

Sparkling Science >
Wissenschaft ruft Schule
Schule ruft Wissenschaft

Thomas Pulka und Bernhard Steyrer

**Bioabbaubare Kunststoffe in der
Medizintechnik. Photopolymerisierbare
Elastomere als Blutgefäß-Prothese**

Diplomarbeit des Technologischen Gewerbemuseums, Wien

betreut von

Prof. DI Harald Wilhelm

Technologisches Gewerbemuseum, Wien

Dr. Stefan Baudis und

Univ.Prof. Dr. Robert Liska

Technische Universität Wien

ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic

Projektleitung „Grüne Chemie“

Technische Universität Wien

BMWF Schriftenreihe
Abschlussarbeiten von Schülerinnen/Schülern
und Studierenden im Rahmen des Programms
Sparkling Science
Heft 9, Wien 2011

BM.W.F^a

www.bmwf.gv.at
www.sparklingsscience.at

Bundesministerium für Wissenschaft
und Forschung

Diese Arbeit wurde am 8. Mai 2009 eingereicht,
verfasst im Rahmen des Forschungsprojektes
**„Grüne Chemie“ – Nachhaltige Strategien in
der Wissenschaft**

PROJEKTLEITENDE EINRICHTUNG

Technische Universität Wien, Institut
für Angewandte Synthesechemie
Projektleitung: ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic
Kontakt: mmihovil@pop.tuwien.ac.at

BETEILIGTE SCHULEN

BG/BRG St. Veit an der Glan, Kärnten
BRG Feldkirchen, Kärnten
BG/BRG Villach, Kärnten
BG/BRG Tulln a.d. Donau, Niederösterreich
GRG Sachsenbrunn, Niederösterreich
HTL Dornbirn, Vorarlberg
BG/BRG 11 Geringergasse, Wien
BG/BRG 13 Wenzgasse, Wien
GRG 11 Gottschalkgasse, Wien
GRG 17 Parhamergymnasium, Wien
BG/BRG 13 Fichtnergasse, Wien
BRG 7 Kandlgasse, Wien
HTL Rosensteingasse, Wien
Wiedner Gymnasium, Wien
TGM - Technologisches Gewerbemuseum, Wien



„Jede Reise beginnt mit dem ersten Schritt“ - Dies gilt ganz besonders auch für erfolgreiche Karrieren in Wissenschaft und Forschung. Dabei ist der erste Schritt oft der herausforderndste. Daher hat das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung (BMWF) im Jahr 2007 ein unkonventionelles und in Europa einzigartiges Programm der wissenschaftlichen Nachwuchsförderung aus der Taufe gehoben: „Sparkling Science“ ermöglicht jungen Menschen bereits sehr früh hautnah Einblicke in die Welt der Wissenschaft und Forschung.

In den von „Sparkling Science“ geförderten Projekten sind Schülerinnen und Schüler als Juniorpartner in erfahrene Forschungsteams eingebunden. Sie arbeiten aktiv im Forschungsprozess mit und bringen eigene Fragestellungen, Denkanstöße und inhaltliche Beiträge ein. Die Schülerinnen und Schüler wirken an der Konzeption und Durchführung von Untersuchungen mit, führen Befragungen durch, erheben Daten, interpretieren diese gemeinsam mit den Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern und stellen die Ergebnisse an Schulen, Universitäten und sogar bei wissenschaftlichen Tagungen vor.

Diese Zusammenarbeit von Forschung und Schule bringt für beide Seiten einen großen Mehrwert: Die Wissenschaft profitiert, weil die Jugendlichen innovative Ideen und erfrischende Beiträge einbringen, die dann in neue wissenschaftliche Erkenntnisse einfließen. Die Jugendlichen wiederum bekommen einen

einzigartigen Zugang zu neuen wissenschaftlichen Fragestellungen und erwerben Kompetenzen in den Bereichen Teamarbeit, Projektplanung und Projektpräsentation. Sorgfältig und eigenverantwortlich an komplexen Themenstellungen zu arbeiten und sich dabei auch mutig in Neuland vorzuwagen, sind dabei nicht nur entscheidende Basiskompetenzen für wissenschaftliches Arbeiten, sondern auch Schlüsselfertigkeiten in sämtlichen Berufsfeldern der modernen Arbeitswelt.

Eine der wichtigsten Grundregeln wissenschaftlichen Arbeitens besteht darin, Forschungsergebnisse zu publizieren und damit für andere Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler bzw. die Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Mittlerweile liegen einige Publikationen in anerkannten wissenschaftlichen Fachzeitschriften vor, in denen an „Sparkling Science“-Projekten beteiligte Schülerinnen und Schüler als Co-Autorinnen und Co-Autoren vertreten sind.

Ein erster Schritt für das spätere erfolgreiche wissenschaftliche Publizieren sind mit Sicherheit die hier vorliegenden Abschlussarbeiten. Sie entstehen im Rahmen der Projekte von Schülerinnen, Schülern und Studierenden und bearbeiten eigenständig Teilbereiche des Forschungsprojektes. Und dies in beeindruckender Art und Weise. Das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung gibt daher eine eigene Publikationsreihe für jene Forschungsergebnisse heraus, die im Rahmen von Maturaprojekten sowie Bakkalaureats- und Masterarbeiten aus „Sparkling Science“ erarbeitet werden.

Ich gratuliere allen jungen Nachwuchsforscherinnen und Nachwuchsforschern zu diesen ersten Schritten und wünsche viel Freude und Erfolg auf dem weiteren Weg in Wissenschaft und Forschung.

Herzlich,

Dr. Karlheinz Töchterle
Bundesminister für Wissenschaft und
Forschung



Chemie ist, wo es raucht und stinkt!

Mit diesem Vorurteil ist leider nach wie vor die Wahrnehmung der Chemie in der breiten Öffentlichkeit verbunden. Und dies, obwohl wir uns die Annehmlichkeiten unserer modernen Gesellschaft ohne die massiven Beiträge der Chemie nicht mehr wirklich vorstellen können, denken wir doch nur an die Materialien unserer Smartphones und Laptops, die Kunstfasern unserer Funktionsportkleidung, die neue beschichtete Bratpfanne, die ganz leicht zu reinigen ist, oder auch an die Tablette, welche unlängst in kürzester Zeit den beginnenden Kopfschmerz vertrieben hat.

Das Projekt „Grüne Chemie“ ist angetreten, mit diesem Klischee über die umweltbelastende Chemie bereits bei Jugendlichen durch Aufklärung aufzuräumen. Moderne chemische Verfahren, insbesondere in den industrialisierten Nationen Europas, stehen heute im Einklang mit den ökologischen Anforderungen einer umweltbewussten Bevölkerung und laufende Forschungsarbeiten eröffnen stets weitere technologische Verbesserungen.

Im Rahmen von Sommerpraktika wird beim Projekt „Grüne Chemie“ bereits Schülerinnen und Schülern die Möglichkeit geboten, selbst in den Elfenbeinturm der Hochschulen und hinter die Vorhänge der universitären Forschung in diesem interdisziplinären Bereich zu blicken. Dabei können die Kandidatinnen und Kandidaten selbst Experimente durchführen und Teilbereiche von längerfristigen

Forschungsvorhaben gemeinsam mit und unter Anleitung von universitären Forscherinnen und Forschern bearbeiten. Die dabei gewonnen Erkenntnisse werden im nachfolgenden Schuljahr zu umfassenden Berichten und sogar Fachbereichsarbeiten ausgebaut.

Während der letzten drei Jahre konnten dabei über 60 Schülerinnen und Schüler von 17 Partnerschulen an derartigen Projekten innerhalb der Fakultät für Technische Chemie der TU Wien teilnehmen. Die Themenbereiche erstreckten sich dabei von erneuerbaren Rohstoffen und alternativer Energieerzeugung, über neue Materialien für Anwendungen in der Medizintechnik und Unterhaltungsindustrie, bis hin zu Studien zur Lebensmittelsicherheit. Eine Vielzahl von Würdigungspreisen dokumentiert die hohe Qualität der erbrachten Leistungen und als Betreuer konnte man sehr häufig den sprichwörtlichen Funken überspringen sehen.

Ich hoffe, dass wir mit unserer Initiative die Begeisterungsfähigkeit der nachfolgenden Jungforscherinnen- und Jungforschergeneration stimulieren konnten, vor allem um sich die jugendliche Neugierde zu erhalten und vermeintlich Bekanntes stets zu hinterfragen, um letztendlich zu Innovationen zu gelangen.

Es sind genau die Fragen unserer Schülerinnen und Schüler, die uns häufig am meisten herausgefordert haben, betrachteten sie doch viele Problemstellungen aus neuen Blickwinkeln und eröffneten damit unerwartete Perspektiven. Und was sie bereits jetzt erkannt haben, hoffen wir in Zukunft noch klarer der Allgemeinheit zu vermitteln: Die richtige Chemie stinkt nicht!

ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic
Technische Universität Wien
Institut für Angewandte Synthesechemie



Wir machen seit über vierzig Jahren am Technologischen Gewerbemuseum in der Abteilung Werkstoffingenieurwesen mit Firmenpartnern Schüler/innenprojekte. Dabei hat es zwar immer wieder Kontakte zu Universitätsinstituten gegeben, aber umfangreichere Projekte oder Kooperationen haben sich leider nie ergeben. Für uns war daher die „Sparkling Science“-Initiative des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung eine willkommene Gelegenheit, einmal ein größeres Projekt gemeinsam mit einem Universitätsinstitut durchzuführen.

Mit Prof. Robert Liska vom Institut für Angewandte Synthesechemie der Technischen Universität Wien, einem ehemaligen Absolventen, war auch schnell ein spannendes Projektthema formuliert. Weitere Partner in diesem Projekt waren das Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie der Technischen Universität Wien (Prof. Jürgen Stampfl) sowie die Abteilung für Biomedizinische Forschung der Medizinischen Universität Wien (Dr. Helga Bergmeister).

Das Interesse bei den Schülern und Schülerinnen, an einem Universitätsprojekt mitzuarbeiten, war groß. Letztendlich konnten uns Bernhard Steyrer und Thomas Pulka überzeugen, dass sie die richtigen Kandidaten für das Projekt sind.

Mit großem Engagement führten sie in den Sommerferien an der Technischen Universität Wien unter Anleitung von Dr. Stefan Baudis

umfangreiche Screening Experimente durch und stellten fast 200 Musterrezepturen her. Aus den vielversprechendsten wurden Probekörper hergestellt und während des Schuljahres am Technologischen Gewerbemuseum mechanisch charakterisiert. Um an Vergleichsmaterial zu kommen, wurde sogar ein Wildschwein erlegt und die Herzkranzgefäße für mechanische Tests präpariert.

Die Schüler konnten mit ihrem Projekt den Borealis Innovation Award 2009 gewinnen, wozu ich herzlich gratuliere.

Dieses Projekt hat auch gezeigt, dass eine Kooperation zwischen Universität und HTL für beide Seiten vorteilhaft sein kann. Es wurde daher 2009/10 erfolgreich fortgesetzt. Auch heuer ist wieder ein Projekt mit einem neuen Thema geplant.

Ich möchte mich bei dieser Gelegenheit bei allen beteiligten Personen für die gute Zusammenarbeit bedanken und hoffe, dass wir auch in Zukunft weitere gemeinsame Projekte erfolgreich durchführen.

DI Harald Wilhelm
TGM – Die Schule der Technik
Abteilung Werkstoffingenieurwesen

DIPLOMARBEIT

Bioabbaubare Kunststoffe in der Medizintechnik Photopolymerisierbare Elastomere als Blutgefäß-Prothese

Ausgeführt im Schuljahr 2008/09 von:

Bernhard Steyrer 5 BHWEU -12
Thomas Pulka 5 BHWEU -10

Betreuer/Betreuerin:

Prof. DI Harald Wilhelm

Kooperationsprojekt im Rahmen von
Sparkling Science mit der Technischen Universität Wien

Betreuer: TU

DI Stefan Baudis, Univ.Prof. Dr.techn. Robert Liska



Wien, am 08.05.2009

Eidesstattliche Erklärung

„Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.“

Wien, am 8. Mai 2009

Bernhard Steyer

Wien, am 8. Mai 2009

Thomas Tubber

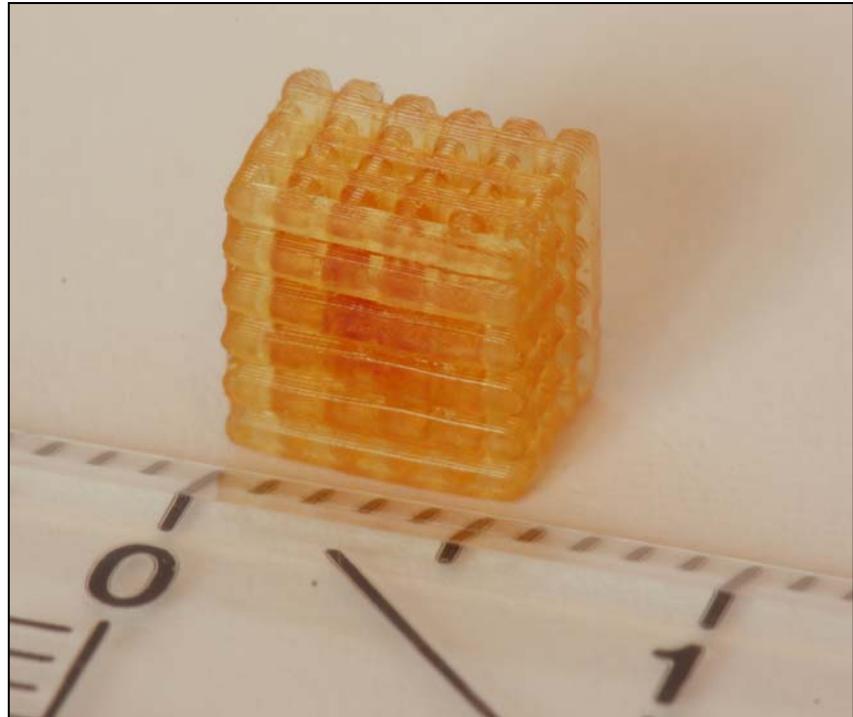
DIPLOMARBEIT DOKUMENTATION

Namen der Verfasser	Bernhard Steyrer Thomas Pulka
Jahrgang / Klasse Schuljahr	5 BHWEU 2008/09
Thema der Diplomarbeit	Photopolymerisierbare Elastomere als Blutgefäß-Prothese
Kooperationspartner	Technische Universität Wien Medizinische Universität Wien

Aufgabenstellung	<p>Aufgrund der steigenden Lebenserwartung und der Zunahme kardiovaskulärer Erkrankungen gewinnt die Verwendung biokompatibler Implantate in operativen Eingriffen immer mehr Bedeutung. Die dafür notwendigen Werkstoffe müssen maßgeschneiderte Eigenschaften für ihre Anwendung aufweisen. Blutgefäßmaterialien müssen Biokompatibilität, zellverträgliche Struktur, gute Verträglichkeit und denselben E-Modul der angrenzenden Gefäße aufweisen. Um individuelle Blutgefäße herstellen zu können, sollen elastische Photolithographieharze entwickelt werden.</p>
------------------	--

Realisierung	<p>Als Basis-Harz wurde ein kommerziell erhältliches Urethandiacylat gewählt. Die geforderten mechanischen Eigenschaften von natürlichen Blutgefäßen (E-Modul ~0.5 MPa, Zugfestigkeit ~1 MPa; Reißdehnung ~130 %) können mittels Zugabe von Verdünner und Überträger erreicht bzw. übertroffen werden. Die besten Formulierungen wurden mit Verdünner 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) und Überträger 3,6-Dioxa-1,8-octan-dithiol (DOD) erzielt. Nach Zug- und Härteprüfung erfolgte die Ermittlung der Ausreißfestigkeit von Photopolymer und natürlichem Blutgefäß (Wildschwein), wobei das synthetische Material nur ein Fünftel der Ausreißfestigkeit natürlicher Gefäße erreicht. Ein Zellkulturtest mit menschlichen Endothelzellen (HUVEC) bestätigt die Biokompatibilität der Formulierung. Die Verarbeitung dieser Formulierungen mittels Rapid Prototyping erlaubt die 3-dimensionale Herstellung der zellularen Struktur, die das Einwachsen der vaskulären Zellen fördert und somit dauerhaften Nährstoffaustausch durch das Implantat versichern.</p>
--------------	---

Typische Grafik, Foto etc.
(mit Erläuterung)



Die Abbildung zeigt eine Teststruktur aus dem entwickelten Material, die mittels Digital Light Processing hergestellt wurde.

Teilnahme an Wettbewerben,
Auszeichnungen

Borealis-Award

Möglichkeiten der
Einsichtnahme in die Arbeit

Approbation
(Datum / Unterschrift)

Prüfer

Abteilungsvorstand

	COLLEGE of ENGINEERING TGM
	Department: Material Engineering Educational focus: Plastics and Environmental Engineering

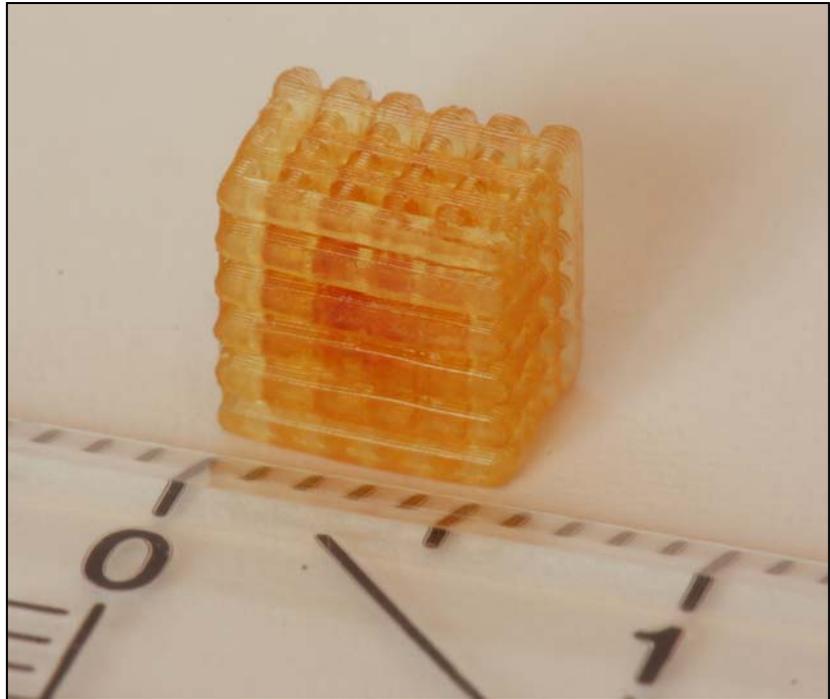
DIPLOMA THESIS Documentation

Author(s)	Bernhard Steyrer Thomas Pulka
Form Academic year	5 BHWEU 2008/09
Topic	Photopolymerizable Elastomers for Vascular Tissue Regeneration
Co-operation partners	Technical University of Vienna Medical University of Vienna

Assignment of tasks	<p>Due to the raising life expectancy and the increasing number of cardiovascular diseases the use of biocompatible grafts in regenerative medicine is gaining in importance. Still there is the need for tailored, biocompatible, biodegradable and functional biopolymers with 3-dimensional, bio-inspired structures as scaffolds for guided tissue regeneration. The mechanical properties of materials designated for vascular tissue replacement are of crucial importance to provide the ingrowth of the implant. To produce individual blood vessels an elastic photolithography-resin has to be developed.</p>
---------------------	---

Realization	<p>Therefore, a commercially available urethane diacrylate was chosen as base resin. The mechanical properties of the photoelastomers can be tailored by addition of reactive diluents and thiols as chain transfer agents to comply or exceed the mechanical properties of natural blood vessels (Young's modulus ~0.5 MPa, tensile strength ~1 MPa and elongation at break ~130 %). The best results were achieved with 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) as diluent and 3,6-dioxa-1,8-octane-dithiol (DOD) as transfer agent. After tensile and hardness test, the self-developed suture tear resistance was tested, whereas the natural vessel reached five times the resistance of the photopolymer. Cell culture experiments with endothelial cells (HUVEC) confirmed the biocompatibility of this formulation. Rapid prototyping of these optimized resin formulations allows the 3D fabrication of cellular structures that should promote the ingrowth of vascular-specific cells and to ensure their continuous supply with nutrients within the graft.</p>
-------------	---

Illustrative graph, photo
(incl. explanation)



The photo shows a test-structure of the developed material which was built by Digital Light Processing.

Participation in competitions
Awards

Borealis-Award

Accessibility of
diploma thesis

Approval
(Date / Sign)

Examiner

Head of Department / College

I) Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	10	S
1.1. Sparkling Science.....	10	
1.2. Projektumfeld	11	
2. Theoretische Grundlagen	17	
2.1. Rapid Prototyping (RP)	17	P
2.2. Photolithographie	25	P
2.3. Photoinitierte Polymerisationsreaktionen	34	S
2.4. Elastomere	41	P
2.5. Prüfmethode.....	47	P
3. Problemstellung	52	S
4. Material und Methoden	53	
4.1. Verwendete Rohstoffe.....	53	S
4.2. Verarbeitungsmethoden	55	S
4.3. Prüfmethode.....	56	P
5. Versuchsdurchführung	58	S
5.1. Materialauswahl	58	
5.2. Prüfung.....	64	
6. Schlussfolgerungen	77	S
7. Literatur	78	
9. Anhang		S

Legende: P ... Pulka; S ... Steyrer

II) Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Logo von Sparkling Science	10
Abbildung 1.2: Aufschnitt einer Aorta (Aortendissektion)	12
Abbildung 1.3: Todesursachen in Österreich 2007	13
Abbildung 1.4: Arten der Transplantate.....	15
Abbildung 2.1: Produktentwicklungsansätze: Verkürzung der Entwicklungszeit.....	18
Abbildung 2.3: Klassifizierung der verschiedenen RP-Prozesse	19
Abbildung 2.4: Genauigkeitsanforderung – Abschätzung für verschiedene Branchen	20
Abbildung 2.5: Prinzip der Modellgenerierung beim RP.....	21
Abbildung 2.6: Kosten pro Stück gegenüber der Chargengröße für Spritzguß und RP.....	23
Abbildung 2.7: CT Aufnahme eines Hüftgelenks; 3D-Modell; Prothese (von Links nach Rechts).....	24
Abbildung 2.8: Prinzipieller Aufbau einer typischen SLA-Anlage	26
Abbildung 2.9: Entwicklung der Gesamtzahl weltweit installierter RP-Systeme	28
Abbildung 2.11: REM Aufnahme eine mittels MSL hergestellten zellularen Struktur.....	30
Abbildung 2.12: Verfahrensprinzip für RP Systeme mit DMD oder LCD-Maske.....	32
Abbildung 2.13: Mittels DLP-Verfahren hergestellte Bauteile	33
Abbildung 2.14: Prinzip der Photopolymerisation.....	34
Abbildung 2.15: Strukturen von photopolymerisierbaren funktionellen Gruppen	35
Abbildung 2.16: Aufbau eines Harzes	35
Abbildung 2.17: Kombination von zwei Harzen.....	36
Abbildung 2.18: Spaltung von Irgacure 819	38
Abbildung 2.19: Elektron-Proton Austausch von Typ II Initiatoren	38
Abbildung 2.20: Funktion von MEHQ	39
Abbildung 2.21: Sauerstoffinhibierung	39
Abbildung 2.22: Thiol – ene Reaktionen	40
Abbildung 2.23: Struktur von Pyrogallol	40
Abbildung 2.24: belastete bzw. unbelastete Elastomer –und TPE-Probestreifen	41
Abbildung 2.25: Vereinfachtes Vernetzungsschema von Naturkautschuk NR mit Schwefel ..	42
Abbildung 2.26: Klassifizierung der wichtigsten Kautschuktypen nach ihrem Kettenaufbau ..	43
Abbildung 2.27: Namen, Kurzzeichen und Formeln von permanent vernetzten Elastomeren	44
Abbildung 2.28: Namen, Kurzzeichen und Formeln von permanent vernetzten Elastomeren (Fortsetzung von Abbildung 2.27).....	45
Abbildung 2.29: Vergleich von E-Modul und Zugfestigkeit bei Thermoplasten, Elastomeren und Duroplasten.....	45
Abbildung 2.30: Spannungs-Dehnungs-Kurven	46
Abbildung 2.31: Spannungs-Dehnungs-Diagramm.....	49
Abbildung 2.32: Prinzipskizze einer Shore-Härte Prüfung	50
Abbildung 2.33: Eindruckstäbe für Shore-Härteprüfung (Abmessungen in mm)	51
Abbildung 4.1: Struktur von Irgacure 819.....	54
Abbildung 4.2: UV-Bandhärteanlage.....	55
Abbildung 4.3: Silikonform, Probengeometrie 3 x 10 x 20 mm	56
Abbildung 4.4: gestanzter Probekörper.....	57
Abbildung 5.1: Plattenpräparation für Schulterstäbe.....	64
Abbildung 5.2: Eigenschaften von Harz 1 mit HEA (95% VB).....	65
Abbildung 5.3: Eigenschaften von Harz 1 : HEA = 1:15 mit DOD (95% VB).....	65
Abbildung 5.4: Prüfkonstruktion für Ausreißfestigkeit.....	66
Abbildung 5.5: Einstich der Nadel	67
Abbildung 5.6: Eingespannte Ausreißprobe.....	67
Abbildung 5.7: Zugdiagramm eines Ausreißtests, A ... Ausreißpunkt	68
Abbildung 5.8: Dickeneinfluss auf Ausreißfestigkeit.....	69
Abbildung 5.9: Gefäßpräparation	70
Abbildung 5.10: Gefäßprüfung	71

Abbildung 5.11: Shore A Härte von Harz 1 mit HEA (95% VB).....	72
Abbildung 5.12: Shore A Härte von Harz 1 mit HEA und DOD (95% VB).....	72
Abbildung 5.13: Zusammenhang von E-Modul und Shore A Härte (95% VB).....	73
Abbildung 5.14: Ablösende Polymerschicht am Cover Slip	74
Abbildung 5.15: Bewertung der Biokompatibilität mittels REM-Bild	75
Abbildung 5.16: Kreuzstruktur (Harz 1 : HEA = 1:15).....	76

III) Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Beispiele für Harze	36
Tabelle 2.2: Beispiele für häufig verwendete Verdünner.....	37
Tabelle 2.3: Kautschuke und deren Verwendung	47
Tabelle 4.1: Technische Daten von envisionTEC Perfactory ^{3®} SXGA ⁺	56
Tabelle 5.1: Titerstellung mit Thiosulfat.....	59
Tabelle 5.2: Blindwertermittlung	60
Tabelle 5.3: Ergebnisse der Äquivalentmassenbestimmung	60
Tabelle 5.4: Überprüfung der Genauigkeit	60
Tabelle 5.5: Molmassen der Harze	61
Tabelle 5.6: Übersicht der 132 Kombinationen	61
Tabelle 5.7: Prüfgeschwindigkeit beim Ausreißtest.....	69
Tabelle 5.8: Ausreißwiderstand von 1:15 und Blutgefäß.....	71

1. Einleitung

1.1. Sparkling Science



Abbildung 1.1: Logo von Sparkling Science¹

Das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung fördert seit 2007 das Sparkling Science Projekt mit jährlich 3 Millionen Euro, bei dem Schüler von weiterführenden Schulen (AHS, BHS) gemeinsam mit Universitäten Fragestellungen bearbeiten¹. Im Jahr 2008 fand Sparkling Science zum ersten Mal in Kooperation mit der Technischen Universität Wien unter dem Namen „Forschungs- und Bildungskoooperation Grüne Chemie“ statt. Im Rahmen der Grünen Chemie wurden insgesamt 6 Projekte bearbeitet².

Die Organisation für ein Zustandekommen unseres Projektes übernahm Marko Mihovilovic und agierte während der gesamten Projektdauer als Informationsübermittler für Neuigkeiten zum Sparkling Science Umfeld. Die Betreuung und Organisation am Institut erfolgte durch Robert Liska, der uns auch während unserer Arbeiten als Ansprechpartner für anfallende Probleme zur Verfügung stand. Während der Sommerferien diente Martin Schwentenwein als Kontaktperson, der uns in den Laborbetrieb und die praktischen Arbeiten einführte. Mit Beginn der Bearbeitung unseres Themas übernahm Stafan Baudis die Betreuung für die übrige Dauer des Projektes. Weiters wurden wir von Jürgen Stampfl, Günter Weigel und Helga Bergmeister bei unseren Arbeiten unterstützt.

Die Aufteilung der Arbeiten zwischen Technischer Universität und TGM gliederte sich in zwei Teilbereiche. Die Synthese erfolgte am Institut für Angewandte Synthesechemie und der Prüftechnische Teil in den Laboratorien am TGM. Die Zusammenarbeit der Betreuer erfolgte durch regelmäßige Treffen, sowie durch e-Mail Kontakt.

1.2. Projektumfeld³

1.2.1. Blutgefäße

1.2.1.1. Struktur und Funktion

Mit ihrer Funktion des Bluttransportes sind Blutgefäße ein wichtiger Teil im Herz-Kreislaufsystem. Diese Gefäße werden in zwei Typen unterteilt, Arterien und Venen. Der erstere transportiert Blut vom Herz weg und der letztere zum Herz hin. Unabhängig von der Position im Herz-Kreislaufsystem und ihrer Größe weisen alle Blutgefäße dieselbe Grundstruktur auf. Sie bestehen aus drei verschiedenen Schichten (Abbildung 1.2) deren Dicke vom Durchfluss und dem örtlichen Druck anhängig ist. Die Schichten sind:

1. Tunica Adventitia, kurz: Adventitia
2. Tunica Media, kurz: Media
3. Tunica Interna, kurz: Intima

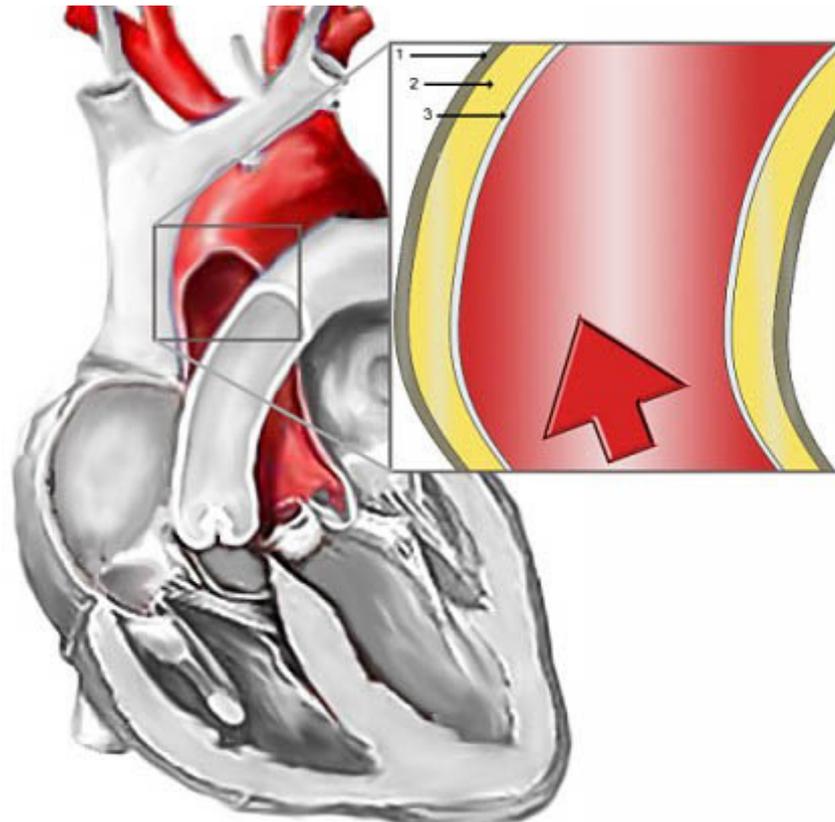


Abbildung 1.2: Aufschnitt einer Aorta (Aortendissektion)⁴

Intima

Die Intima ist die innerste Schicht der Blut- und Lymphgefäße. Sie besteht aus einer einzelnen Lage von in der Längsachse des Gefäßes ausgerichteten Endothelzellen mit einer Stärke von 10 bis 100 μm , welche dem Stoffaustausch zwischen Blut und umliegendem Gewebe dient.

Media

Die Media besteht, je nach Gefäßtyp, aus einer mehr oder weniger ausgeprägten Muskelschicht (30 bis 60%), die in einer Matrix aus Proteinen (10 bis 40% Collagen und Elastin) eingebettet ist. Die Schicht ist zirka 10 bis 500 μm Dick und sorgt für die Elastizität des Blutgefäßes. Durch Zusammenziehen der Muskeln kann der Innendurchmesser und somit der Volumenstrom und der Blutdruck beeinflusst werden.

Adventitia

Sie begrenzt und schützt das Blutgefäß mit einer Dicke von 50 bis 500 μm und ist steifer als die Media.

1.2.1.2. Krankheiten und Therapien

Blutgefäße sind durch diverse Krankheiten betroffen, welche in der westlichen Hemisphäre einen wesentlichen Anteil der Todesursachen darstellen. Im Jahr 2007 führten sie zu über 50% der Todesfälle bei Österreichern in der Altersgruppe über 75 (Abbildung 1.3).

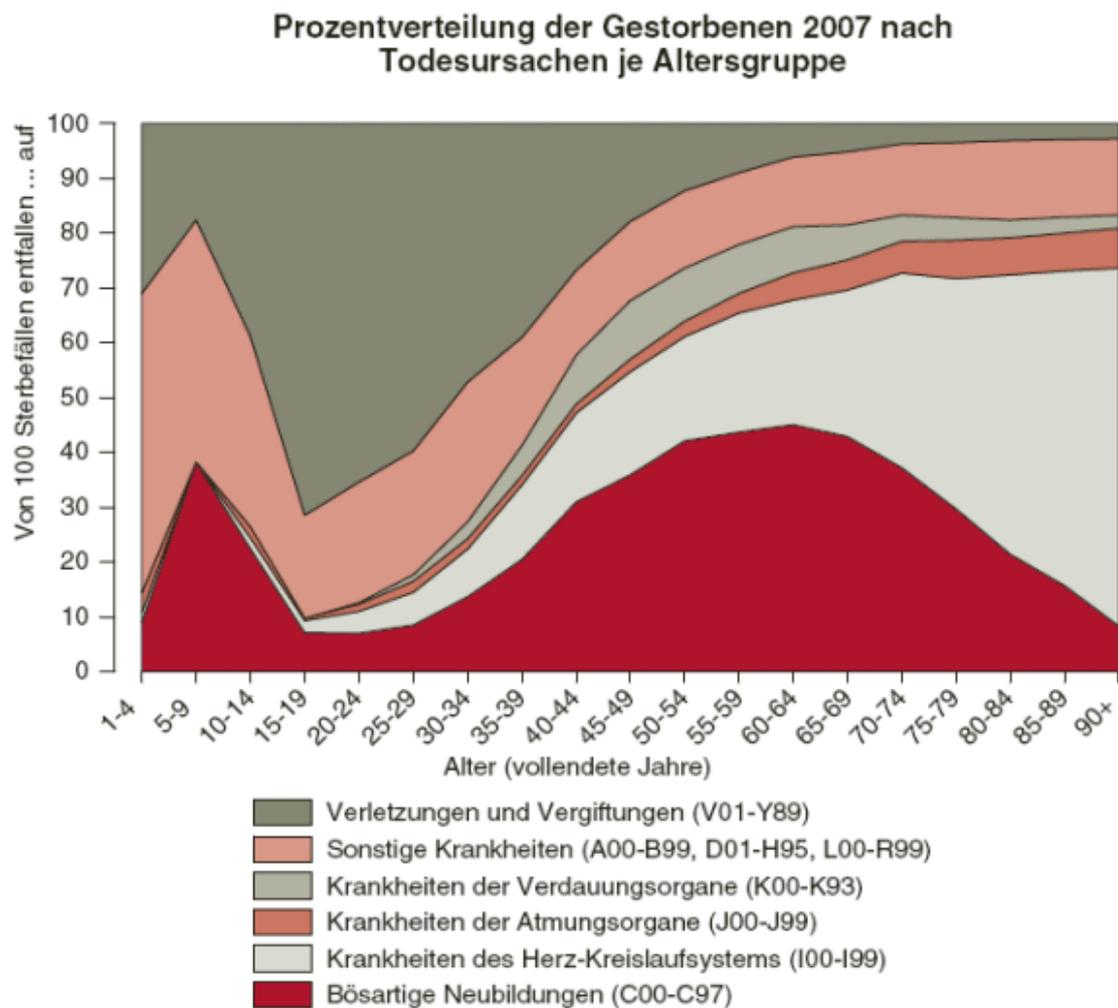


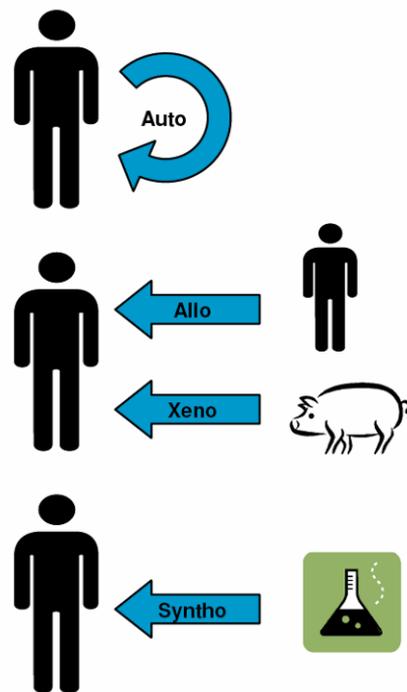
Abbildung 1.3: Todesursachen in Österreich 2007⁵

Die häufigste Erkrankung des Herz-Kreislaufsystems ist die koronare Herzkrankheit, die durch teilweise oder vollständige Verstopfung einer Koronarterie verursacht wird. Durch den veränderten Gefäßquerschnitt kann das Herz nicht mehr ausreichend mit Sauerstoff versorgt werden, wodurch es zur so genannten Ischämie kommt.

Durch frühe Diagnose kann die Ausweitung der Krankheit durch eine Verminderung der Risikofaktoren verhindert werden. Zeigt sich keine Besserung werden Medikamente und Therapeutische Eingriffe mittels Herzkatheter angeboten. Ist die Verengung der Arterie nicht reversibel, kann mittels Bypassoperation eine lebensbedrohliche Situation verhindert werden. Dazu wird das verstopfte Blutgefäß mit einem Transplantat umgangen.

1.2.1.3. Gefäßtransplantate

Obwohl in der vorbeugenden Therapie deutliche Fortschritte gemacht wurden, bleibt die operative Behandlung von beschädigten Blutgefäßen weiter ein wichtiger Eingriff bei derartigen Erkrankungen. Bei traditionellen Bypassoperationen wird die verstopfte Arterie mittels einer Vene aus Brust oder Wade umgangen (Transplantatarten Abbildung 1.4). Bis jetzt sind solche Transplantate die bevorzugte Quelle für Gefäße bis 4 mm Durchmesser. Die Eigenschaften wie niedrige natürliche Thrombogenese, optimale mechanische Stabilität und eine niedrige Infektionsrate bieten eine hohe Durchgängigkeit, sogar bei niedrigen Durchflussraten, die von keinen Transplantaten erreicht werden können. Bei einem Drittel der Patienten ist jedoch die Anzahl geeigneter Venen aufgrund unzureichender Qualität oder durch vorherige Entnahme stark reduziert. Für klinische Anwendung sind die Eigentransplantate meist aufgrund von unpassendem Durchmesser oder nicht ausreichender Länge und dem erweiterten Eingriff oft zu riskant und kostspielig. Abhilfe verschaffen Transplantate von kürzlich Verstorbenen oder Tieren. Letztere werden jedoch aufgrund einiger Nachteile selten verwendet.

Abbildung 1.4: Arten der Transplantate³

Als Alternative kann man auch künstliche Blutgefäße als Transplantate verwenden. Die Entwicklung eines idealen Gewebeersatzmaterials ist seit vielen Jahren ein Ziel von Forschungsarbeiten³, weil die Eigenschaften des Implantatmaterials ausschlaggebend für den Erfolg der Transplantation sind. Dieses Material sollte nicht-immunogen und widerstandsfähig gegenüber Thrombosen und Infektionen sein. Weiters muss es den hämodynamischen Druck widerstehen, ohne dabei zu altern oder zu brechen. Die Eigenschaften des Ersatzmaterials soll mit dem der umgebenden Gefäße übereinstimmen. Ein biokompatibles Material sollte den Zelleneinwuchs und die Gefäß-Morphogenese fördern. Gute Verfügbarkeit und einfache Handhabung des Materials sind wünschenswert für eine Minimierung der Operationszeit, dem Risiko und der Kosten.

Derzeit verfügbare synthetische Blutgefäße aus PET oder ePTFE⁶ zeigen großteils exzellente Langzeitresultate als Ersatz für Arterien mit großem Durchmesser, zum Beispiel Aorta oder Blutgefäße im Beckenbereich. Dacron (PET) Implantate werden in gewebter Form eingesetzt und zeigen gute Stabilität und verweilen über 10 Jahre nach der Implantation ohne nennenswerte Alterung. Durchgängigkeitsraten nach fünf Jahren zeigen 93% für Aorten-Bypässe, jedoch oberhalb des Knies nur 43% und unterhalb noch weit weniger. Wie Dacron zeigt auch ePTFE eine gute Biokompatibilität und fungiert als guter Aortenersatz mit einer Durchgängigkeitsrate

nach fünf Jahren von 91 bis 95%. Transplantate aus Polyurethan zeigen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Polyether-basierte Polyurethane haben zwar gute Biokompatibilitätswerte, jedoch auch eine Kriechneigung. Hingegen haben Polycarbonat-basierte Polyurethane eine höhere Beständigkeit gegen biologischen Abbau.

Trotz der großen Fortschritte in der Implantat-Technologie zeigt die klinische Erfahrung, dass derzeit erhältliche Prothesen nicht für Gefäße mit kleinem Durchmesser und niedrigen Durchflussraten geeignet sind. Trotz vieler Vorteile von Dacron, ePTFE und PU können diese nicht für kleine Prothesen verwendet werden. Daher müssen neue Materialien entwickelt werden, um die Grenzen der vorhandenen Produkte zu brechen.

Für kleine Gefäße bietet sich eine Herstellung mittels Rapid Prototyping an, womit Strukturen erzeugt werden können, die einen Nährstoffaustausch ermöglichen und das Einwachsen der Prothese fördern. Derzeit sind noch keine Photolithographieharze bekannt, die geeignete Eigenschaften aufweisen, um sie als Blutgefäß-Prothese einsetzen zu können.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Rapid Prototyping (RP)

2.1.1. Allgemeines Umfeld^{7,8}

Durch den Aufschwung von Computern in Konstruktion und Entwicklung in den 1980er Jahren, entwickelten sich zeitgleich Verfahren zur generativen Prototypenherstellung.

Das Grundprinzip dieser Technologie ist das generative Herstellen eines Prototyps nach einer CAD-Konstruktion durch schichtweises Aufbauen eines Modells mit Hilfe der 3D-Computerdaten. Bei Verfahren mit diesem Grundprinzip spricht man im Allgemeinen von RP.

Als erstes RP Verfahren wurde die Stereolithographie, welche weiter unten noch behandelt wird, zeitgleich und trotzdem unabhängig in Frankreich und Japan entwickelt.

2.1.2. Wirtschaftlichkeit von RP⁸

Da heutzutage eine schnelle Produktentwicklung maßgeblich von der Prototypenherstellung abhängt, haben RP Verfahren mehr denn je eine große Bedeutung. Ein wirtschaftlicher Einsatz von RP-Modellen ist jedoch nur im so genannten Simultaneous Engineering (Abbildung 2.1) möglich und findet bei diesem daher oft Verwendung. Hier wird als Strategie zur Produktentwicklung das Einbinden aller ausschlaggebenden Parteien verwendet (z.B. Kunden, Zulieferer, Konstruktion etc.).

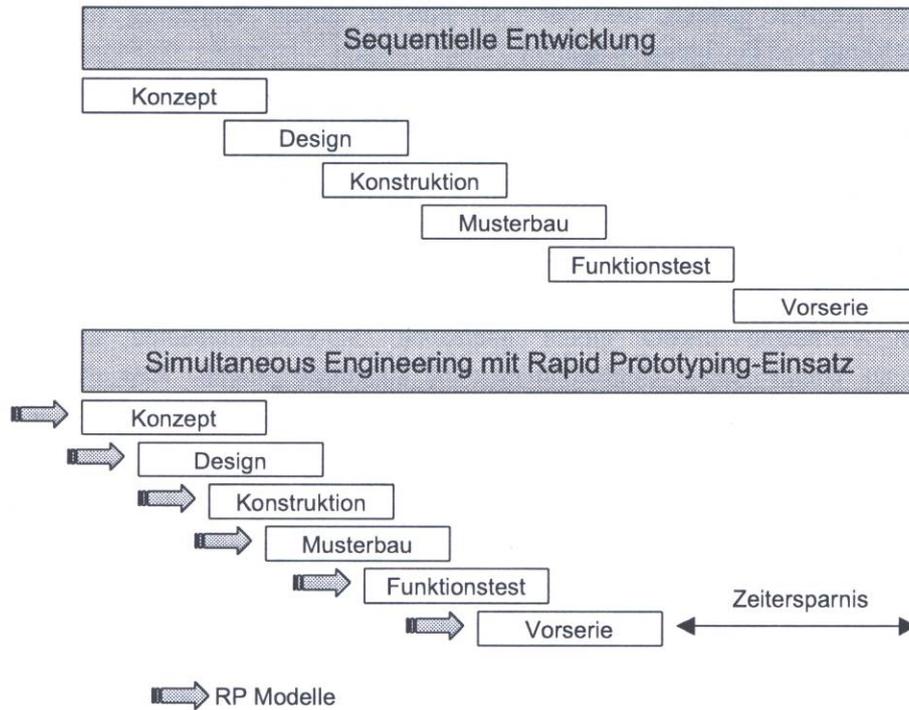
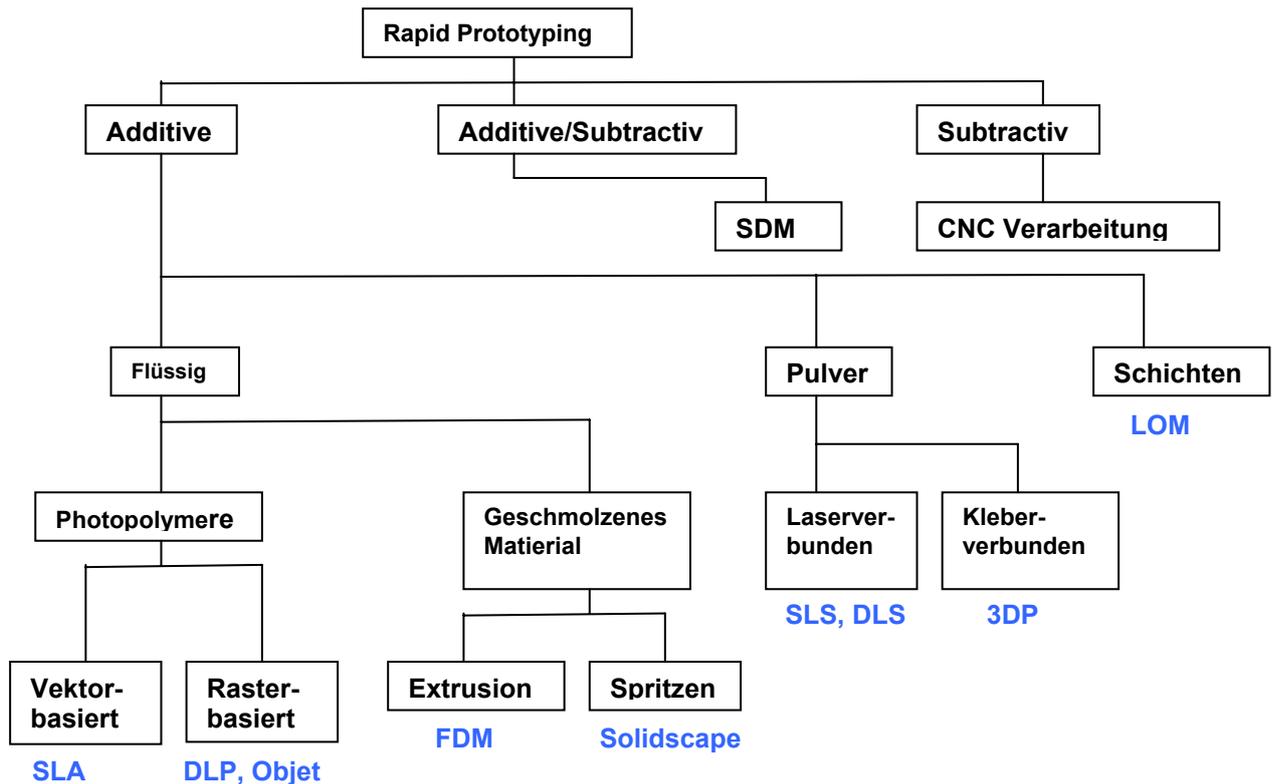


Abbildung 2.1: Produktentwicklungsansätze: Verkürzung der Entwicklungszeit⁷

2.1.3. RP Verfahren¹⁰

Zum RP zählt man in der Regel sehr viele verschiedene Verfahren. Da jedes Anwendungsgebiet unterschiedliche Anforderungen an das RP-Modell und somit auch an dessen Verfahren stellt, werden je nach Einsatzbereich unterschiedliche Verfahren eingesetzt (Abbildung 2.3).

Abbildung 2.3: Klassifizierung der verschiedenen RP-Prozesse⁹

RP Verfahren unterteilt man Anfangs in Additive (aufbauend) und Subtractive (wegnehmend) Verfahren. Bei additiven Verfahren wird das Modell Stück für Stück aufgebaut wobei hingegen bei subtractiven Verfahren das Modell beispielsweise aus einem Materialblock durch Wegnahme des Negativs gefertigt wird (z.B. Fräsen).

Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich additive Verfahren zur Verarbeitung von Photopolymeren verwendet werden, wird nur auf diese im Folgenden eingegangen werden.

Die aufbauenden Verfahren beim RP unterteilt man als Nächstes dem zu verarbeitenden Material nach. Hier wird in flüssige Materialien, Pulver und Schichten unterteilt. Bei der additiven Verarbeitung von flüssigen Materialien wird weiters in die Verarbeitung von Photopolymeren und die von geschmolzenem Material unterteilt. Zum Schluss werden die additiven Verfahren zur Verarbeitung von Photopolymeren wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, der Art der Verarbeitung nach unterschieden, also entweder in vektorbasierte (Stereolithographie) oder rasterbasierte Verfahren (Digital Light Processing, Objet Verfahren).

Die meisten 3D-Druck-Verfahren beispielsweise, erzeugen Konzept-Modelle und haben im Allgemeinen eine eher geringere Auflösung. Aufgrund dieser Eigenschaften werden 3D-Drucker im Anwendungsgebiet Konzept und Design eingesetzt, da dieser Bereich eine rasche Herstellung und geringe Kosten verlangt.

Da von Konstruktion bis zur Vorserie hingegen die Modellqualität und Genauigkeit die ausschlaggebende Rolle spielt, werden hier RP-Techniken wie Functional Modeling, Rapid Tooling oder Rapid Manufacturing eingesetzt. Obwohl RP Anfangs den größten Marktanteil in Automobil-, Luft und Raumfahrtindustrie hatte, haben sich RP-Techniken mittlerweile auch im Bereich der Präzisionsanwendungen gefestigt.

Hoch präzise RP Verfahren werden heutzutage vorwiegend in Elektronik-Industrie, Automobil-, Medizin –sowie Mikrotechnik und im Bereich der Consumer Products eingesetzt (Abbildung 2.4).

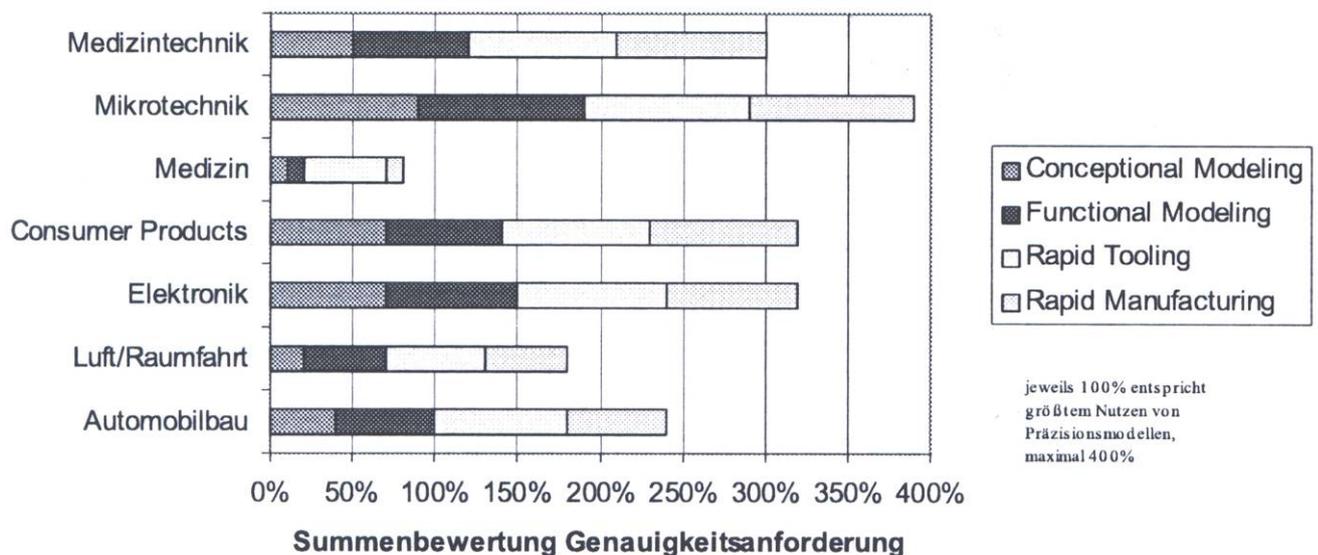


Abbildung 2.4: Genauigkeitsanforderung – Abschätzung für verschiedene Branchen⁷

2.1.4. Grundprinzip der RP-Technik^{7,10}

Obwohl es viele verschiedene RP Techniken gibt, haben alle dasselbe Grundprinzip (Abbildung 2.5).

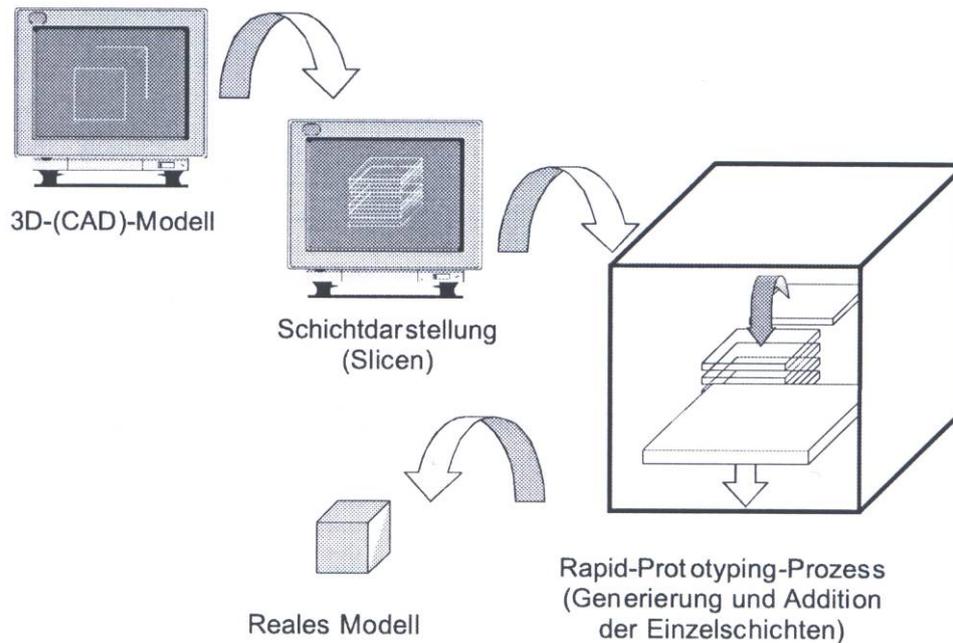


Abbildung 2.5: Prinzip der Modellgenerierung beim RP⁷

Mittels Computer wird ein 3-dimensionales CAD-Modell konstruiert wobei die Modelldaten anschließend mit Hilfe eines weiteren Programms, welches im Allgemeinen als *Slicer* bezeichnet wird, in zweidimensionale Schichten aufgeteilt werden. Die durch den Slicer generierten 2D-Daten werden nun durch eine entsprechende RP Anlage in Schichten aufeinander aufgebaut. Durch das schichtweise Aufbauen der zweidimensionalen Daten entsteht am Ende ein 3-dimensionales Modell.

2.1.5. Anwendung von RP^{7,8,10,11}

Die schnelle Produktion von Prototypen kann für verschiedene Zwecke Anwendung finden. Im Folgenden werden etwaige Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

2.1.5.1. Geometrie-Prototypen

Hierbei wird RP als Hilfe bei Konstruktion und Design verwendet. Diese schnelle Herstellung von Modellen ermöglicht den Designern die Kommunikation untereinander sowie die zum Kunden und dessen Wünschen zu erleichtern.

Bei dieser RP Anwendung sind die Anforderungen an das Modell in Bezug auf Oberflächenqualität und Genauigkeit in der Regel eher gering.

2.1.5.2. Konzept-Modelle

RP Modelle können auch in der weiteren Entwicklung eines Produkts eingesetzt werden um die Konstruktion auf Gewicht, Handhabung, Passform und Ähnliches zu überprüfen.

Bei solchen Konzeptmodellen sind die Anforderungen an das Material und die Genauigkeit im Normalfall höher. Gewicht, Oberflächenqualität und etwaige Anforderungen durch bestimmte Anwendungen des Objekts müssen mit dem letztendlichen Produkt übereinstimmen um das Konzeptmodell als Vergleichsobjekt verwenden zu können.

2.1.5.3. Funktions-Prototypen

Funktions-Prototypen werden eingesetzt, wenn RP als Verfahren wirtschaftlicher ist als die Standardvariante. Dies kann zum Beispiel ein Kunststoffbauteil sein, welcher im Normalfall durch Spritzguß produziert wird, jedoch durch die geringe Stückzahl nicht kostengerecht produziert werden kann.

Hier muss die Qualität des zu erstellenden Bauteils allen Anforderungen nachkommen und ein entsprechender Ersatz zum Standardmaterial sein können.

2.1.5.4. Kleinserien-Produktion (Rapid Manufacturing)

RP findet heutzutage auch immer mehr Anwendung in der Kleinserien-Produktion. Hier handelt es sich um die individuelle Gestaltung und Fertigung von Produkten in Kleinserien je nach Verwendungszweck. Da es sich nicht auszahlen würde für eine Kleinserie ein Werkzeug zu konstruieren und zu bauen, werden die gewünschten Bauteile mittels Rapid Manufacturing hergestellt.

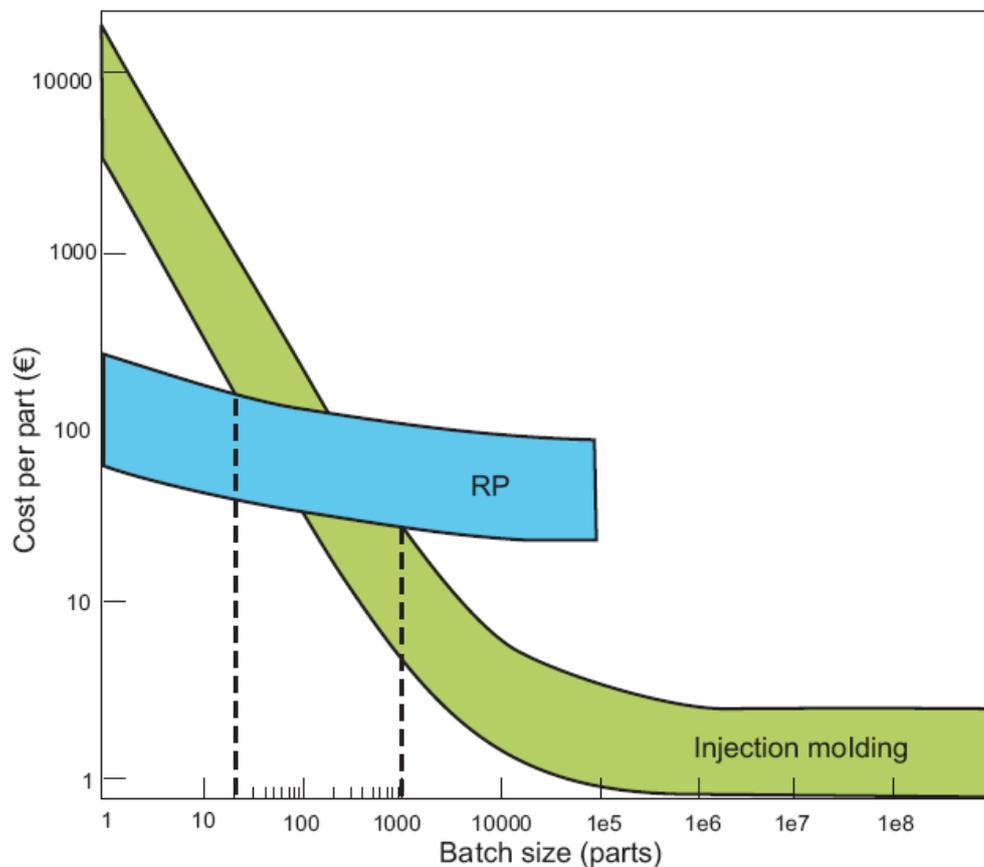


Abbildung 2.6: Kosten pro Stück gegenüber der Chargengröße für Spritzguß und RP.¹⁰

In Abbildung 2.6 ist ersichtlich, bis zu welchen Stückzahlen Rapid Manufacturing wirtschaftlich verwendet werden kann.

2.1.5.5. Customized Products

Bei der Produktion von Customized Products spricht man im Allgemeinen von „shape-on-demand“, also der Produktion auf Kundenwunsch. Customized Products finden zum Beispiel Anwendung Medizintechnik.

Rapid Prototyping in der Medizintechnik

Heutzutage wird Rapid Prototyping, speziell Customized Products, effizient in der Medizintechnik eingesetzt. In folgenden Kategorien, finden Rapid Prototyping Produkte Anwendung:

- Zahn- und Kieferchirurgie
- Plastische und allgemeine Chirurgie
- Wiederherstellungschirurgie
- Transplantationsmedizin
- Neurochirurgie
- Orthopädie
- Prothetik

Rapid Prototyping Modelle können zur Visualisierung oder Operationsplanung verwendet werden um eine bessere Vorbereitung der Operation und eine räumliche Anschauung während der Operation zu ermöglichen sowie Probeoperationen am Modell vornehmen zu können. Weiters können mit Rapid Prototyping Verfahren exakte Nachbildungen von Knochen als Prothesen erzeugt oder für Ausbildungszwecke verwendet werden (Abbildung 2.7).

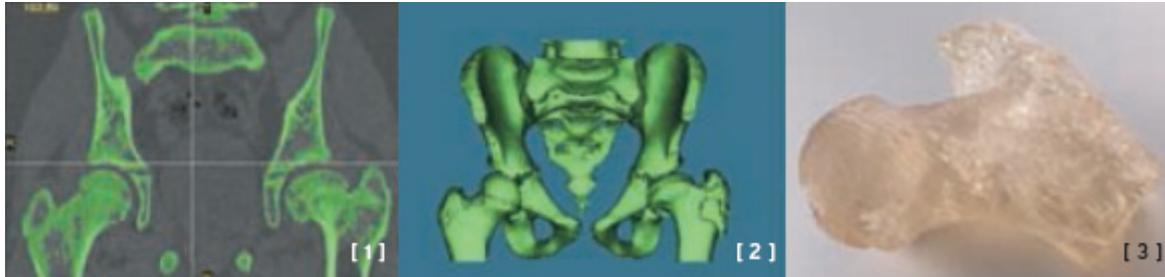


Abbildung 2.7: CT Aufnahme eines Hüftgelenks; 3D-Modell; Prothese (von Links nach Rechts)¹¹

Neben den Standardanforderungen an das Material und den Bauteil wie Steifigkeit und entsprechende Härte sind in speziellen Fällen wie der Medizintechnik auch Anforderungen wie die Biokompatibilität des Materials zu beachten.

In diesem Anwendungsbereich von RP, mit welchem sich auch diese Arbeit befasst, sehen Experten ein großes Wachstumspotenzial für die Zukunft.

2.1.5.6. Werkzeug-Herstellung (Rapid Tooling)

Im so genannten Anwendungsbereich des Rapid Tooling werden etwaige Werkzeuge zur Verarbeitung von verschiedenen Materialien erzeugt. Diese Herstellung von

Werkzeugen durch RP findet im Bereich der Kunststoffverarbeitung beispielsweise für Spritzguß oder Extrusion Anwendung.

2.2. Photolithographie

Unter der so genannten Photolithographie oder auch optischen Lithographie versteht man das Herstellen etwaiger Bauteile durch Licht (Photo = Licht, Lithos = Stein, graphien = schreiben). Die Stereolithographie und das Digital Light Processing gehören zu der Photolithographie und sollen in folgenden Kapiteln beschrieben werden.

2.2.1. Stereolithographie (SLA)⁷

SLA zählt zu den additiven RP Verfahren (Abbildung 2.3) und dient zur Verarbeitung von photoreaktiven Monomerharzen zu polymeren Bauteilen.

2.2.1.1. Funktionsprinzip der SLA^{7,10}

In der SLA entstehen die einzelnen Schichten des konstruierten Objekts durch das mit einem UV-Laser hervorgerufene Aushärten eines photoempfindlichen Reaktionsharzes.

Bei der Stereolithographie wird zunächst die dreidimensionale CAD-Datei in das STL-Format umgewandelt (STL-Format war das erste Dateiformat für einen RP-Prozess, *Standard Transformation Language*). Hierbei wird das Objekt Stück für Stück in Dreiecke aufgeteilt (*Triangulation*), wobei die Größe dieser Dreiecke ausschlaggebend für die Auflösung ist. Anschließend wird das STL-Modell in Schichten aufgeschnitten (*Slicing*) um mit einer entsprechenden Anlage verarbeitet werden zu können.

Wie in Abbildung 2.8 zu erkennen ist, wird der Bauteil in einer Harzwanne auf einer beweglichen Bauplattform gefertigt. Je nach Slicehöhe (d_s) wird diese Plattform nach jeder fertigen Schicht abgesenkt. Der UV-Laser trifft auf der Plattform auf und löst an dieser bestimmten Stelle die Photopolymerisation des Reaktionsharzes aus. Die Harzschicht wird nun je nach Geometrie des Bauteils vektorbasiert mit dem Laser abgefahren. Nach der Beendigung der Schicht wird die Plattform erneut auf Slicehöhe abgesenkt wobei das Modell wieder mit dem Harz beschichtet wird. Bei

diesem wiederholten Vorgang spricht man vom so genannten *Recoating*. Durch den einzelnen Aufbau dieser Schichten entsteht am Ende ein dreidimensionaler Bauteil.

Stützkonstruktionen für überhängende Bauteile oder Hinterschnitte^{7,12}

Bei gewissen Bauteilgeometrien müssen für Hinterschnitte und um eine exakte Nachbildung fertigen zu können, Stützkonstruktionen vorgesehen werden (Abbildung 2.8). Sie verhindern auch ein Wegschwimmen der gefertigten Schicht während des Prozess und somit einen Verzug des Bauteils. Diese Stützkonstruktionen werden auch Support genannt und von Beginn an mitkonstruiert, mitgefertigt und anschließend vom Bauteil entfernt. Der Einsatz von Stützgeometrien ist eine Besonderheit der Stereolithographie beziehungsweise aller Rapid Prototyping Verfahren, welche flüssige Ausgangsstoffen verwenden. Da Stützgeometrien bei der so genannten Finishbearbeitung des Bauteils entfernt werden, sind sie der einzige Materialabfall der Stereolithographie.

In den meisten Fällen findet nach der Fertigung, dem säubern des Bauteils und der Entfernung etwaiger Stützgeometrien noch ein Nachhärten unter UV-Licht statt.

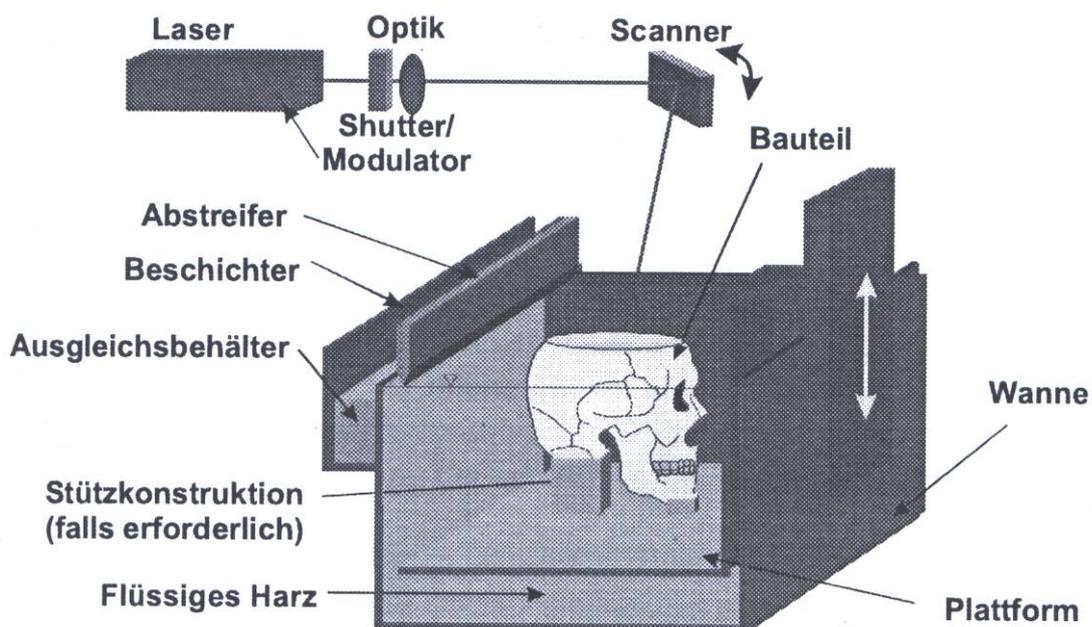


Abbildung 2.8: Prinzipieller Aufbau einer typischen SLA-Anlage⁷

2.2.1.2. Laser als Reaktionsaktivator^{7,8}

Wie schon erwähnt wird in der SLA ein Laser zur Aktivierung der Polymerisation des photoempfindlichen Monomerharzes verwendet. Im Normalfall werden Gaslaser oder Feststofflaser für die SLA verwendet. Durch ihre kurzwellige UV-Strahlung liefern diese Laser genügend Photoenergie um die Reaktion in Gang zu setzen.

Bei den eben genannten Laserarten hat man an der Wellenfront eine Gauß'sche Verteilung der Strahlungsintensität über den Strahlungsquerschnitt.

Grundsätzlich verwendet man Laserstrahldurchmesser von 0,15 mm bis 0,25 mm bei einer *Slicehöhe* d_s von 0,15 mm.

Die in der SLA verwendeten Laser besitzen im Normalfall eine relativ geringe Ausgangsleistung, hervorgerufen durch die erforderlichlich hohe Strahlqualität ihrer Anwendung. Die starke Fokussierung des Lasers durch die ebenfalls erforderliche hohe Präzision, relativiert diesen genannten Nachteil jedoch.

Gaslaser

Als Gaslaser werden zum Beispiel *Helium-Cadmium-Laser* oder *Argon-Ionen-Laser* verwendet. Ein Nachteil bei Gaslasern ist das so genannte *Beampointing*. Diese Schwankungen der Laserstrahlrichtung werden durch geringe Instabilitäten des Plasmas hervorgerufen. Vorhandene Studien weisen jedoch darauf hin das diese Abweichungen des Laserstrahls einen Fehler unter 1 % bewirken und somit für den Bauprozess zu vernachlässigen sind.

Der He-Cd-Laser beispielsweise, erreicht eine Wellenlänge von 325 nm (UV) und 442 nm (blau). Obwohl der He-Cd-Laser durch seine hohen Kosten einen sehr geringen Anwendungsbereich hat, wird er trotzdem in einigen SLA-Anlagen verwendet.

Feststofflaser

Als Feststofflaser werden Laser wie der *frequenzverdreifachte Neodym-Festkörperlaser* und als Kristalle zum Beispiel Yttrium-Aluminium-Granat-Kristalle (YAG) verwendet. Dieser so genannte Nd:YAG-Laser emittiert eine Wellenlänge von 1,064 μm (infrarot) und gehört zu den kostengünstigeren Lasern, wodurch er in der

Industrie einen weitflächigen Anwendungsbereich besitzt. Ein Vorteil der Feststofflaser gegenüber den Gaslasern ist die weitaus höhere Lebensdauer.

Frequenzvervielfacher

Da die bereits erwähnten Feststofflaser eine, für das Auslösen einer Reaktion, zu große Wellenlänge erzeugen, werden so genannte Frequenzvervielfacher verwendet. In den meisten Fällen wird eine Verdreifachung der Frequenz angestrebt, um eine Wellenlänge im UV-Bereich zu erhalten.

2.2.1.3. SLA im Vergleich zu anderen RP-Verfahren^{7,10,13}

Wie bereits erwähnt war die SLA das Erste der heutigen RP-Verfahren und besaß, wie in Abbildung 2.9 deutlich erkennbar den mit Abstand größten Marktanteil unter den verschiedenen RP Verfahren (A) bis zum Jahr 2000.

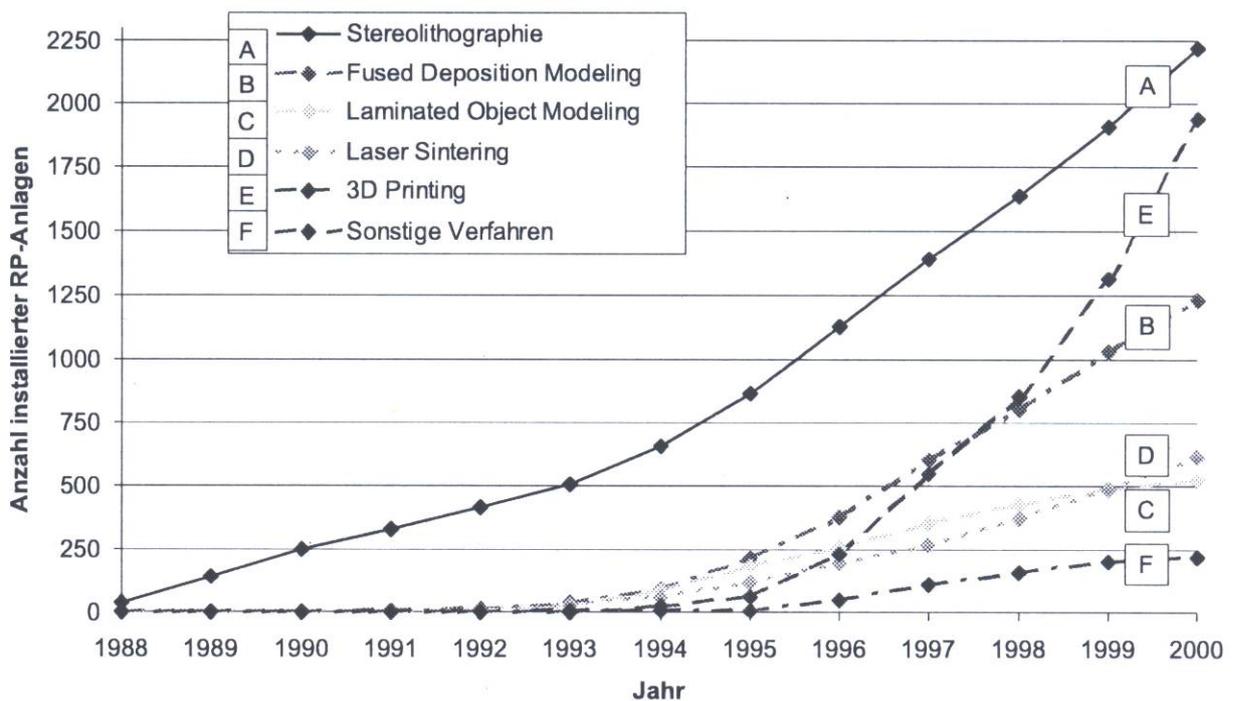


Abbildung 2.9: Entwicklung der Gesamtzahl weltweit installierter RP-Systeme⁷

Im Jahr 2002 war die Stereolithographie noch immer mit einem Marktanteil von 47 %, das meist vertretene Rapid Prototyping Verfahren¹⁴. Jedoch ist das Wachstum der anderen Verfahren in den letzten Jahren wesentlich höher, als das der Stereolithographie.

Jahr für Jahr entwickeln diverse Harzhersteller eine Vielzahl von neuen Harzen, mit noch nicht da gewesenen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Mittlerweile gibt es vollkommen Licht transparente Harze, Harze die besonders säureresistent oder besonders feuchtigkeitsbeständig sind, Harze die 200 °C und mehrere bar Druck aushalten und sogar Harze in dehnen bei Beschuss Pistolenkugeln stecken bleiben. Vor allem aber, sind die Harze aber wesentlich „schneller“ also noch vor einigen Jahren. Heutzutage brauchen die meisten Harze weniger als die Hälfte der mittleren UV-Leistung zum Aushärten. Somit wird der Herstellungsprozess wesentlich verkürzt und die Kosten reduziert. Mit Hilfe von so genannter „Dual-Spot“ Technik, also dem Einsatz von zwei unterschiedlichen Laserdurchmessern. Für innen liegende Strukturen wird ein Laser mit einem größeren Durchmesser von 400 bis 600 µm verwendet und der zweite Laser hat einen kleineren Durchmesser von 20 bis 200 µm. Somit kann für große Fläche, bei dehnen keine hohe Konturgenauigkeit notwendig ist, mit dem größeren Laser gefertigt werden und für die genaue Außenkontur wird der kleinere Laser verwendet. Dies ergibt eine wesentlich höhere Bauteilfertigung ohne Verlust von Qualität.

2.2.1.4. Mikrostereolithographie MSL^{8,10}

Mit stereolithographischen Verfahren können mit entsprechend ausgestatteten Anlagen, sehr kleine Bauteile produziert werden (Abbildung 2.10). Für die Mikrostereolithographie wird hauptsächlich Digital Light Projection verwendet.

Mittels Mikrostereolithographie können sogar Bauteile für MEMS (Micro-Elektromechanische Systeme) produziert werden.

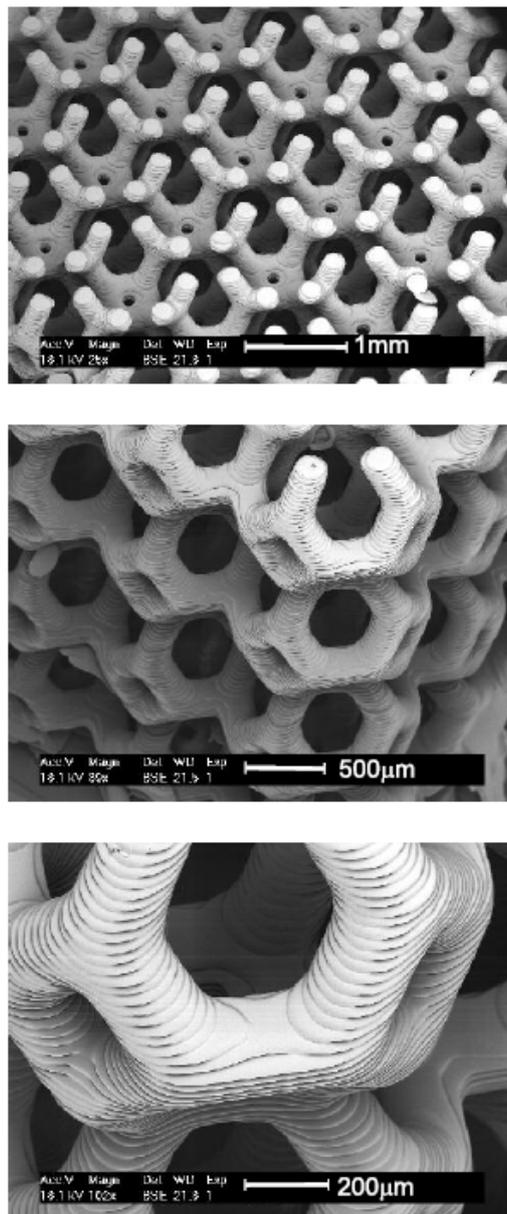


Abbildung 2.10: REM Aufnahme einer mittels MSL hergestellten zellularen Struktur¹⁵

2.2.2. Digital Light Processing (DLP)¹⁰

Bei DLP spricht man vom stereolithographischen Verfahren, welches statt einem Laser als Reaktionsaktivator, einen inkohärenten Lichtstrahl (inkohärent...nicht zusammenhängend; Lichtstrahlen, zwischen denen keine bestimmte Beziehung der Phase der Schwingung besteht, so dass sie keine Interferenzen, also keine Überlagerungserscheinungen beim Zusammentreffen von Wellen erzeugen können), verwendet. Dieses Verfahren verwendet ein so genanntes Digital Mirror Device (DMD) oder eine dynamische LCD-Maske um die entsprechende Belichtung zu realisieren. Wie in Abbildung 2.11 ersichtlich wird das Licht über das DMD oder die LCD-Maske (in Abbildung 2.11 als micro-mirror array beschrieben) in gewünschter Geometrie, an die zu bearbeitende Schicht geworfen. Beim DLP wird nicht Pixel für Pixel einzeln ausgehärtet, sondern eine ganze Schicht auf einmal. Nach dem Aushärten, wird die erzeugte Schicht angehoben um die nächste Schicht aushärten zu können. Gegenwärtige DLP-Systeme erreichen eine Auflösung in der xy-Ebene von 5 μm und einer Schichthöhe von 10 μm .

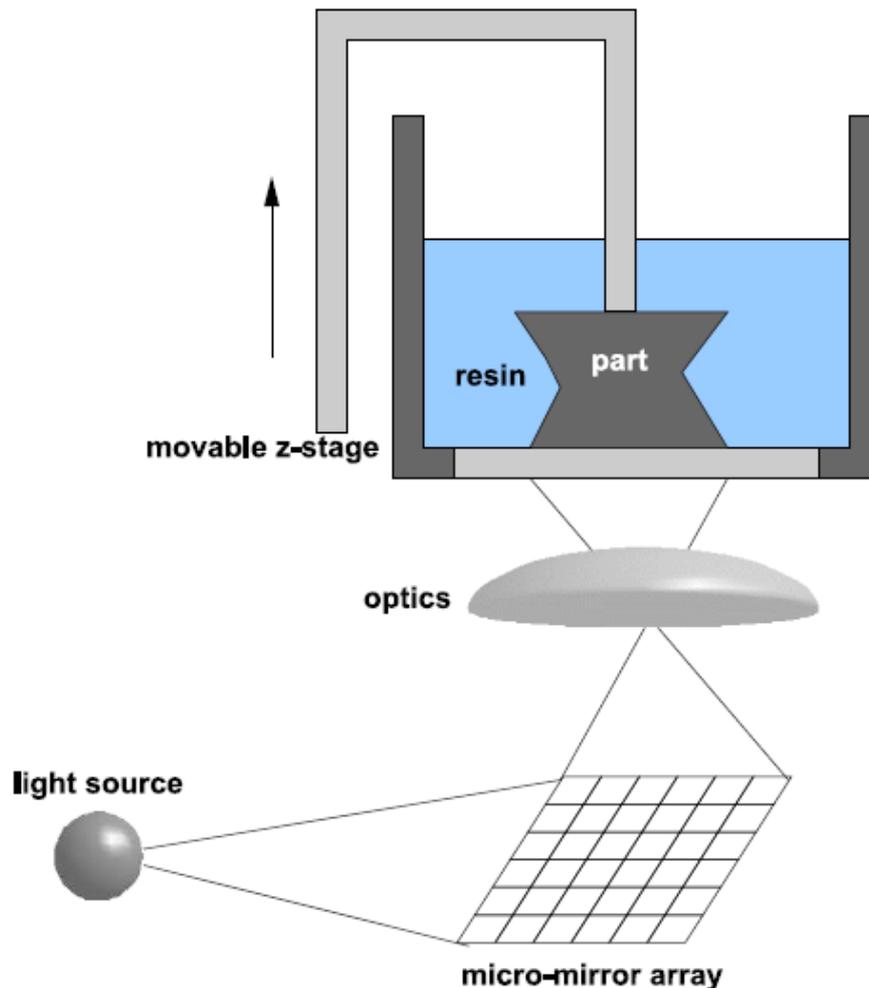
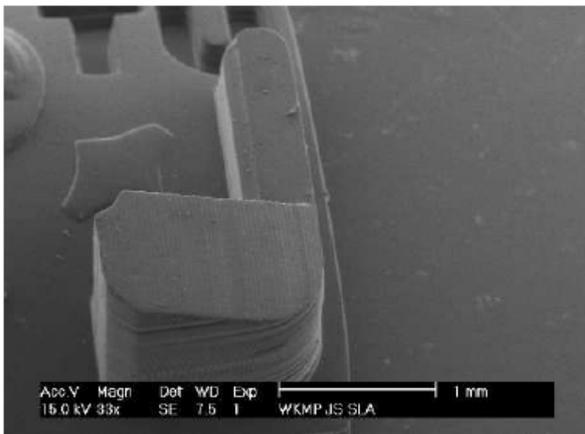
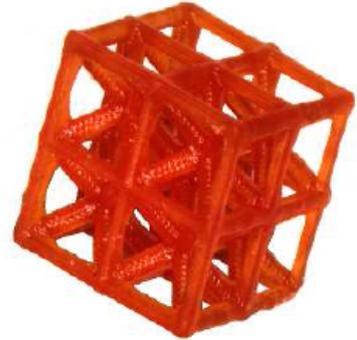
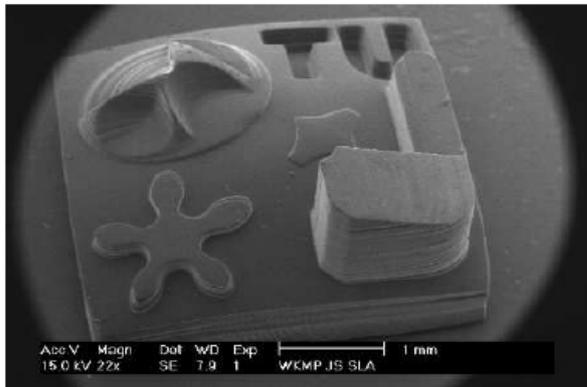


Abbildung 2.11: Verfahrensprinzip für RP Systeme mit DMD oder LCD-Maske¹⁰

Durch den Einsatz von kommerziell gebräuchlichen Lichtmasken (gebräuchlich v.a. in Video-Projektoren), können die Kosten des Verfahrens sehr gering gehalten werden. Außerdem wird beim DLP eine ganze Schicht auf einmal ausgehärtet, was eine wesentlich höhere Fertigungsgeschwindigkeit verursacht. Die hohe Produktionsgeschwindigkeit und die geringen Kosten des Verfahrens machen dieses zu einem wesentlich wirtschaftlicheren Verfahren, gegenüber vergleichbaren Verfahren.

Ein Nachteil des DLP-Verfahrens ist dass das DMD oder die LCD-Maske mit einer bestimmten Anzahl von Pixeln arbeitet. Das bedeutet, je höher die Auflösung, desto geringer die Bauteilgröße. Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch den Gebrauch der Lichtmasken. Da diese nicht im Stande sind mit kurzen Wellenlängen (Laser), wie in der üblichen SLA zu arbeiten, mussten speziell für DLP, neue Harze entwickelt

werden. Somit ist das Spektrum der zu verarbeitenden Materialien beim DLP-Verfahren wesentlich geringer.



5 mm

Abbildung 2.12: Mittels DLP-Verfahren hergestellte Bauteile¹⁰

2.3. Photoinitierte Polymerisationsreaktionen

2.3.1. Einleitung³

Für die Photolithographie spielt die Photopolymerisation eine zentrale Rolle. Die Harze werden mit Hilfe von Photoinitiatoren (PI) ausgehärtet. Photoinitiatoren erzeugen große Mengen an Initiationsradikalen, wenn sie mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt werden. Diese Radikale starten die freie radikalische Kettenpolymerisation. Dadurch wird die flüssige Formulierung in einen Feststoff umgewandelt (Abbildung 2.13).

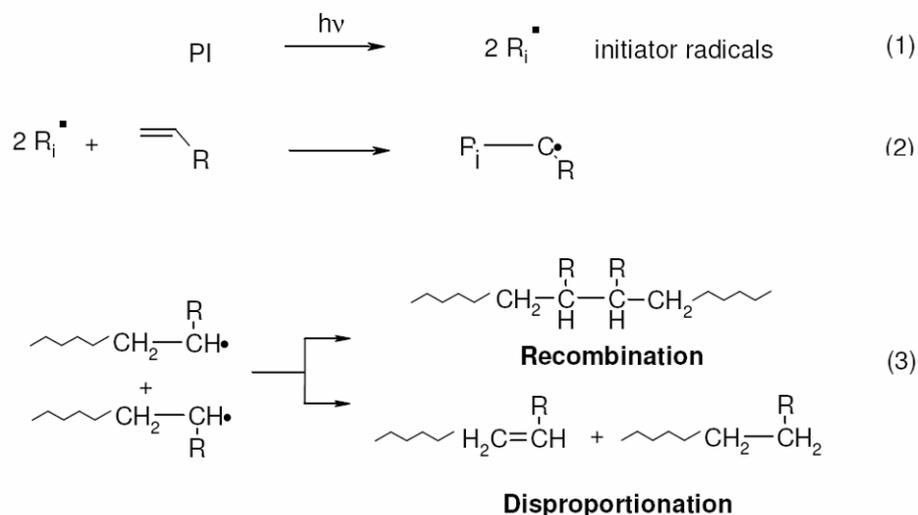


Abbildung 2.13: Prinzip der Photopolymerisation³

Im ersten Schritt, der Initiation (1), dissoziiert der Photoinitiator in die Radikale R_i^\bullet aufgrund von Lichtabsorption. Diese Radikale binden sich an die Doppelbindung eines Monomers und starten eine Kettenreaktion (2). Dadurch entstehen zwei Reaktinsschritte. Es finden eine Kettenwachstumsreaktion durch die Addition weiterer Monomere an die Kette, sowie eine Kettenabbruchsreaktion in Form von Rekombination oder Disproportionierung statt.

2.3.2. Bestandteile photopolymerisierbarer Harze¹⁶

2.3.2.1. Harz¹⁸

Als Basis-Harze werden multifunktionelle Moleküle verwendet, die eine dreidimensionale Vernetzung hervorrufen. Als Funktionelle Gruppen dienen für

radikalisch polymerisierbare Systeme Doppelbindungen, die einen Kohlenstoff-Backbone ausbilden.

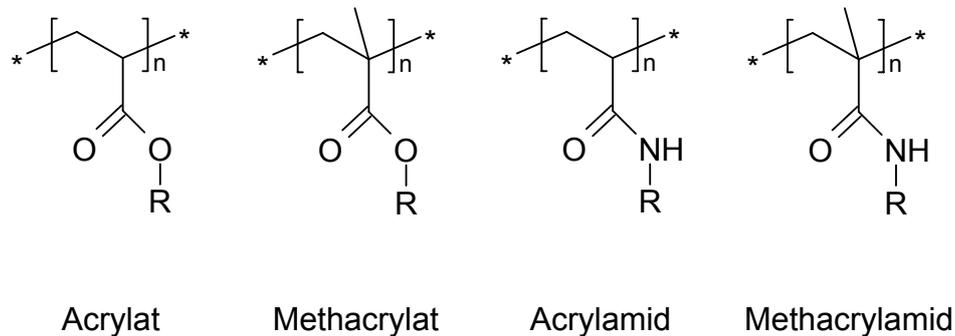


Abbildung 2.14: Strukturen von photopolymerisierbaren funktionellen Gruppen

Die in Abbildung 2.14 gezeigten Strukturen werden in kommerziellen Harzsystemen verwendet, da diese sehr hohe Reaktivität zeigen. Die nicht polymerisierbaren Gruppen des Harzes (auf Epoxy-, Polyester-, Polyurethan- oder Polyetherbasis) nehmen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der ausgehärteten Struktur und das Fließverhalten vor dem Härten. Dadurch werden die Biokompatibilität und auch geringfügig das mechanische Verhalten beeinflusst (Abbildung 2.15).

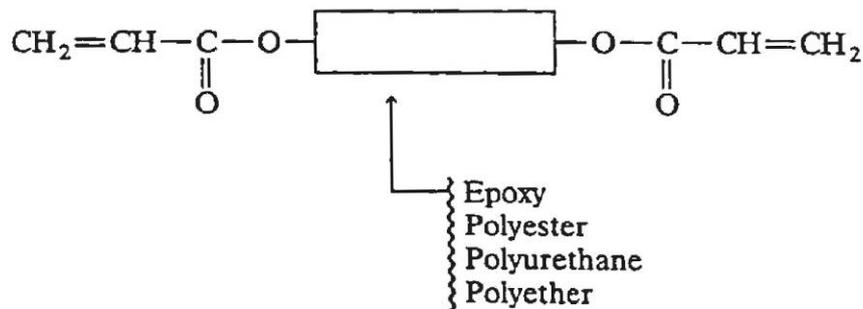


Abbildung 2.15: Aufbau eines Harzes¹⁶

Um eine gewünschte Räumliche Struktur zu erhalten, werden die Molekülgröße und die Anzahl der funktionellen Gruppen variiert und unterschiedliche Harze kombiniert (Abbildung 2.16). Dadurch können die geforderten mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit und E-Modul genau dem Sollwert angepasst werden.

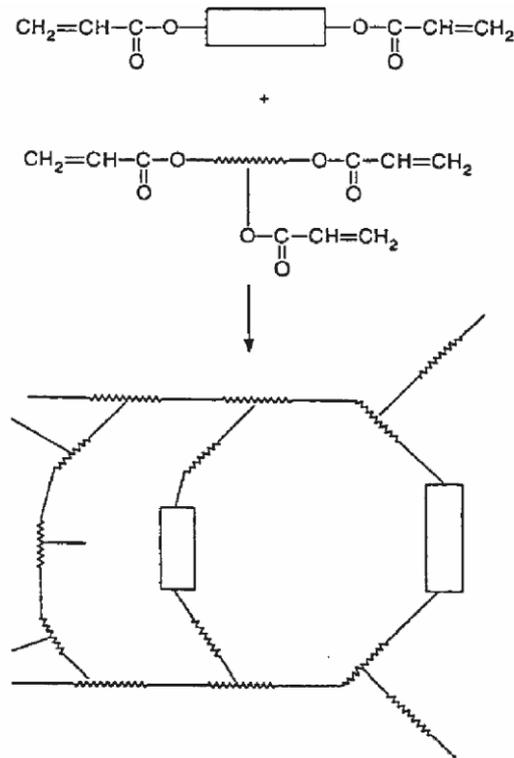


Abbildung 2.16: Kombination von zwei Harzen¹⁶

Für die in Abbildung 2.15 und Abbildung 2.16 erklärten Harzsysteme sind in Tabelle 2.2 Beispiele angeführt.

<p>Polyester acrylate $R: CH_2=CH-C(=O)-O-$</p> <p>$R-CH_2CH_2-[-O-C(=O)-R_1-C(=O)-O-CH_2CH_2-]_n R$</p>	Ebecryl 810 (UCB)
<p>Polyether acrylate $R: CH_2=CH-C(=O)-O-$</p> <p>$R-CH_2CH_2-[-O-R_1-O-CH_2CH_2-]_n R$</p>	
<p>Polybutadiene acrylate</p>	Sartomer 5000
<p>Epoxy diacrylate $R: CH_2=CH-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$</p> <p>$R-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-R$</p>	Actilane 72 Ebecryl 605A
<p>Polyurethane diacrylate $R: CH_2=CH-C(=O)-O-CH_2-$</p> <p>$R-[-O-C(=O)-NH-R_1-NH-C(=O)-O-]_n R$</p> <p>$R_1 = : CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$</p>	Actilane 20 (SNPE)
<p>$R_1 = : \text{aromatic}$</p>	Ebecryl 210 (UCB)

Tabelle 2.1: Beispiele für Harze¹⁶

2.3.2.2. Reaktiv-Verdünner¹⁶

Da die reinen Harze eine sehr hohe Viskosität besitzen, können diese ohne Zusätzliche Verdünnungsmittel oft nicht verwendet werden. Um im ausgehärteten Harz die Eigenschaften nur geringfügig zu beeinflussen, werden diese in möglichst niedrigen Konzentrationen eingesetzt.

Es werden mono- und difunktionelle Verdünner verwendet, wobei letzterer für zusätzliche Vernetzungsstellen sorgt. In Tabelle 2.2 sind einige häufig verwendete Reaktiv-Verdünner aufgelistet.

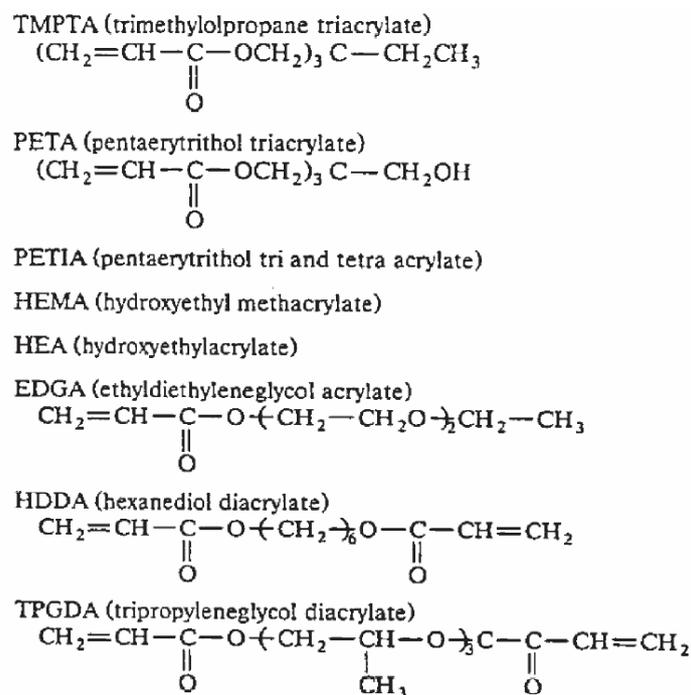


Tabelle 2.2: Beispiele für häufig verwendete Verdünner¹⁶

Wird eine hohe Verdünnerkonzentration eingesetzt, ändern sich dadurch auch die mechanischen Eigenschaften des belichteten Harzes.

2.3.2.3. Photoinitiator^{3,16,17}

Der Photoinitiator ist der Schlüssel zu einem Photolithographie-Harz, da er UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) oder VIS ($\lambda \sim 400 \text{ bis } 800 \text{ nm}$) empfindlich ist und die Strahlungsenergie in chemische Energie umwandelt und dabei Radikale bildet, welche die Polymerisation starten. Das kann entweder durch Photo-Fragmentation in Folge einer α -Spaltung (Typ I), oder durch Wasserstoffaufnahme oder Elektronentransfer von einem Donor-Molekül (Typ II).

Die α -Spaltung eines Typ I Initiators findet meist bei einer Carbonyl-Gruppe statt, sodass Benzoyl-Radikale oft die Polymerisation starten. Beispiele für Typ I sind Benzoinether, Dialkoxyacetophenone, Hydrodialkylphenone, Benzylphosphinoxide und Morpholin-ketone. Die Spaltung wird in Abbildung 2.17 anhand von Irgacure 819 von der Firma Ciba SC gezeigt, wobei in diesem Fall auch das Phosphor-Radikal eine Polymerisationsreaktion startet.

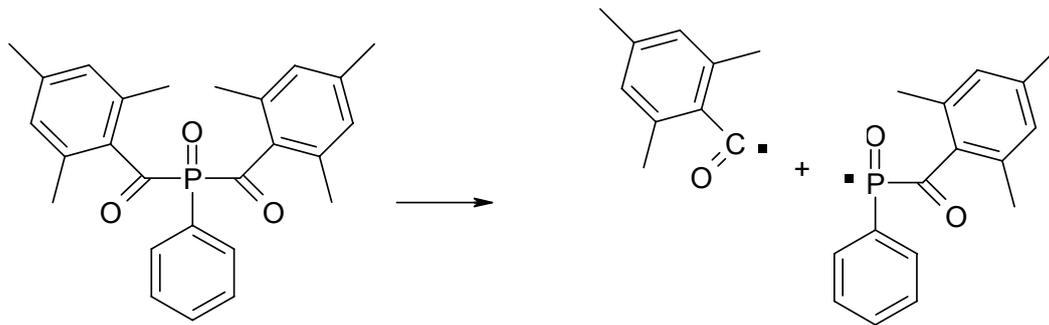


Abbildung 2.17: Spaltung von Irgacure 819

Photoinitiatoren des Typs II reagieren mit einem zweiten Molekül und machen einen Elektron-Proton Austausch mit dem Co-Initiator durch die angeregte Carbonyl-Gruppe. Beispiele dafür sind Benzophenone, Thioxantone, Antrachinone, Xanthane, Fluorenone, Benzile, Ketocumarine und Campherchinone. Amine werden oft als Elektronendonator verwendet, welches das Elektron zum angeregten Keton überträgt und sofort ein Radikalpaar bildet. Abbildung 2.18 zeigt den Mechanismus anhand des Systems Campherchinon (CQ) mit Ethyldimethylaminobenzoat (DMAB), welches für biologische Anwendung konzipiert ist.

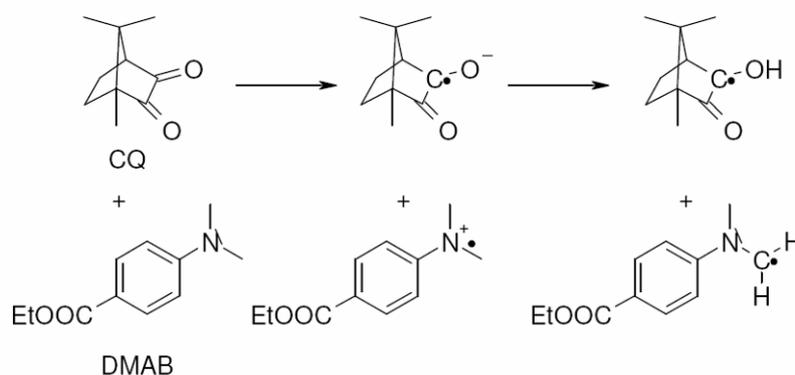


Abbildung 2.18: Elektron-Proton Austausch von Typ II Initiatoren³

2.3.2.4. Stabilisatoren^{3,18}

Aufgrund der hohen Sensibilität der Harze gegenüber Temperatur, müssen diese durch Stabilisatoren lagerstabil gemacht werden. Ansonsten können diese durch entstehende Radikale spontan unter heftiger Reaktion polymerisieren. Der am meisten verwendete Stabilisator ist Hydrochinon-monomethylether (MEHQ), dessen Funktionsmechanismus in Abbildung 2.19 erklärt ist.

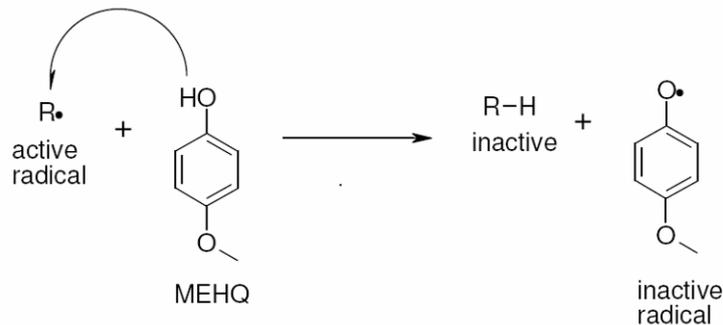


Abbildung 2.19: Funktion von MEHQ³

Sauerstoff kann eine Inhibierung der radikalischen Kettenpolymerisation verursachen. Aufgrund seines bi-radikalischen Charakters kann sich an die reaktiven Enden zweier Ketten binden und somit das Kettenwachstum stoppen (Abbildung 2.20).

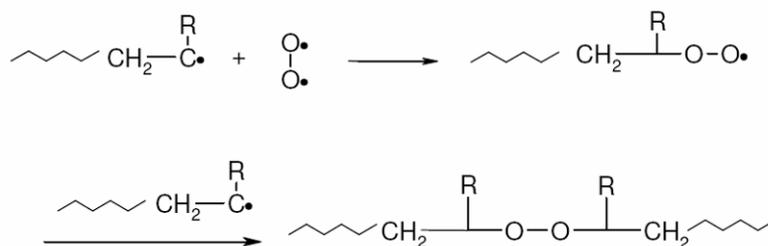


Abbildung 2.20: Sauerstoffinhibierung³

2.3.3. Thiol – ene Reaktionen^{16,19}

Die erste Arbeit über freie radikalische, photoinitierte, thiol – ene Kettenreaktionen wurde 1993 veröffentlicht¹⁹. Diese und folgende Arbeiten behandelten Themen wie den Thiol-Geruch, die Lagerung, die Lagerstabilität der Mixturen und die Stabilität der Systeme nach der Reaktion.

Diese Thiole (Mercaptane) haben eine starke Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften (Abnahme des E-Moduls, Steigerung der Reißdehnung) des

ausgehärteten Harzes. Verursacht wird dieser Effekt durch Übertragungsreaktionen (Propagation), welche in Abbildung 2.21 dargestellt sind.

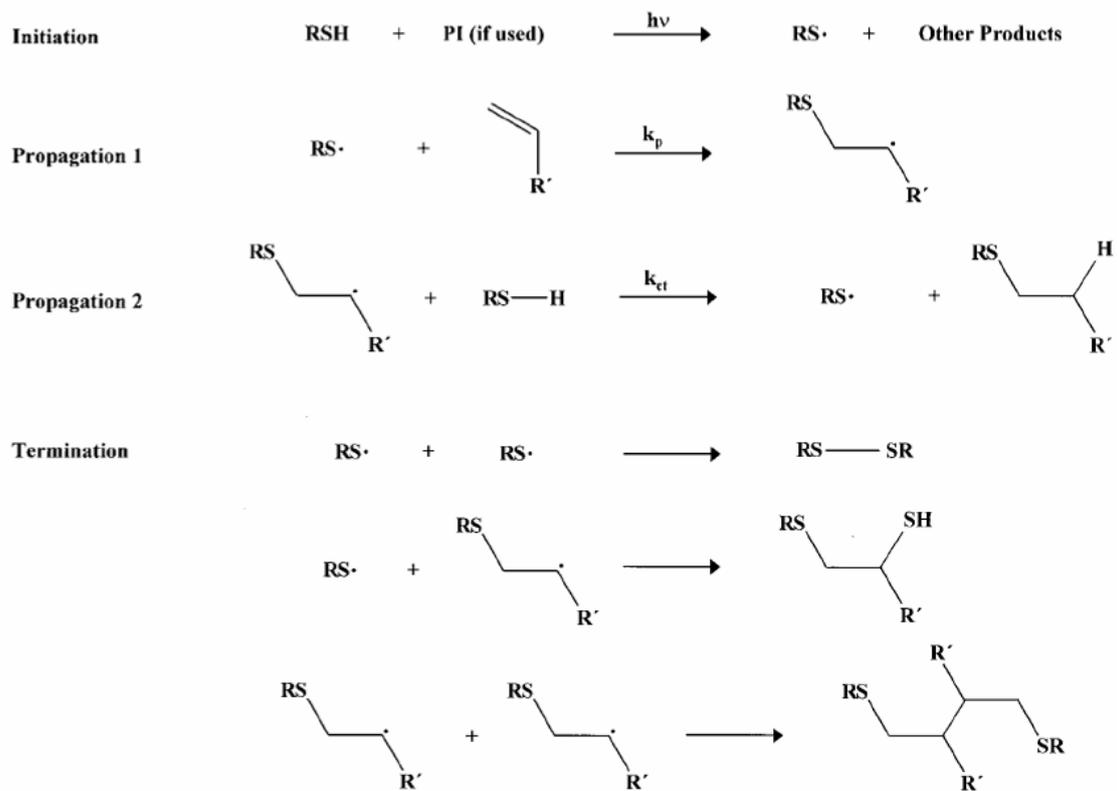


Abbildung 2.21: Thiol – ene Reaktionen¹⁹

Durch Verwendung von Thiol – ene Systemen können Photopolymere elastomerartige Eigenschaften erhalten.

2.3.3.1. Stabilisatoren³

Da Thiol-haltige Systeme eine geringe Lagerstabilität aufweisen, müssen diese durch Pyrogallol (Abbildung 2.22) stabilisiert werden. Dieses ist ein starkes Reduktionsmittel und kann dadurch sowohl entstehende Radikale nach dem Prinzip von Hydrochinonmonomethylether als auch eindringenden Sauerstoff binden. Eine Verfärbung der Lösung zeigt den Oxidationsprozess an.

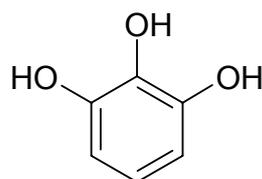


Abbildung 2.22: Struktur von Pyrogallol

2.4. Elastomere

2.4.1. Allgemeines^{20,21}

Elastomere sind Polymere mit gummielastischem Verhalten, die bei 20°C wiederholt mindestens auf das Zweifache ihrer Länge gedehnt werden können und nach Aufhebung des für die Dehnung erforderlichen Zwanges sofort wieder annähernd ihre Ausgangsdimensionen einnehmen.¹⁸ Elastische Werkstoffe reagieren ohne Zeitverzögerung auf den Einfluss einer Kraft und kehren nach der Beanspruchung wieder in ihren Ausgangszustand zurück. In der Kunststofftechnik unterteilt man polymere Werkstoffe in drei Gruppen. Nicht vernetzte (Thermoplaste), stark vernetzte (Duroplaste) und wenig vernetzte (Elastomere). Aus der weitmaschigen, 3-dimensionalen Vernetzung der Elastomere, ergeben sich auch deren elastische Eigenschaften.

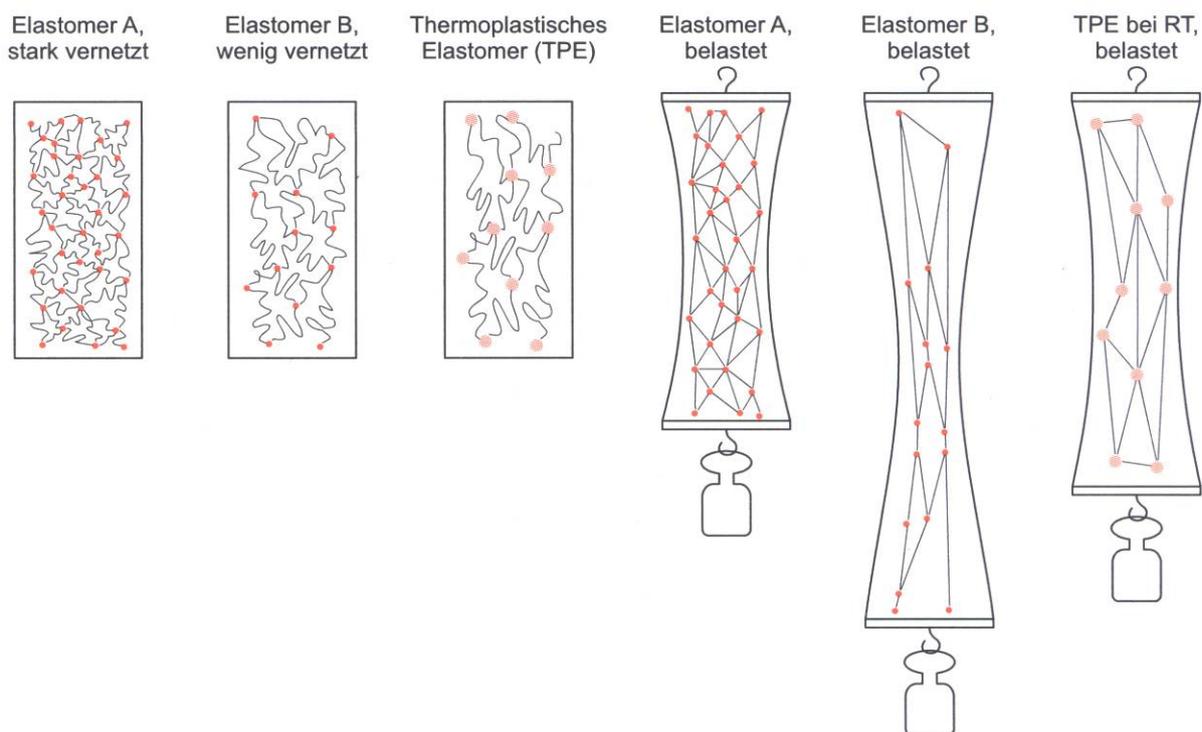


Abbildung 2.23: belastete bzw. unbelastete Elastomer –und TPE-Probestreifen²⁰

Wie in Abbildung 2.23 ersichtlich, ist der Vernetzungsgrad des Elastomers für die Elastizität verantwortlich. Desto niedriger der Vernetzungsgrad, desto höher die Elastizität. Die Vernetzung wird als weitmaschig bezeichnet, wenn zwischen den Vernetzungsstellen des Kettenmoleküls 10 bis 150 Monomereinheiten stehen.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen permanent vernetzte Elastomere und reversibel vernetzten Elastomeren bzw. thermoplastischen Elastomeren (TPE).

Obwohl Kautschuk die Bezeichnung für ein vernetzbares Polymer ist, aus dem Elastomere hergestellt werden können, wird der Begriff Kautschuk auch für die vernetzten Elastomere selbst verwendet. Durch die vernetzte Struktur sind Elastomere nicht schmelzbar, unlöslich und sehr oft quellbar.

2.4.2. Vulkanisation²⁰

Das irreversible Vernetzen von Kautschuk bezeichnet man im Allgemeinen als Vulkanisation. Hierbei wird der ungesättigte Kautschuk durch Zugabe von Schwefel oder Schwefelverbindungen unter Druck und Temperatur chemisch vernetzt (Abbildung 2.24). Bei gesättigtem Kautschuk wird eine Vernetzung beispielsweise durch energiereiche Strahlung oder durch die Zugabe von Peroxiden hervorgerufen.

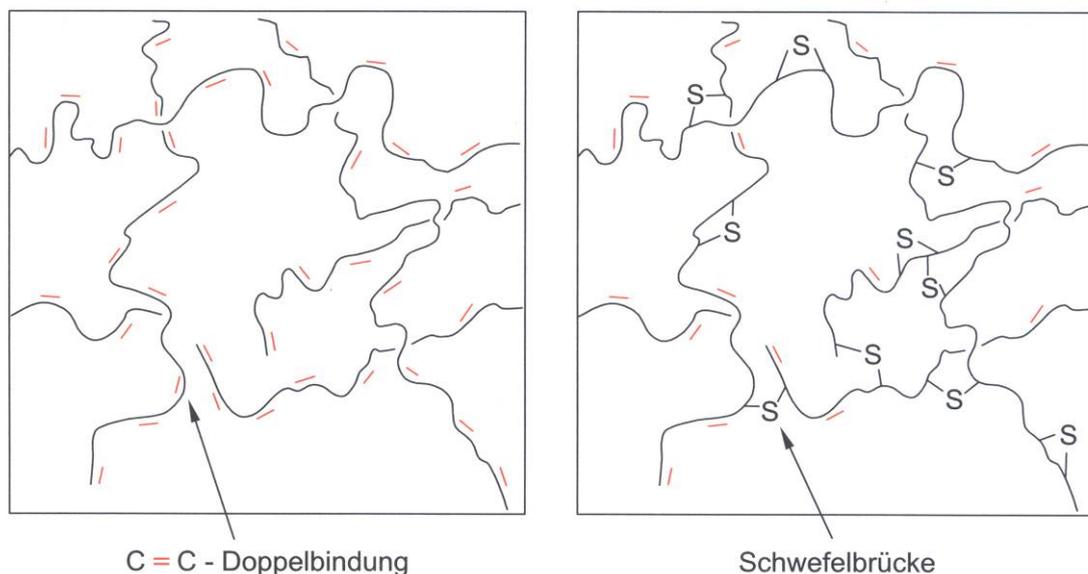


Abbildung 2.24: Vereinfachtes Vernetzungsschema von Naturkautschuk NR mit Schwefel²⁰

Weiters werden bei der Vulkanisation zahlreiche Zusatzstoffe hinzugefügt um Verarbeitung und/oder Eigenschaften des Elastomers zu optimieren. Im Normalfall wird bei der Vulkanisation 1 bis 10 % Schwefel (meist 1,8 bis 2,5 %) beigemischt. Hierbei muss noch zwischen Heißvulkanisation (120 bis 160 °C) und Kaltvulkanisation (bei Raumtemperatur) unterschieden werden.

2.4.3. Aufbau²¹

Kautschuke werden nach ihrem Kettenaufbau, verschiedenen Klassifikationstypen nach DIN ISO 1629 zugeordnet (Abbildung 2.25).

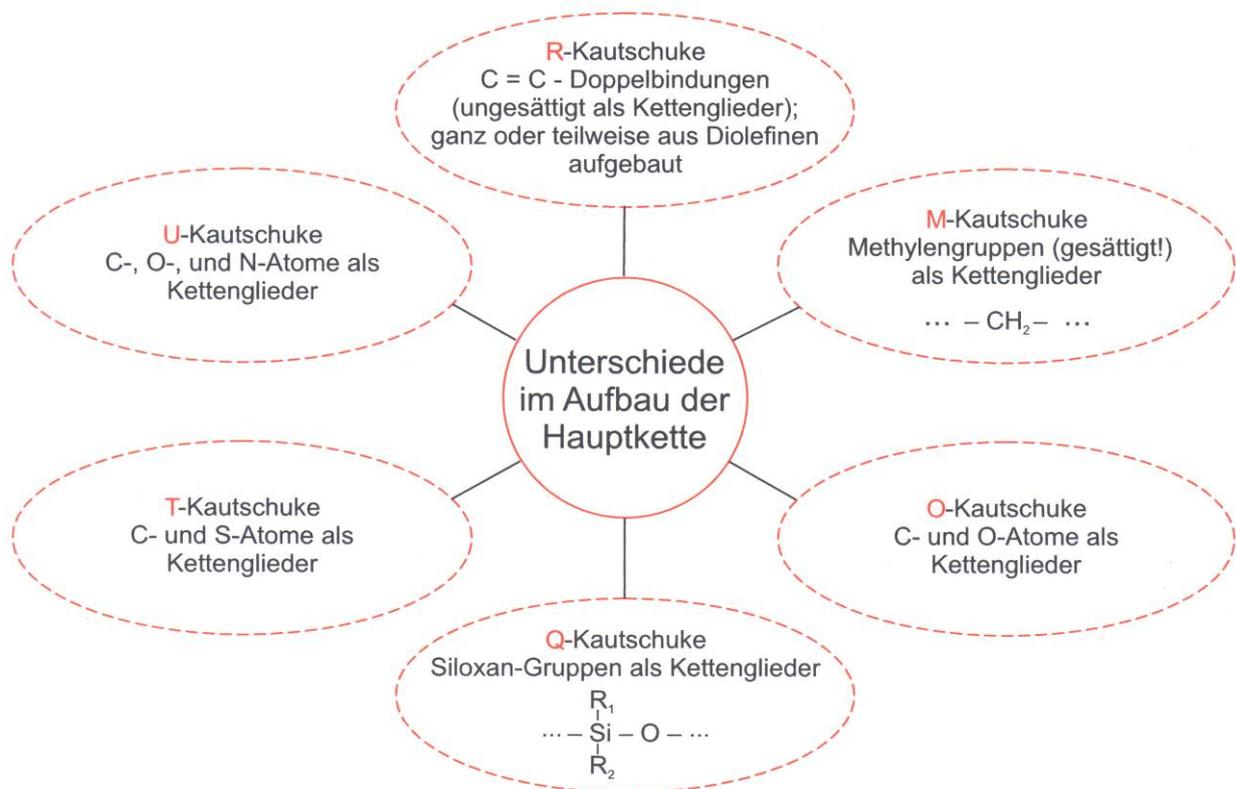


Abbildung 2.25: Klassifizierung der wichtigsten Kautschuktypen nach ihrem Kettenaufbau²⁰

Bei der Herstellung von Synthesekautschuk werden grundsätzlich verschiedene Monomere miteinander kombiniert. Zum Beispiel entsteht durch die Umsetzung von Styrol und Butadien, SBR-Kautschuk und aus chloriertem Butadien wird CR-Kautschuk hergestellt. ACM-Kautschuk wird aus Acrylestern, SR-Kautschuk aus aliphatischen Polysulfiden hergestellt.

Die wichtigsten Kautschuke:

- Styrol-Butadien-Kautschuk SBR
- Polybutadienkautschuk BR
- Acrylnitril-Butadienkautschuk NBR
- Polychloroprenkautschuk CR
- Acrylester-Kautschuk ACM
- Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk EVM
- Polysulfidkautschuk SR
- Polyurethan Kautschuk PUR

Kurzzeichen	Typ	Name	Chemische Formel	Bemerkungen
CR	R	Chloropren-Kautschuke, (trans-1,4-Polychloropren)	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	ca. 90 % trans-1,4-Struktur
IIR	R	Isobuten-Isopren-Kautschuke, „Butylkautschuk“ (Isobutylen/Isopren-Copolymerisat)	$\dots \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_k \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \dots$	m: 0,5–3 % Isopren mit trans-1,4-Struktur
NBR	R	Acrylnitril-Butadien-Kautschuke, „Nitril-Kautschuk“, (Acrylnitril/Butadien-Copolymerisat)	$\dots \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_k \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \dots$	k: 20–50 % Acrylnitril
NR	R	Naturkautschuke, Isopren-Kautschuke (cis-1,4-Polyisopren)	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	über 90 % cis-1,4-Struktur
SBR	R	Styrol-Butadien-Kautschuke, „Butadien-Styrol-Kautschuk“, (Styrol/Butadien-Copolymerisat, S/B)	$\dots \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_k \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \dots$	k: ca. 25 % Styrol
EPDM	M	Terpolymere aus Ethylen, Propylen und einem Dien mit einem ungesättigten Teil des Dien in der Seitenkette (Ethylen/Propylen-Dien)	$\dots \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_k \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \underset{\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_m \dots$	mit Schwefel vernetzbar; als Dien hier: Hexadien-1,4

Abbildung 2.26: Namen, Kurzzeichen und Formeln von permanent vernetzten Elastomeren²⁰

Kurzzeichen	Typ	Name	Chemische Formel	Bemerkungen
EPM	M	Ethylen-Propylen-Copolymerisat (E/P)	$\dots \left[\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_k \left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_m \right]_n \dots$	k: 45–60 % Ethylen, vernetzbar mit Peroxiden
ECO	O	Copolymere aus Epichlorhydrin und Ethylenoxid	$\dots \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O} \right]_n \dots$	mit Aminen vernetzbar
MFQ	Q	Methyl-Fluor-Siloxan-Kautschuk	$\dots \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n \dots$	R: fluorierter Alkylrest
TM	T	Polysulfid-Kautschuk	$\dots \left[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S} \right]_n \dots$	
AU	U	Polyesterurethan-Kautschuke (PUR)	$\dots -\text{R}_1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\dots$	
EU	U	Polyetherurethan-Kautschuke (PUR)	$\dots -\text{R}_1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\left(\text{R}_2-\text{O} \right)_n \dots$	

Abbildung 2.27: Namen, Kurzzeichen und Formeln von permanent vernetzten Elastomeren (Fortsetzung von Abbildung 2.26)²⁰

2.4.4. Eigenschaften²⁰

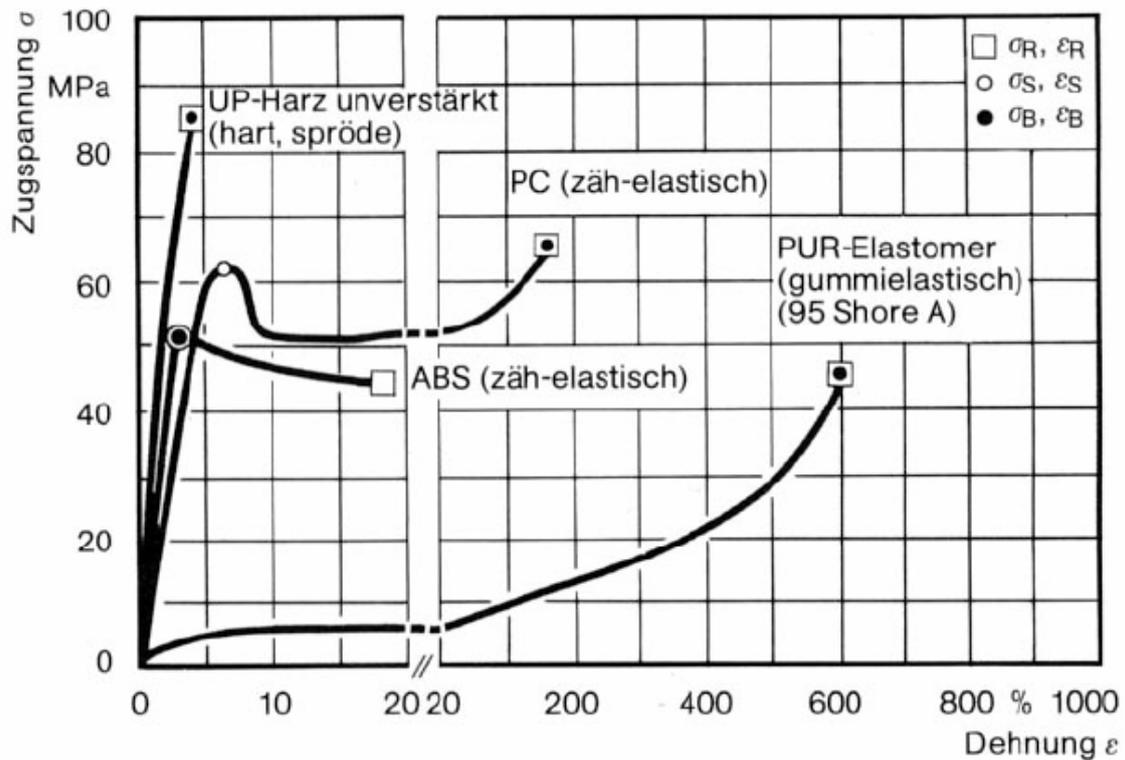
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von irreversibel vernetzten Elastomeren hängt grundsätzlich von Strukturmerkmalen wie Konstitution, Polarität, Restgehalt von Doppelbindungen und Ähnlichem ab. Weiters werden die Eigenschaften vor allem durch die Zugabe von Additiven verändert. So kann das Material durch beispielsweise Weichmacher oder aktive Füllstoffe seinen Anforderungen angepasst werden. Als eine der kennzeichnenden Größen zur Charakterisierung von Elastomeren wird die so genannte Shore Härte verwendet.

Kunststoffgruppe	E-Modul [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]
Thermoplaste	200 - 400	10 – 60
Elastomere	- *)	5 – 20
Duroplaste**)	3000 – 8000	50 – 80

*) Bei Elastomeren kann kein E-Modul angegeben werden, da im Spannungs-Dehnungs-Diagramm auch bei kleinen Dehnungen kein linearer Bereich vorliegt

**) unverstärkt

Abbildung 2.28: Vergleich von E-Modul und Zugfestigkeit bei Thermoplasten, Elastomeren und Duroplasten²²

Abbildung 2.29: Spannungs-Dehnungs-Kurven²³

In Abbildung 2.29 sieht man den Unterschied von Elastomeren (hier PUR) und anderen Kunststoffen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Zugversuchs.

2.4.5. Verarbeitung und Verwendung²¹

Um permanent vernetzte Elastomere mit gängigen Methoden verarbeiten zu können, wird das Ausgangsmaterial erst beim Verarbeitungsprozess vernetzt. Die Werkzeuge sind im Regelfall beheizt, wobei die Vernetzung des Elastomers dann unter höherer Temperatur und Druck abläuft um die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen. Grundsätzlich ist Spritzgießen, Extrusion von Profilen, Schläuchen und Rohren, Beschichten, Tauchen, Kalandrieren sowie Form- und Spritzpressen als Verfahren für die Verarbeitung von permanent vernetzten Elastomeren geeignet.

In der folgenden Tabelle sind die Hauptverwendungen bestimmter Kautschuke angegeben.

NR, SBR	Bodenbeläge, Dach- und Dichtungsbahnen, Dichtstoffe, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungen, Profile, Elastomerlager, Kabelisolierungen, Rohrverbindungen
EPM, EPDM	Dichtungsprofile, Dichtungsbahnen
NBR	Dichtungen, Dichtstoffe
CR	Dichtungsprofile, Bindemittel für Farben, Lacke und Kleber
ACM	Dichtungen
SR	Baufugen-Dichtungsmassen, Behälterauskleidungen
Silicon-Gummi	Dichtstoffe, Anstrichstoffe, Imprägnierungen

Tabelle 2.3: Kautschuke und deren Verwendung²¹

2.4.6. Elastomere für RP²⁴

Derzeit sind produktorientierte Elastomere für RP-Anwendungen ausschließlich für SLS verfügbar. Für SLA ist auch noch das Somos ULM 17220²⁵ erhältlich, das jedoch nur begrenzte Anwendungsmöglichkeiten zulässt.

2.5. Prüfmethoden

2.5.1. Zugversuch^{26,27}

Da Spannungs- und Dehnungseigenschaften heutzutage zu den gebräuchlichsten Vergleichseigenschaften von Materialien zählen, ist der Zugversuch eine der grundlegenden Prüfungen in der Werkstofftechnik. Der Zugversuch zählt zu den zerstörenden Werkstoffprüfungen und wird für Kunststoffe in den Normen ISO 527 und ASTM D 638 beschrieben.

Beim Zugversuch wird ein so genannter Schulterstab als Probekörper verwendet. Dieser wird in die Backen der Zugprüfmaschine eingespannt und mit einer gewissen konstanter Geschwindigkeit auseinander gezogen bis dieser bricht oder die Spannung (Kraft pro Fläche) oder Dehnung (Längenänderung in %) einen vorgegebenen Wert erreicht. Während der Prüfung wird von der Zugprüfmaschine die Belastung des Probekörpers sowie die Längenänderung gemessen.

Die Materialeigenschaften werden wie folgt berechnet:

Spannungsberechnung:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

σ ... betreffender Zugspannungswert [MPa]
 F ... betreffende gemessene Kraft [N]
 A ... Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers

Streckspannung σ_Y [MPa]:

Erster Spannungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt.

Bruchspannung σ_B [MPa]:

Die Spannung beim Bruch des Probekörpers

Zugfestigkeit σ_M [MPa]:

Die Maximalspannung, die der Probekörper während eines Zugversuches trägt

Dehnungsberechnung:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

ε ... betreffender Dehnungswert [1] od. [%]
 L_0 ... Meßlänge am Probekörper [mm]
 ΔL_0 ... Vergrößerung der Probekörperlänge zwischen den Merkmalen [mm]

Streckdehnung ε_Y [1] oder [%]:

Die Dehnung bei der Streckspannung

Bruchdehnung ε_B [1] oder [%]:

Die Dehnung bei der Bruchspannung

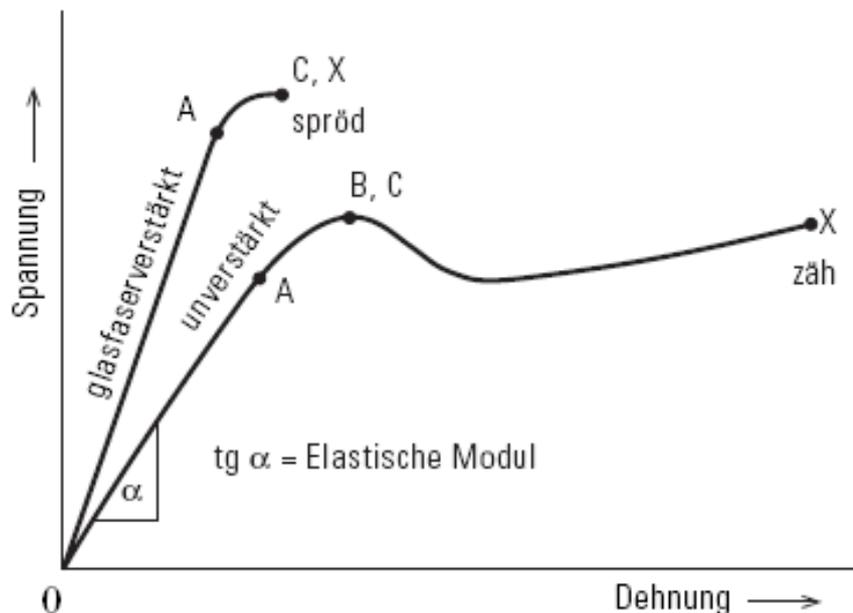
Modulberechnung:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

E_t ... Zugmodul [MPa]
 σ_1 ... Spannung gemessen beim Dehnungswert $\varepsilon_1 = 0,0005$ [MPa]
 σ_2 ... Spannung gemessen beim Dehnungswert $\varepsilon_2 = 0,0025$ [MPa]

Zugmodul E_t [MPa]:

Der Quotient aus dem Spannungsunterschied σ_2 minus σ_1 und dem entsprechenden Dehnungsunterschied $\varepsilon_2 = 0,0025$ minus $\varepsilon_1 = 0,0005$ (Anmerkung: kann auch durch Regressionsrechnung ersetzt werden)



- A: Proportionalitätsgrenze
- B: Streckgrenze
- C: Reißfestigkeitsgrenze
- X: Bruch
- 0 bis A: Linear Bereich, elastisches Verhalten
- nach A: plastisches Verhalten

Abbildung 2.30: Spannungs-Dehnungs-Diagramm²⁶

2.5.2. Shore A Härte Prüfung^{26,28,29,30}

Die so genannte Härte ist eine Materialeigenschaft, welche beschreibt, welchen Widerstand der Werkstoff dem Eindringen eines Körpers entgegensetzt. Um diese Härte zu charakterisieren gibt es unter anderem die so genannte Shore Härteprüfung. Benannt nach Albret Shore, gibt diese Prüfung Auskunft über die Härteeigenschaften von Kunststoffen und wird in den Normen DIN 53505, ISO 868, ISO 7819 und ASTM D 2240 beschrieben. Die Shore-Härte wird in einer Skala von 0-100 angegeben, wobei dieser Zahlenwert von der Eindringtiefe des Eindringkörpers abhängt und die maximale Eindringtiefe 2,5 mm ist. Somit entsteht bei einer niedrigen

Eindringtiefe ein großer Shore-Härte Wert und bei einer großen Eindringtiefe ein niedriger.

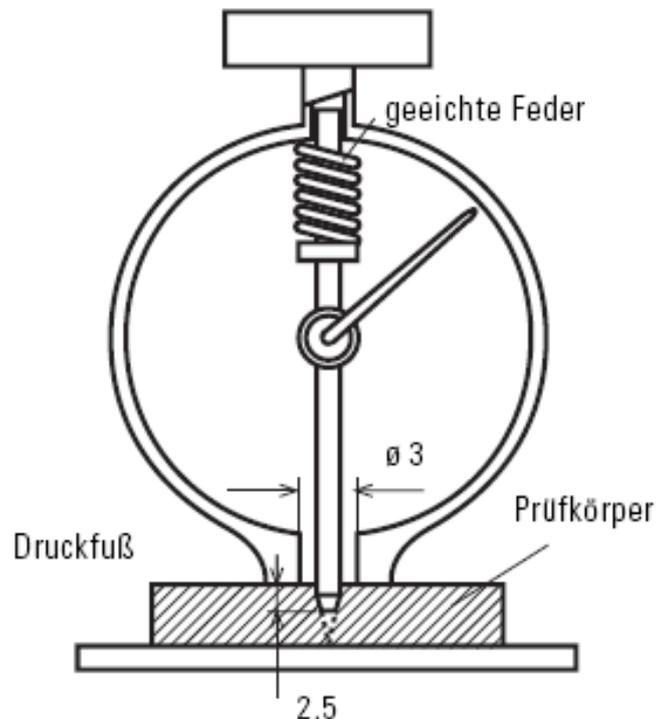


Abbildung 2.31: Prinzipskizze einer Shore-Härte Prüfung²⁶

Das Kernstück dieser Prüfung, der Eindringkörper, ist ein federbelasteter Stift aus gehärtetem Stahl. Weiters unterscheidet man zwischen verschiedenen Eindringkörper für unterschiedliche Materialien. Diese unterschiedlichen Eindringkörper werden natürlich in der Angabe des Härtevalues berücksichtigt (z.B. Shore A). Im Folgenden werden die zwei wichtigsten Verfahren und zwar Shore A und Shore D beschrieben.

- **Shore A** wird angegeben bei besonders weichen Kunststoffen und Elastomeren. Die Messung erfolgt mit einer Nadel mit abgestumpfter Spitze. Die Stirnfläche des Kegelstumpfs hat einen Durchmesser von 0,79 mm, der Öffnungswinkel beträgt 35°. Auflagegewicht: 1 kg, Haltezeit: 15 s
- **Shore D** wird angegeben bei Kunststoffen und Zäh-Elastomeren. Die Messung erfolgt mit einer Nadel, die mit einem 30° Winkel zuläuft und eine kugelförmige Spitze mit einem Radius von 0,1 mm. Auflagegewicht: 5 kg, Haltezeit: 15 s

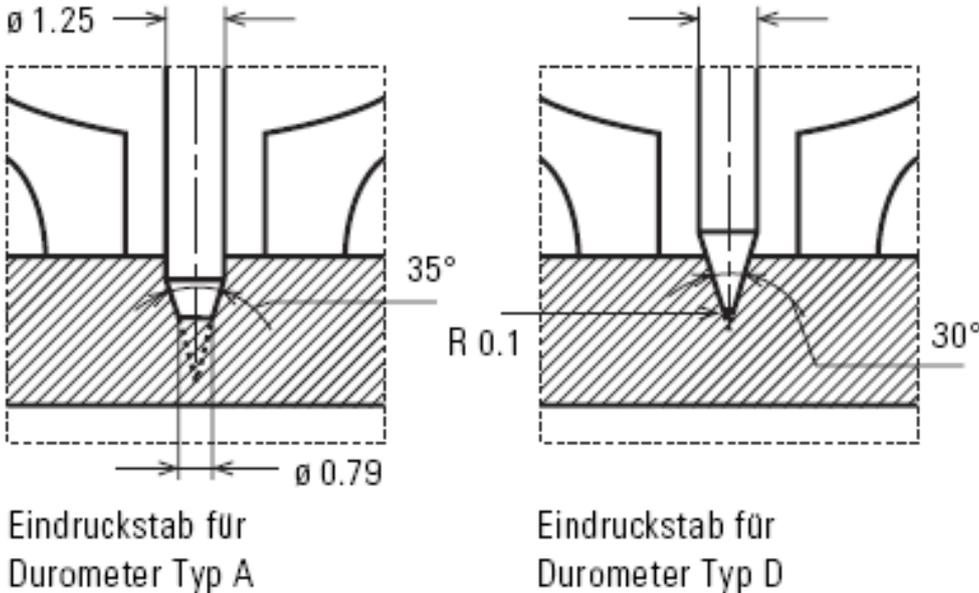


Abbildung 2.32: Eindruckstäbe für Shore-Härteprüfung (Abmessungen in mm)²⁶

3. Problemstellung

Es soll ein Photolithographie-Harzsystem entwickelt werden, das für die Anwendung als Blutgefäß geeignet ist.

Formulierung

- Flüssig
- Photopolymerisierbar

Anforderungen an das Polymer

- Biokompatibel
- Zugfestigkeit > 1 MPa
- E-Modul ~ 0,5 MPa
- Reißdehnung > 130 %
- Ausreißfestigkeit gleichwertig mit natürlichen Blutgefäßen

Ausreißfestigkeit

Es soll eine Prüfmethode entwickelt werden, die den Ausreißwiderstand eines vernähten Fadens charakterisiert.

Zur Prüfung des Polymers werden Zugversuch, Zellkulturtest und Ausreißfestigkeitsprüfung verwendet. Als Ausgangspunkt dienen kommerzielle Harze, die mit Verdünnern und Überträgern kombiniert werden, um eine Formulierung mit den geforderten Eigenschaften zu erhalten.

4. Material und Methoden

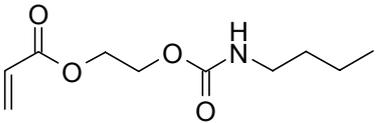
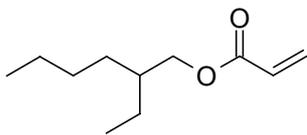
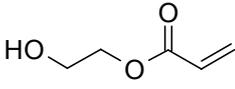
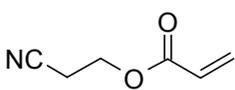
4.1. Verwendete Rohstoffe

An dieser Stelle möchten wir uns bei den Firmen **Rahn AG** und **Cognis** für die zur Verfügung gestellten Harze, sowie bei der Firma **Ciba SC** für den Photoinitiator bedanken.

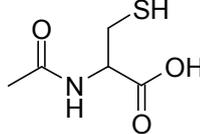
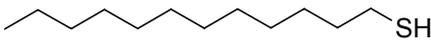
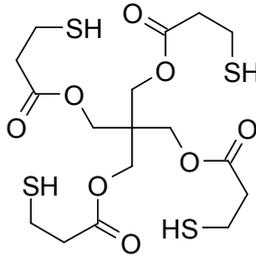
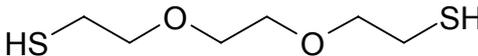
4.1.1. Acrylat-Harze^{31,32,33}

Abkürzung	Handelsname (Firma)	Beschreibung	Molmasse [g/mol]
H1	Genomer 4215 (Rahn AG)	Aliphatisches Polyester Urethan-Acrylat	1500
H2	Genomer 4188/EHA (Rahn AG)	Monofunktionelles Urethan Acrylat in 20% EHA	
H3	Photomer 6210 (Cognis)	Aliphatisches Urethan-Acrylat Oligomer	1400

4.1.2. Acrylate

Abkürzung	Bezeichnung	Struktur	Molmasse [g/mol]
BEA	2-[[[(Butylamino)carbonyl]-oxy]ethylacrylat		215,25
EHA	2-Ethyl-hexylacrylat		184,28
HEA	2-(Hydroxyethyl)acrylat		116,12
CEA	Cyanoethylacrylat		125,13

4.1.3. Thiole (Mercaptane)

Abkürzung	Bezeichnung	Struktur	Molmasse [g/mol]
AcCys	Acetylcystein		163,20
DT	Dodecandithiol		202,41
TT	Pentaerythrit-tetrakis(3-mercaptopropionat)		488,66
DOD	3,6-Dioxa-1,8-octan-dithiol		182,31

4.1.4. Photoinitiator Irgacure 819³⁴

Abkürzung: I 819, PI

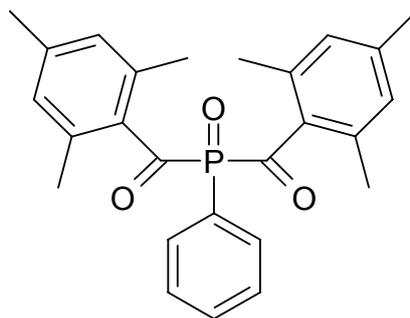


Abbildung 4.1: Struktur von Irgacure 819

Beschreibung: Siehe 2.3.2.3 Photoinitiator, Seite 37

Hersteller: Ciba SC

Molare Masse: 418,5 g/mol

Summenformel: C₂₆H₂₇O₃P

4.2. Verarbeitungsmethoden

4.2.1. UV-Bandhärteanlage

Da die Verarbeitung mittels RP sehr arbeits- und zeitintensiv ist, werden die Probekörper zum Test der Polymersysteme üblicherweise unter starkem UV-Licht ausgehärtet. Dazu wurde die UV-Bandhärteanlage (Eigenbau TU, Abbildung 4.2) eingesetzt. Sie besteht aus einer Anordnung von Hochspannungs UV-Lampen mit Wasser- und Ventilationskühlern. Das Auflageband kann mit einer Wasserwaage ausgerichtet werden und wird bei Bedarf mit einem Motor bewegt.

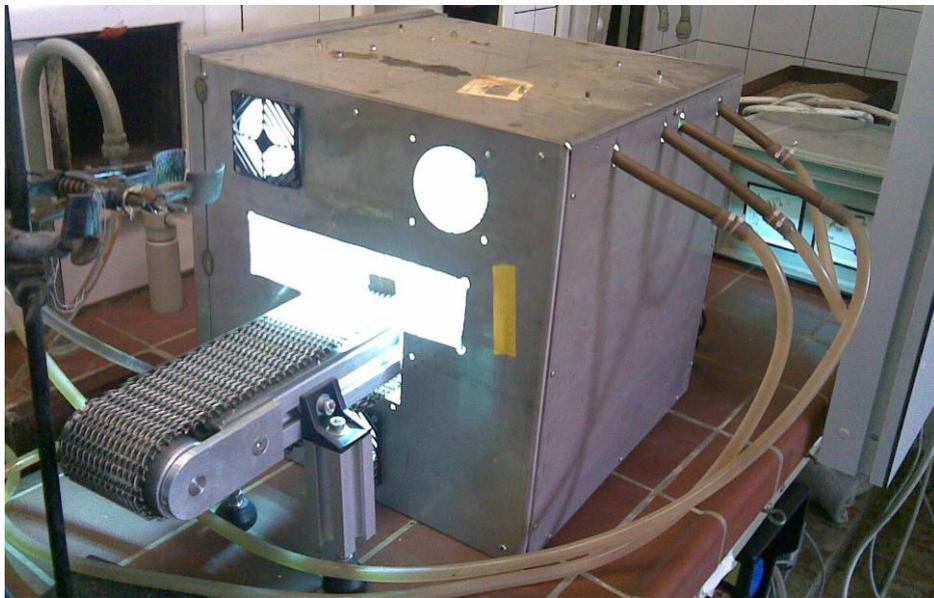


Abbildung 4.2: UV-Bandhärteanlage

4.2.1.1. Silikonformen zur Probekörperherstellung

Um die Formulierungen in der Bandhärteanlage belichten zu können, müssen sie in eine geeignete Form gegossen werden. Zur Anfertigung der Form wurden formbildende Teile auf eine Aluminium-Folie geklebt und mit einer Knetmasse umgeben (Abbildung 4.3). Anschließend wurden Silikonharz (Wacker Elastosil M4503, weich) und 5% Härter (Wacker Härter T37) gemischt und mittels Vakuumpumpe entgast. Das angerichtete Silikonharz wird über die Positivform gegossen, 24 Stunden bei Raumtemperatur und über Nacht bei 60°C im Trockenschrank ausgehärtet.



Abbildung 4.3: Silikonform, Probengeometrie 3 x 10 x 20 mm

4.2.2. Digital Light Processing (DLP)³⁵

Für RP (DLP) steht die envisionTEC Perfactory^{3®} SXGA⁺ Standard Zoom (Tabelle 4.1) zur Verfügung.

Machine Properties	Perfactory ^{3®} SXGA ⁺ Standard Zoom
Lens System	f = 25 mm – 45 mm
Build Envelope XYZ	120 x 90 x 230 mm to 190 x 142 x 230 mm
Native Voxel (Volumetric Pixel) Size XY	86 µm to 136 µm
Dynamic Voxel Thickness Z	25 µm to 150 µm
Resolution SXGA ⁺	1400 x 1050

Tabelle 4.1: Technische Daten von envisionTEC Perfactory^{3®} SXGA⁺³⁵

4.3. Prüfmethoden

4.3.1. Zugversuch

Um die erzeugten Materialien charakterisieren zu können, wurde das Material durch den Zugversuch nach ÖNORM EN ISO 527 (2003-02-01) geprüft. Es wurden Schulterstäbe (Typ 3, ISO EN 8256:2004) aus den mittels Silikonform hergestellten Platten gestanzt.

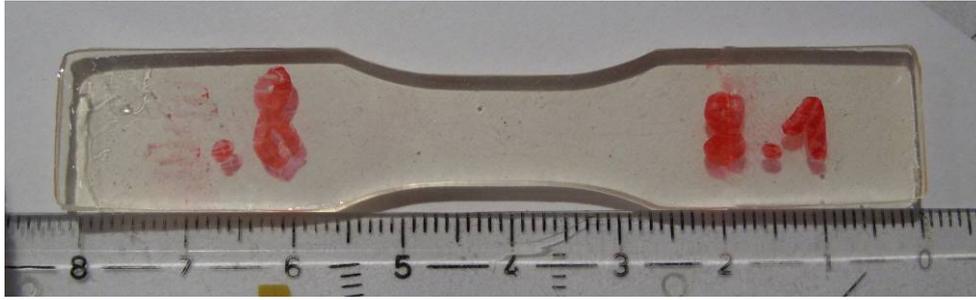


Abbildung 4.4: gestanzter Probekörper

Es wurden von jedem Material mindestens 7 Proben geprüft und aus den ermittelten Werten der Mittelwert \bar{x} , die Standardabweichung s und der 95%ige Vertrauensbereich VB berechnet.

Die Probekörper wurden mittels Zugprüfmaschine, Zwick Roel Z005 (Type BT1-FB005 TN.D14), bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 % und einer Raumtemperatur von 22°C geprüft. Die Breite b_1 sowie die Dicke h , wurden mittels Bügelmessschraube gemessen. Es wurden die Prüfparameter von 1N Vorkraft, 1mm/min Prüfgeschwindigkeit zur Ermittlung des Zugmoduls und 50mm/min Prüfgeschwindigkeit festgelegt. Die E-Modulbestimmung erfolgte durch Regression und die Zugmodulermittlung fand zwischen einer Dehnung von 0,05 % und 0,5 % statt. Durch die zu geringen Probekörpergeometrien, konnte der E-Modul nicht mit lokaler Dehnungsmessung aufgenommen werden, deshalb wurde die Dehnung über den Traversengang berechnet. Weil das geprüfte Material jedoch so einen geringen E-Modul besitzt, ist auch der daraus resultierende Fehler sehr gering und kann vernachlässigt werden.

4.3.2. Shore A Härteprüfung

Die Shore A Härteprüfung des Materials, wurde nach ÖNORM EN ISO 868:2003, durchgeführt. Die Prüfung wurde mittels Shore-Durometer Typ A, Frank 38008, bei einer Raumtemperatur von 21°C und einer Luftfeuchtigkeit von 58 % durchgeführt. Die Prüfung erfolgte bei einer Prüfzeit von 15 s und mit einem Prüfgewicht von 1 kg. Es wurden von jedem Material 10 Prüfungen durchgeführt und anschließend der Mittelwert \bar{x} , die Standardabweichung s und der 95%ige VB berechnet.

5. Versuchsdurchführung

Die Formulierungen sollten anhand der molaren Verhältnisse der reaktiven Gruppen hergestellt werden. Dazu wurde die Äquivalentmasse der Harze bestimmt. Diese wurden mit Verdünnern und Überträgern in verschiedenen Verhältnissen kombiniert. Durch haptische Bewertung der ausgehärteten Formulierungen wurden zwei Systeme gewählt und mittels Zugprüfung und Shore A Härteprüfung die mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Anhand dieser Ergebnisse wurden zwei Formulierungen auf ihre Biokompatibilität geprüft. Weiters wurde eine Ausreißprüfung entwickelt, die Auskunft über eine praktische Anwendbarkeit des Materials gibt. Die Verarbeitung mittels DLP zeigte die Eignung für photolithographische Produktion.

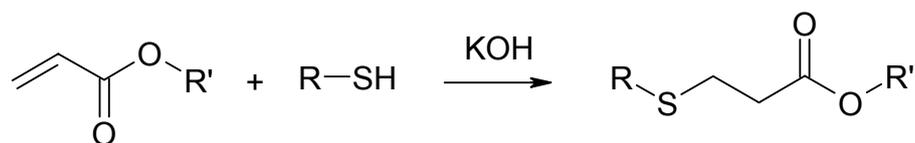
5.1. Materialauswahl

5.1.1. Bestimmung der Äquivalentmasse

Für das sinnvolle Mischen der Harze mit anderen Komponenten, müssen zuerst die Äquivalentmassen pro reaktiver Doppelbindung bestimmt werden. Hierfür wurde die Dodecylmercaptanmethode³⁶ gewählt.

5.1.1.1. Prinzip

Die Doppelbindungen reagieren im Alkalischen mit Mercaptanen zu einem Thioether (Formel 5.1). Der Überschuss an Mercaptan kann mit einer Iodlösung zurücktitriert werden. Das Mercaptan reagiert mit dem Iod zu einem Disulfid (Formel 5.2). Die Differenz ergibt die Äquivalentmasse an Doppelbindungen pro Gramm Harz und wird nach Formel 5.3 berechnet.



Formel 5.1: Reaktion mit Thiolüberschuss



Formel 5.2: Rücktitration mit Iod

$$DBG = \frac{(b - a) \cdot f \cdot c}{m \cdot 1000}$$

Formel 5.3: Berechnung des Moläquivalents

$$\ddot{A}qm = \frac{1}{DBG}$$

Formel 5.4: Berechnung der Äquivalentmasse

a	Titrationvolumen [mL]
b	Blindwert [mL]
f	Faktor [1]
c	Titernormalität [mol/L]
DBG	Mol Doppelbindungen / g [mol DB/g]
Äqm	Äquivalentgewicht bezogen auf DB [g/mol DB]
m	Einwaage [g]

5.1.1.2. Durchführung

Zuerst wurde das technische Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert und mit Toluol ein 50wt% Gemisch hergestellt. Anschließend wurden eine 5wt% Dodecylmercaptanlösung in Ethanol (dest.) und eine 5wt% KOH-Lösung in Ethanol (dest.) hergestellt. Als Indikator wurde eine 1wt% Stärkelösung angefertigt. Aus Iod, Kaliumiodid und deionisiertes Wasser wurden 500 mL Titerlösung (c = 0,1 N) hergestellt.

Zur Titerstellung wurde das Natriumthiosulfat auf der Analysenwaage eingewogen und mit Stärke als Indikator mit der Iodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Die titrierten Werte aus Tabelle 5.1 ergaben einen Faktor = 1,0944.

Thiosulfat [[mg]	Titer [mL]	Iodkonz. [mol/L]
745,1	27,5	0,0546
430,3	15,85	0,0547
386,8	14,2	0,0549
f =		1,0944

Tabelle 5.1: Titerstellung mit Thiosulfat

Zirka 1g des Harzes wurde 50 mL des Toluol-Ethanol-Gemisches gelöst und 5 min mit Stickstoff gespült. Dazu wurde ein Luftballon mit Stickstoff gefüllt und auf eine Pasteurpipette gesteckt, die das Gas langsam durch die Flüssigkeit strömen lies. Anschließend wurden mit der Vollpipette 20 mL Mercaptanlösung zugegeben und mit ca. 3 mL KOH-Lösung alkalisch gemacht und 5 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde mit Eisessig sauer gestellt und mit der Iodlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Hierbei wurde ein Ausfallen des Kaliumiodids aus der organischen Vorlage beobachtet.

Zur Auswertung der Titrationsen ist eine Blindprobe notwendig. Die Titrervolumen aus Tabelle 5.2 ergaben ein Blindwert von 34 mL

Thiol [mL]	Titer [mL]
20	34
20	34,1
20	33,9
Mittelwert:	34

Tabelle 5.2: Blindwertermittlung

Die Titrationsergebnisse in Tabelle 5.3 zeigen die Äquivalentmassen der verwendeten Harze.

Harz 1 [g]	Titer [mL]	Moläqm [mol/g]	Äqm [g/mol DB]
1,001	22,75	0,001230	813,0
1,126	21,4	0,001225	816,6
1,896	12,7	0,001229	813,4
		Mittelwert:	814
Harz 2 [g]	Titer [mL]	Moläqm [mol/g]	Äqm [g/mol DB]
1,1285	20,65	0,001295	772,4
1,068	21,45	0,001286	777,6
1,0195	21,9	0,001299	769,9
		Mittelwert:	773
Harz 3 [g]	Titer [mL]	Moläqm [mol/g]	Äqm [g/mol DB]
1,3975	7,25	0,002095	477,4
1,3265	8,55	0,002100	476,3
1,0555	13,7	0,002105	475,1
		Mittelwert:	476

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Äquivalentmassenbestimmung

Als Referenzprobe wurde ein PEG-DA (Polyethylenglycol-diacrylat) mit einer Molmasse 700 g/mol verwendet. Für dieses difunktionelle Harz wurde dieselbe Titrationmethode durchgeführt. Der durch Titration gemessene Wert von 708 g/mol weicht um 1,1% ab und ergab somit eine ausreichende Genauigkeit der Methode (Tabelle 5.4).

PEG-DA [g]	Molmasse [g/mol]	Titer [mL]	Moläqm [mol/g]	Äqm [g/mol DB]	Molm. Titr [g/mol]
1,003	700	8,1	0,002826	353,9	707,8

Tabelle 5.4: Überprüfung der Genauigkeit

5.1.1.3. Auswertung

Beim Vergleich der Äquivalentmassen mit den Molmassen der Datenblätter (4.1.1 Acrylat-Harze Seite 53) können Schlussfolgerungen auf die Anzahl der funktionellen Gruppen bzw. die Molmasse getroffen werden (Tabelle 5.5, d ... Datenblatt, a ... abgeleitet, t ... titriert).

Harz	Molmasse [g/mol]	Funktionelle Gruppen	Äquivalentmasse [g/mol]
H1	1500 ^d	2 ^a	814 ^t
H2	920 ^a	1 ^d	773 ^t
H3	1400 ^d	3 ^a	476 ^t

Tabelle 5.5: Molmassen der Harze

5.1.2. Screening

Mit den Ergebnissen von 5.1.1 wurden verschiedene Kombinationen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (molares Verhältnis der reaktiven Gruppen) von Harzen, Verdünnern und Überträgern durchgeführt (Tabelle 5.6).

	Harz 1	Harz 2	Harz 3
BEA	4	4	4
EHA	4	4	4
HEA	4	4	4
CEA	4	4	4
AcCys	4	4	4
DT	4	4	4
TT	4	4	4
DOD	4	4	4
Harz 2	4		
HEA + TT	16		
HEA + DOD	16		

Tabelle 5.6: Übersicht der 132 Kombinationen

Für alle Mischungen wurde 1% Photoinitiator und für Thiol-haltige Mischungen 0,1 % Pyrogallol eingewogen. Um vorzeitige Belichtung zu verhindern, wurde im Gelblichtlabor gearbeitet bzw. wurden die Formulierungen in Alufolie verpackt.

Die Aushärtung erfolgte mittels der Silikonform (4 Kavitäten mit 3x10x20 mm, Abbildung 4.3 Seite 56) in der UV-Bandhärteanlage. Jede Probe wurde auf Vorder- und Rückseite belichtet. Zwischen den Härtevorgängen wurde die Form mit Aceton gereinigt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben händisch auf Dehn- und Biegebarkeit geprüft und Beobachtungen notiert (Anhang). Bei brauchbaren Proben wurde die Lösungsmittelbeständigkeit durch Extrahieren überprüft. Dazu verweilten sie im Ultraschallbad je 15 Minuten in Chloroform, Methanol und destilliertem Wasser.

5.1.2.1. Harze

Um die folgenden Resultate vergleichen zu können, wurden anfangs die unbehandelten Harze ausgehärtet. Aufgrund der hohen Viskosität mussten die Harze mittels Heißluftgebläse erwärmt werden, um den Photoinitiator in Lösung zu bringen.

Beobachtungen

Harze 1 und 3 sind hart und spröde. Harz 2 zeigt schon im unmodifizierten Zustand eine starke Dehnbarkeit und Klebrigkeit.

5.1.2.2. Harz mit Verdünner

Es wurden die drei Harze mit den vier Verdünnern kombiniert, wobei für jede Kombinationsmöglichkeit vier Mischungsverhältnisse probiert wurden: molares Verhältnis Harz : Verdünner = 1:1, 1:5, 1:10, 1:20. Die exakten Verhältnisse der einzelnen Kombinationen sind im Anhang dokumentiert.

Beobachtungen

Harz 1 liefert die besten Ergebnisse, vor allem in Kombination mit HEA. Harz 2-Kombinationen zeigen starke Dehnbarkeit, Klebrigkeit und zerbröseln beim Extrahieren. Harz 3 ergibt spröde Proben, mit geringer Dehnbarkeit.

5.1.2.3. Harz mit Überträger

Analog zu den Verdünnern wurden auch mit Überträgern vier Mischungsverhältnisse hergestellt: molares Verhältnis Harz : Überträger = 1:1, 5:1, 10:1, 20:1. Die exakten Verhältnisse der einzelnen Kombinationen sind im Anhang dokumentiert.

Beobachtungen

Acetylcystein ist in keinem Harz ausreichend löslich. Mit den übrigen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erreicht werden, da meistens eine Vernetzung beim Homogenisieren eintrat bzw. ein Aushärten nicht möglich war.

5.1.2.4. Harzkombination

Aufgrund der Ergebnisse aus 5.1.2.1 und 5.1.2.2 wurde versucht die Harze 1 und 2 miteinander zu kombinieren.

Beobachtungen

Die Proben zerbröseln beim Extrahieren.

5.1.2.5. Harz mit Verdünner und Überträger

Es wurden die Formulierungen von Harz 1 und HEA mit den Überträgern TT und DOD kombiniert, wobei das Verhältnis aus 5.1.2.1 beibehalten wurde und jeweils verschiedene Thiolkonzentrationen zugegeben wurden (Anhang).

Beobachtungen

TT zeigt keine brauchbaren Ergebnisse. Bei einem Verhältnis von Doppelbindung : Thiol ~ 20:1 liefert DOD gute Eigenschaften.

5.1.2.6. Ergebnis

Mit zunehmendem Verdünnergehalt steigen Elastizität bzw. Dehnbarkeit. Die Wahl des Verdünners zeigt geringere Auswirkungen, als die des Harzes. Thiole können nur in Formulierungen verwendet werden, in denen eine ausreichende Verdünnerkonzentration vorhanden ist. Mit steigender Überträgerkonzentration tritt eine Erhöhung von Elastizität und Dehnbarkeit ein, wobei zu hohe Thiol-Anteile eine Aushärtung unter UV-Licht verhindern.

5.2. Prüfung

Die Formulierungen von Harz 1 und HEA bzw Harz 1, HEA und DOD wurden anschließend auf ihre mechanischen Eigenschaften, die Biokompatibilität und Verarbeitbarkeit geprüft.

5.2.1. Zugversuch (ISO 527)

Für den Zugversuch wurden Probekörper mit Mischungsverhältnissen für Harz 1 mit HEA 1:5 bis 1:30 gewählt (in 5er Schritten). Für die Thiol-Formulierungen mit DOD wurde zur Basismischung Harz 1 : HEA = 1:15 eine Thiolkonzentration Harz 1 : DOD von 1:0,5 bis 1:2 gewählt (in 0,5er Schritten, wobei nachträglich noch die Mischungen 1:15:0,25 und 1:15:0,75 hergestellt wurden. Von jeder Formulierung wurden zirka 40 g hergestellt, die Einwaagen sind im Anhang dokumentiert.

5.2.1.1. Probenpräparation

Für die Ermittlung der Zugeigenschaften mussten Schulterstäbe hergestellt werden. Hierzu wurde eine Silikonform für etwa 3 bis 4 mm Dicke Platten hergestellt, in der die Polymerplatten ausgehärtet wurden (Abbildung 5.1). Um die Wellenbildung an der Oberfläche zu verhindern, wurde die Form mit einer Glasplatte bedeckt. Anschließend wurden die Schulterstäbe ausgestanzt und diese jeweils 15 Minuten in Chloroform, Methanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad extrahiert. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 65°C über Nacht.

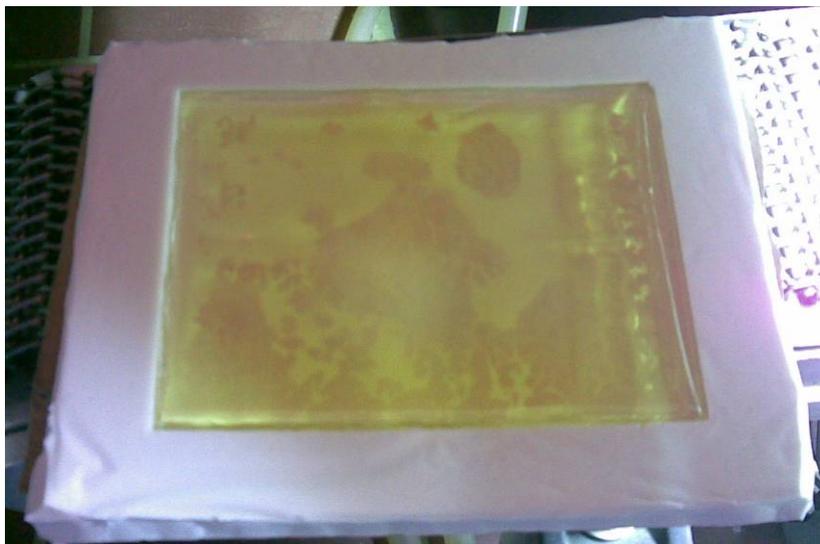


Abbildung 5.1: Plattenpräparation für Schulterstäbe

5.2.1.2. Ergebnis

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in 2.5 beschrieben. Die Versuchsdatenblätter sind im Anhang zu finden. Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 zeigen die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Mit zunehmendem Verdünner bzw. Thiolanteil steigt die Reißdehnung sowie sinken Zugfestigkeit und E-Modul.

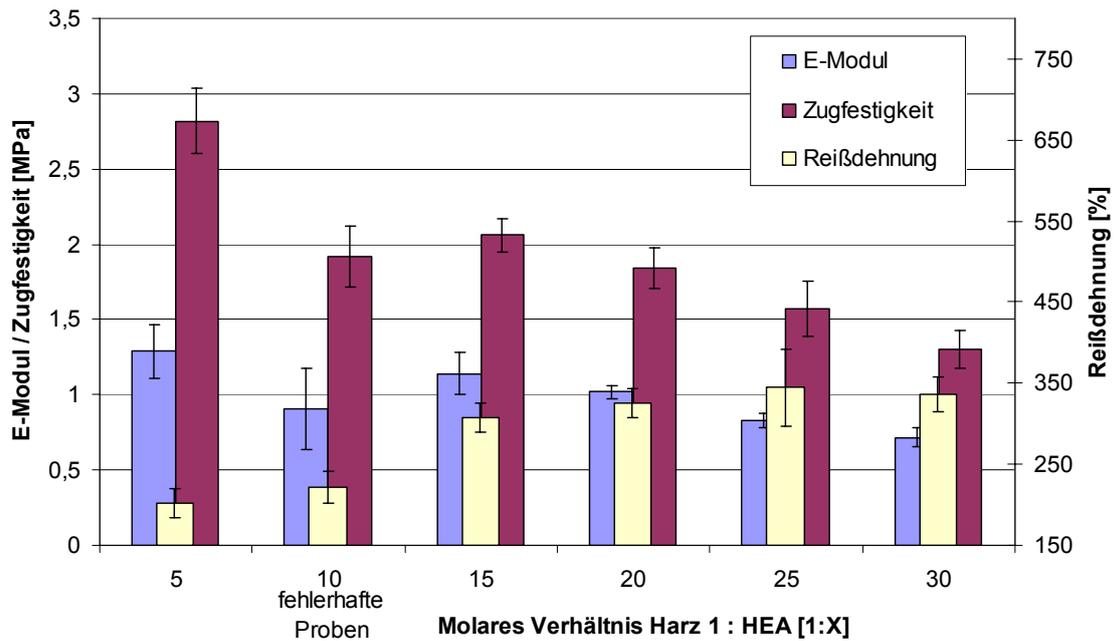


Abbildung 5.2: Eigenschaften von Harz 1 mit HEA (95% VB)

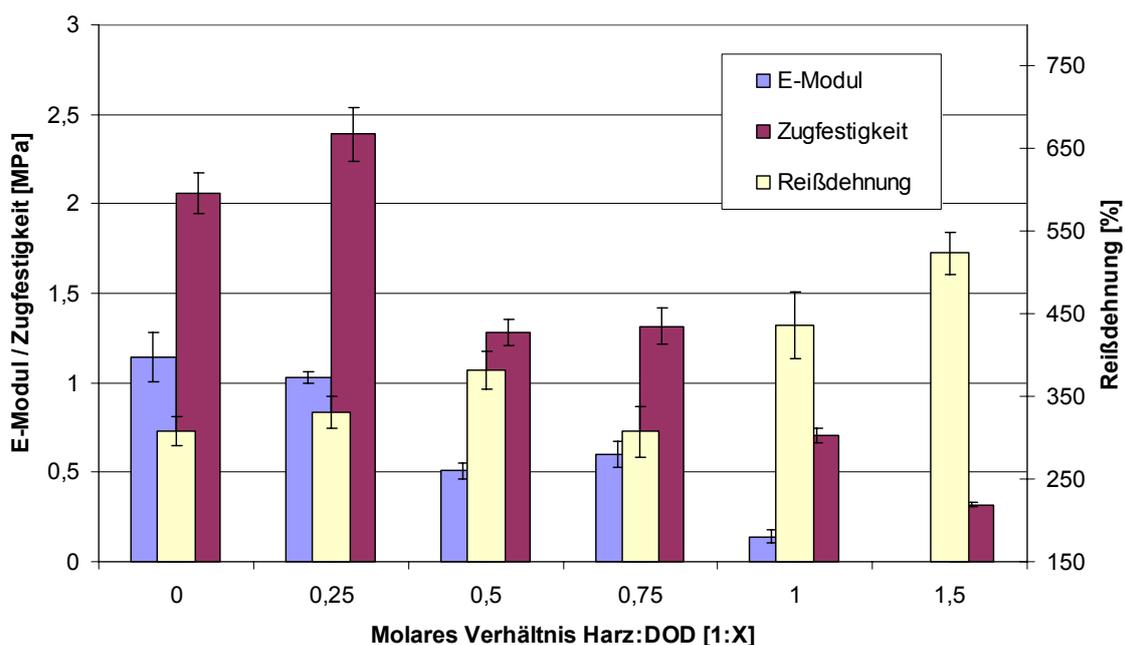


Abbildung 5.3: Eigenschaften von Harz 1 : HEA = 1:15 mit DOD (95% VB)

5.2.2. Ausreißwiderstand

Für die Ermittlung des Ausreißwiderstands war keine entsprechende Norm oder Prüfvorschrift verfügbar. Um die vorhandene Zugprüfmaschine (Zwick Roel Z005) für diesen Versuch verwenden zu können, wurde eine Vorrichtung (Abbildung 5.4) gefertigt, mit der Proben aus der Silikonform (Abbildung 4.3 Seite 56) auf deren Ausreißwiderstand geprüft werden können.

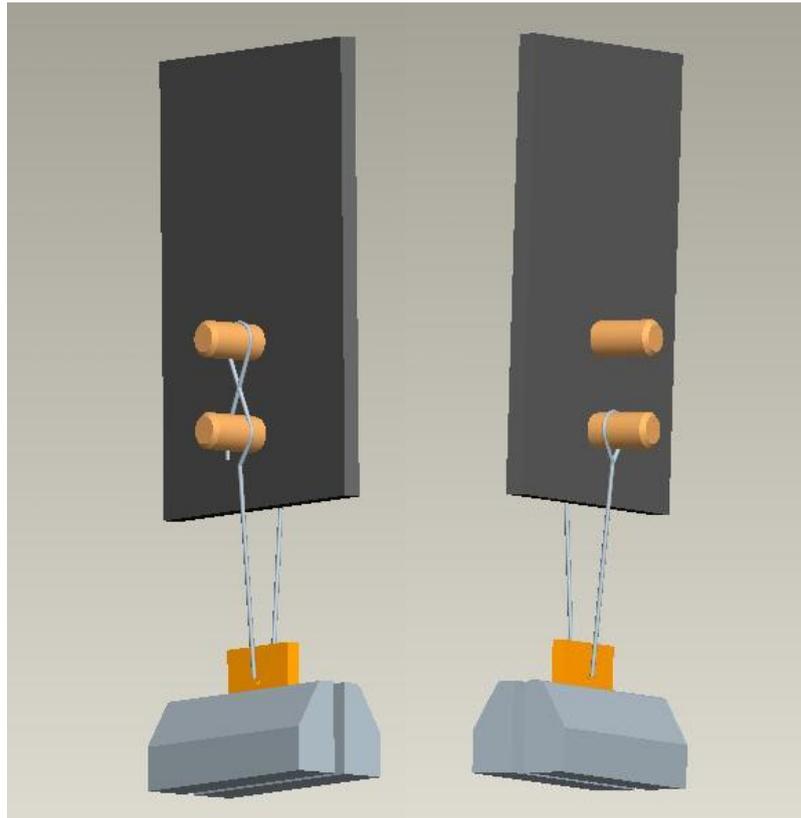


Abbildung 5.4: Prüfkonstruktion für Ausreißfestigkeit

Der Prüfaufbau besteht aus der Fadenfixierung und dem Faden. Es wurde ein chirurgisches Nahtmaterial (PP, monofil. Suture size 6-0 bzw Durchmesser 0,07 mm, Nadel C-1 13 mm 3/8c) gewählt, da hier kein Knoten am Übergang zur Nadel vorhanden ist. Das freie Fadenende wurde auf dem Stift verknotet und das benadelte Ende mittels einer 8er Schlinge knotenfrei auf den beiden Stiften befestigt. Dadurch kann derselbe Faden mehrmals verwendet werden.

5.2.2.1. Probekörperherstellung Photopolymer

Um die gegossenen, ausgehärteten und extrahierten Probekörper (2 x 10 x 20 mm) aus Harz 1 : HEA = 1:15 auf ihre Ausreißfestigkeit prüfen zu können, wurden diese mit einem Messer halbiert. Für den Einstichpunkt (Abbildung 5.5) der Nadel wurde

eine Schablone aus einer Holzkluppe gefertigt, sodass dieser immer mittig und 4 mm vom Rand entfernt liegt.

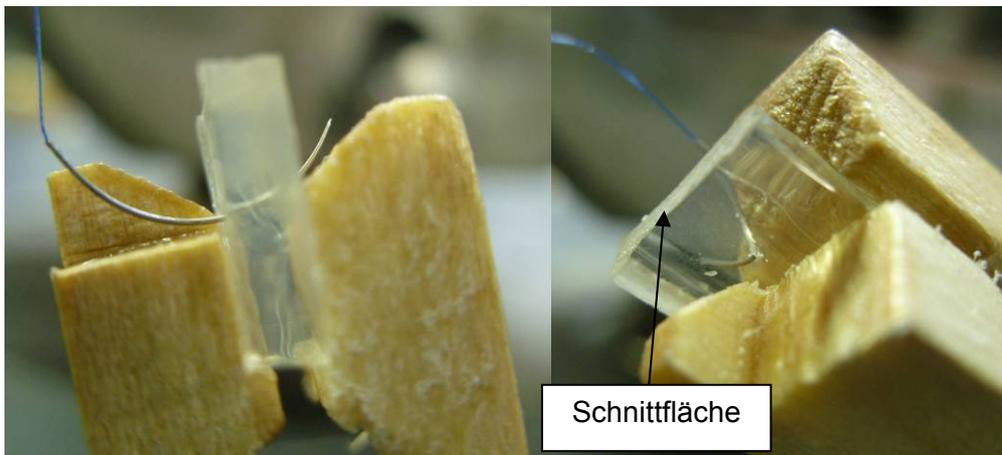


Abbildung 5.5: Einstich der Nadel

Die gestochenen Proben werden nun so in die Zugprüfmaschine eingespannt, dass sich die Schnittfläche an der Oberseite befindet und der Faden mittels 8er Schlinge und Kluppe auf den Stiften befestigt (Abbildung 5.6).

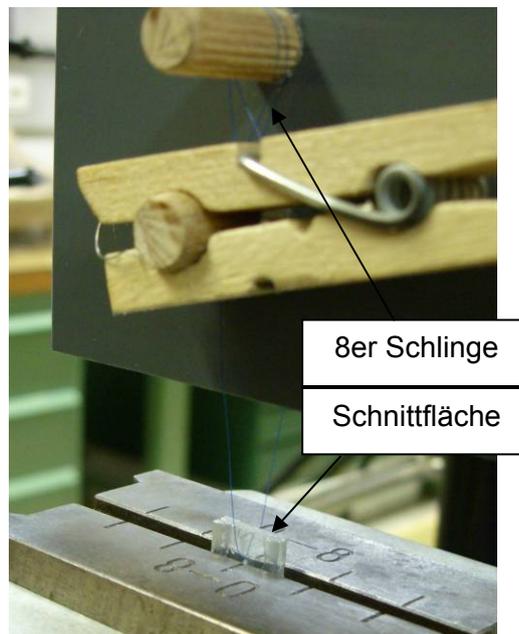


Abbildung 5.6: Eingespannte Ausreißprobe

Auswertung

Da noch keine Vergleichswerte vorlagen, wurde die Prüfung generell mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min betrieben. Mittels einer Bügelmessschraube wurde die Probendicke noch vor der Zerschneidung gemessen, wodurch pro Probe eine „a“ und eine „b“ Messung für beide Hälften durchgeführt wurde. Die ermittelte Ausreißkraft bezieht sich auf die gemessene Dicke und eine angenommene Breite von 1 mm, wodurch sich der Ausreißwiderstand in N/mm ergibt (Spannung im Diagramm entspricht dem Ausreißwiderstand). Aufgrund der spezifischen Kurvenform, konnte der Punkt ermittelt werden, bei dem der Faden auszureißen beginnt (Abbildung 5.7). Die erhaltenen Messkurven sind im Anhang dokumentiert.

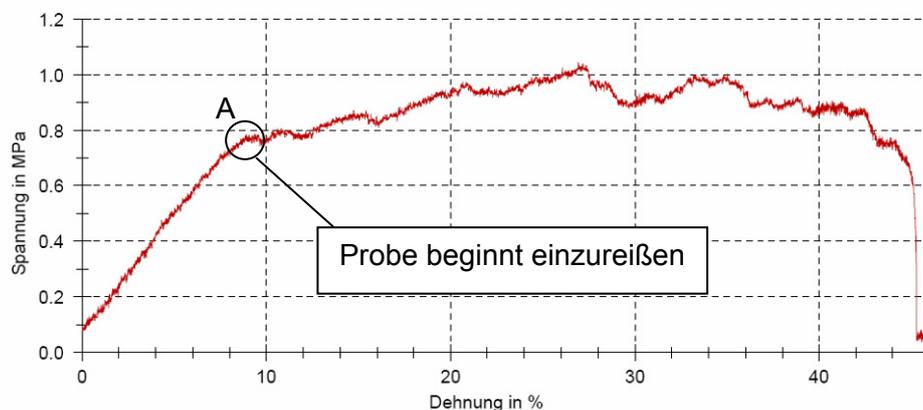


Abbildung 5.7: Zugdiagramm eines Ausreißtests, A ... Ausreißpunkt

Dickeneinfluss

Eine Gegenüberstellung von Ausreißwiderstand und Probendicke (Abbildung 5.8) zeigt, dass der relative Ausreißwiderstand mit abnehmender Wanddicke tendenziell zunimmt. Daher können Vergleiche der Materialwerte nur mit annähernd gleichen Probendicken gemacht werden.

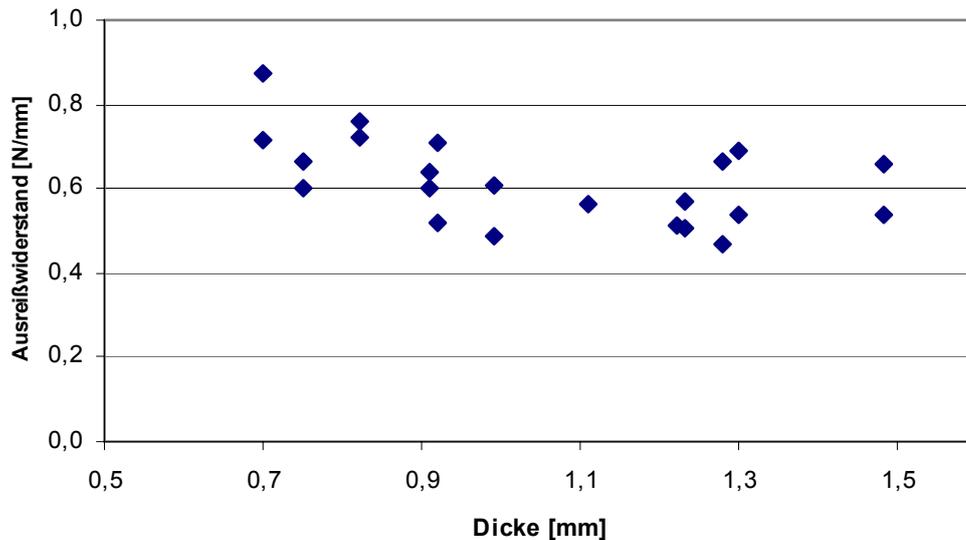


Abbildung 5.8: Dickeneinfluss auf Ausreißfestigkeit

Geschwindigkeitseinfluss

Da durch die langsame Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min ein hoher Zeitaufwand für die Prüfungen notwendig ist, wurde der Einfluss der Prüfgeschwindigkeit überprüft. Hierfür wurden Proben mit Wanddicken von 0,7 bis 1 mm verwendet, um den Wanddickeneinfluss möglichst gering zu halten.

<u>Prüfgeschwindigkeit</u>	<u>Ausreißfestigkeit [N/mm]</u>	<u>95% VB [N/mm]</u>
1 mm/min	0,66	0,06
50 mm/min	2,26	0,24

Tabelle 5.7: Prüfgeschwindigkeit beim Ausreißtest

Die ermittelten Werte (Tabelle 5.7) zeigen, dass mit höherer Prüfgeschwindigkeit auch die Ausreißfestigkeit zunimmt. Um den Geschwindigkeitseinfluss zu vermindern, wurden die weiteren Prüfungen mit 1 mm/min durchgeführt. Vernähte Prothesen werden üblicherweise keinen plötzlichen Beanspruchungen ausgesetzt. Für die Ermittlung der optimalen Prüfgeschwindigkeit sind weitere Arbeiten notwendig.

5.2.2.2. Blutgefäß

Da die Ausreißprüfung selbst entwickelt wurde, waren noch keine Referenzwerte für natürliche Blutgefäße vorhanden. Daher wurden Herzkranzgefäße eines Wildschweines als Bezugsmaterial herangezogen. (An dieser Stelle möchten wir uns bei unserem Schulkollegen Martin Feilhammer für das zeitgerecht erlegte Wildschwein bedanken!)

Die zweitägige Zwischenlagerung vor der Prüfung erfolgte in einer 0,9%igen Natriumchloridlösung. Mittels Seziermesser wurde das umliegende Gewebe von den Arterien getrennt. Die frei präparierten Blutgefäße konnten durch Aufschieben auf die Pinzette axial aufgeschnitten werden (Abbildung 5.9). Anschließend erfolgte eine Teilung in etwa 20 mm lange Streifen.

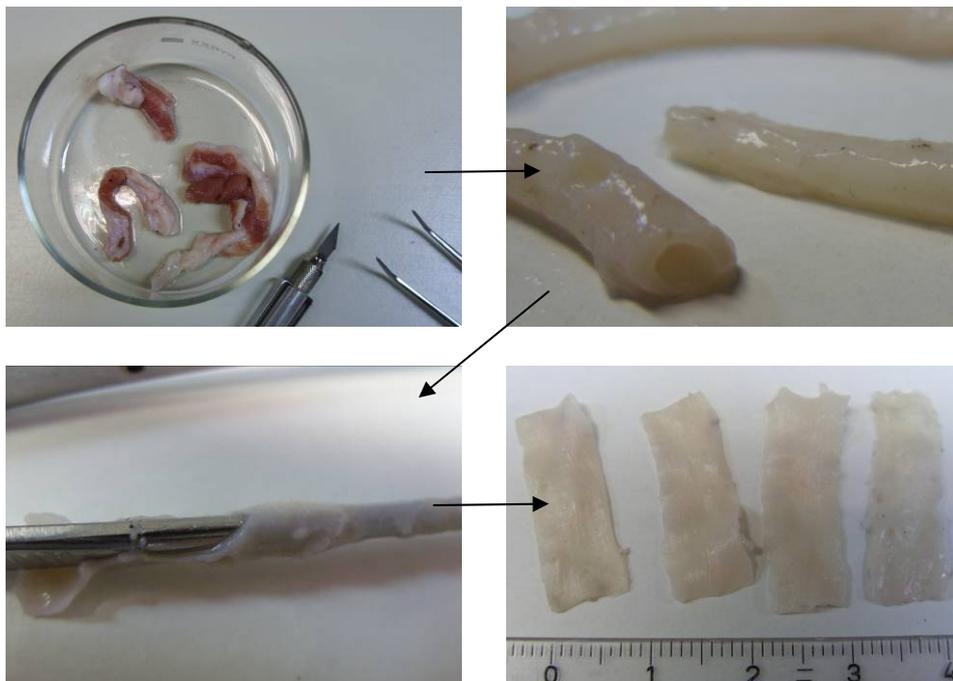


Abbildung 5.9: Gefäßpräparation

Die erhaltenen Streifen wurden händisch durchstoßen und anschließend wie in 5.2.2.1 mit 1 mm/min auf deren Ausreißwiderstand geprüft (Abbildung 5.10). Mittels einer Bügelmessschraube wurde eine Dicke von etwa 0,7 mm ermittelt. Die Messdaten sind im Anhang dokumentiert.

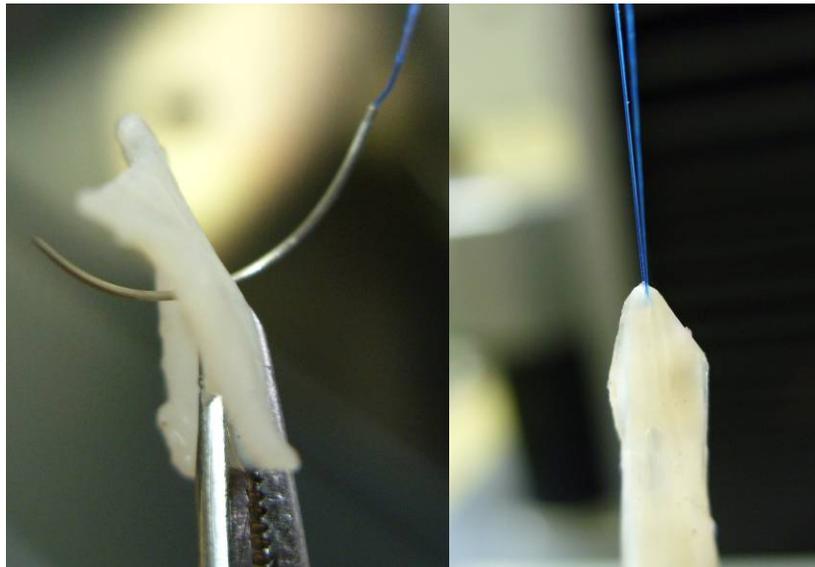


Abbildung 5.10: Gefäßprüfung

Ergebnis

Wie in Tabelle 5.8 zu erkennen, ist die Ausreißfestigkeit (1 mm/min, 0,7 mm dick) bei Blutgefäßen zirka fünf mal so groß wie bei Harz 1 : HEA = 1:15.

Probe	Ausreißfestigkeit [N/mm]	95% VB [N/mm]
1:15	0,66	0,06
Blutgefäß	3,33	1,33

Tabelle 5.8: Ausreißwiderstand von 1:15 und Blutgefäß

5.2.3. Shore A Härte (ISO 868)

Für diese Prüfung wurden die Schulterstäbe der Zugprüfung verwendet. Da in der Norm eine Mindestdicke des Probekörpers von 4 mm vorgeschrieben ist, wurden, wie ebenfalls in der Norm für zu dünne Probe vorgeschrieben, zwei Proben übereinander gelegt. Weiters wird in der Norm vorgeschrieben, dass die Abmessungen des Probekörpers ausreichen müssen, um Messungen wenigstens 12 mm von jeder Kante entfernt zu erlauben. Diese Vorschrift konnte aufgrund unserer Probekörpergeometrien nicht eingehalten werden. Durchschnittlich war jede Kante ca. 5 mm von der Messung entfernt. Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 zeigen die Ergebnisse der Prüfung, die Messdaten sind im Anhang dokumentiert. Abbildung 5.13 zeigt den Zusammenhang zwischen dem E-Modul und Shore A Härte.

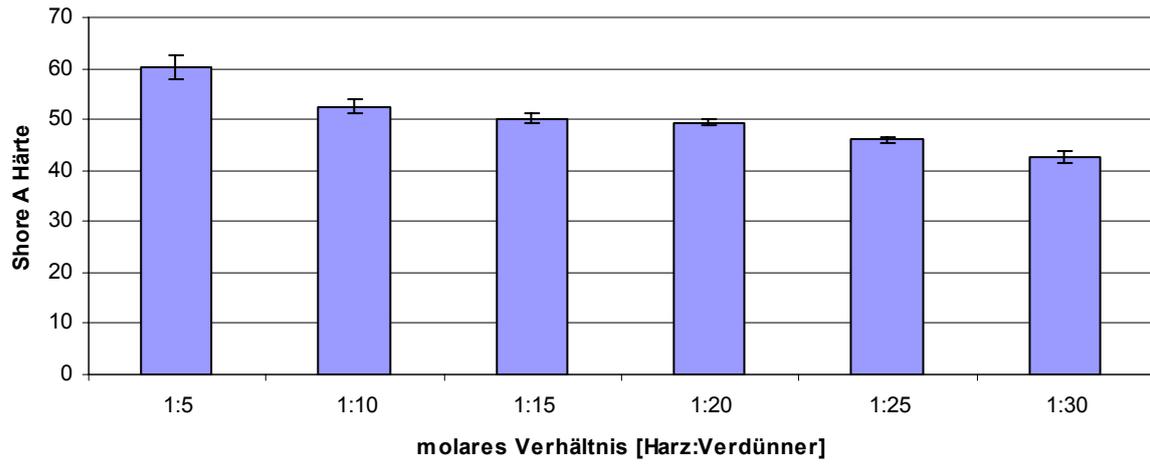


Abbildung 5.11: Shore A Härte von Harz 1 mit HEA (95% VB)

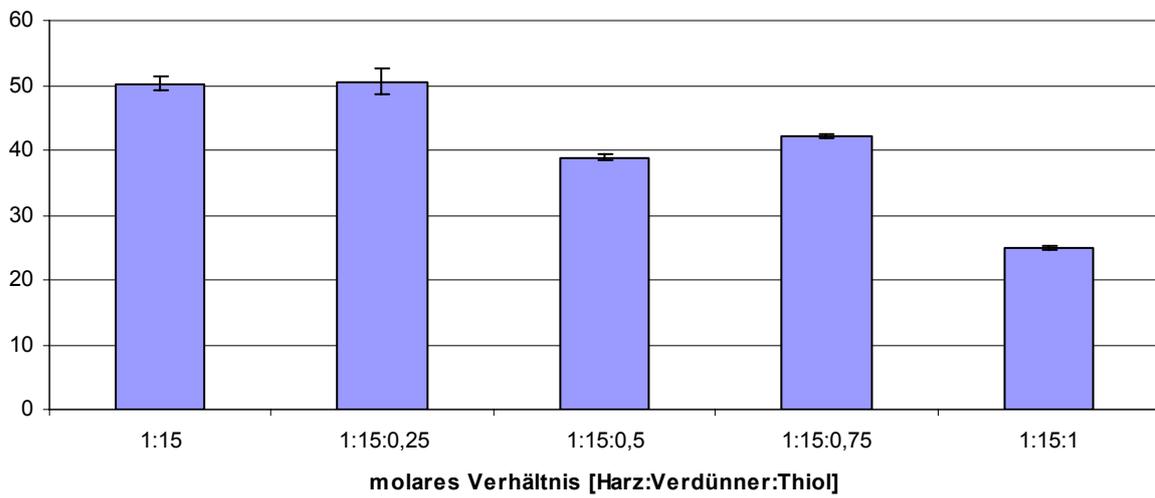


Abbildung 5.12: Shore A Härte von Harz 1 mit HEA und DOD (95% VB)

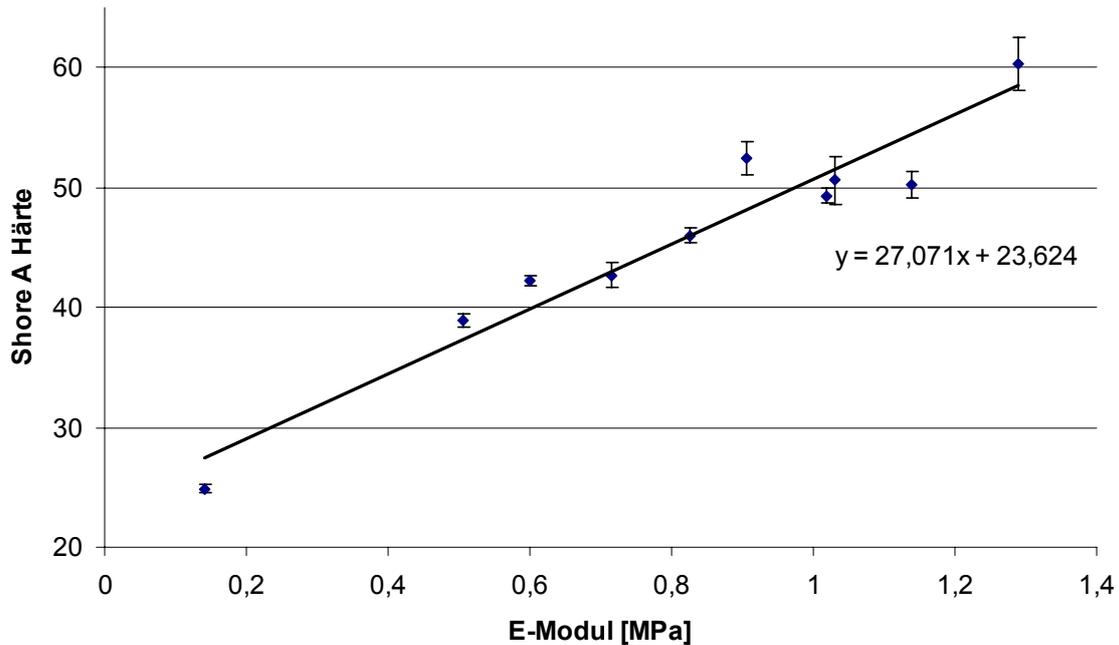


Abbildung 5.13: Zusammenhang von E-Modul und Shore A Härte (95% VB)

5.2.4. Zellkulturtest

Zur Überprüfung der Biokompatibilität musste ein Zellkulturtest im AKH Wien durchgeführt werden. (An dieser Stelle besten Dank an Günter Weigel, Helga Bergmeister und Brigitta Winter!) Dazu mussten dünne Scheiben mit zirka 12 mm Durchmesser präpariert werden. Für diese Prüfung wurden die Formulierungen Harz 1 : HEA = 1:15 und Harz 1 : HEA : DOD = 1:15:0,5 verwendet.

5.2.4.1. Cover Slips³⁷

Cover Slips sind Glasplättchen, die mit einem Polymerfilm beschichtet sind. Die Vorbereitung für die Modifikation begann mit einer Reinigung der Glasplättchen in heißem Aceton für 20 Minuten. Die Flüssigkeit wurde entfernt und die Plättchen getrocknet. Anschließend wurden sie in 1N Natronlauge für 3 Stunden und in 1N Salzsäure über Nacht refluxiert. Dann wurden die Plättchen gründlich mit Deionat gewaschen und bei 65°C für 45 Minuten getrocknet.

Die Modifikation erfolgte in einer Lösung von 1,9% Methacrylsäure-[3-(Trimethoxysilyl)-Propylester] (MAPS) und 2% deionisiertem Wasser in Isopropanol unter einstündigem refluxieren. Die modifizierten Plättchen wurden mit Isopropanol gewaschen und bei 65°C für 30 Minuten getrocknet.

Beschichten der Cover Slips:

Um die Plättchen mit einem Polymerfilm zu beschichten, wurde ein Tropfen der Formulierung auf einen strukturierten Teflonfilm gegeben. Darauf wurde der modifizierte Cover Slip platziert und mit einer glatten Teflonfolie bedeckt und zwischen zwei Glasplatten eingepackt. Nach der Aushärtung in der UV-Bandhärteanlage wurden die beschichteten Cover Slips vorsichtig von den Folien gelöst.

Beobachtungen

Beim anschließenden, notwendigen Extrahieren (Wasser, sowie Ethanol) löste sich die Polymerschicht aufgrund der starken Quelleigenschaft von den Glasplättchen (Abbildung 5.14). Um einen Fehler bei der Modifikation auszuschließen, wurde diese zweimal wiederholt.



Abbildung 5.14: Ablösende Polymerschicht am Cover Slip

Daher konnten keine brauchbaren Cover Slips für Zellkulturtests hergestellt werden.

5.2.4.2. Bulk-Plättchen

Durch das Ablösen des Polymerfilms von den Cover Slips musste auf die Präparation von Bulk-Plättchen zurückgegriffen werden. Diese haben ebenfalls zirka 12 mm Durchmesser und werden mittels einer vorhandenen Silikonform in der UV-Bandhärteanlage hergestellt. Diese Plättchen wurden 15 Minuten in Ethanol und zweimal 15 Minuten in deionisiertem Wasser extrahiert. Aufgrund der Quelleigenschaften sollten die Plättchen als Hydrogel geprüft werden. Dazu erfolgte eine mehrtägige Lagerung in deionisiertem Wasser, wobei dieses täglich gewechselt wurde.

5.2.4.3. Besiedlung mit HUVECs

Die Prüfung auf Biokompatibilität erfolgte durch Aufbringen von HUVECs (Nabelschnur-Endothelzellen) auf die Polymerproben. Als Referenz wurden behandelte Kunststoff Cover Slips verwendet. Die Zellkultur wurde mit einer Dichte von 40 000 Zellen/cm² aufgebracht und die Proliferationszeit von 24 Stunden abgewartet³. Die Besiedlung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen und optisch bewertet (Abbildung 5.15).

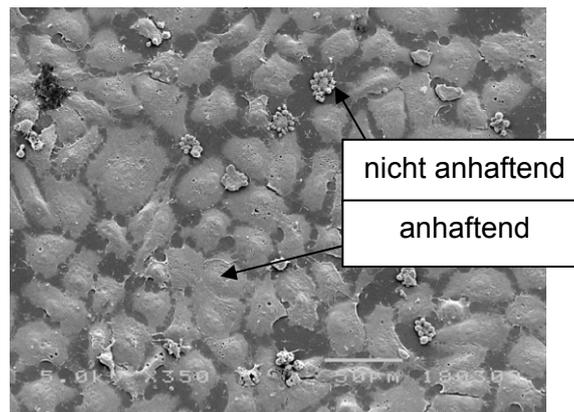


Abbildung 5.15: Bewertung der Biokompatibilität mittels REM-Bild

Ergebnis

Die Resultate sind im Anhang dokumentiert (33 ... 1:15; 34 ...1:15:0,5). Beide Formulierungen zeigen mit glatter Oberfläche eine gute Zelladhäsion, jedoch mit matter Oberfläche nur mäßige Adhäsion.

5.2.5. Verarbeitung mittels DLP

Hierfür stand die in 4.2.2 beschriebene envisionTEC zur Verfügung. Es wurde das Verhältnis Harz 1 : HEA = 1:15 gewählt. Um einer Belichtung von Hinterschnitten entgegen zu wirken, musste ein UV-Absorber (Farbstoff OR1) in der Formulierung gelöst werden (Dosierung: 0,1%).

Für die Ermittlung der passenden Prozessparameter wurden Eindringversuche gemacht, bei denen die Maschine nacheinander kreisförmige Zonen belichtet, die durch Handstoppung ein- und ausgeschaltet werden. Die Belichtungsdauer wurde immer um 2 Sekunden erhöht, bis bei 10 Sekunden eine ausgehärtete Schicht zurück blieb. Die Schichtdicke wurde mittels einer Bügelmessschraube gemessen ($d = 150 \mu\text{m}$) und in die Maschinensteuerung eingegeben.

Als Testgeometrie wurde eine Kreuzstruktur (Abbildung 5.16) mit Abmessungen von $5 \times 5 \times 4$ mm und Balken- sowie Porendicke von $500 \mu\text{m}$ verwendet.

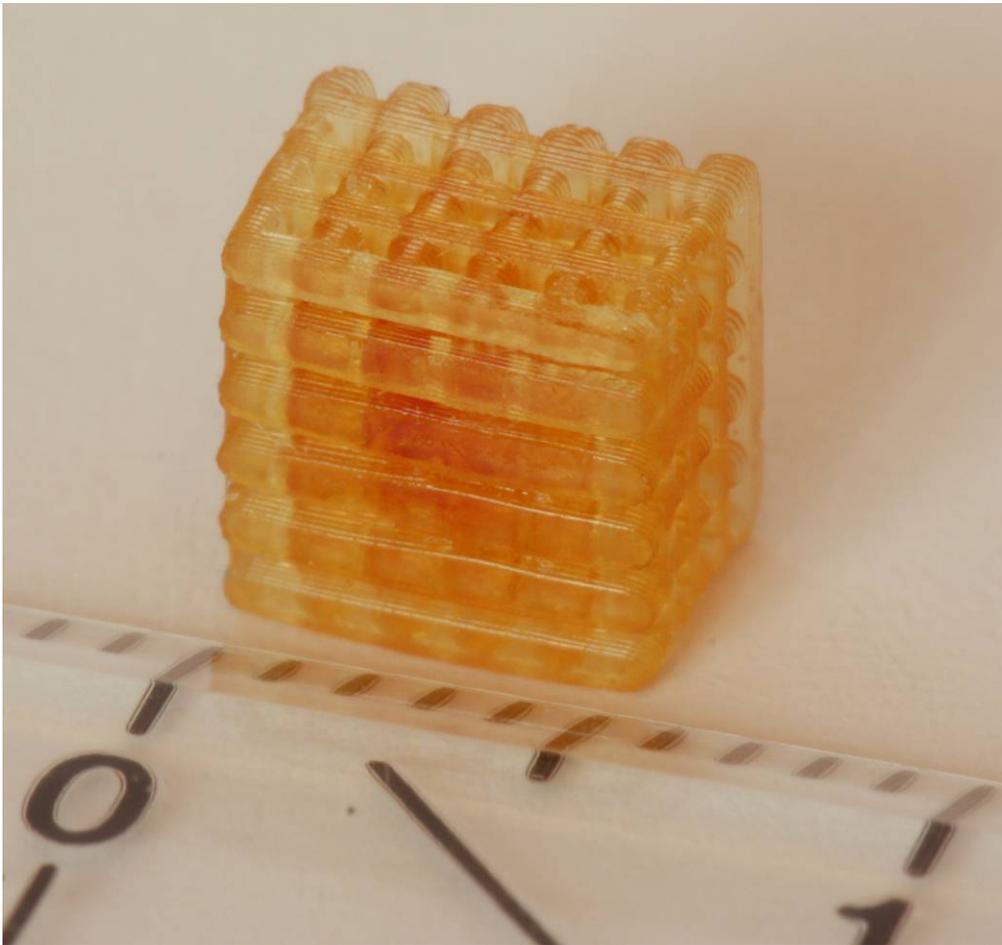


Abbildung 5.16: Kreuzstruktur (Harz 1 : HEA = 1:15)

Nach der Herstellung wurden die Strukturen mit Isopropanol im Ultraschallbad von anhaftendem Harz befreit und anschließend für 30 Minuten in der UV-Bandhärteanlage nachgehärtet.

6. Schlussfolgerungen

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

- Die geforderten mechanischen Eigenschaften (E-Modul und Festigkeit) können durch entsprechende Verdünner- und Überträgerkonzentration problemlos erreicht werden.
- Die Prüfungen haben ergeben, dass der Ausreißwiderstand natürlicher Blutgefäße mit gegossenen Photopolymeren gleichen E-Moduls nicht erreicht werden kann (ca. 1/5 des Ausreißwiderstandes).
- Um vergleichbare Ergebnisse für die Ausreißfestigkeit zu erreichen, muss die Prüfung mit 1 mm/min betrieben werden und die Probendicke annähernd übereinstimmen. Für die Untersuchung des Waddickeneinflusses sind weitere Arbeiten notwendig.
- Durch den linearen Zusammenhang zwischen E-Modul und Shore A Härte kann zukünftig der E-Modul aus der Shore A Härte abgeschätzt werden.
- Die Zellkulturtests des AKH ergaben, dass das Material, vorausgesetzt es hat eine glatte Oberfläche, eine gute Zelladhäsion und somit eine gute Biokompatibilität hat.
- Weiters hat die Herstellung von Quadern mit Kreuzstruktur mittels DLP eine gute Verarbeitbarkeit des Materials für photolithographische Anwendungen ergeben.

7. Literatur

- 1 <http://www.sparklingscience.at> 8.3.2009
- 2 <http://www.chemie.tuwien.ac.at/sparklingscience> 8.3.2009
- 3 Baudis, Stefan: Development of Biophotopolymers as Biocompatible Cardiovascular Replacement Materials, Diplomarbeit, Technische Universität Wien: 2007.
- 4 http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1b/AoDissect_Scheme.jpg 18.3.2009
- 5 http://www.statistik.at/web_de/statistiken/gesundheit/todesursachen/todesursachen_im_ueberblick/024438.html 18.3.2009
- 6 <http://www.biomedcentral.com/1471-2482/8/22> 4.5.2009
- 7 Dipl.-Ing. Tille, Mathias Carsten: Probleme und Grenzen der Stereolithographie als Verfahren zur schnellen Herstellung genauer Prototypen. –Technische Universität München: Dissertation, 2003
- 8 Prof. Dr.Ing. Bertsche, Bernd; Prof. Dr.-Ing. Bullinger, Hans-Jörg: Entwicklung und Erprobung innovativer Produkte – Rapid Prototyping. Grundlagen, Rahmenbedingungen und Realisierung. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007
- 9 D.T. Pham, R.S. Gault:A Comparison of Rapid Prototyping Technologies. Int. J. of Machines Tools and Manufactures, 1998
- 10 Stampfl, Jürgen: Solid Freeform Fabrication. Manufacturing tools for industry, science and education. –TU Wien 308.122, 25.März 2007
- 11 http://www.robotmech.com/uploads/media/Journal_robotmech_prototyp_4.pdf 04.05.09
- 12 <http://209.85.129.132/search?q=cache:107vkDI4L2MJ:www.1zu1prototypen.com/urmodelle/sla.htm+St%C3%BCtzkonstruktion+Stereolithographie&cd=4&hl=de&ct=clnk&gl=at&client=firefox-a> 04.05.09
- 13 http://www.coherent.de/fileadmin/redakteur/Presse/Publicationen/Stereolithography_Matrix_ST0908.pdf 04.05.09
- 14 <http://www.rp-net.de> 04.05.09
- 15 Stampfl J., Baudis S., Heller C., Liska R.: Photopolymers with tunable mechanical properties processed by Laser based high resolution stereolithography. Vienna University of Technology, Austria. 18.August.2008
- 16 Fouassier, Jean-Pierre: Photoinitiation, Photopolymerisation, and Photocuring – Fundamentals and Applications. Hanser Verlag: München 1995.
- 17 http://www.tri-iso.com/SiteAdmin/Portals/0/12_226_Irgacure%20819.pdf 4.4.2009
- 18 Römpp Online, Version 3.3
- 19 Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem.: Vol. 42 (2004) 5301-5338
- 20 Prof. Dr. Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie für Ingenieure. Carl Hanser Verlag München Wien 2006
- 21 <http://wecobis.iai.fzk.de/cms/content> 23.04.09
- 22 <http://www.chemie.uni-kl.de/wcms/uploads/media/K9n.pdf> 04.05.09
- 23 http://www.mb.hs-wismar.de/hansmann/Downloads/MEng/Werkstoffkunde_KST/WK_KST_7_Mechanische_Eigenschaften.pdf 04.05.09
- 24 Private Mitteilungen: Pleyer, Christian: Firma modelshop
- 25 http://www.alphaform100.de/pdf/rps_seite/STL_Material/somos17220product_data_sheet_ger.pdf 4.4.2009
- 26 http://www.plastoplan.com/download/ge_plastics_pdf_downloads/gep_Test.pdf 10.04.2009
- 27 ÖNORM EN ISO 527-1:1993: Kunststoffe, Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundsätze
- 28 http://www.karg-industrietechnik.de/produkte/mechanische-pruefgeraete/Grundlagen_Haertepuefung_dt_EV.pdf 10.04.2009

-
- 29 http://www.chemgapedia.de/vsengine/popup/vsc/de/glossar/s/sh/shore_00045h_00228rte.glos.html
10.04.2009
- 30 ÖNORM EN ISO 868:2003: Kunststoffe und Hartgummi – Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte)
- 31 <http://www.chemidex.de/de/EU/AandS/Detail/455/8221/GENOMER-4215> 11.3.2009
- 32 <http://www.chemidex.com/en/NA/GAandI/Detail/456/8215/GENOMER-4188-EHA> 11.3.2009
- 33 http://www.cognis.com/NR/rdonlyres/FDE0E9E1-DAE2-4950-B7FA-5EAF67B40C18/0/Folder_26.pdf
11.3.2009
- 34 http://www.ciba.com/ind-pai_coa-com_gel-uvc-cat-pho-pro-irgacure_819_dw.pdf 4.4.2009
- 35 http://www.envisiontec.de/fileadmin/pdf/MachSheet_P.StandardZOOM_en.pdf 8.4.2009
- 36 Demmler, K.: „Analytische Erfassung der ungesättigten Strukturen in ungesättigten Polyesterharzen“, Kunststoffe, 55 (11), 840-842 (1965).
- 37 Schwentenwein, Martin: New monomers for tissue engineering by stereolithography, Diplomarbeit, Technische Universität Wien: 2008

Anhang

Inhalt:

1. Mischungsverhältnisse
 - a. Verdünner
 - b. Thiole
 - c. 3 Komponenten und Harzkombination
 - d. Probestäbe für Zugversuch
2. Zugversuchdatenblatt
 - a. H1 + HEA
 - b. H1 + HEA + DOD
3. Ausreißfestigkeit
 - a. Dicken- und Geschwindigkeitseinfluss
 - b. Blutgefäß
4. Shore A Härte
5. Zellkulturtests
6. Abkürzungen

Harz + Verdüner

Probenn	Harz [g]	Verd. [g]	Init. [r]	Verhältnis	Ergebnis		
1.0.0	H1	4,77		51		sehr hart, nicht dehnbar, kaum flexibel	
2.0.0	H2	6,18		49		klebrig, sehr flexibel, extrem dehnbar	
3.0.0	H3	5,16		48		sehr hart, nicht dehnbar, kaum flexibel	
1.1.1	H1	3,446	BEA	1,56	55	1:1,71	gering dehnbar, eher hart
1.1.2	H1	1,757	BEA	3,47	46	1:7,46	dehnbar, flexibel
1.1.3	H1	0,923	BEA	4,1	48	1:16,79	flexibel, reißt leicht
1.1.4	H1	0,539	BEA	4,49	51	1:31,53	sehr flexibel, reißt leicht, klebrig
1.2.1	H1	3,55	EHA	0,8	49	1:0,99	wenig flexibel, bricht beim biegen
1.2.2	H1	1,67	EHA	1,92	55	1:5,07	flexibel, bricht leicht
1.2.3	H1	1,11	EHA	2,51	57	1:9,98	Phasentrennung/trüb, weich, bricht beim Biegen
1.2.4	H1	0,61	EHA	2,78	51	1:20,13	Phasentrennung/trüb, weich, bricht beim Biegen
1.3.1	H1	4,02	HEA	0,98	48	1:1,7	hart, kaum dehnbar
1.3.2	H1	2,23	HEA	2,76	54	1:8,67	flexibel, dehnbar
1.3.3	H1	1,46	HEA	3,56	49	1:17,09	flexibel, gut dehnbar
1.3.4	H1	0,95	HEA	4,08	50	1:30,1	wellig, träge flexibel, gut dehnbar
1.4.1	H1	4	CEA	1,03	60	1:1,67	eher hart kaum dehnbar
1.4.2	H1	2,12	CEA	2,83	53	1:8,68	flexibel, leicht dehnbar
1.4.3	H1	1,35	CEA	3,61	48	1:17,39	wellige Oberfläche, flexibel, reißt
1.4.4	H1	0,87	CEA	4,2	56	1:31,4	wellig, träge flexibel, gut dehnbar
2.1.1	H2	4,04	BEA	1,12	54	1:0,99	klebrig, sehr flexibel, extrem dehnbar
2.1.2	H2	2,18	BEA	3,05	61	1:5,02	klebrig, sehr flexibel, extrem dehnbar, reißt
2.1.3	H2	1,41	BEA	3,94	48	1:10,03	klebrig, sehr flexibel, extrem dehnbar
2.1.4	H2	0,76	BEA	4,25	44	1:20,08	klebrig, extrem dehnbar, reißt beim entformen
2.2.1	H2	3,93	EHA	0,94	44	1:1	klebrig, extrem dehnbar
2.2.2	H2	2,3	EHA	2,74	50	1:4,99	klebrige Masse, nicht prüfbar
2.2.3	H2	1,66	EHA	3,96	56	1:10	klebrige Masse, nicht prüfbar
2.2.4	H2	0,95	EHA	4,53	49	1:20	klebrige Masse, nicht prüfbar
2.3.1	H2	4,4	HEA	0,67	56	1:1,01	klebrig, gut dehnbar, reißt
2.3.2	H2	2,48	HEA	1,86	45	1:4,99	klebrig, gut dehnbar, reißt
2.3.3	H2	1,59	HEA	2,42	47	1:10,13	klebrig, gut dehnbar, reißt
2.3.4	H2	0,87	HEA	2,67	54	1:20,42	klebrig, gut dehnbar, eher fest, reißt
2.4.1	H2	4,39	CEA	0,67	52	1:0,94	klebrig, gut dehnbar, reißt
2.4.2	H2	2,98	CEA	2,17	54	1:4,49	klebrig, gut dehnbar, schwer zu reißen
2.4.3	H2	2,09	CEA	3,03	51	1:8,95	klebrig, gut dehnbar, reißt
2.4.4	H2	1,51	CEA	3,7	45	1:15,13	klebrig, gut dehnbar, schwer zu reißen
3.1.1	H3	3,89	BEA	1,77	55	1:1	eher hart, nicht dehnbar, wenig flexibel
3.1.2	H3	2,1	BEA	4,75	54	1:5	eher hart, kaum dehnbar, wenig flexibel
3.1.3	H3	1,34	BEA	6,07	49	1:10,01	spröde, kaum dehnbar, reißt leicht
3.1.4	H3	0,76	BEA	6,85	46	1:19,93	dehnbar, flexibel, reißt leicht
3.2.1	H3	4,04	EHA	1,56	50	1:0,99	spröde, kaum dehnbar, reißt leicht
3.2.2	H3	2,31	EHA	4,5	54	1:5,03	spröde, kaum dehnbar, reißt leicht, etwas flexibel
3.2.3	H3	1,52	EHA	6,07	56	1:10,31	bricht beim entformen
3.2.4	H3	0,85	EHA	6,85	50	1:20,81	bricht beim entformen
3.3.1	H3	4,34	HEA	1,06	56	1:1	bricht leicht, nicht dehnbar
3.3.2	H3	2,87	HEA	3,5	51	1:4,99	bricht, kaum dehnbar
3.3.3	H3	2,04	HEA	4,98	55	1:10	kaum dehnbar, bricht
3.3.4	H3	1,25	HEA	6,16	50	1:20,2	dehnbar, reißt
3.4.1	H3	4,35	CEA	0,76	52	1:0,66	spröde, nicht dehnbar
3.4.2	H3	2,17	CEA	2,85	51	1:4,99	kaum dehnbar, leicht spröde
3.4.3	H3	1,4	CEA	3,63	53	1:9,86	dehnbar, flexibel
3.4.4	H3	0,8	CEA	4,19	49	1:19,92	bricht beim Entformen

Harz + Thiol

Probennr.	Harz	[g]	Übertr.	[g]	Init.	Stab.	Verhältnis	
1/1/1	H1	4,896	AcCys	0,05	50	5,2	18,14:1	AcCys nicht löslich
1/1/2	H1	4,836	AcCys	0,10	51	5,2	9,99:1	
1/1/3	H1	4,677	AcCys	0,189	50	4,7	4,96:1	
1/1/4	H1	3,758	AcCys	0,759	51	6,8	0,99:1	
1/2/1	H1	4,889	DT	0,06	51	5,1	20,6:1	eher hart, nicht dehnbar, wenig flexibel
1/2/2	H1	4,808	DT	0,12	51	5,7	10,21:1	kaum dehnbar, bricht
1/2/3	H1	4,609	DT	0,23	50	6,2	5,09:1	leicht dehnbar, bricht später
1/2/4	H1	3,51	DT	0,88	51	5,8	0,98:1	verklumpt, nicht vermischbar
1/4/1	H1	4,918	TT	0,04	50	5,3	18,92:1	in gefäß ausgehärtet/verklumpt
1/4/2	H1	4,884	TT	0,09	50	4,8	8,14:1	kaum dehnbar, bricht
1/4/3	H1	4,79	TT	0,154	51	4,8	4,66:1	in Gefäß ausgehärtet/verklumpt
1/4/4	H1	3,98	TT	0,601	50	5,1	0,99:1	dehnbar, flexibel
2/1/1	H2	4,956	AcCys	0,06	49	4,8	18,35:1	
2/1/2	H2	4,902	AcCys	0,10	50	5,2	10,24:1	
2/1/3	H2	4,799	AcCys	0,21	50	5,0	4,94:1	
2/1/4	H2	4,144	AcCys	0,87	50	5,2	1:1	
2/2/1	H2	4,924	DT	0,07	51	4,9	18,96:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/2/2	H2	4,862	DT	0,13	50	4,7	10,02:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/2/3	H2	4,745	DT	0,27	50	4,9	4,6:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/2/4	H2	4,015	DT	1,06	50	5,2	0,99:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/4/1	H2	4,964	TT	0,05	51	5,5	16,34:1	klebrige, zäh, stark dehnbar
2/4/2	H2	4,923	TT	0,08	51	5,2	9,97:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/4/3	H2	4,848	TT	0,16	49	5,2	4,7:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
2/4/4	H2	4,372	TT	0,69	50	4,8	0,99:1	härtet nicht aus, klebrige Masse
3/1/1	H3	4,96	AcCys	0,09	51	5,1	19,88:1	
3/1/2	H3	4,88	AcCys	0,17	49	5,1	9,72:1	
3/1/3	H3	4,81	AcCys	0,33	50	5,0	4,95:1	
3/1/4	H3	4,13	AcCys	1,41	50	4,9	1:1	
3/2/1	H3	4,93	DT	0,11	51	5,5	18,55:1	kaum dehnbar, bricht
3/2/2	H3	4,87	DT	0,21	50	5,2	10,05:1	kaum dehnbar, bricht
3/2/3	H3	4,75	DT	0,44	50	5,4	4,61:1	kaum dehnbar, bricht
3/2/4	H3	3,98	DT	1,70	50	5,0	0,99:1	lässt sich nicht mischen/Phasentrennung
3/4/1	H3	4,98	TT	0,07	50	5,2	17,75:1	eher hart, nicht dehnbar, wenig flexibel
3/4/2	H3	4,92	TT	0,14	50	5,1	8,95:1	kaum dehnbar, bricht
3/4/3	H3	4,84	TT	0,26	49	4,9	4,77:1	kaum dehnbar, bricht
3/4/4	H3	4,32	TT	1,10	50	5,1	1:1	dehnbar, reißt/bricht
1/5/1	H1	4,965	DOD	0,05	50	5	11,1:1	reagiert schon im Gefäß
1/5/2	H1	4,94	DOD	0,064	52	5,2	8,63:1	reagiert schon im Gefäß
1/5/3	H1	4,91	DOD	0,17	50	5,2	3,23:1	reagiert schon im Gefäß
1/5/4	H1	4,5	DOD	0,5	55	5	1:1	reagiert schon im Gefäß

3 Komponenten + Harzkombination

Probennr.	Harz	[g]	Verd.	[g]	Übertr.	[g]	Init.	Stab.	Verhältnis	Bemerkung
1.1	H1	4,31	HEA	0,63	TT	0,031	49	4,8	1:1,02:0,04	eher hart, bricht, nicht dehnbar
1.2	H1	2,97	HEA	2,07	TT	0,015	53	5,3	1:4,88:0,03	gelblich, kaum dehnbar, träge flexibel
1.3	H1	2,04	HEA	2,93	TT	0,01	51	5,2	1:10,06:0,03	orange nach stehen, flexibel, dehnbar
1.4	H1	1,38	HEA	3,69	TT	0,007	47	5,1	1:18,74:0,03	flexibel, merklich dehnbar, reißt
2.1	H1	4,42	HEA	0,62	TT	0,042	64	6	1:0,98:0,06	nicht dehnbar, bricht, kaum flexibel
2.2	H1	2,82	HEA	2,07	TT	0,028	48	4,5	1:5,14:0,06	kaum dehnbar, träge flexibel
2.3	H1	2,07	HEA	2,93	TT	0,017	55	4,6	1:9,92:0,05	träge flexibel, dehnbar
2.4	H1	1,33	HEA	3,69	TT	0,015	52	5,2	1:19,44:0,07	flexibel, merklich dehnbar, reißt
3.1	H1	4,37	HEA	0,62	TT	0,07	47	5	1:0,99:0,1	eher hart, bricht, nicht dehnbar
3.2	H1	2,84	HEA	2,06	TT	0,054	53	5,9	1:5,08:0,12	kaum dehnbar, träge flexibel
3.3	H1	2,02	HEA	2,91	TT	0,029	47	4,8	1:10,09:0,09	träge flexibel, dehnbar
3.4	H1	1,31	HEA	3,69	TT	0,018	52	5,6	1:19,74:0,09	flexibel, merklich dehnbar, reißt
4.1	H1	4,24	HEA	0,61	TT	0,132	47	5,2	1:1:0,2	eher hart, flexibel, nicht dehnbar
4.2	H1	1,98	HEA	2,06	TT	0,083	61	5	1:7,29:0,27	kaum dehnbar, träge flexibel
4.3	H1	2,1	HEA	2,9	TT	0,068	48	5,8	1:9,68:0,21	träge flexibel, dehnbar
4.4	H1	1,31	HEA	3,67	TT	0,058	45	4,6	1:19,63:0,29	flexibel, merklich dehnbar, reißt
5.1	H1	4,12	HEA	0,61	TT	0,311	52	5,1	1:1,02:0,5	bräunlich, kaum dehnbar, bricht
5.2	H1	2,766	HEA	1,99	TT	0,21	50	5,2	1:5,05:0,5	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
5.3	H1	1,976	HEA	2,85	TT	0,15	50	5,6	1:10,11:0,5	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
5.4	H1	1,27	HEA	3,66	TT	0,11	50	5,2	1:20,2:0,57	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
6.1	H1	3,87	HEA	0,55	TT	0,577	52	5	1:1:0,99	bräunlich, elastisch, kaum dehnbar
6.2	H1	2,62	HEA	1,92	TT	0,408	50	5,4	1:5,13:1,03	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
6.3	H1	1,91	HEA	2,76	TT	0,292	51	5	1:10,12:1,01	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
6.4	H1	1,28	HEA	3,55	TT	0,186	50	4,9	1:19,44:0,96	bräunlich, elastisch, leicht dehnbar
7.1	H1	2,6	HEA	0,38	TT	1,98	53	5,5	1:1,02:5,07	härtet nicht
7.2	H1	1,99	HEA	1,45	TT	1,5	50	6,1	1:5,1:5,02	härtet nicht
7.3	H1	1,61	HEA	2,43	TT	1,18	59	4,8	1:10,58:4,88	härtet nicht
7.4	H1	1,04	HEA	3,01	TT	0,85	50	4,3	1:20,28:5,44	härtet nicht
8.1	H1	1,89	HEA	0,29	TT	2,839	55	4,4	1:1,06:10	härtet nicht
8.2	H1	1,55	HEA	1,1	TT	2,335	56	6,5	1:4,97:10,03	härtet nicht
8.3	H1	1,25	HEA	1,85	TT	1,911	52	5,7	1:10,37:10,18	härtet nicht
8.4	H1	0,9	HEA	2,66	TT	1,402	50	5,1	1:20,71:10,37	härtet nicht
1/1	H1	4,18	HEA	0,6	DOD	0,244	55	4,4	1:1:0,52	wird in der Form hart
1/2	H1	2,81	HEA	2,01	DOD	0,17	56	6,5	1:5,01:0,54	dehnbar, flexibel
1/3	H1	1,93	HEA	2,87	DOD	0,11	52	5,7	1:10,42:0,5	dehnbar, flexibel
1/4	H1	1,26	HEA	3,64	DOD	0,07	50	5,1	1:20,25:0,49	dehnbar, flexibel
2/2	H1	2,76	HEA	1,98	DOD	0,306	56	6,5	1:5,02:0,99	leicht klebrig, dehnbar, flexibel
2/3	H1	1,97	HEA	2,82	DOD	0,22	52	5,7	1:10,03:0,99	leicht klebrig, dehnbar, flexibel
2/4	H1	1,29	HEA	3,59	DOD	0,141	50	5,1	1:19,5:0,97	leicht klebrig, dehnbar, flexibel
3/2	H1	2,18	HEA	1,63	DOD	1,231	56	6,5	1:5,24:5,04	härtet nicht aus
3/3	H1	1,74	HEA	2,37	DOD	0,937	52	5,7	1:9,54:4,81	härtet nicht aus
3/4	H1	1,14	HEA	3,22	DOD	0,634	50	5,1	1:19,8:4,97	härtet nicht aus
4/2	H1	1,78	HEA	1,25	DOD	1,975	56	6,5	1:4,92:9,91	härtet nicht aus
4/3	H1	1,43	HEA	2,05	DOD	1,578	52	5,7	1:10,04:9,86	härtet nicht aus
4/4	H1	1,06	HEA	2,86	DOD	1,125	50	5,1	1:18,91:9,48	härtet nicht aus
H1.1	H1	3,433	H2	1,61			53		1:0,49	nicht dehnbar, flexibel, bricht
H1.2	H1	2,534	H2	2,55			48		1:1,05	nicht dehnbar, flexibel, bricht
H1.3	H1	0,875	H2	4,19			50		1:5,04	klebrig, gut dehnbar, reißt, flexibel
H1.4	H1	0,47	H2	4,56			52		1:10,21	klebrig, gut dehnbar, reißt, flexibel
H1.5	H1	0,264	H2	4,72			50		1:18,82	klebrig, gut dehnbar, reißt, flexibel
H1.6	H1	0,16	H2	4,87			50		1:32,05	klebrig, gut dehnbar, reißt, flexibel

Einwaagen für Probestäbe (Zugversuch)

Probennr.	Harz	[g]	Verd.	[g]	Thiol	[g]	Init. [mg]	Stab. [mg]	Verhältnis
1.3.5	H1	23,55	HEA	16,75			399		1:4,98
1.3.6	H1	16,63	HEA	23,65			399		1:9,96
1.3.7	H1	12,73	HEA	27,28			399		1:15,02
1.3.8	H1	10,37	HEA	29,63			402		1:20,02
1.3.9	H1	8,79	HEA	31,27			403		1:24,93
1.3.10	H1	7,58	HEA	32,48			404		1:30,03
1.3.7.1	H1	13,2	HEA	28,14	DOD	0,744	415	44	1:14,94:0,5
1.3.7.2	H1	12,89	HEA	27,64	DOD	1,44	422	44	1:15,03:0,99
1.3.7.3	H1	12,68	HEA	27,17	DOD	2,12	406	40	1:15,02:1,49
1.3.7.4	H1	12,46	HEA	26,71	DOD	2,7	400	42	1:15,02:1,93
1.3.7.5	H1	13,28	HEA	28,4	DOD	0,384	425	41	1:14,99:0,25
1.3.7.6	H1	13,01	HEA	27,9	DOD	1,093	417	43	1:15,03:0,75

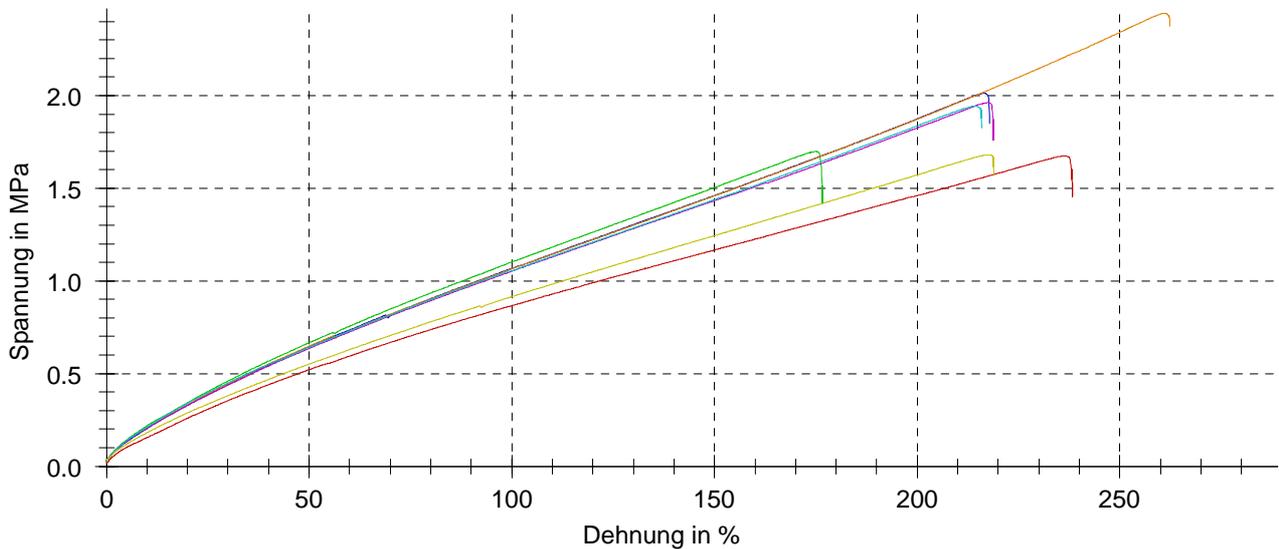
Prüfprotokoll

Schüler : Probentyp :
 Kunde : Prüfer :
 Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Bemerkung :
 Werkstoff :
 Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1		16,89	0,188	-	-	1,67	236,3	1,46	238,3	4,3	10	43,00
2		16,56	1,06	-	-	1,70	175,0	1,42	176,6	2,8	10	28,00
3		16,55	1,06	-	-	2,01	216,2	1,85	217,9	2,9	10	29,00
4		16,43	1,01	-	-	2,45	260,9	2,38	262,4	2,8	10	28,00
5		16,27	1,25	-	-	1,96	217,4	1,76	218,9	2,8	10	28,00
6		16,66	1,14	-	-	1,94	214,2	1,83	215,9	2,95	10	29,50
7		16,79	0,647	-	-	1,68	217,4	1,57	218,9	2,9	10	29,00

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 7											
x	16,60	0,906	-	-	1,92	219,6	1,75	221,3	3,064	10	30,64
s	0,21	0,367	-	-	0,275	25,9	0,326	25,9	0,5483	0,000	5,48
v	1,27	40,52	-	-	14,36	11,79	18,61	11,70	17,89	0,00	17,89

Prüfprotokoll

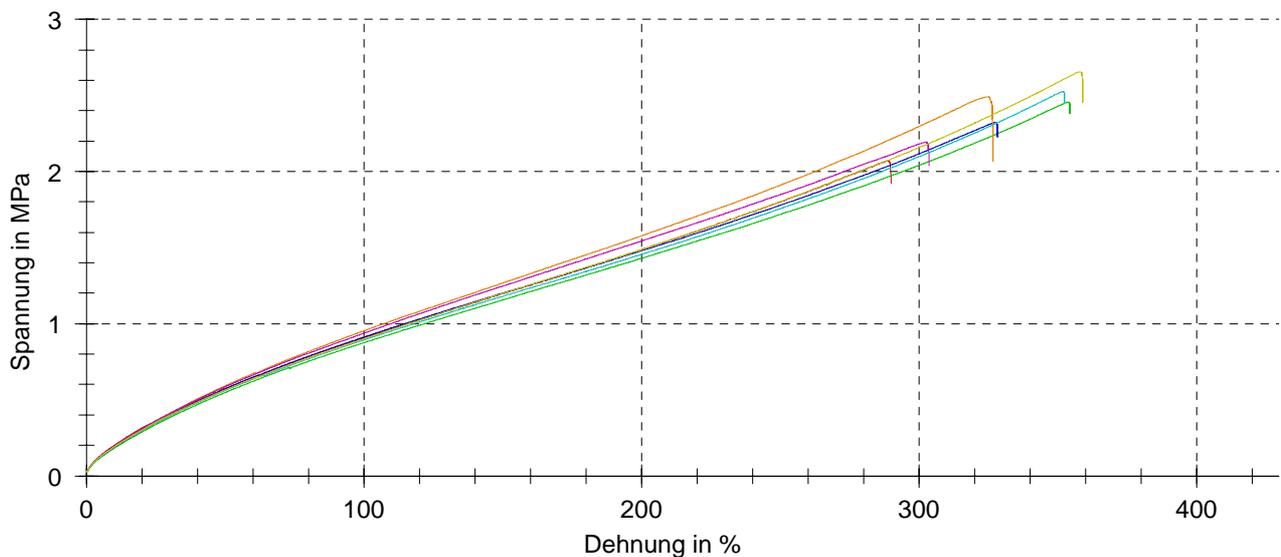
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	1-1	16,44	1,05	-	-	2,07	288,7	1,92	289,8	3,22	10	32,20
2	1-2	16,37	1,00	-	-	2,46	353,8	2,38	354,2	3,38	10	33,80
3	1-3	16,41	1,01	-	-	2,32	327,3	2,23	328,2	3,3	10	33,00
4	1-4	16,54	1,02	-	-	2,49	324,3	2,07	326,6	3,29	10	32,90
5	1-5	16,37	1,05	-	-	2,19	302,2	2,04	303,4	3,09	10	30,90
6	1-6	16,48	1,10	-	-	2,53	351,7	2,45	352,3	3,33	10	33,30
7	1-7	16,46	0,977	-	-	2,66	357,9	2,46	358,9	3,11	10	31,10

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 7											
\bar{x}	16,44	1,03	-	-	2,39	329,4	2,22	330,5	3,246	10	32,46
s	0,06	0,0394	-	-	0,204	26,9	0,217	26,6	0,1106	0,000	1,11
v	0,37	3,83	-	-	8,56	8,15	9,78	8,05	3,41	0,00	3,41

Prüfprotokoll

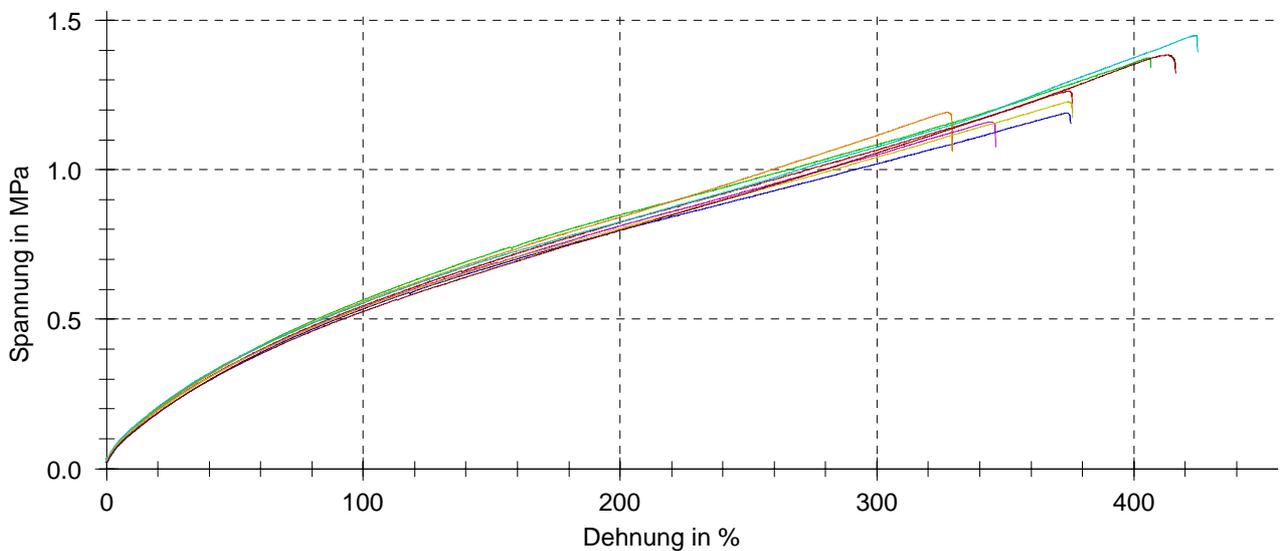
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	2-1	16,70	0,601	-	-	1,26	374,7	1,19	376,2	3,62	10	36,20
2	2-2	16,86	0,506	-	-	1,37	405,6	1,34	406,7	3,52	10	35,20
3	2-3	16,77	0,533	-	-	1,19	373,9	1,15	375,4	4,01	10	40,10
4	2-4	17,13	0,525	-	-	1,19	327,2	1,06	329,5	3,18	10	31,80
5	2-5	16,62	0,465	-	-	1,16	344,5	1,08	346,1	3,29	10	32,90
6	2-6	17,12	0,416	-	-	1,45	423,7	1,39	424,8	2,79	10	27,90
7	2-7	16,65	0,572	-	-	1,23	374,2	1,17	376,1	3,4	10	34,00
8	2-8	16,86	0,440	-	-	1,38	412,8	1,32	416,3	3,81	10	38,10

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 8											
\bar{x}	16,84	0,507	-	-	1,28	379,6	1,21	381,4	3,453	10	34,53
s	0,20	0,0639	-	-	0,108	33,4	0,125	33,3	0,3805	0,000	3,81
v	1,17	12,61	-	-	8,43	8,79	10,25	8,74	11,02	0,00	11,02

Prüfprotokoll

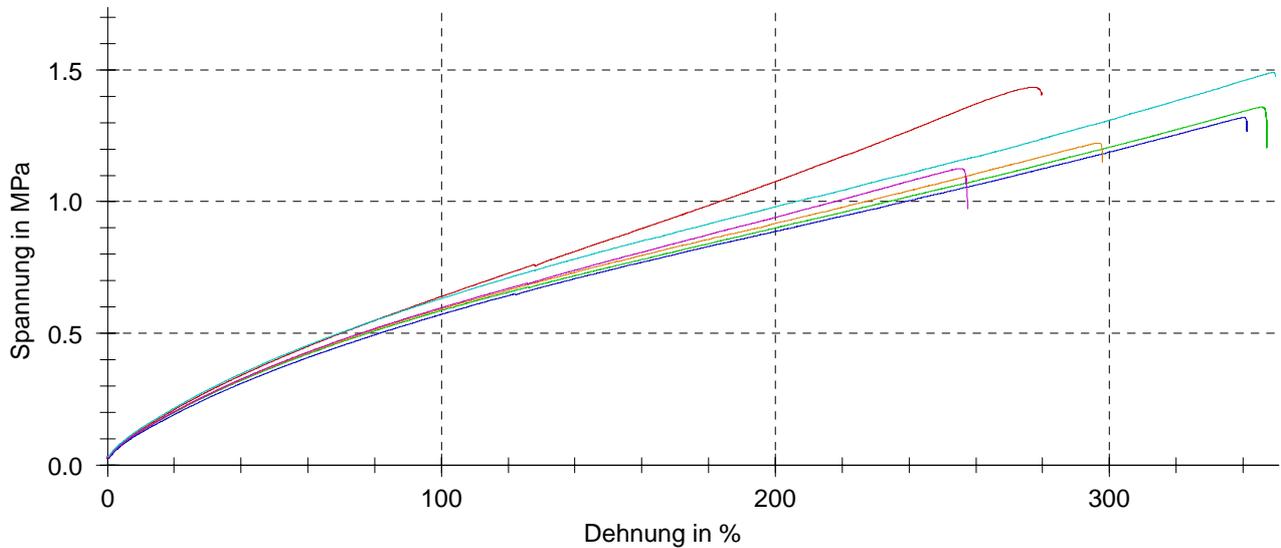
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	3-1	17,30	0,555	-	-	1,43	277,0	1,41	279,7	3,56	10	35,60
2	3-2	16,67	0,622	-	-	1,36	345,3	1,21	347,1	3,48	10	34,80
3	3-3	16,76	0,488	-	-	1,32	340,1	1,27	341,3	3,92	10	39,20
4	3-4	16,86	0,502	-	-	1,22	296,4	1,15	297,9	3,22	10	32,20
5	3-5	17,01	0,724	-	-	1,12	255,1	0,972	257,6	3,36	10	33,60
6	3-6	16,84	0,654	-	-	1,49	349,0	1,47	349,8	3	10	30,00

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav}	E _t	σ _Y	ε _Y	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	h	b	A ₀
n = 6	mm	MPa	MPa	%	MPa	%	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	16,91	0,591	-	-	1,33	310,5	1,25	312,2	3,423	10	34,23
s	0,22	0,0920	-	-	0,135	39,9	0,181	39,3	0,314	0,000	3,14
v	1,31	15,58	-	-	10,20	12,85	14,52	12,58	9,17	0,00	9,17

Prüfprotokoll

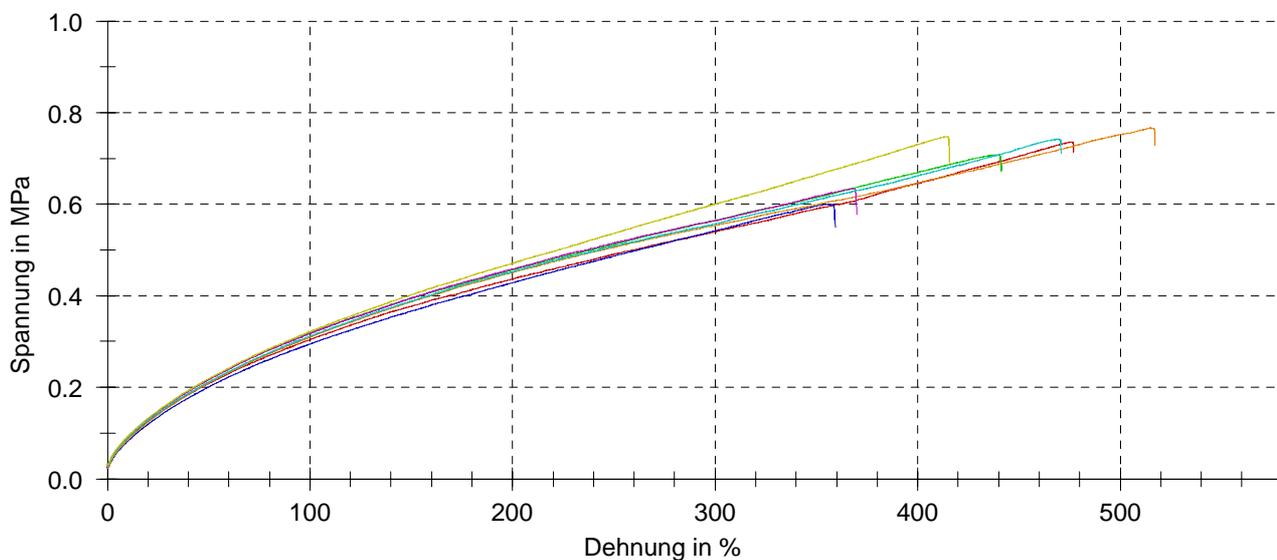
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
2	4-2	17,24	0,222	-	-	0,736	475,6	0,714	476,9	3,2	10	32,00
3	4-3	17,36	0,153	-	-	0,708	440,1	0,673	441,2	3	10	30,00
4	4-4	17,56	0,135	-	-	0,600	356,7	0,550	359,3	3,8	10	38,00
5	4-5	17,57	0,149	-	-	0,766	514,7	0,730	517,1	3,73	10	37,30
6	4-6	17,33	0,149	-	-	0,634	367,7	0,577	369,8	3	10	30,00
7	4-7	17,69	0,115	-	-	0,742	469,3	0,712	470,7	3,26	10	32,60
8	4-8	17,70	0,0555	-	-	0,748	414,2	0,691	415,7	3	10	30,00

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 7	mm	MPa	MPa	%	MPa	%	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	17,49	0,140	-	-	0,705	434,0	0,664	435,8	3,284	10	32,84
s	0,18	0,0498	-	-	0,0632	58,1	0,0712	58,0	0,3452	0,000	3,45
v	1,04	35,59	-	-	8,97	13,39	10,73	13,30	10,51	0,00	10,51

Prüfprotokoll

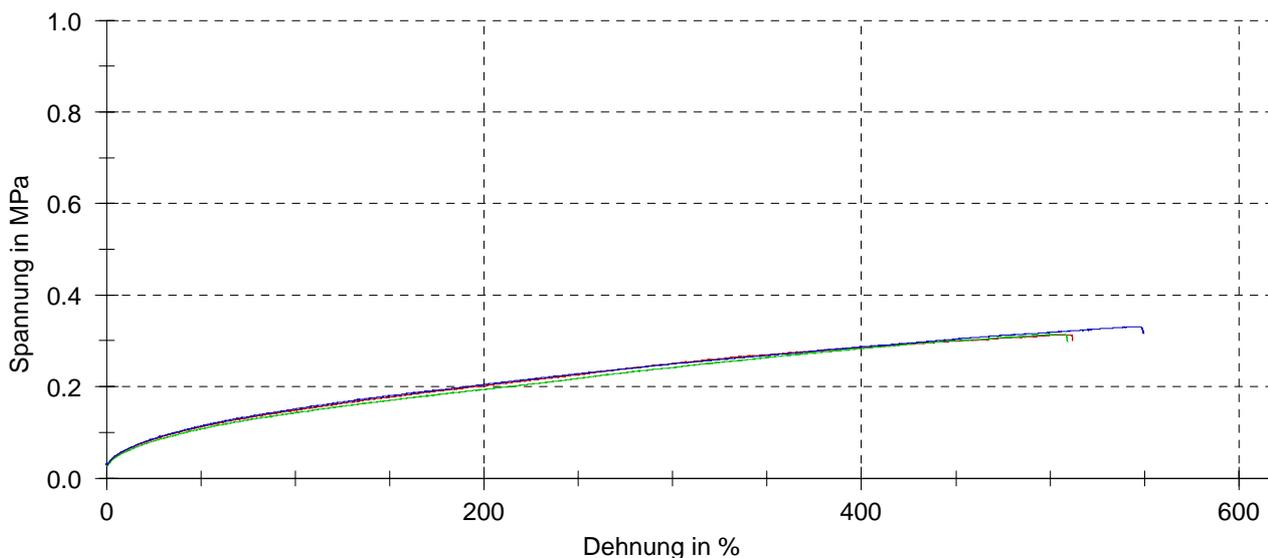
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min
 Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	5-1	19,49	-0,158	0,0293	0,1	0,313	509,8	0,301	511,9	3,23	10	32,30
2	5-2	19,24	-0,0355	0,0275	0,1	0,314	504,5	0,297	509,2	3,43	10	34,30
3	5-3	19,68	-0,128	-	-	0,331	545,8	0,316	549,5	3,1	10	31,00

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 3											
\bar{x}	19,47	-0,107	0,0284	0,1	0,319	520,0	0,305	523,5	3,253	10	32,53
s	0,22	0,0639	0,00128	0,0	0,00976	22,4	0,0101	22,5	0,1662	0,000	1,66
v	1,11	-59,58	4,49	9,30	3,06	4,32	3,30	4,30	5,11	0,00	5,11

Prüfprotokoll

Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :

Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 1 N

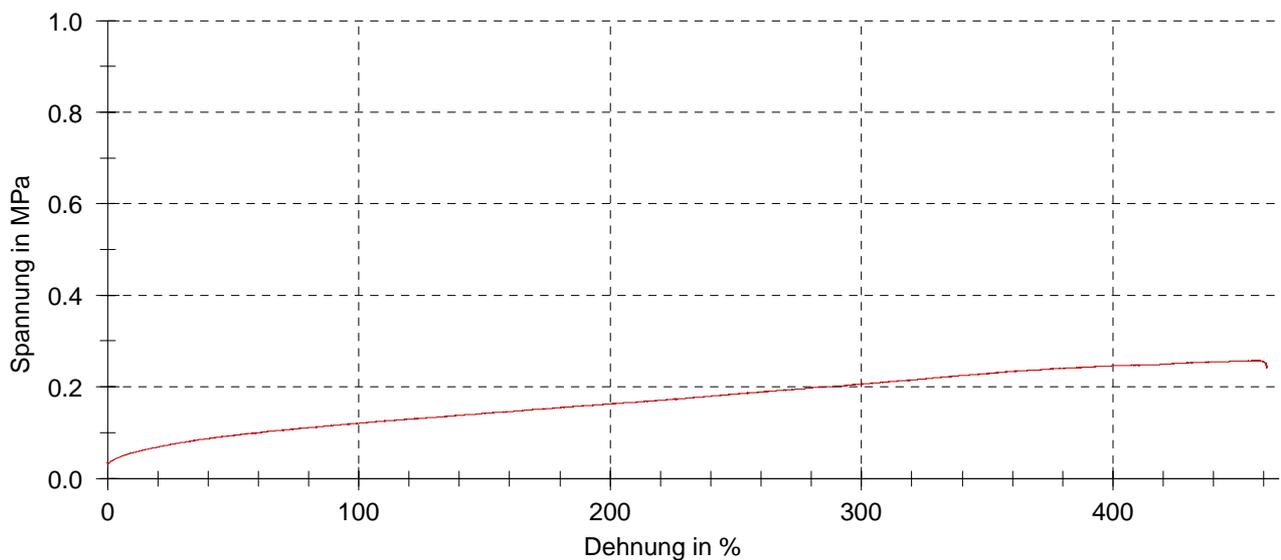
Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min

Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	6-1	21,65	-0,189	-	-	0,257	457,6	0,241	461,2	2,85	10	28,50

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav} mm	E _t MPa	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
n = 1	mm	MPa	MPa	%	MPa	%	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	21,65	-0,189	-	-	0,257	457,6	0,241	461,2	2,85	10	28,50
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
v	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Prüfmethode 1 1mm/min
0,7-1mm

Nr.	σ_M [N/mm]	Ausreißkraft	h [mm]	σ_R [N/mm]
1a	1,04	0,625	0,82	0,7622
1b	0,86	0,59	0,82	0,7195
2a	1,06	0,6125	0,7	0,8750
2b	0,86	0,5	0,7	0,7143
3a	0,83	0,5	0,75	0,6667
3b	0,91	0,45	0,75	0,6000
4a	0,84	0,58	0,91	0,6374
4b	0,84	0,55	0,91	0,6044
5a	0,93	0,48	0,92	0,5217
5b	0,83	0,65	0,92	0,7065
6a	0,72	0,6	0,99	0,6061
6b	0,68	0,48	0,99	0,4848
	0,87	0,55		0,66

Prüfmethode 1 1mm/min
1,1-1,5mm

Nr.	σ_M [N/mm]	Ausreißkraft	h [mm]	σ_R [N/mm]
1a	Probe ausgerissen			
1b	0,677	0,625	1,11	0,5631
2a	0,743	0,7	1,23	0,5691
2b	0,621	0,625	1,23	0,5081
3a	0,667	0,85	1,28	0,6641
3b	0,578	0,6	1,28	0,4688
4a	0,655	0,975	1,48	0,6588
4b	0,653	0,8	1,48	0,5405
5a	0,723	0,625	1,22	0,5123
5b	1,07	1,3	1,22	1,0656
6a	0,701	0,9	1,3	0,6923
6b	0,687	0,7	1,3	0,5385
	0,6705	0,74		0,571549997

Prüfmethode 2 50mm/min
0,7-1mm

Nr.	σ_M [N/mm]	Ausreißkraft	h [mm]	σ_R [N/mm]
1a	2,74	1,75	0,78	2,2436
1b	2,87	2,2	0,78	2,8205
2a	2,58	2,1	1,01	2,0792
2b	2,43	1,7	1,01	1,6832
3a	2,82	2,2	0,77	2,8571
3b	2,6	2	0,77	2,5974
4a	2,33	1,9	0,96	1,9792
4b	2,05	2	0,96	2,0833
5a	2,29	1,6	0,79	2,0253
5b	2,77	1,8	0,79	2,2785
	2,55	1,93		2,26

Prüfprotokoll

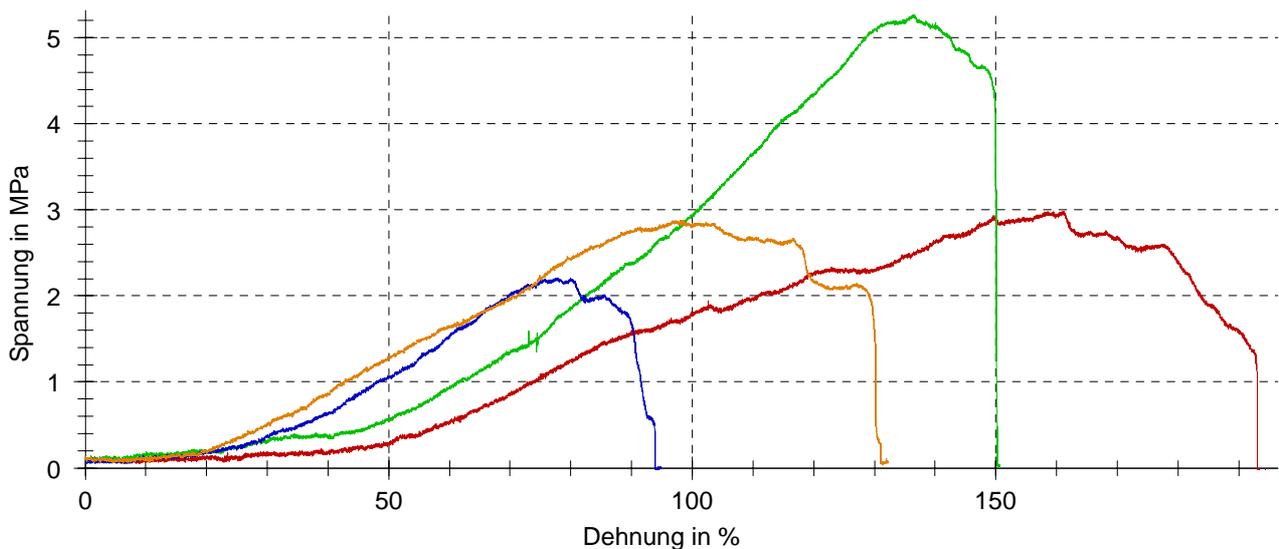
Prüfnorm : ÖNORM EN ISO 527 Probentyp :
 Werkstoff : Prüfer :

Vorkraft : 0,05 N
 Prüfgeschwindigkeit : 1 mm/min

Prüfergebnisse:

Nr	Probenkennung	L _{0 Trav} mm	σ _Y MPa	ε _Y %	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	h mm	b mm	A ₀ mm ²
1	B1	15,00	0,107	0,5	2,98	161,1	-	-	0,7	1	0,70
2	B2	15,00	0,144	0,9	5,27	136,4	-	-	0,7	1	0,70
3	B2	15,00	0,0954	0,7	2,21	77,7	-	-	0,7	1	0,70
4	B2	13,22	0,125	0,0	2,88	98,6	-	-	0,7	1	0,70

Seriengrafik:



Statistik:

Serie	L _{0 Trav}	σ _Y	ε _Y	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	h	b	A ₀
n = 4	mm	MPa	%	MPa	%	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	14,56	0,118	0,5	3,33	118,4	-	-	0,7	1	0,70
s	0,89	0,0211	0,4	1,33	37,4	-	-	0,000	0,000	0,00
v	6,11	17,93	72,65	40,04	31,58	-	-	0,00	0,00	0,00

Shore A - Härteprüfung

Härteprüfgerät Frank 38008

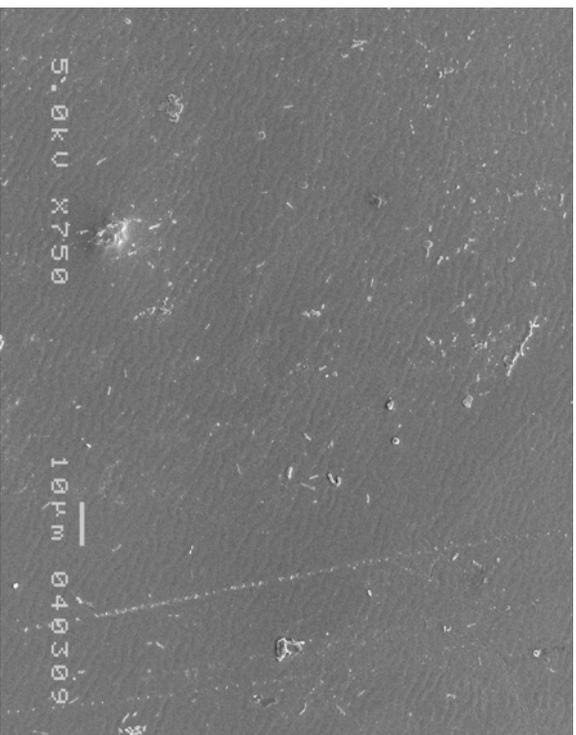
Prüfzeit: 15s

Temp [°C] Luftfeucht [%]
21 58

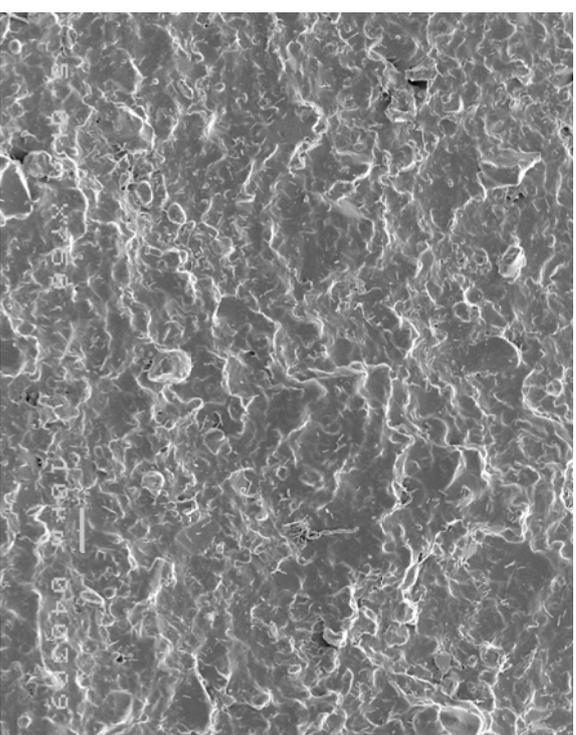
Härteprüfer DIN 53505

ISO/R 868

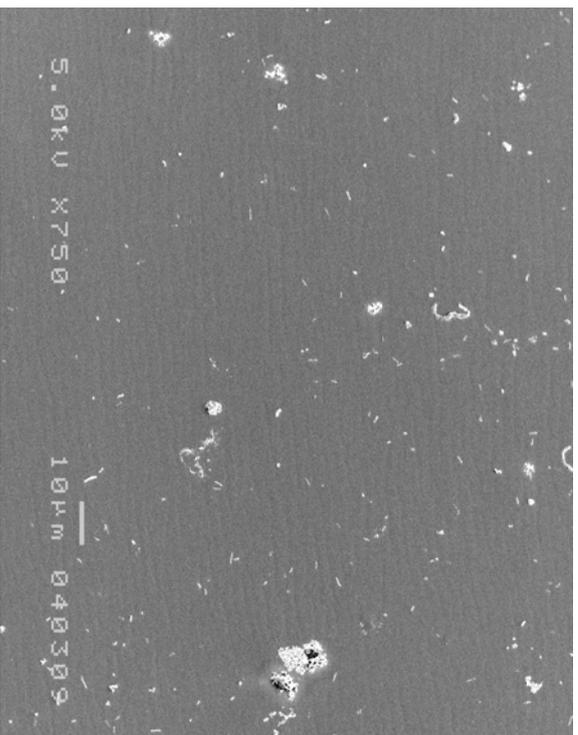
Probennr.	Verhältnis [Harz:Verdüner]						Verhältnis [Harz:Verdüner:Thio]				
	1:5	1:10	1:15	1:20	1:25	1:30	1:15:0,25	1:15:0,5	1:15:0,75	1:15:1	
1	56	51	48	50	45	43	50	39	42	26	
2	56	49	52	51	46	43	53	39	42	25	
3	60	52	52	50	47	43	53	37	43	25	
4	59	55	48	50	46	44	50	39	43	25	
5	59	49	49	48	45	43	50	39	42	24	
6	61	54	48	49	46	45	51	40	43	25	
7	65	53	51	48	48	44	53	39	41	25	
8	57	54	52	49	47	39	54	39	42	25	
9	65	53	51	49	45	41	49	38	42	24	
10	65	55	51	49	45	42	43	40	42	25	
Mittelwert	60,30	52,50	50,20	49,30	46,00	42,70	50,60	38,90	42,20	24,90	
-Modul [MPa]	1,29	0,906	1,14	1,02	0,827	0,716	1,03	0,507	0,601	0,14	
s	3,62	2,22	1,75	0,95	1,05	1,70	3,17	0,88	0,63	0,57	
VB	2,25	1,38	1,09	0,59	0,65	1,06	1,96	0,54	0,39	0,35	



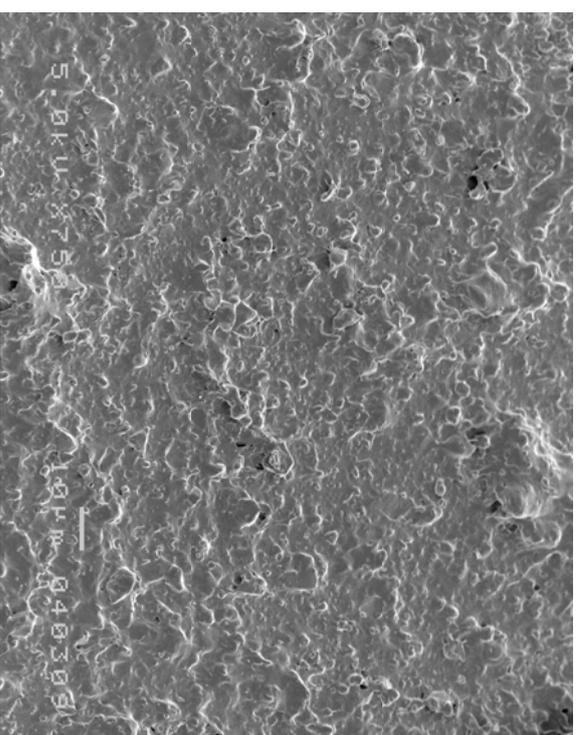
BS033 x 750 (glatte Seite)



BS033 x 750 (matte Seite)



BS034 x 750 (glatte Seite)



BS034 x 750 (matte Seite)

Rasterelektonen-

Mikroskop JSM-5400

5kV, Kipp: 15°, wd18

Präparation:

SOP HISTO-12, v 2.0

Chemische Trocknung
durch HMDS

Beschreibung

BS033 + BS034 (glatte

Oberfläche):

Glatt

BS033 + BS34 (matte

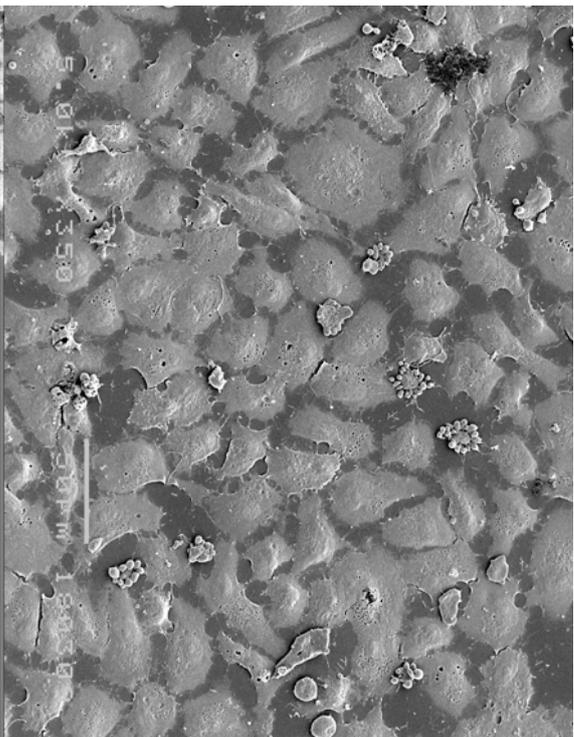
Oberfläche):

Rauhe Oberfläche; z.T.
Löcher von 50 – 100µm
zu sehen

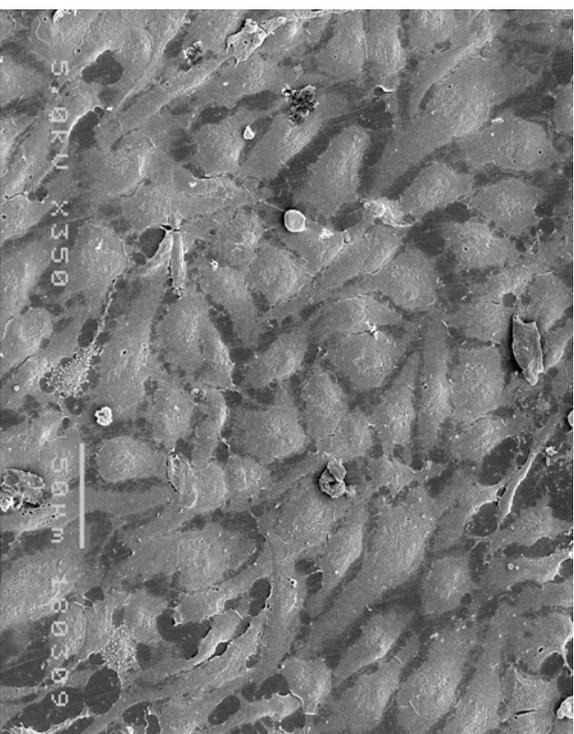
Seite 21/24

Technische Freigabe:

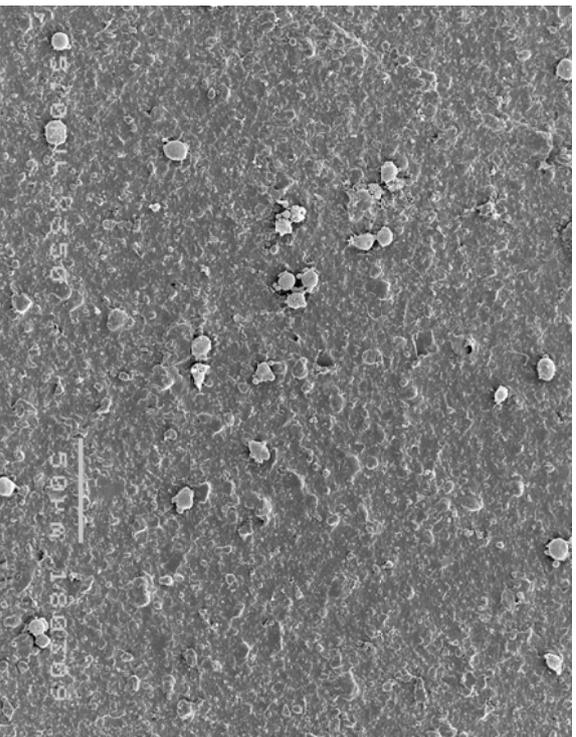
11.03.2009, Anneliese



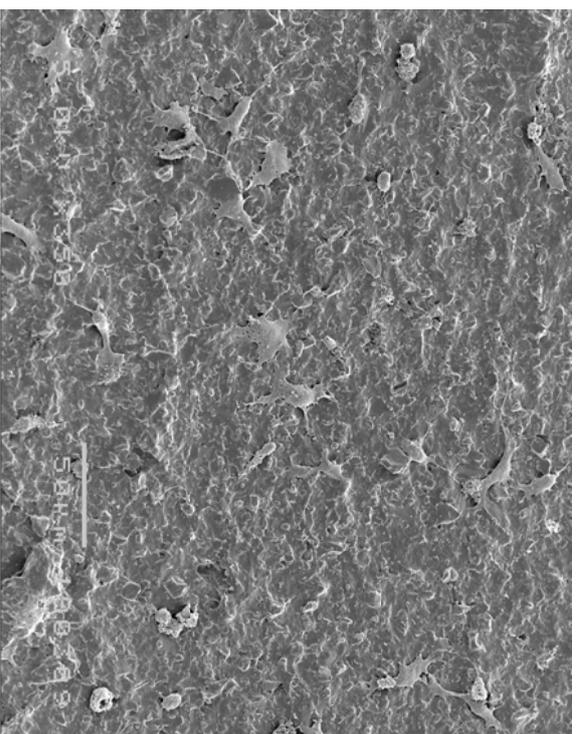
BS033 x 350 (glatte Seite besiedelt)



BS034 x 350 (glatte Seite besiedelt)



BS033 x 350 (matte Seite besiedelt)



BS034 x 350 (matte Seite besiedelt)

Rasterelektronen-
Mikroskop JSM-5400
5kV, Kipp. 15°, wd18

Präparation:
SOP HISTO-12, v.2.0
HMDS-Trocknung;

Besiedlung:
Nach AB-Cocktail – mit
HUVEC – 1d besiedelt;

Ergebnis:

BS033 (glatte

Oberfläche):

Reichlich mit HUVEC
bewachsen.

BS034 (glatte

Oberfläche):

Reichlich mit HUVEC
bewachsen.

BS033 (matte

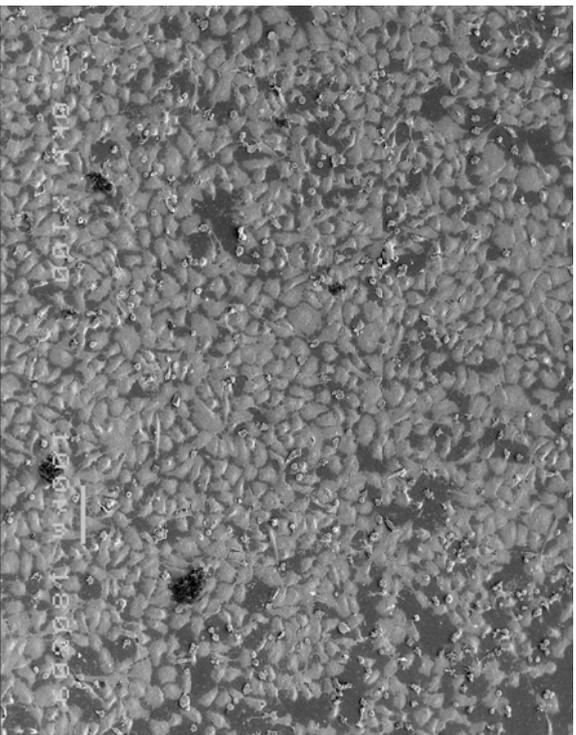
Oberfläche):

Vereinzelte bis mäßig
HUVEC, die kugelig
abgelöst sind.

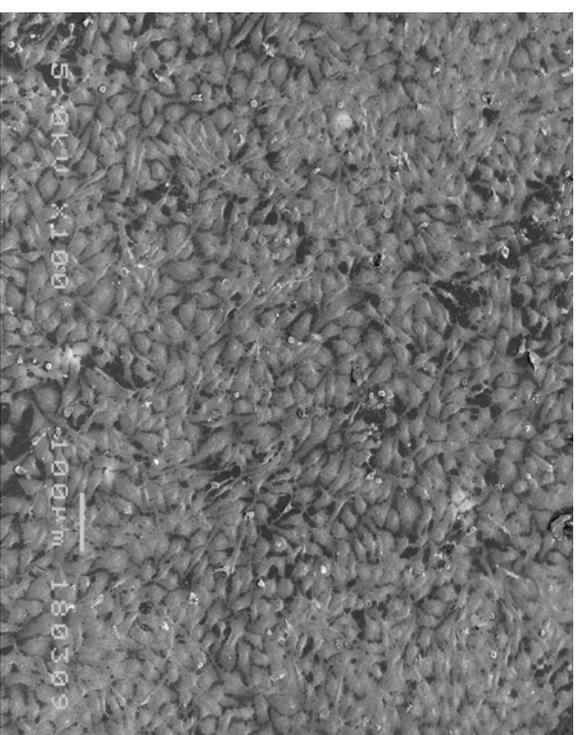
BS034 (matte

Oberfläche):

Vereinzelte bis mäßig
HUVEC, die zum Teil
anhafte, z.T. kugelig
abgelöst sind.



BS033 x 100 (glatte Seite)



BS034 x 100 (glatte Seite)

Präparationsauffälligkeit:

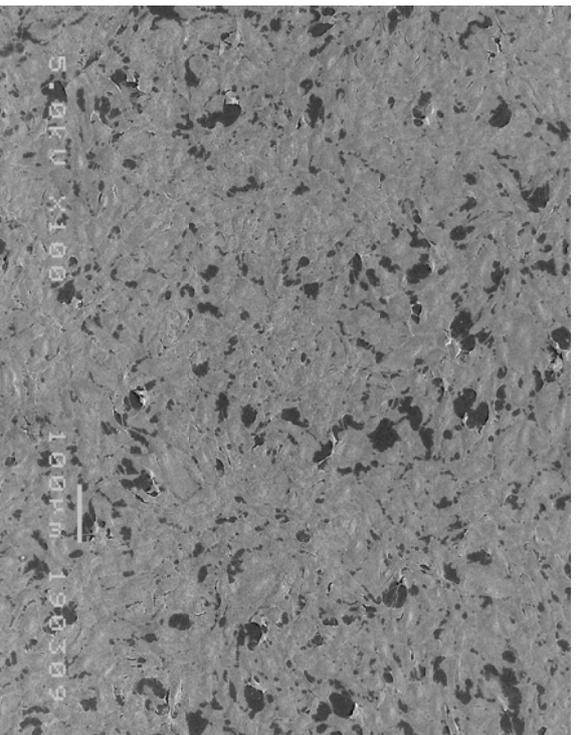
Materialien werden während der Alkohol-Entwässerungs-Reihe größer und schrumpfen im HMDS wieder;

Beschreibung:

Besiedlung immer mit Glasring;

Technische Freigabe:

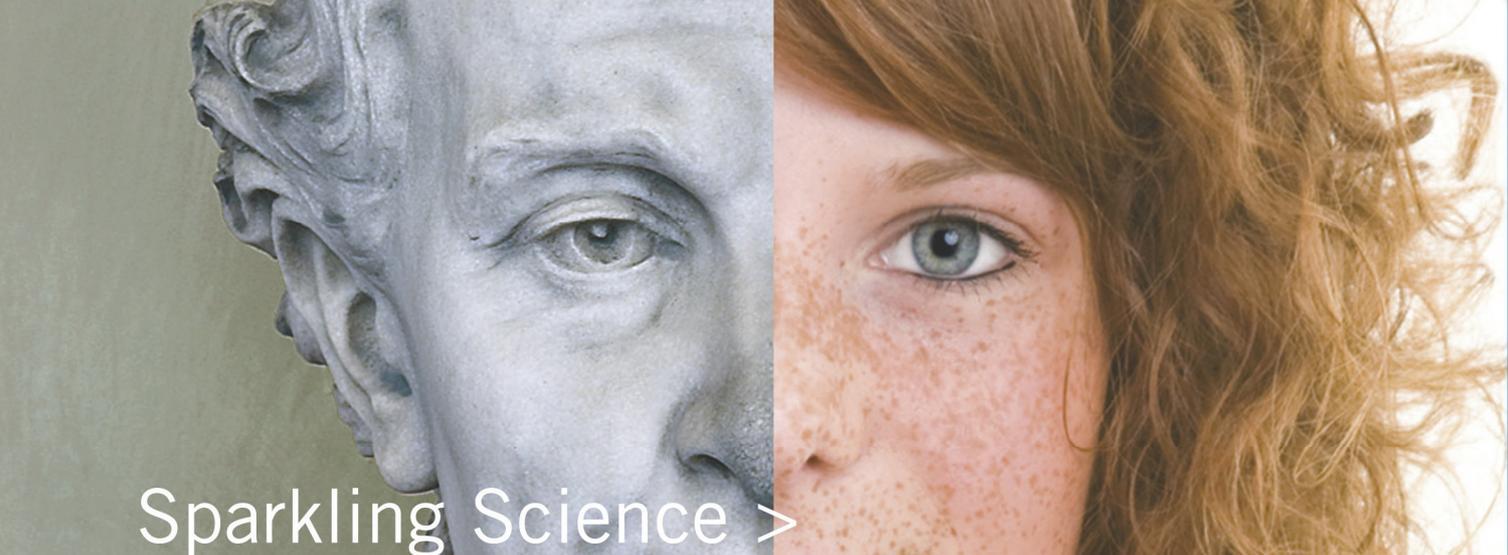
20.03.2009, Anneliese



Coverslip-Kontrolle:
Reichlich HUVEC

Abkürzungsverzeichnis

3DP	3D Printing
AcCys	Acetylcystein
ADM	Advanced Digital Manufacturing
BEA	2-[[[(Butylamino)carbonyl]-oxy]ethylacrylat
CEA	Cyanoethylacrylat
DLP	Digital Light Processing
DOD	3,6-Dioxa-1,8-octan-dithiol
DT	Dodecanthiol
EBM	Electron beam melting
EHA	2-Ethyl-hexylacrylat
FDM	Fused Deposition Modelling
HEA	2-(Hydroxyethyl)acrylat
HUVEC	Human umbilical vein endothelial cells
LOM	Laminated Object Modelling
MSL	Mikrostereolithographie
PDT	Propandithiol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	Rapid Prototyping
SLA (auch STL)	Stereolithographie
SLS	Selective Laser Sintering
TT	Pentaerythrit-tetrakis(3-mercaptopropionat)



Sparkling Science >
Wissenschaft ruft Schule
Schule ruft Wissenschaft

oead 

www.bmwf.gv.at
www.sparklingscience.at

BMWF^a

Bundesministerium für Wissenschaft
und Forschung