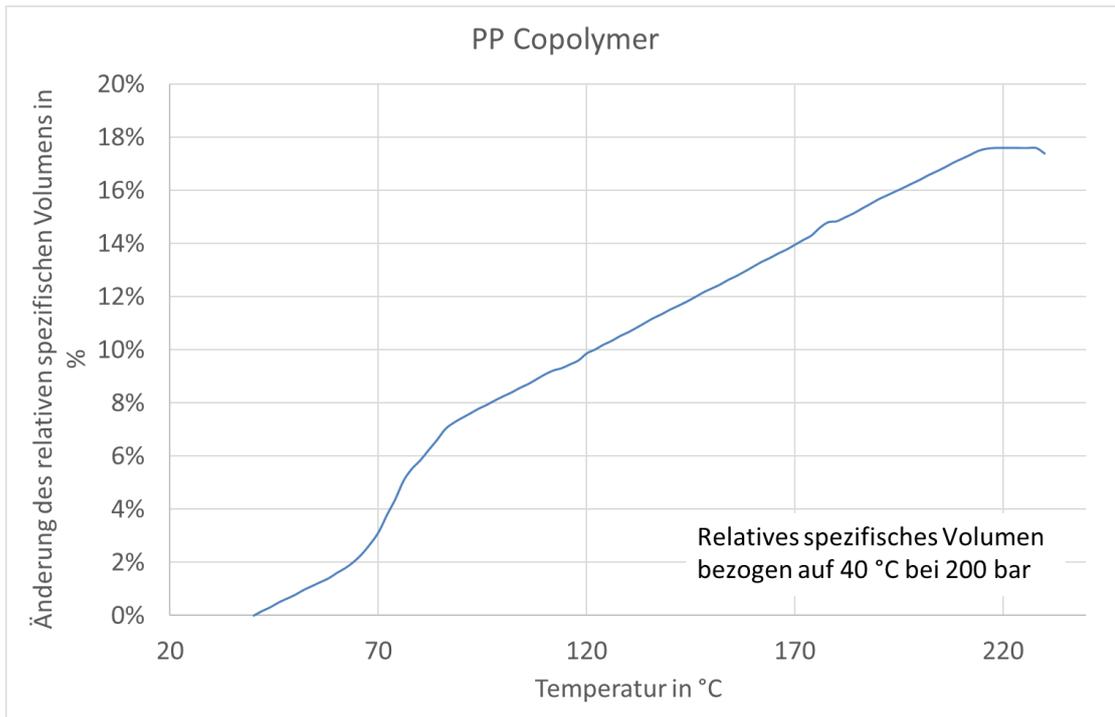


Abbildung 29: Volumenschwindung in [%] in Abhängigkeit von der Temperatur in [°C] bezogen auf das spezifische Volumen bei 40 °C und 200 bar

Diskussion:

In Abb. 28 ist zu erkennen, dass das pvT-Diagramm ein für teilkristalline Polymere typisches Plateau und einen parabelförmigen Kurvenverlauf unterhalb des Kristallisations- bzw. Schmelzpunktes aufzeigt.

In Abb. 29 wird das spezifische Volumen bei der niedrigsten gemessenen Temperatur, also der Anfangstemperatur von 40 °C beim niedrigsten Druck von 200 bar, in Relation zu den spezifischen Volumina bei steigenden Temperaturen und gleichem Druck gestellt. Die relative Änderung des spezifischen Volumens ist also die Prozentzahl, um welche das spezifische Volumen im Vergleich zum Anfangswert bei 40 °C (bei fortschreitender Temperatur) ansteigt bzw. (bei sinkender Temperatur) abfällt.

Somit liegt die höchste Änderungsrate bei knapp 18 % Volumenschwindung (im Temperaturbereich 40 °C bis 228 °C).

Diese im Vergleich zum amorphen PMMA hohe Volumenschwindung äußert sich in Problemen beim Drucken, wobei die Haftung auf der Druckoberfläche nicht ausreicht, um den Eigenspannungen des Materials standzuhalten.

5.2.3 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Durchführung:

Die pvT-Probenkammer wurde mit Granulat befüllt. Danach wurde das Material im Zuge des Prozesses komprimiert und verdichtet, um Lufteinschlüsse zu verhindern. Das PMMA wurde im Temperaturbereich von 40 °C bis 230 °C bei fünf Drücken (200 bar, 400 bar, 600 bar, 800 bar, 1000 bar) vermessen.

Ergebnis:

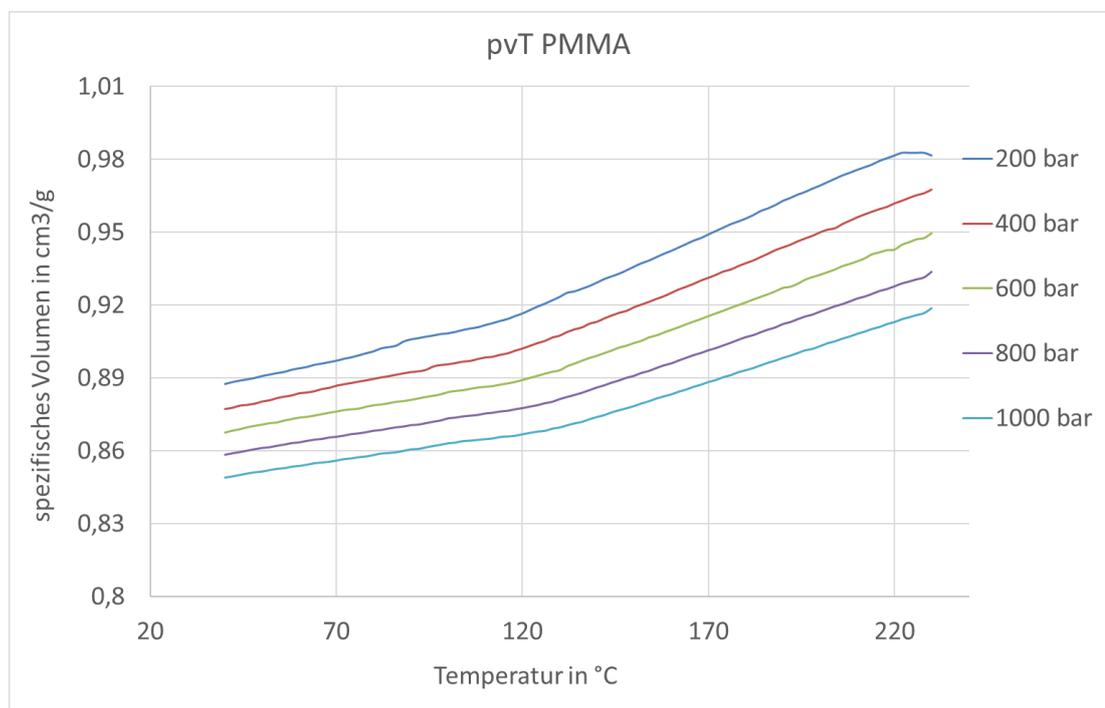


Abbildung 30: pvT-Diagramm von PMMA

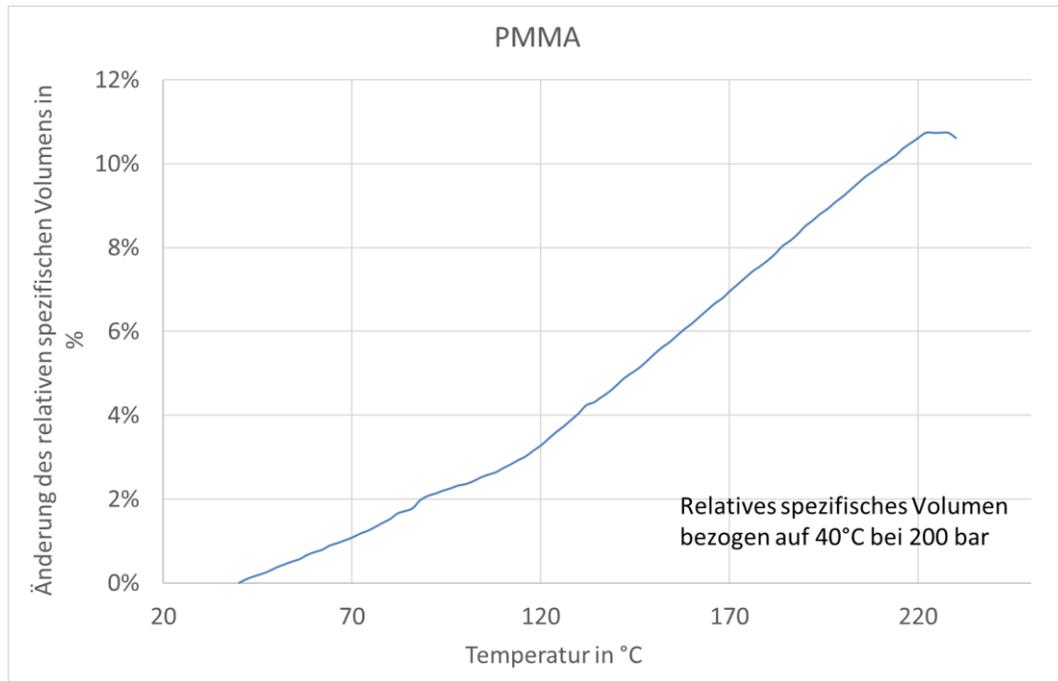


Abbildung 31: Volumenschwindung in [%] in Abhängigkeit von der Temperatur in [°C] bezogen auf das spezifische Volumen bei 40°C und 200 bar

Diskussion:

Auch bei diesem Diagramm stimmt das experimentelle Ergebnis mit den typischen pVT-Kurven für amorphe Polymere überein und es sind zwei annähernd lineare Anstiege, die sich im Glasübergangspunkt schneiden, zu erkennen.

In Abb. 31 ist auch für PMMA die Volumenschwindung im Vergleich zum Anfangswert dargestellt, wobei die höchste Schwindung hier bei 11 % (zwischen 40°C und 230 °C) liegt, also rund sieben Prozentpunkte geringer ist als bei dem teilkristallinen PP-Cop-1.

Daraus ergeben sich auch die unterschiedlichen Druckbedingungen, unter welchen die besten Ergebnisse erzielt worden sind. Während beim amorphen PMMA keine Druckunterlage aus einem Polyolefin (PO) notwendig war, um die Haftung auf der Druckoberfläche zu verbessern, wies das kristallinere PP-Cop-2 auch mit Unterlage noch Haftungsprobleme auf. Das oben getestete PP-Cop-1 verursachte geringere, aber dennoch beobachtbare Druckprobleme.

5.3 Materialcharakterisierung mittels rheologischer Messung

5.3.1 Allgemeines zur Rheologie und dem Hochdruckkapillarrheometer (HKR)

Die Rheologie handelt von der Lehre des **Fließverhaltens und der Verformung von Stoffen**. Dabei können Flüssigkeiten abhängig von ihrer Viskosität (Fließwiderstand) als **newtonisch**, **strukturviskos** oder **dilatant** bezeichnet werden.

Niedrigviskose Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser, werden als newtonische Flüssigkeiten bezeichnet, weil sich ihre Viskosität konstant proportional zur Deformationsgeschwindigkeit (=Schergeschwindigkeit) verhält.

Strukturviskose Flüssigkeiten, zu denen **Polymerschmelzen** gehören, zeigen eine Abnahme der Viskosität bei zunehmender Deformationsgeschwindigkeit.

Bei **dilatanten** Stoffen ist das genau umgekehrt: Je höher die Krafteinwirkung durch die Deformation ist, desto höher wird die Viskosität, z.B. bei hochkonzentrierten Suspensionen (Stärkemischung).

Strukturviskose und newtonische Flüssigkeiten teilen sich einen Teil der Kurve bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, in dem auch strukturviskose Materialien newtonisches Verhalten zeigen, also die Viskosität von der Deformation unabhängig ist (vgl. Abb. 32). Der Schnittpunkt mit der y-Achse (Viskositätsachse) wird als **Nullscherviskosität** (rot markiert) bezeichnet.

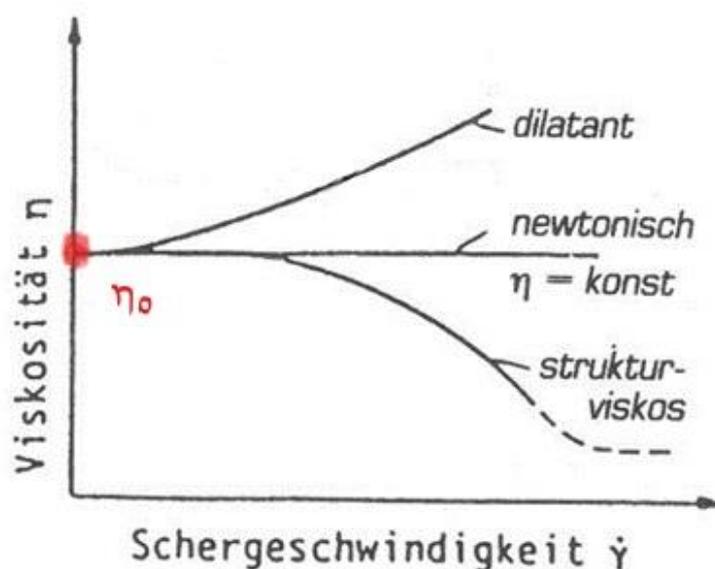


Abbildung 32: Viskosität unterschiedlicher Flüssigkeiten

Neben der **Viskosität** sind auch die rheologischen Grundbegriffe **Plastizität und Elastizität** wichtig, um Polymerschmelzen beschreiben zu können. Während bei elastischen Stoffen eine temporäre Verformung bei Krafteinwirkung eintritt, ist diese bei plastischen Stoffen permanent, wie z.B. bei der Verformung von Plastilin. Rein viskose Materialien, wie Wasser, zerfließen bei Krafteinwirkung. **Polymere**, wie Kautschuk, sind jedoch **viskoelastisch**: Eine Siliconkautschuk-Kugel verformt sich elastisch bei kurzer Krafteinwirkung, zerfließt jedoch auch wie eine viskose Flüssigkeit, wenn sie der Spannung länger ausgesetzt ist.³⁴

Hochdruckkapillarrheometer (HKR):

Abhängig vom gemessenen Schergeschwindigkeitsbereich werden unterschiedliche Rheometer als Messgeräte herangezogen. Bei meiner praktischen Arbeit habe ich unter anderem mit einem Hochdruckkapillarrheometer gearbeitet. Bei dieser Messung wird die Kunststoffprobe in Granulatform in zwei Zylinder gefüllt und manuell komprimiert. Anschließend wird das Material erhitzt, Luft entlassen und mit Kolben durch zwei Kapillaren mit unterschiedlicher Länge gepresst. Dabei wird die Kolbengeschwindigkeit maschinell im Laufe des Prozesses gesteigert, um die Schergeschwindigkeitsbereiche abzudecken, und die Druckdifferenz innerhalb der Zylinder im Vergleich zum atmosphärischen Druck gemessen. Die Temperatur ist dabei vorgegeben und konstant.³⁵

5.3.2 Polypropylen-Copolymer-1

Durchführung:

Die beiden Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm wurden je dreimal bei 210 °C und 230 °C befüllt. Das Material wurde durch zwei Kapillaren mit 5 und 30 mm Länge und einem Durchmesser von je 1 mm gedrückt.

³⁴ vgl. Prof. Dr.-Ing. Pahl, Manfred et al.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 1995, S. 1ff.

³⁵ vgl. ebd., S. 167ff.

Ergebnisse:

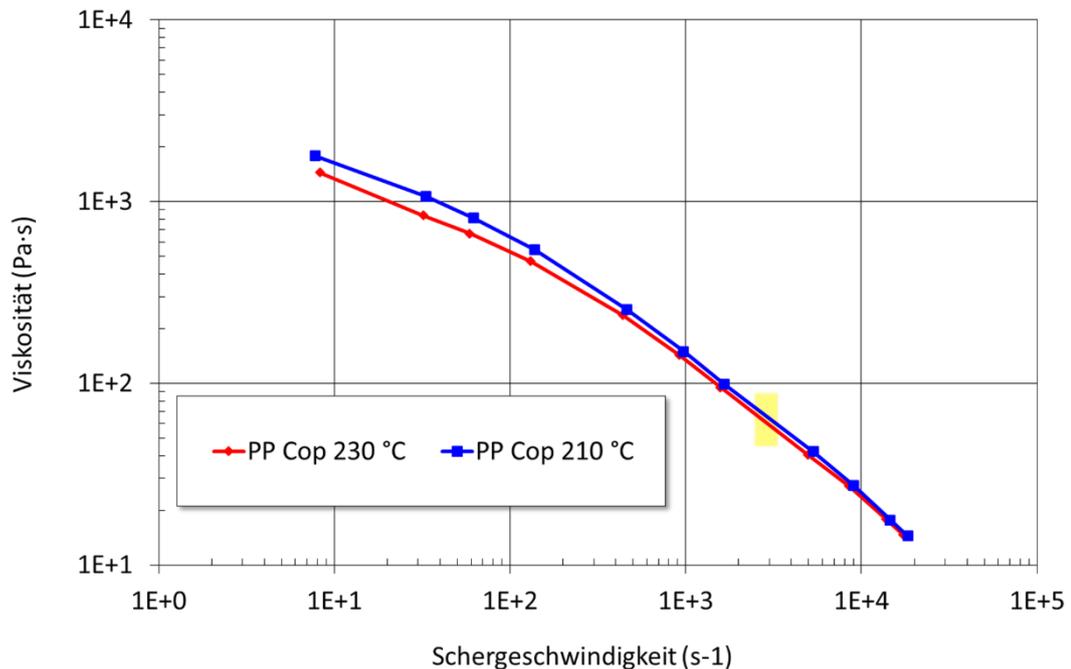


Abbildung 33: Viskositätskurve von PP-Cop-1

In Abb. 33 sind die Viskositätskurven von PP-Cop-1 für zwei Temperaturen zu sehen.

Dabei ist die Zähflüssigkeit als Funktion der Schergeschwindigkeit dargestellt. In

Übereinstimmung mit der Theorie nimmt die Viskosität bei strukturviskosen Flüssigkeiten mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab.

Die blaue Kurve bei 210 °C liegt über der roten Kurve bei 230 °C. Die Viskosität ist also bei höherer Temperatur geringer, da die Reibung zwischen den Molekülketten und somit der Fließwiderstand bei höherer Temperatur geringer ist. Bei Messpunkt 8 (gelb markiert) tritt der Schmelzebruch auf, was an der Form des extrudierten Materials erkennbar ist.

Diskussion:

Der Schmelzebruch ist bei PP-Cop-1 bei einer scheinbaren Schergeschwindigkeit von 3000 s^{-1} und einer scheinbaren Wandschubspannung von 205.587 Pa aufgetreten. Diese Grenzwandschubspannung zeigt die höchstmögliche Schergeschwindigkeit auf, der das Material beim Druck ausgesetzt werden kann. Ab diesem Punkt ist die Elastizität ausgereizt und das extrudierte Material wird nicht mehr als gleichmäßiger, glatter Strang, sondern aufgrund der rauen Strangoberfläche gekrümmt bzw. wellig extrudiert.³⁶

³⁶ vgl. Prof. Dr.-Ing. Pahl et al., 1995, S. 191.

5.3.3 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Durchführung:

Die beiden Zylinder mit einem Durchmesser von 15 mm wurden je dreimal bei 220 °C befüllt. Das Material wurde durch zwei Kapillaren mit 5 und 30 mm Länge und einem Durchmesser von je 1 mm gedrückt.

Ergebnis:

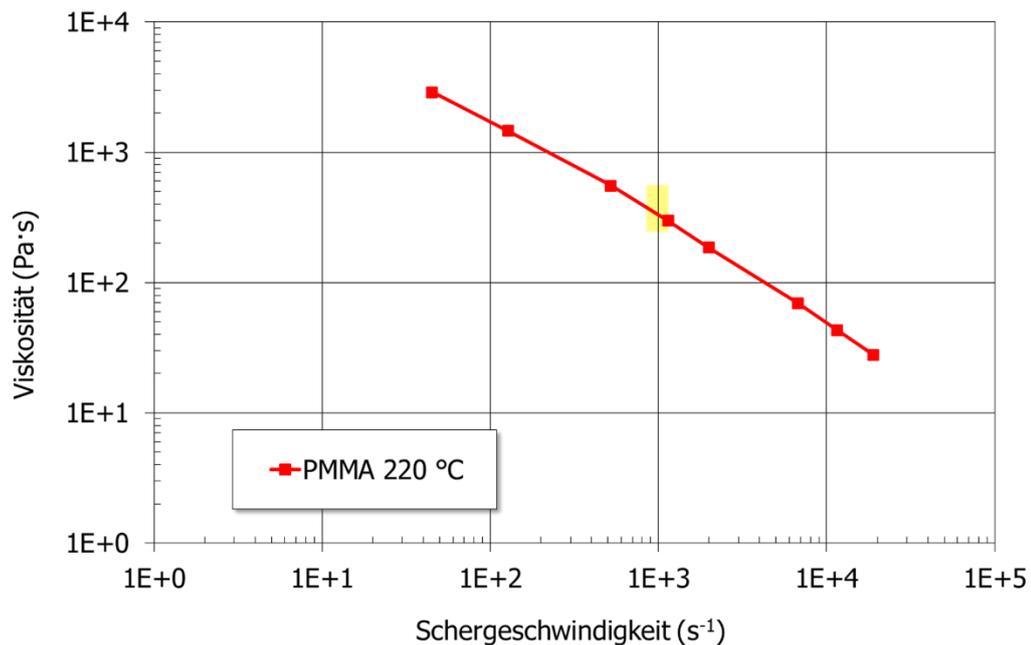


Abbildung 34: Viskositätskurve von PMMA

Auch in Abb. 34 wird das strukturviskose Verhalten des amorphen Polymers ersichtlich. Der Schmelzebruch, der bei PMMA bei Messpunkt 5 aufgetreten ist, entspricht im Diagramm (gelb markiert) einer scheinbaren Schergeschwindigkeit von $1000 s^{-1}$ und scheinbaren Wandschubspannung von 388.359 Pa.

Diskussion:

Im Vergleich zu PP-Cop-1 liegt der Schmelzebruch bei PMMA schon bei einer niedrigeren Schergeschwindigkeit vor, was bei der Druckgeschwindigkeit berücksichtigt werden muss. Die geringere Elastizität des Stoffes äußert sich auch in den sichtbaren Materialeigenschaften, z.B. beim Vergleich der Beschaffenheit der Filamente. Während sich das PP-Cop-1 biegsamer und „weicher“ anfühlt, zerbricht das spröde PMMA bereits bei geringer Krafteinwirkung.

5.4 Druckversuche von Medizinprodukten aus unterschiedlichen Polymeren

Die bisherigen Kapitel haben Materialuntersuchungen an den PP-Copolymeren PP-Cop-1 und PP-Cop-2 sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) behandelt. Während das *CAMed*-Projekt mehrere Medizinprodukte aus gedruckten Polymeren in Aussicht stellt, habe ich mich bei den nun folgenden Druckversuchen mit der Herstellung einer Kinnkappe und dem Druck eines patientenspezifischen Schädelimplantats beschäftigt.

5.4.1 Hintergrundinformation zur Kinnkappe

An dieser Stelle wird die Produktentwicklung einer individualisierten Kinnkappe beschrieben. Diese Kappe wird mithilfe einer Kopfhalterung am Kinn angesetzt, um von diesem Punkt aus Zugspannung auf den Unterkiefer auszuüben. In Abb. 35 ist ein Modell der vertikalen Kinnkappe zu sehen.



Abbildung 35: Modell einer vertikalen Kinnkappe

Durch das Tragen dieser Vorrichtung soll das Wachstum des Unterkiefers gehemmt und dadurch der Vorbiss (Progenie) behandelt werden. Die unterschiedlichen Schädel-Abbildungen (Abb. 36) zeigen die Kieferstellungen bei einer skelettalen Klasse III (=Progenie, Unterkiefer liegt im Vergleich zum Oberkiefer ventral) und skelettalen Klasse I (=Regelbiss, keine Fehlstellung vorhanden).³⁷

³⁷ vgl. Stadlbauer, Elsbeth, 2009 (Diplomarbeit), S. 2ff.



Abbildung 36: Skelettale Klasse III (links) und skelettale Klasse I (rechts)

Dieses Medizinprodukt bietet sich für einen additiven Herstellungsprozess an, da nach der Erfassung der Kinnform der Tragekomfort durch individuelle 3D-gedruckte Kinnkappen gesteigert werden kann. Momentan werden diese Kappen kommerziell in einer einheitlichen Größe angefertigt. Das hat aufgrund der Tragezeit von mehreren Stunden täglich zur Folge, dass es aufgrund der Zugspannung zu wunden Druckstellen kommen kann.

Vor den Materialtestungen habe ich mich mit dem Anforderungsprofil für Kinnkappen beschäftigt: Einerseits soll das Material nicht zu hart oder spröde sein, weil es einer Zugspannung von insgesamt 160 N (80 N pro Seite) standhalten muss. Da ein Draht durch die Kappe hindurchgeführt wird, sind Ausreißstellen bei Hakenbefestigungen nicht zu berücksichtigen. Neben der Belastbarkeit spielt die Duktilität des Materials beim Tragen eine Rolle, um Reibung durch besseres Anliegen zu vermeiden.

Da es sich um ein Medizinprodukt handelt, welches strengen Normen unterliegt, habe ich mich auch mit den auf Kinnkappen zutreffenden Richtlinien vertraut gemacht. Dazu zählt die Einteilung nach Art des Körperkontaktes und der Dauer. Laut Norm trifft für Kinnkappen Kontakt B zu, d.h. für verletzte oder geschädigte Hautpartien über einen Zeitraum von 24 h bis 30 d. Denn der Kontakt kann nicht ausschließlich auf unverletzte Haut begrenzt werden, weil offene Stellen durch Reibung nicht auszuschließen sind.³⁸

³⁸ vgl. Österreichisches Normungsinstitut (ON): ÖNORM EN ISO 10993-1:2011-03, Biologische Beurteilung von Medizinprodukten, Teil 1: Beurteilung und Prüfung im Rahmen eines Risikomanagementverfahrens. Wien: Österreichisches Normungsinstitut, 2011, S. 13ff.

5.4.2 Vorversuche mit PLA (Polyactid)

Die ersten Druckversuche habe ich mit medizinisch nicht zugelassenem (non medical-grade) PLA (Polyactid) durchgeführt, um mit grundlegenden Prozessparametern und Druckereinstellungen vertraut zu werden. Die verwendeten Druckanlagen waren der *HAGE3D*-, der *Prusa Research*- und der *Wanhao*-Drucker. Dabei habe ich mit unterschiedlichen Düsendurchmessern (vgl. Abb. 37) und Druckgeschwindigkeiten experimentiert.



Abbildung 37: Düsendurchmesser von 0,4 mm (links) und 0,6 mm (rechts)

Die unterschiedlichen Drucktemperaturen sind links in der Abbildung abzulesen. Wie anhand der Temperaturtürme zu erkennen ist, haben die geringere Druckgeschwindigkeit und der feinere Düsendurchmesser qualitativ bessere Resultate hervorgebracht, wobei im Umkehrschluss die Druckzeit bei sinkender Geschwindigkeit gestiegen ist. Dennoch sind Genauigkeit und sauber verarbeitete Oberflächen unerlässlich, wenn beispielsweise Schädelimplantate gedruckt werden.

5.4.3 Versuche mit medical-grade Polymeren

Die folgenden Versuche sind mit PP-Cop-2 durchgeführt worden, wobei bereits in den vorigen Kapiteln aufgrund des höheren Kristallinitätsgrades auf Haftungsprobleme aufmerksam gemacht worden ist. Die Grundflächen der Druckkörper sind nicht eben, sondern gekrümmt, weil sie sich an den Rändern vom Druckbett abgehoben haben (vgl. Abb. 38).

Unter den Testkörpern befinden sich Temperaturtürme (Testkörper, bei denen stufenweise die Drucktemperatur erhöht wird, um die optimale festzustellen) und einfache Quader.

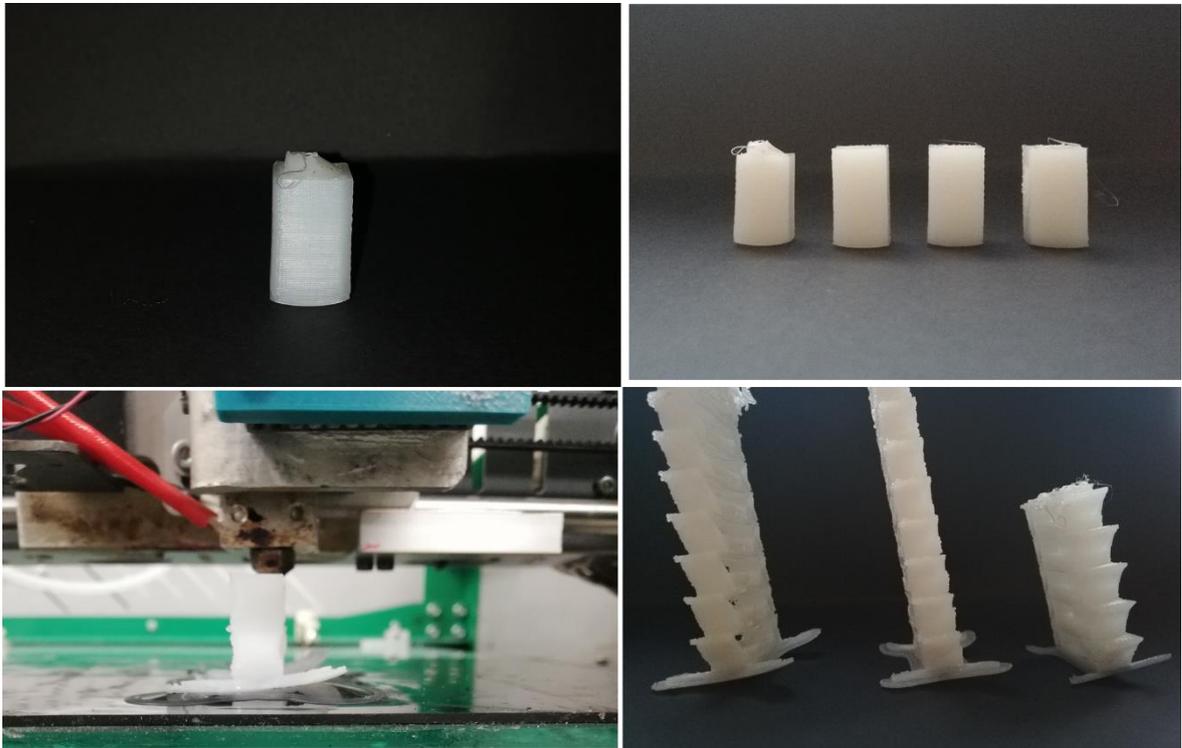


Abbildung 38: Haftungsprobleme beim Druck von PP-Cop-2

Um dieses Problem zu lösen, habe ich verschiedene Ansätze ausprobiert. Einerseits die Erhöhung der Druckbetttemperatur, um die rapide Abkühlung des Materials nach der Extrusion zu mindern, andererseits das Auftragen unterschiedlich starker Haftschutzmittel auf die gläserne Druckplatte.

Wie in Abbildung 38 links unten erkennbar ist, ist beim Druck eine schwarze Unterlage oberhalb des Glases verwendet worden, welche aus einem Polyolefin besteht. Diese ist dafür konzipiert, Haftungsprobleme mit PP zu lösen, da die Haftung auf dem materialähnlichen Stoff größer ist als auf Glas. Beim PP-Cop-2 mit höherer Kristallinität hat dies dennoch nicht zu großen Verbesserungen geführt (vgl. Abb. 38), weshalb die Unterlage zur mechanischen Verzahnung zwischen Druckunterlage und Grundlayer zusätzlich manuell mit Schleifpapier aufgeraut worden ist. Diese Methode hat bei PP-Cop-2 zu mehr oder minder guten, bei PP-Cop-1 zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt, da dessen Kristallinitätsgrad geringer ist.

Während die Haftungsprobleme bei PP-Cop-1 minimal gewesen sind, hat es bei dieser Type Probleme mit dem Wärmeabtransport bzw. der gleichmäßigen Kühlung der gedruckten Schichten gegeben. Die Anlage muss eine einheitliche Kühlung bereitstellen, damit keine unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten bzw. Volumenänderungen zustande kommen, was zu verzerrten Resultaten führt.

Dieselben Testdrucke sind auch mit dem amorphen PMMA durchgeführt worden, wobei hier keine Haftungsprobleme aufgetreten sind.

5.4.4 Testdruck von Kinnkappen bzw. Schädelimplantaten

In der Endphase sind unter den zuvor ermittelten idealen Druckbedingungen jeweils zwei Kinnkappen und Schädelimplantate aus PP-Cop-1 und PMMA gedruckt worden.

Im Vergleich sehen beide Kinnkappen ähnlich aus (vgl. Abb. 39), die großen Unterschiede in der Materialbeschaffenheit aber resultieren in verschiedenen Vor- und Nachteilen für die Anwendung. In Abb. 40 ist das Schädelimplantat beim Druck zu sehen, wobei an den Rändern noch das Supportmaterial vorhanden ist.



Abbildung 39: Kinnkappen aus PMMA (links) und PP-Cop-1 (rechts)

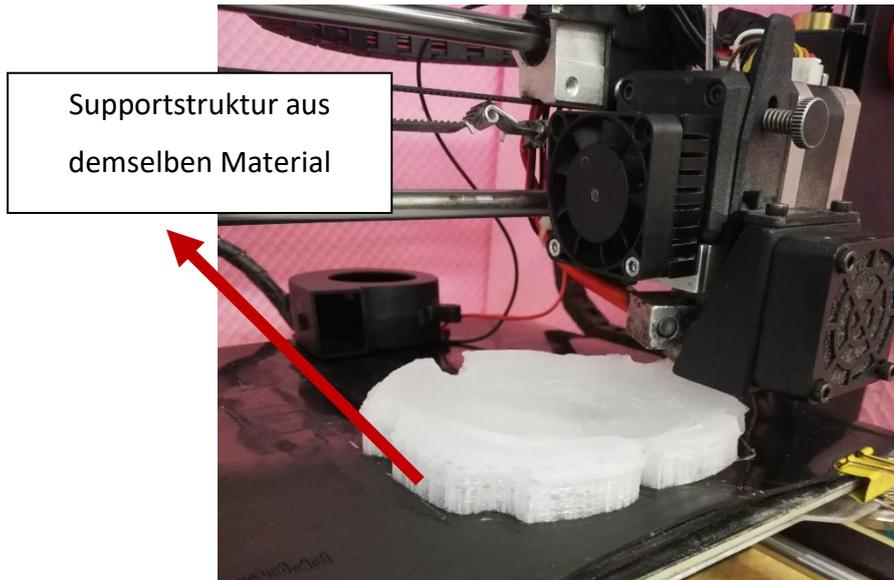


Abbildung 40: Druck des Schädelimplantats aus PP-Cop-1

Ein Vorteil der Kinnkappe aus PP-Cop-1 ist die **Duktilität**, die für den Tragekomfort wichtig ist. Obwohl man die Unterschiede in der Festigkeit und Biegsamkeit auch durch „Fühlen“ feststellen kann, habe ich Härte tests mithilfe der in Abb. 41 dargestellten Maschine der Firma *Zwick Roell* durchgeführt.



Abbildung 41: Härtemessung einer PLA-Probe

Im Vergleich zum festeren Material PLA, bei dem eine Härte von 80 D (nach 3 Sekunden) und 79 D (nach 15 Sekunden) gemessen worden ist, hat das PP-Copolymer eine Härte von 65 D (nach 3 Sekunden) und 61 D (nach 15 Sekunden). Die Materialien unterscheiden sich also auch messbar in ihrer Duktilität und Härte im Vergleich an der Shore-Härte-Skala.

5.5 Externer Praktikumstag an der Med Uni Graz

Neben meiner praktischen Arbeit im Technikum der Montanuniversität Leoben habe ich die Möglichkeit gehabt, einen Tag an der Medizinischen Universität Graz zu verbringen, um Einblicke in die medizinische Forschung am *CAMed*-Projekt zu gewinnen.

Unter anderem ist mir im 3D-Drucklabor der Med Uni Graz der *Faro*-Scanner präsentiert worden, durch welchen die Erfassung und Digitalisierung der Patientengeometrie möglichst effizient gestaltet werden soll. Auf herkömmliche Weise ist die Erfassung der Patientendaten nur durch CT (Computertomographie) möglich, was allerdings für den Patienten eine zusätzliche Strahlungsbelastung darstellt. In Abb. 42 ist ein Beispielscan meines Gesichtes mithilfe des Faro Scanners abgebildet.



Abbildung 42: Digitales Abbild meines Gesichtes

In der Praxis werden mithilfe dieser Technologie z.B. die Verletzungen von Unfallpatienten eingescannt. Die organische Geometrie kann auf diese Weise ohne Strahlungsaussetzung digitalisiert werden, damit der 3D-Drucker im geeigneten Dateiformat ein Implantat hervorbringen kann.

Weiters habe ich zusätzliche Informationen über die medizinische Forschung im Rahmen des *CAMed*-Projekts erhalten, wie z.B. über Zytotoxizitätstests, um schädliche Auswirkungen der Polymere auf lebende Zellen auszuschließen, über histologische Untersuchungen am Gewebe, das die Implantate umgibt, und über die Anwendung von gedruckten Schädelimplantaten aus chirurgischer Sicht.

Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

Bei den histologischen Untersuchungen sind Implantate aus Tierversuchen durch die Analyse des Knochengewebes rund um das Implantat überprüft worden. Im Idealfall dient das Implantat als Leitstruktur sprich Matrix für die Neubildung von Knochengewebe (osteokonduktiv) oder dieses wächst um den Fremdkörper herum.

Im klinischen Umfeld habe ich auch einen Einblick in die geltenden Normen für die Produktherstellung bekommen, so muss nicht nur das Material selbst medizinisch zugelassen sein, sondern auch der gesamte Produktablauf. Das bedeutet, dass die Materialien Sterilisationsverfahren standhalten müssen und sämtliche Schritte der Prozesskette auf medizinische Unbedenklichkeit überprüft werden. Dazu zählen Zusatzmittel, Platten als Unterlagen, Haftschutzmittel und Nachbehandlungsmethoden.

Durch diesen Praktikumstag konnte ich einen Überblick über die involvierten Bereiche des *CAMed*-Projektes gewinnen.

6 Zusammenfassung

Implantate aus 3D-gedruckten Polymeren haben aufgrund des breiten Anwendungsbereiches großes Potential für die Medizintechnik. Im *CAMed*-Projekt werden unterschiedliche Polymere auf ihre Anwendung als Schädel-, Kiefer- und Rippenimplantate hin untersucht, da die Materialeigenschaften der Kunststoffe Vorteile, wie z.B. Flexibilität, mitbringen. Mithilfe additiver Fertigungsverfahren werden die Polymere zu individuellen Implantaten verarbeitet. Dabei eignet sich der 3D-Druck durch die schichtweise Bauart zu Herstellung patientenspezifischer Medizinprodukte.

Im Zuge meiner praktischen Untersuchungen habe ich mich mit zwei Polypropylen-Copolymertypen (PP-Cop) und Polymethylmethacrylat (PMMA) beschäftigt. Während die PP-Copolymere teilkristallin sind und Eigenschaften, wie Duktilität, mitbringen, ist das PMMA ein amorpher, steifer Kunststoff.

Zahlreiche Untersuchungen der Materialien zeigen deutlich, dass das gedruckte Endresultat von mehreren Faktoren abhängt: Bei den DSC-Analysen, welche das thermische Verhalten charakterisieren, sind Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen der Kunststoffe ermittelt worden, die sich auf die Drucktemperatur auswirken. Der höhere Kristallinitätsgrad von PP-Cop-2 gegenüber PP-Cop-1 erklärt z.B. Unterschiede in der Flexibilität. Weiters haben pvT-Untersuchungen zur Bestimmung der Wärmeausdehnung ergeben, dass der kristalline Anteil der PP-Copolymere zu Druckschwierigkeiten, wie Haftungsproblemen auf der Druckoberfläche und Formverlust des Bauteiles, führt. Aus den rheologischen Messungen geht hervor, dass die Druckgeschwindigkeit von der maximalen Schergeschwindigkeit bzw. Grenzwandschubspannung des Polymers abhängt, was bei der Produktion der Implantate die Herstellungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Abschließend kann festgehalten werden, dass ein nahezu perfektes Zusammenspiel zwischen Material und Herstellungsprozess notwendig ist, um diese hoch spezialisierten Produkte anzufertigen. Wie anhand der Testdrucke von Kinnkappen und Schädelimplantaten ersichtlich ist, gehen ideale Materialeigenschaften, wie Duktilität, oft mit Druckschwierigkeiten, wie Haftungsproblemen, einher.

7 Literaturverzeichnis

Dipl.-Ing. Dominghaus, Hans: Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen [E-Book]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (7. Auflage).

Prof. Dr. Fusetti, Stefano et al.: Cranioplasty (bone versus alloplast). 2. Technique. <https://surgeryreference.aofoundation.org/cmf/trauma/skull-base-cranial-vault/further-reading/cranioplasty-bone-versus-alloplast> [Zugriff: 18.08.2021]

Dr. Gibson, Ian et al.: Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing [E-book]. New York: Springer Science+Business Media, 2010.

Dipl.-Ing. Herzog, Frank C.: Additive Manufacturing in der Medizintechnik. In: *Kunststoffe 11/2020* [online]. 2020. [Additive Manufacturing in der Medizintechnik \(kunststoffe.de\)](https://www.kunststoffe.de/additive-manufacturing-in-der-medizintechnik) [Zugriff: 15.09.2021]

Dr. Jandali, M. Zouheir et al.: Collected Applications. Thermal Analysis. Thermoplastics. USA: Mettler Toledo, 2002 (2. Auflage).

Prof. Dr. Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie für Ingenieure [E-Book]. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015 (4. Auflage).

Dr. Michler, Inga: 3-D-Druck leitet dritte industrielle Revolution ein. 02.06.2014. <https://www.welt.de/wirtschaft/article128614810/3-D-Druck-leitet-dritte-industrielle-Revolution-ein.html> [Zugriff: 16.08.21]

Österreichisches Normungsinstitut (ON): ÖNORM EN ISO 10993-1:2011-03, Biologische Beurteilung von Medizinprodukten, Teil 1: Beurteilung und Prüfung im Rahmen eines Risikomanagementverfahrens. Wien: Österreichisches Normungsinstitut, 2011.

Polymere für die additive Fertigung in der Medizintechnik

Prof. Dr.-Ing. Pahl, Manfred et al.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 1995.

Univ.-Prof. Schledjewski, Ralf: Zweijahresbericht 2017-2018. CAMed. Clinical Additive Manufacturing for Medical Applications. Kunststofftechnik Leoben: 2018. Als Download: http://www.kunststofftechnik.at/fileadmin/shares/kunststofftechnik/docs/Jahresbericht_Dept_KT_2017-2018_web.pdf [Zugriff: 23.08.2021]

Stadlbauer, Elsbeth: Die Auswirkung der Kopf-Kinnkappe auf das Kiefergelenk. Graz: Medizinische Universität Graz, 2009 (Diplomarbeit).

Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMED. <https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 20.08.2021]

Dipl.-Ing. Worgull, Matthias et al.: Collected Applications. Analyse des Mikro-Heißprägeverfahrens. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003 (Dissertation).

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozesskette des CAMed-Projekts	9
Abbildung 2: Patientenspezifisches Implantat (links), 3D-Druck-Modell (rechts)	11
Abbildung 3: Implantat aus autogenem Knochen	12
Abbildung 4: Füllung des Defekts mit PMMA-Zement	12
Abbildung 5: Festgeschraubtes Titannetz (links), manuelle Anpassung (Mitte) und Auftragung des HA-Zements (rechts)	13
Abbildung 6: Prozessablauf bei der Photopolymerisation	16
Abbildung 7: Prozessablauf beim „Powder Bed Fusion“-Verfahren	17
Abbildung 8: Prozessablauf bei „Solid Sheet“-Systemen	18
Abbildung 9: Prozessablauf beim Extrusions- bzw. FDM-Verfahren	19
Abbildung 10: Taktizität von Polypropylen im Vergleich.....	25
Abbildung 11: unverzweigte (links), verzweigte (Mitte), teilkristalline (rechts) Thermoplaste	27
Abbildung 12: Vergleich von Thermo-, Duroplasten und Elastomeren.....	28
Abbildung 13: Polymerisation.....	30
Abbildung 14: Polyaddition.....	31
Abbildung 15: Polykondensation	31
Abbildung 16: Polymerisation von Propen	32
Abbildung 17: Repetiereinheit von PP	32
Abbildung 18: Polymerisation von Methacrylsäuremethylester.....	34
Abbildung 19: Repetiereinheit von PMMA.....	34
Abbildung 20: typischer DSC-Kurvenverlauf.....	37
Abbildung 21: DSC-Diagramm von PP-Cop-1.....	38
Abbildung 22: DSC-Diagramm von PP-Cop-1 mit Aufheiz- und Abkühlungsphasen	39
Abbildung 23: DSC-Diagramm von PP-Cop-2.....	40
Abbildung 24: DSC-Kurvenvergleich zwischen PP-Cop-1 (oben) und PP-Cop-2 (unten)	41
Abbildung 25: DSC-Diagramm von PMMA	43
Abbildung 26: DSC-Diagramm von PMMA mit Aufheiz- und Abkühlungsphasen.....	44
Abbildung 27: pvT-Diagramme eines amorphen sowie eines teilkristallinen Polymers	45

Abbildung 28: pvT-Diagramm von PP-Cop-1	47
Abbildung 29: Volumenschwindung in [%] in Abhängigkeit von der Temperatur in [°C] bezogen auf das spezifische Volumen bei 40 °C und 200 bar	48
Abbildung 30: pvT-Diagramm von PMMA	49
Abbildung 31: Volumenschwindung in [%] in Abhängigkeit von der Temperatur in [°C] bezogen auf das spezifische Volumen bei 40°C und 200 bar	50
Abbildung 32: Viskosität unterschiedlicher Flüssigkeiten	51
Abbildung 33: Viskositätskurve von PP-Cop-1	53
Abbildung 34: Viskositätskurve von PMMA	54
Abbildung 35: Modell einer vertikalen Kinnkappe	55
Abbildung 36: Skelettale Klasse III (links) und skelettale Klasse I (rechts)	56
Abbildung 37: Düsendurchmesser von 0,4 mm (links) und 0,6 mm (rechts)	57
Abbildung 38: Haftungsprobleme beim Druck von PP-Cop-2	58
Abbildung 39: Kinnkappen aus PMMA (links) und PP-Cop-1 (rechts)	59
Abbildung 40: Druck des Schädelimplantats aus PP-Cop-1	60
Abbildung 41: Härtemessung einer PLA-Probe	60
Abbildung 42: Digitales Abbild meines Gesichtes	61

Abbildungsverzeichnis (Quellenangaben):

Abbildung 1: Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMEd.

<https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 19.08.2020]

Abbildung 2: Webredaktion der Medizinischen Universität Graz: CAMED.

<https://www.medunigraz.at/camed/> [Zugriff: 20.08.2021] und

Prof. Dr. Fusetti, Stefano et al.: Cranioplasty (bone versus alloplast). 2. Technique.

<https://surgeryreference.aofoundation.org/cmft/trauma/skull-base-cranial-vault/further-reading/cranioplasty-bone-versus-alloplast> [Zugriff: 18.08.2021]

Abbildungen 3-5: Prof. Dr. Fusetti, Stefano et al.: Cranioplasty (bone versus alloplast). 2.

Technique. <https://surgeryreference.aofoundation.org/cmft/trauma/skull-base-cranial-vault/further-reading/cranioplasty-bone-versus-alloplast> [Zugriff: 18.08.2021]

Abbildungen 6-9: Webredaktion Loughborough University: About Additive Manufacturing. The 7 Categories of Additive Manufacturing.

<https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/sheetlamination/> [Zugriff: 15.09.2021]

Abbildung 10: Dipl.-Ing. Domininghaus, Hans: Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen [E-Book]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (7. Auflage), S. 22.

Abbildung 11: Klötzke, Ralf et al.: Grundlagen der Polymerchemie. Die Struktur der Polymere. https://unterrichten.zum.de/wiki/Oberstufen-Chemiebuch_Kontextorientiert/Grundlagen_der_Polymer-Chemie [Zugriff: 04.12.2021]

Abbildung 12: Prof. Dr. Blume, R. et al.: Chemie für Gymnasien. Organische Chemie Themenheft 1: Fette, Seifen und Waschmittel, Kunststoffe. Berlin: Cornelsen Verlag, 1994, S. 50.

Abbildungen 13-15: Webredaktion Maschinenbauwissen: Werkstofftechnik. Kunststoff-Technik. Entstehungsreaktionen Kunststoffe. <https://www.maschinenbauwissen.de/skript3/werkstofftechnik/kunststoffe/82-entstehungsreaktionen> [Zugriff: 14.11.2021]

Abbildung 16: Duden Learnattack GmbH: Polymerisation. <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie/artikel/polymerisation#> [Zugriff: 04.12.2021]

Abbildung 17: Dr. Jandali, M. Zouheir et al.: Collected Applications. Thermal Analysis. Thermoplastics. USA: Mettler Toledo, 2002 (2. Auflage), S. 55.

Abbildung 18: Duden Learnattack GmbH: Polymerisation. <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie/artikel/polymerisation#> [Zugriff: 04.12.2021]

Abbildung 19: Dr. Jandali, M. Zouheir et al.: Collected Applications. Thermal Analysis. Thermoplastics. USA: Mettler Toledo, 2002 (2. Auflage), S. 105.

Abbildung 20: Dr. Jandali, M. Zouheir et al.: Collected Applications. Thermal Analysis. Thermoplastics. USA: Mettler Toledo, 2002 (2. Auflage), S. 10.

Abbildung 27: Dipl.-Ing. Worgull, Matthias et al.: Collected Applications. Analyse des Mikro-Heißprägeverfahrens. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003 (Dissertation), S. 22.

Abbildung 32: Prof. Dr.-Ing. Pahl, Manfred et al.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 1995, S. 27.

Abbildung 35: Medizinische Universität Graz (Universitätsklinik für Neurochirurgie – Forschungseinheit für Experimentelle Neurotraumatologie)

Abbildung 36: Stadlbauer, Elsbeth: Die Auswirkung der Kopf-Kinnkappe auf das Kiefergelenk. Graz: Medizinische Universität Graz, 2009 (Diplomarbeit), S. 2.

Abbildungen 37-41: eigene Aufnahmen

Abbildung 42: Medizinische Universität Graz (Universitätsklinik für Neurochirurgie – Forschungseinheit für Experimentelle Neurotraumatologie)

Selbstständigkeitserklärung

Name: Lilian Bruss

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich diese vorwissenschaftliche Arbeit eigenständig angefertigt und nur die im Literatur- und Abbildungsverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Zustimmung zur Aufstellung in der Schulbibliothek

Ich gebe mein Einverständnis, dass ein Exemplar meiner vorwissenschaftlichen Arbeit in der Schulbibliothek meiner Schule aufgestellt wird.

Ort, Datum

Unterschrift