

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2004

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-38-7

**Entwicklung einer neuartigen Fertigungstechnik zur Herstellung
resorbierbarer Microfibrillarer Composites**

Beim Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
am 04. Juni 2003 genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Jürgen Michael Hoffmann

aus Mannheim

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
1. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Fakirov
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. R. Renz
3. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbundwerkstoffe (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern in den Jahren 1997 bis 2002.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich, Herrn Prof. Dr. S. Fakirov, Herrn Prof. Dr. M. Evstatiev und Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung und den mir gewährten Freiraum meiner Ausführungen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann für die Bereitschaft zur Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Renz für die Übernahme des Beisitzes.

Mein herzlicher Dank gilt weiterhin allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, den Kolleginnen und Kollegen sowie den Studenten, die durch ihre tatkräftige Hilfe, ihrem persönlichen Einsatz und dem immer sehr angenehmen Umgang maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Dissertation liegen Forschungsarbeiten zugrunde, die mit den Mitteln der Stiftung Industrieforschung, Köln, und der Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation, Mainz, gefördert wurden.

Besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Firma Boehringer Ingelheim AG, Dr. H. Liedtke, und der Firma Aesculap CO&KG, Dr. U. Fink, die mich während meiner Arbeit großzügig mit Material unterstützten und die mir bei fachlichen Fragen stets hilfreich zur Seite gestanden haben.



INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	V
1 EINLEITUNG	1
2 STAND DER TECHNIK	4
2.1 Resorbierbare Implantate	4
2.2 Herstellung von MFC	15
2.3 Möglichkeiten der Formgebung	18
2.4 Die wirtschaftliche Bedeutung und der ethische Nutzen	19
2.5 Ziele der Arbeit	22
3 EXPERIMENTELLES	25
3.1 Verwendete Materialien	25
3.2 Solid-State Extrusion	27
3.2.1 Versuchsführung	27
3.2.2 Entwicklung der Geräte und des Geräteaufbaus	29
3.3 MFC-Prozeß	32
3.3.1 Versuchsführung	32
3.3.2 Werkzeugentwicklung und Geräteaufbau	33
3.4 Werkstoffcharakterisierung	35
3.4.1 Mechanische Charakterisierung	35
3.4.2 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)	36
3.4.3 Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC)	37
3.4.4 Plattenrheometer	37
3.4.5 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	37
3.4.6 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie	37
3.4.7 Beurteilung des Abbauverhaltens	38

4	ERGEBNISSE	39
4.1	Ergebnisse der Solid-State-Extrusion	39
4.1.1	Solid-State-Extrusion Verarbeitungsprozeß	39
4.1.2	Mechanische Eigenschaften	42
4.1.3	Thermische Eigenschaften.....	46
4.1.4	Morphologie	50
4.2	Anforderungen an den MFC-Prozeß.....	52
4.2.1	Klassische Anforderungen	52
4.2.2	Modellansatz und erweiterte Anforderung.....	56
4.2.3	Verifikation des Modells	59
4.3	Werkstoff- und Verfahrensentwicklung	61
4.3.1	Lösungsversuch des MFC-Verfahrens mittels einer Temperung .	61
4.3.2	Der Lösungsansatz zur Optimierung des MFC-Verfahrens.....	64
4.3.3	Erweiterung des Lösungsansatzes	66
4.3.4	Optimierung der Verarbeitungstechnik.....	70
4.4	Werkstoffcharakterisierung	72
4.4.1	Mechanische Charakterisierung.....	72
4.4.2	Rheologische Charakterisierung	81
4.4.3	Morphologische Charakterisierung	86
4.4.4	Thermische Charakterisierung	93
4.4.5	Charakterisierung des Abbauverhaltens	95
5	DISKUSSION	97
5.1	Entwicklung eines erweiterten MFC-Prozeßkonzeptes.....	97
5.2	Evaluierung der mechanischen Eigenschaften	99
5.3	Korrelation der Messungen für ein Verarbeitungsfenster.....	105
5.4	Bewertung der Prozeßführung.....	112
6	ZUSAMMENFASSUNG	115
7	LITERATURVERZEICHNIS	120
8	LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN	127

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig die Verarbeitungstechnik zur Entwicklung und Herstellung von Microfibrillaren Composites (MFCs) im Bereich der resorbierbaren Polymeren angewandt. Ziel war die Herstellung eines polymeren MFC-Knochennagel-Implantats aus den zwei biodegradierbaren Werkstoffen Polylaktid und Polyglykolid, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den Ausgangswerkstoffen zu erzielen. Die biodegradierbaren MFCs wurden schließlich bzgl. ihres mechanischen Leistungspotentials gegenüber der alternativen Herstellungstechnik „Solid-State-Extrusion“ bewertet.

Die vier verschiedenen Polylaktide, Poly-L-laktid (PLLA), Polylaktid (PLA), Poly-DL-laktid (PLDLA), Poly-LDL-laktid (PLDLLA) und der Werkstoff Polyglykolid (PGA) bildeten vier Werkstoffpaarungen für die MFC-Versuchsreihen. Für die Solid-State-Extrusion standen die vier Polylaktide aus der MFC-Serie sowie mehrere kompatible Polylaktidmischungen zur Verfügung.

Innerhalb der Untersuchungen wurde zuerst das Verfahren der Solid-State-Extrusion optimiert, da es hier auch Überschneidungen in den MFC-Verarbeitungsetappen gab. Um den MFC-Prozess optimieren zu können, wurden theoretische Überlegungen und schematische Modellansätze aufgestellt, die dann durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt und verifiziert wurden. Aus der entwickelten Modellvorstellung konnten Lösungsansätze hergeleitet werden, welche die von Fakirov et al. aufgestellten MFC-Bedingungen erweiterten und eine Herstellung von resorbierbaren Microfibrillaren Composites ermöglichten.

Die 3-Punkt-Biegeuntersuchungen der MFC-Werkstoffpaarung zeigten für eine PGA/PLA 30:70-Mischung eine Erhöhung der mechanischen Steifigkeit um 30 % und der Festigkeit um 20 % gegenüber dem reinen Polylaktid. Die initiale Leistungssteigerung mittels der Solid-State-Extrusion fällt mit über 120 % Steigerung deutlich stärker aus als die der MFCs, jedoch reduziert sich der Gewinn unter Berücksichtigung eines Umformprozesses auf ca. 50 %. Weiterhin konnten die MFCs mittels dem Spritzgießverfahren in komplexe Geometrien geformt werden. Abschließend wurde für den MFC-Prozeß ein Verarbeitungsfenster hergeleitet.

Abstract

This thesis aimed at developing and producing bioresorbable Microfibrillar Composites (MFCs) for polymer bone nails. The main goal was to create a complete resorbable Microfibrillar Composite made from the two common commercial polymers polylactide (PLA) and polyglycolide (PGA). The mechanical strength and stiffness of this new composite should be significantly higher in comparison to the native materials. To evaluate their mechanical potential, the produced MFCs were compared to the alternative technique of solid-state-extrusion.

Four different polymer blends in different component ratios were developed and investigated for the MFC series. These blends were made of four different polylactides, two amorphous and two partially crystalline polylactides, together with polyglycolide as the reinforcing material. For the solid-state-extrusion, four native polylactides from the MFC series and several miscible polylactide blends were produced.

Following the experimental studies, the process of solid-state-extrusion was optimized first. Furthermore a theoretical model was developed for optimizing the MFC process. This model was proved by experimental data and microscopy investigations. Due to the model it was possible to develop solutions for the MFC-processing. In addition the basic rules developed by Fakirov et al. were extended.

The mechanical properties were evaluated by 3 point bending tests. An increase of 30 % for the stiffness and 20 % for the bending strength in comparison to the native polylactide was reached by a MFC-PGA/PLA 30:70. For the solid-state-extrusion, a significant increase of 120 % was possible. But considering an additional forming process, the mechanical properties dropped to 50 % of the initial values. Furthermore, regarding the MFC-process, it was possible to get complex shapes like the bone nails by injection molding. In conclusion a processing window was established for the MFC-process.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ADSC	Temperaturmodulierte Differential-Enthalpie-Kalorimetrie
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential-Enthalpie-Kalorimetrie
MFC	Microfibrillarer Composite
PA 6	Polyamid 6
PDLA	Poly-D-Lactid
PDLLA	Poly-D,L-Lactid
PET	Polyethylenterephthalat
PGA	Polyglycolid
PLA	Polylactid
PLLA	Poly-L-Lactid
PLDLLA	Poly(L-Lactid-co-D,L-Lactid)
SR-PGA	Self-Reinforced Polyglycolid
SR-PLLA	Self-Reinforced Poly-L-Lactid
T	Verarbeitungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$T_{m,Komponente A}$	Schmelztemperatur der Komponente A
$T_{m,Komponente B}$	Schmelztemperatur der Komponente B
$T_{m,PLA}$	Schmelztemperatur Polylactid
$T_{m,PGA}$	Schmelztemperatur Polyglycolid
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung

Formelzeichen lateinische Buchstaben

D	[mm]	Durchmesser des Vorformlings
d	[mm]	Durchmesser des Extrudats
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
E^*	[MPa]	Komplexer E-Modul
$ E^* $	[MPa]	Betrag des Komplexen E-Moduls
F	[N]	Kraft

G^*	[MPa]	Komplexer Schubmodul
L	[mm]	Düsenlänge
p	[bar]	Druck
T	[°C]	Temperatur
$\tan\delta$	[1]	Mechanischer Verlustfaktor
v	[mm/min]	Umformgeschwindigkeit
X	[%]	Kristallinität

Formelzeichen griechische Buchstaben

α	[°]	Düseneinlaufwinkel
δ	[°]	Phasenwinkel
ΔH_m	[J/g]	Schmelzenthalpie
ΔH_m^0	[J/g]	Schmelzenthalpie bei maximaler Kristallinität (Literaturwert)
ε	[1]	Dehnung
ε_A	[1]	Dehnung der Komponente A
ε_M	[1]	Bruchdehnung der Matrix
λ	[1]	Umformgrad
η	[Pa*s]	Viskosität
η^*	[Pa*s]	Komplexe Viskosität
ω	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
σ	[N/mm ²]	Spannung
σ_A	[N/mm ²]	Zugspannung der Komponente A
σ_B	[N/mm ²]	Zugspannung der Komponente B
σ_M	[N/mm ²]	Zugfestigkeit der Matrix

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	V
1 EINLEITUNG	1
2 STAND DER TECHNIK	4
2.1 Resorbierbare Implantate	4
2.2 Herstellung von MFC	15
2.3 Möglichkeiten der Formgebung	18
2.4 Die wirtschaftliche Bedeutung und der ethische Nutzen	19
2.5 Ziele der Arbeit	22
3 EXPERIMENTELLES	25
3.1 Verwendete Materialien	25
3.2 Solid-State Extrusion	27
3.2.1 Versuchsführung	27
3.2.2 Entwicklung der Geräte und des Geräteaufbaus	29
3.3 MFC-Prozeß	32
3.3.1 Versuchsführung	32
3.3.2 Werkzeugentwicklung und Geräteaufbau	33
3.4 Werkstoffcharakterisierung	35
3.4.1 Mechanische Charakterisierung	35
3.4.2 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)	36
3.4.3 Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC)	37
3.4.4 Plattenrheometer	37
3.4.5 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	37
3.4.6 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie	37
3.4.7 Beurteilung des Abbauverhaltens	38

4	ERGEBNISSE	39
4.1	Ergebnisse der Solid-State-Extrusion	39
4.1.1	Solid-State-Extrusion Verarbeitungsprozeß	39
4.1.2	Mechanische Eigenschaften	42
4.1.3	Thermische Eigenschaften.....	46
4.1.4	Morphologie	50
4.2	Anforderungen an den MFC-Prozeß.....	52
4.2.1	Klassische Anforderungen	52
4.2.2	Modellansatz und erweiterte Anforderung.....	56
4.2.3	Verifikation des Modells	59
4.3	Werkstoff- und Verfahrensentwicklung	61
4.3.1	Lösungsversuch des MFC-Verfahrens mittels einer Temperung .	61
4.3.2	Der Lösungsansatz zur Optimierung des MFC-Verfahrens.....	64
4.3.3	Erweiterung des Lösungsansatzes	66
4.3.4	Optimierung der Verarbeitungstechnik.....	70
4.4	Werkstoffcharakterisierung	72
4.4.1	Mechanische Charakterisierung.....	72
4.4.2	Rheologische Charakterisierung	81
4.4.3	Morphologische Charakterisierung	86
4.4.4	Thermische Charakterisierung	93
4.4.5	Charakterisierung des Abbauverhaltens	95
5	DISKUSSION	97
5.1	Entwicklung eines erweiterten MFC-Prozeßkonzeptes.....	97
5.2	Evaluierung der mechanischen Eigenschaften	99
5.3	Korrelation der Messungen für ein Verarbeitungsfenster.....	105
5.4	Bewertung der Prozeßführung.....	112
6	ZUSAMMENFASSUNG	115
7	LITERATURVERZEICHNIS	120
8	LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN	127

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig die Verarbeitungstechnik zur Entwicklung und Herstellung von Microfibrillaren Composites (MFCs) im Bereich der resorbierbaren Polymeren angewandt. Ziel war die Herstellung eines polymeren MFC-Knochennagel-Implantats aus den zwei biodegradierbaren Werkstoffen Polylaktid und Polyglykolid, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den Ausgangswerkstoffen zu erzielen. Die biodegradierbaren MFCs wurden schließlich bzgl. ihres mechanischen Leistungspotentials gegenüber der alternativen Herstellungstechnik „Solid-State-Extrusion“ bewertet.

Die vier verschiedenen Polylaktide, Poly-L-laktid (PLLA), Polylaktid (PLA), Poly-DL-laktid (PLDLA), Poly-LDL-laktid (PLDLLA) und der Werkstoff Polyglykolid (PGA) bildeten vier Werkstoffpaarungen für die MFC-Versuchsreihen. Für die Solid-State-Extrusion standen die vier Polylaktide aus der MFC-Serie sowie mehrere kompatible Polylaktidmischungen zur Verfügung.

Innerhalb der Untersuchungen wurde zuerst das Verfahren der Solid-State-Extrusion optimiert, da es hier auch Überschneidungen in den MFC-Verarbeitungsetappen gab. Um den MFC-Prozess optimieren zu können, wurden theoretische Überlegungen und schematische Modellansätze aufgestellt, die dann durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt und verifiziert wurden. Aus der entwickelten Modellvorstellung konnten Lösungsansätze hergeleitet werden, welche die von Fakirov et al. aufgestellten MFC-Bedingungen erweiterten und eine Herstellung von resorbierbaren Microfibrillaren Composites ermöglichten.

Die 3-Punkt-Biegeuntersuchungen der MFC-Werkstoffpaarung zeigten für eine PGA/PLA 30:70-Mischung eine Erhöhung der mechanischen Steifigkeit um 30 % und der Festigkeit um 20 % gegenüber dem reinen Polylaktid. Die initiale Leistungssteigerung mittels der Solid-State-Extrusion fällt mit über 120 % Steigerung deutlich stärker aus als die der MFCs, jedoch reduziert sich der Gewinn unter Berücksichtigung eines Umformprozesses auf ca. 50 %. Weiterhin konnten die MFCs mittels dem Spritzgießverfahren in komplexe Geometrien geformt werden. Abschließend wurde für den MFC-Prozeß ein Verarbeitungsfenster hergeleitet.

Abstract

This thesis aimed at developing and producing bioresorbable Microfibrillar Composites (MFCs) for polymer bone nails. The main goal was to create a complete resorbable Microfibrillar Composite made from the two common commercial polymers polylactide (PLA) and polyglycolide (PGA). The mechanical strength and stiffness of this new composite should be significantly higher in comparison to the native materials. To evaluate their mechanical potential, the produced MFCs were compared to the alternative technique of solid-state-extrusion.

Four different polymer blends in different component ratios were developed and investigated for the MFC series. These blends were made of four different polylactides, two amorphous and two partially crystalline polylactides, together with polyglycolide as the reinforcing material. For the solid-state-extrusion, four native polylactides from the MFC series and several miscible polylactide blends were produced.

Following the experimental studies, the process of solid-state-extrusion was optimized first. Furthermore a theoretical model was developed for optimizing the MFC process. This model was proved by experimental data and microscopy investigations. Due to the model it was possible to develop solutions for the MFC-processing. In addition the basic rules developed by Fakirov et al. were extended.

The mechanical properties were evaluated by 3 point bending tests. An increase of 30 % for the stiffness and 20 % for the bending strength in comparison to the native polylactide was reached by a MFC-PGA/PLA 30:70. For the solid-state-extrusion, a significant increase of 120 % was possible. But considering an additional forming process, the mechanical properties dropped to 50 % of the initial values. Furthermore, regarding the MFC-process, it was possible to get complex shapes like the bone nails by injection molding. In conclusion a processing window was established for the MFC-process.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ADSC	Temperaturmodulierte Differential-Enthalpie-Kalorimetrie
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential-Enthalpie-Kalorimetrie
MFC	Microfibrillarer Composite
PA 6	Polyamid 6
PDLA	Poly-D-Lactid
PDLLA	Poly-D,L-Lactid
PET	Polyethylenterephthalat
PGA	Polyglycolid
PLA	Polylactid
PLLA	Poly-L-Lactid
PLDLLA	Poly(L-Lactid-co-D,L-Lactid)
SR-PGA	Self-Reinforced Polyglycolid
SR-PLLA	Self-Reinforced Poly-L-Lactid
T	Verarbeitungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$T_{m,Komponente A}$	Schmelztemperatur der Komponente A
$T_{m,Komponente B}$	Schmelztemperatur der Komponente B
$T_{m,PLA}$	Schmelztemperatur Polylactid
$T_{m,PGA}$	Schmelztemperatur Polyglycolid
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung

Formelzeichen lateinische Buchstaben

D	[mm]	Durchmesser des Vorformlings
d	[mm]	Durchmesser des Extrudats
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
E^*	[MPa]	Komplexer E-Modul
$ E^* $	[MPa]	Betrag des Komplexen E-Moduls
F	[N]	Kraft

G^*	[MPa]	Komplexer Schubmodul
L	[mm]	Düsenlänge
p	[bar]	Druck
T	[°C]	Temperatur
$\tan\delta$	[1]	Mechanischer Verlustfaktor
v	[mm/min]	Umformgeschwindigkeit
X	[%]	Kristallinität

Formelzeichen griechische Buchstaben

α	[°]	Düseneinlaufwinkel
δ	[°]	Phasenwinkel
ΔH_m	[J/g]	Schmelzenthalpie
ΔH_m^0	[J/g]	Schmelzenthalpie bei maximaler Kristallinität (Literaturwert)
ε	[1]	Dehnung
ε_A	[1]	Dehnung der Komponente A
ε_M	[1]	Bruchdehnung der Matrix
λ	[1]	Umformgrad
η	[Pa*s]	Viskosität
η^*	[Pa*s]	Komplexe Viskosität
ω	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
σ	[N/mm ²]	Spannung
σ_A	[N/mm ²]	Zugspannung der Komponente A
σ_B	[N/mm ²]	Zugspannung der Komponente B
σ_M	[N/mm ²]	Zugfestigkeit der Matrix

1 EINLEITUNG

Metallische Platten, Stifte und Schrauben werden zur rigiden inneren Fixation von gebrochenen Knochen eingesetzt. Diese Implantate erlauben eine Reposition der Knochenfragmente, sowie einen interfragmentären Druck, welcher die Heilung begünstigt. Diese rigide innere Fixation gibt dem Patienten, im Gegensatz zu anderen Behandlungsmethoden wie beispielsweise der Gipsbehandlung, schon wenige Tage nach der Operation wieder eine umfangreiche Mobilität zurück [1-3].

Die hohe Steifigkeit von metallischen Implantaten ($E_{\text{Stahl}}=210 \text{ GPa}$, $E_{\text{Titan}}=100 \text{ GPa}$) kann jedoch zur Entlastung des unter der Platte liegenden Knochens ($E_{\text{Kortikalis}}\approx 20 \text{ GPa}$) führen (stress shielding) und somit nach einer gewissen Zeit zu einer Knochenrückbildung. Die metallischen Implantate werden dann nach erfolgter Heilung auch meist wieder entfernt, um eben diesen möglichen Langzeiteinflüssen, wie zum Beispiel Korrosion, Druck auf das umliegende Gewebe oder einem potentiellen Lösen oder Brechen der Schrauben, vorzubeugen.

Bei der Verwendung von Platten, Stiften und Schrauben aus einem degradablen Werkstoff erübrigt sich die Zweitoperation, was mit erheblichen finanziellen Einsparungen (Spitalkosten, Arbeitsausfall, etc.) verbunden ist. Mit dem graduellen Verlust der mechanischen Eigenschaften dieser Implantate wird eine allmähliche Umlagerung der Last vom Implantat zum heilenden Knochen erreicht und das Knochenwachstum stimuliert [4, 5].

Aus der Gruppe der synthetisch abbaubaren Polymere sind die resorbierbaren Polyester die erfolgversprechendsten. Diese Materialien zeigen hervorragende Kompatibilität zu lebendem Gewebe, werden primär durch Hydrolyse zu körpereigenen Substanzen abgebaut und im Stoffwechsel metabolisiert. Im medizinischen Einsatz befinden sich vor allem Polymere aus Polylactid, Polyglycolid und Polydioxanon. Beim Abbau werden die Polymerketten durch Anlagerung von Wasser (Hydrolyse) wieder in die Grundbausteine zerlegt.

Allerdings werfen eine Reihe von Eigenschaften dieser Polymere noch Probleme auf, die nur einen begrenzten Einsatz dieser Materialien zulassen. So sind die mechanischen Eigenschaften zu niedrig, um einen Einsatz in stärker belastete

Knochenpartien zulassen zu können. Dies kann auch nicht durch eine „Versteifung“ im Sinne einer Überdimensionierung des Implantats kompensiert werden, da die sauren Abbauprodukte dieser Polymere Entzündungsreaktionen im Gewebe induzieren können. Deshalb muß das Ziel die Erhöhung der spezifischen Festigkeit innerhalb der genannten medizinischen Randbedingungen sein, damit entweder bei gleicher Implantatfestigkeit eine kleinere Menge an Polymer in den Körper implantiert werden kann, oder im Umkehrschluß bei gleicher Implantatmasse größere Knochendefekte behandelt werden können.

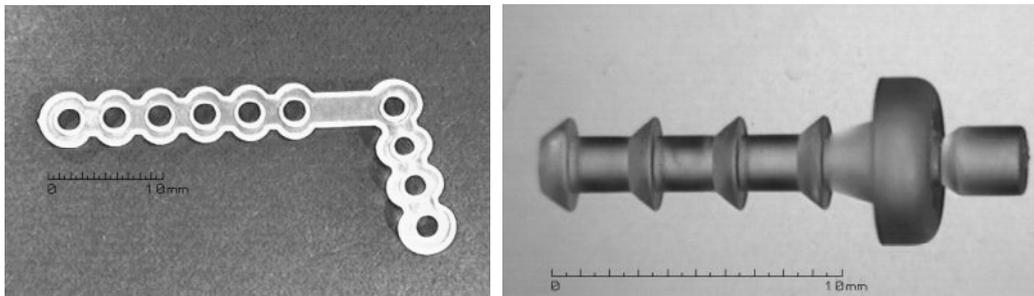


Bild 1.1: Beispiele für spritzgegossene, degradierbare Implantate, die sich nach der Implantation im Körper allmählich abbauen. Die Platte (linkes Bild) und Dübel (rechtes Bild) sind aus Polylaktid gefertigt, einem resorbierbaren, polymeren Implantatwerkstoff [3].

Bisherige Konzepte zur Verstärkung von resorbierbaren Implantaten beschäftigen sich entweder mit dem Einbringen von Fasern in eine Matrix oder mit der sogenannten Selbstverstärkung (siehe Bild 1.2) [6-9]. Bei Werkstoffen aus der erstgenannten Gruppe zeigen einige Versuche recht hohe Initialfestigkeiten, jedoch degradiert das Material bei *in vitro* Tests relativ schnell, da eindringende Feuchtigkeit die Faser-Matrix-Haftung schädigt und damit die Festigkeit des Verbundes herabsetzt. Bei dem Konzept der Selbstverstärkung ist ein Erfolg dahingehend erzielt worden, daß eine hohe Initialfestigkeit erreicht wird, die auch bei einer Degradation über einen genügend langen Zeitraum idealerweise nur allmählich abnimmt. Der Nachteil bei diesem Verfahren ist allerdings die Einschränkung der Wahl der Verstärkungsrichtung, und zwar ist aufgrund der Technologie die unidirektionale Verstärkung weitgehend nur in der Hauptachse möglich.

Abhilfe kann hier ein Microfibrillärer Composite (MFC) bringen, da er sowohl verstärkende Elemente in sich birgt, aber auch durch eine geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses keine durchgehenden Diffusionswege vorliegen, so daß die

Haftung der beiden Komponenten über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Ähnlich wie ein konventioneller kurzfaserverstärkter Verbund läßt sich auch hiermit gezielt eine Verstärkung ins Bauteil einbringen.

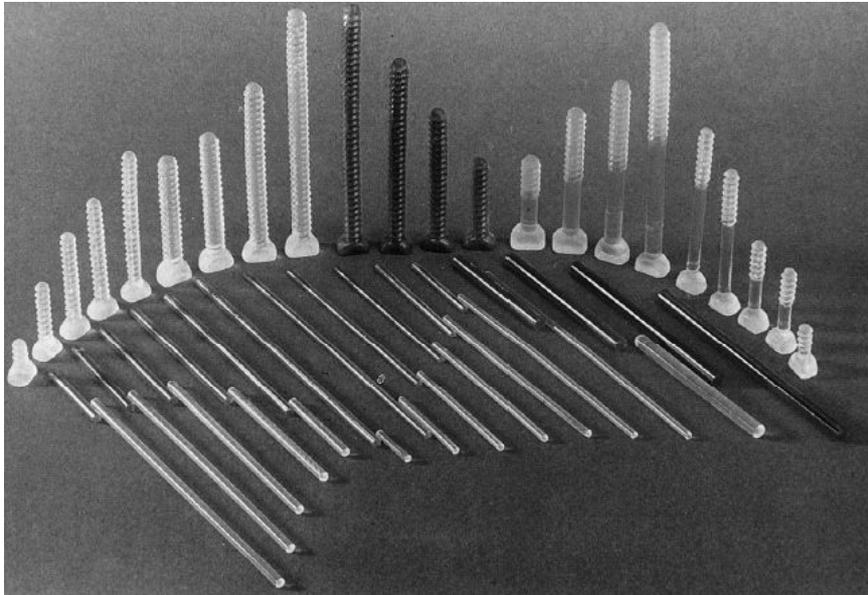


Bild 1.2: Hochorientierte, resorbierbare Stifte und Schrauben zur Fixierung von Knöchelfrakturen aus Polylaktid (hell) und Polyglykolid (dunkel) (Handelsname Biofix). Im Vergleich zu den spritzgegossenen Implantaten erzielen diese höhere mechanische Kennwerte, jedoch sind nur einfache geometrische Formen möglich [6].

Daher soll durch Anwendung dieser innovativen Verarbeitungstechnologie für den Bereich der Unfallchirurgie und Orthopädie ein neuartiger, vollständig bioabbaubarer Verbundwerkstoff entwickelt werden, aus dem Knochennägel gefertigt werden können. Dieses Material soll dabei zum einen höhere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den derzeit im klinischen Einsatz befindlichen Werkstoffen aufweisen, zum anderen aber auch eine Weiterverarbeitung in einem nachfolgenden Prozeß erlauben, wie beispielsweise dem Spritzgießen. Daher werden in diesem Forschungsvorhaben zwei Stoßrichtungen, nämlich eine materialtechnische und eine verarbeitungstechnische Richtung verfolgt. Diese umfassen sowohl die Entwicklung von für die MFC-Technik geeigneten Materialsystemen, als auch die Verbesserung der hierzu notwendigen Maschinenteknologie.

2 Stand der Technik

2.1 Resorbierbare Implantate

Die Erfolge, die mit synthetischen Nahtmaterial erzielt wurden, führten dazu, daß in den letzten 15 bis 20 Jahren eine Vielzahl von resorbierbaren Implantaten entwickelt und vorklinisch getestet wurde [10-24]. In der Zwischenzeit sind mehrere Systeme kommerziell erhältlich, so beispielsweise chirurgisches Nahtmaterial zum Wundverschluß auf der Basis von Polyglycolid oder aber auch Nägel und Stifte (Pins) aus biodegradierbaren Polymeren für die operative Refixierung von Frakturen an Gelenkflächen und Radiusköpfchenfrakturen (siehe Bild 2.1). Sie werden zur Fixierung von Knochenabsplitterungen oder Knochensegmenten sowie als Marknagel für kleine Knochen benutzt, da sie sich aufgrund ihrer Steifigkeit ähnlich der eines Knochens hierzu bestens eignen [25-37].

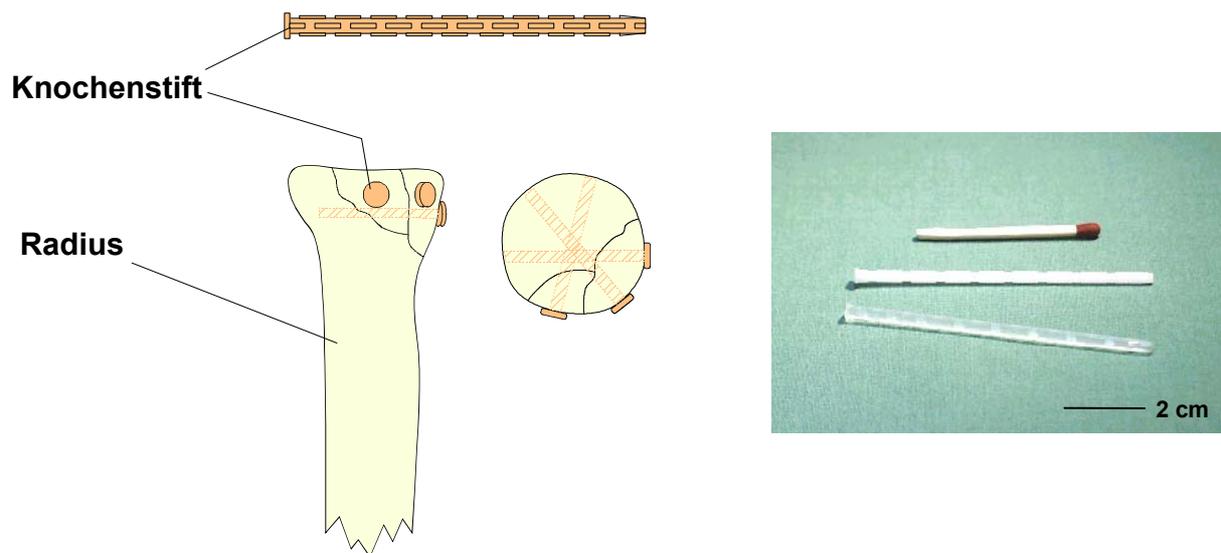


Bild 2.1: Resorbierbarer Knochennagel zur Behandlung von Radiusköpfchenfrakturen (eigene Aufnahme).

In anderen Bereichen der Osteosynthese kommen diese Werkstoffe allerdings aufgrund ihrer hierfür nicht ausreichenden Festigkeiten bisher nur mit größter Zurückhaltung zum Einsatz (siehe Bild 2.2) [1, 6, 10, 38]. Erfahrungsberichte bei der Stabilisierung von Sprunggelenkfrakturen mittels Schrauben und Platten aus Polylaktid liegen zwar hierzu vor, auch werden schon sogenannte Interferenzschrauben aus Polylaktid (PLA), Polyglykolid (PGA) und PGA-PLA-Copolymer beim rekonstruktiven Verfahren im Bereich des vorderen und hinteren

Kreuzbandes eingesetzt, jedoch konnten sich die resorbierbaren Polymere in diesem Bereich noch nicht auf einer breiten Ebene etablieren [10].

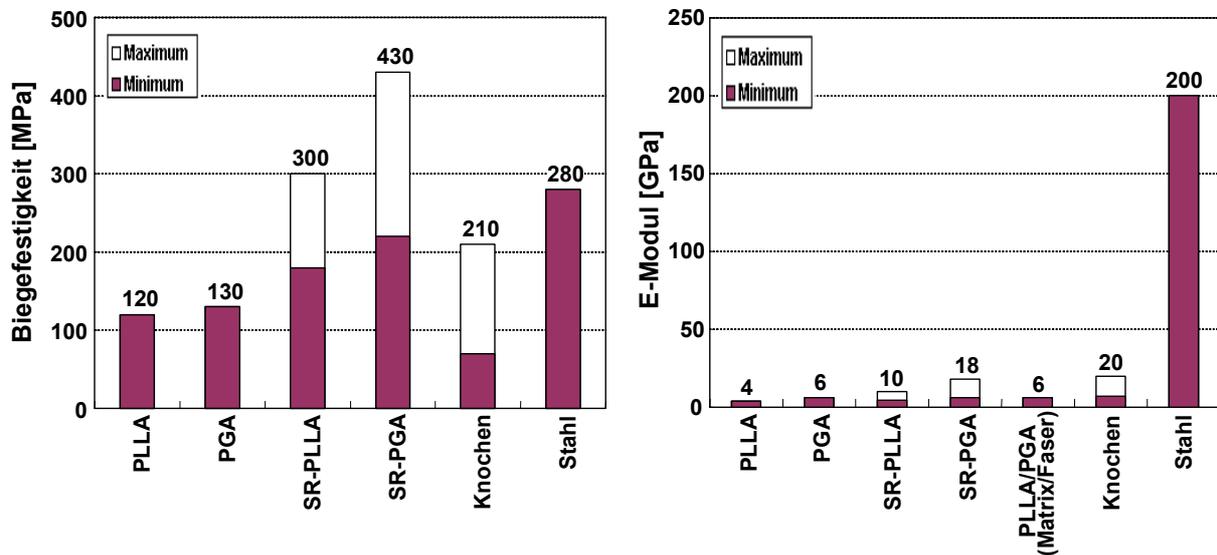


Bild 2.2: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Polymer, Knochen und Stahl [1, 6, 10].

Die Herstellung von resorbierbaren Kunststoffen geschieht technisch. Polylaktid, eine Poly- α -Hydroxysäure, wird durch eine kombinierte Polykondensation-Polymerisationsreaktion gewonnen. Bei der hydrolytischen Spaltung entsteht dabei Milchsäure, die dem Organismus als ein Bestandteil des Zitronensäurezyklusses bekannt ist und bei der Muskelkontraktion anfällt. Da die Milchsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist, kann sie in zwei optisch aktiven Formen (D und L) auftreten. Im einzelnen sind ein L-Laktid, D-Laktid, optisch aktives meso-Laktid und racemisches D,L-Laktid bekannt. Für den Gebrauch im unfallchirurgisch-orthopädischen Bereich haben sich bisher nur Poly-L-Laktid (PLLA) und Poly-D-Laktid (PDLA) bewährt. Dabei weist PLLA gegenüber PDLA einen verzögerten Festigkeitsverlust *in vivo* auf [10, 39-43].

Polyglykolid (PGA) bzw. Polyglycolsäure gehört ebenfalls zur Familie der Poly- α -Hydroxysäuren und wird durch Polykondensation gewonnen. Glycolsäure wird im Körper unverändert mit dem Urin ausgeschieden oder gelangt über Zwischenstufen in den Kohlehydrat-Stoffwechsel. Hier wird es zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut [10].

Der Abbau resorbierbarer Polyester vollzieht sich im biologischen Milieu in vier Phasen [10, 35]:

Zunächst wird Wasser eingelagert, und das Material quillt; schwache Bindungen wie Wasserstoffbrücken, welche die räumliche Struktur der Polymere bestimmen, werden gelöst (siehe Bild 2.3).

In der zweiten Phase beginnt, teils unter Umsetzung von Wassermolekülen, die Spaltung kovalenter Bindungen zwischen einzelnen Bausteinen; die Polymerketten werden gebrochen und das Implantat verliert an mechanischer Festigkeit.

Dann sinkt das Molekulargewicht der Kettenabschnitte, und wasserlösliche Fragmente aus mehreren noch verknüpften Bausteinen diffundieren aus dem Polymerverband, der so an Masse verliert. Jetzt erscheint das Material von gelatineartiger und bröckeliger Konsistenz.

Schließlich werden in der vierten Phase die niedermolekularen Fragmente in ihre Einzelbausteine (Monomere) zerlegt, und es erfolgt der vollständige Abbau zu Milchsäure bzw. zu Glykolsäure, die im Stoffwechsel weiter zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.

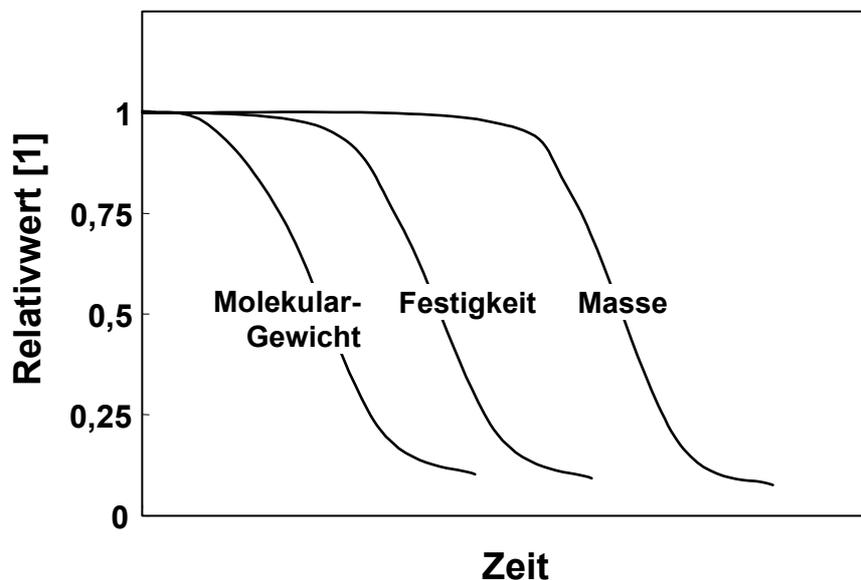


Bild 2.3: Schematischer Verlauf der Degradation des Molekulargewichts, der Polymerfestigkeit und der Masse von Polylaktiden über die Zeit [10, 35]. Das Implantat ist noch erhalten (Masse), wenn es bereits seine Festigkeit verloren hat.

Neben der hier erwähnten physikalischen Hydrolyse spielt bei der Resorption von Biomaterialien auch eine enzymatisch katalysierte Hydrolyse eine Rolle. Dabei hängen die Festigkeit und insbesondere der Festigkeitsverlust stark von den werkstoffspezifischen Eigenschaften ab. Hydrophile bzw. hydrophobe Eigenschaften eines Polymers beeinflussen den Festigkeitsverlust unter physiologischen Bedingungen ganz erheblich, da der Abbau über die Hydrolyse abläuft. PGA-Implantate sind hydrophil und verlieren in Abhängigkeit von den genannten Faktoren schon in 4-8 Wochen ihre Anfangsfestigkeit, was für die meisten Anwendungsfälle viel zu schnell ist. PLA-Implantate hingegen sind hydrophob, der Festigkeitsverlust setzt im wesentlichen erst nach 6 bis 12 Monaten ein. Die Absorption der Implantate dauert dabei mindestens fünfmal solange wie der vollständige Verlust ihrer mechanischen Festigkeit [6, 44].

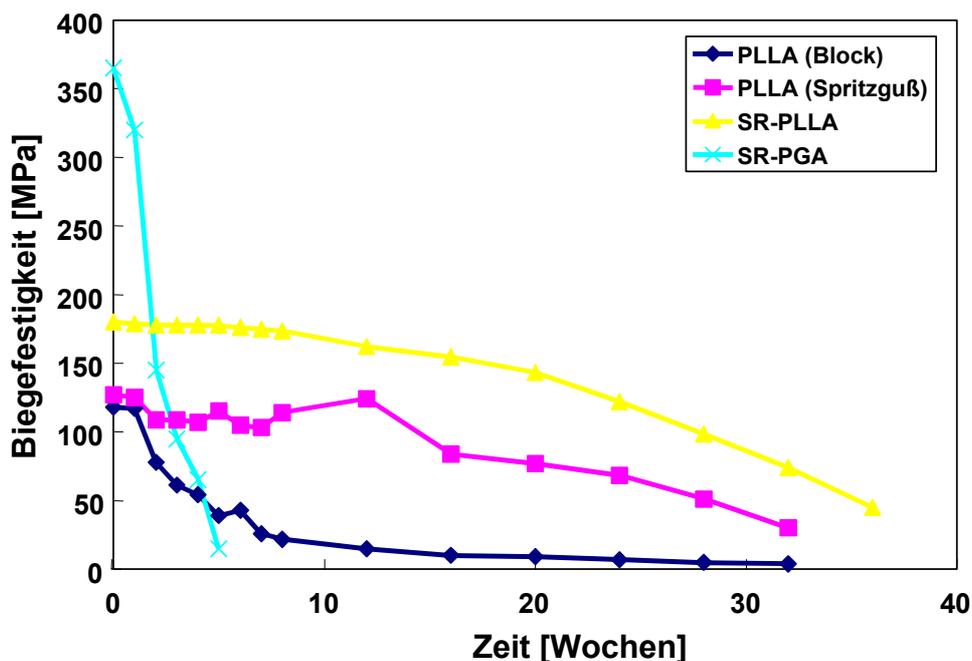


Bild 2.4: Verlust der Implantatfestigkeit über die Zeit während der Degradation [25, 44, 45].

Allerdings hängen die Resorptionseigenschaften nicht nur von der Materialart ab, sondern werden auch maßgeblich von dem Kristallinitätsgrad des vorliegenden Werkstoffes beeinflusst. So können sich aufgrund der sterischen Anordnung der Molekülketten in einem Polymer geordnete Bereiche, die kristallinen Anteile, ausbilden. Dabei ist für den Abbau die Zugänglichkeit der Esterbindung für den hydrolytischen Angriff des Wassers entscheidend. In hochkristalline Bereiche eines

Polymers dringt praktisch kein Wasser ein, und der Abbau ist daher auch nur sehr langsam. Die kristalline Phase stellt im Gegensatz zur amorphen Phase zunächst eine Barriere für angreifende Medien dar. Beide Phasen degradieren daher unterschiedlich, wobei die kristalline Phase schwächer als die amorphe Phase angegriffen wird. In einer vergleichenden Studie konnte festgestellt werden, daß identische Implantate, zum einen im Spritzgießprozeß (mit einer niedrigen Kristallinität), zum anderen spanend aus einem Blockpolymerisat hergestellt (mit einer hohen Kristallinität), ein unterschiedliches Resorptionsverhalten aufweisen. Während die spritzgegossenen Implantate in einer in-vivo-Studie nach ca. zwei Jahren nicht mehr nachgewiesen werden konnten, waren die gefrästen Probestäbchen auch nach weit mehr als zwei Jahren nicht vollständig resorbiert. Diese Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die Resorption maßgeblich von dem Gefüge und der Kristallinität der Teile abhängt [44, 46].

Demnach können also die Materialeigenschaften, das sind die Festigkeit, die Kristallinität und das Resorptionsverhalten, im wesentlichen durch folgende drei Verfahren gesteuert werden [33, 35, 39, 47-55]:

- So ist eine große Auswahl verschiedener Polymere und Copolymere mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften kommerziell erhältlich. Die Breite der Eigenschaften reicht dabei von hochkristallin, wie etwa beim Polyglykolid oder das stereoreguläre Poly-L-laktid, auch als PLLA bezeichnet, bis hin zu völlig amorph wie etwa beim Poly-D,L-laktid (PDLLA). Es sind schnell abbaubare Polymere wie das Poly-D,L-laktid-co-glykolid vorhanden, aber auch solche wie das hochmolekulare Poly-L-Lactid, das bis zum vollständigen Abbau mehrere Jahre benötigt.
- Die Eigenschaften resorbierbarer Polymerimplantate können dabei in weitem Maße durch **Blenden** modifiziert werden. Unter Blenden wird in der Kunststofftechnik das Mischen von zwei oder mehreren Komponenten verstanden. Diese auch als "Polymerlegierungen" bezeichneten Mischungen mit definierten Polymerphasen werden in der Regel durch thermische Verfahren wie Kneten oder Extrusion hergestellt. Aus diesen Blends können Produkte mit besonders hohen Festigkeiten und spezieller Abbaukinetik hergestellt werden.

- Durch die verschiedenen Verarbeitungsverfahren bzw. Weiterverarbeitung wird die Kristallinität sowie die Werkstoffmorphologie maßgeblich beeinflusst und kann durch spezielle Prozesse wie Tempern und Strecken gezielt gesteuert werden. Neben den Degradationseigenschaften hängen auch die Materialeigenschaften direkt mit der Kristallinität und der Orientierung bzw. dem Orientierungsgrad der Werkstoffstruktur zusammen.

Eine der wichtigsten Forderungen für ein degradables System ist hierbei die vollständige und komplikationslose Degradation und Resorption des Implantates. Auch wenn sich vor allem Polylaktid (PLA) und Polyglykolid (PGA) als degradable Polymere für medizinische Anwendungen durchgesetzt haben, zeigten jedoch verschiedene in-vivo-Studien [9, 11, 56-68], daß Implantate aus kristallinem PLA und aus PGA nach längerer Implantationszeit Entzündungsreaktionen hervorrufen können. Dabei werden die Entzündungsreaktionen um das PLA-Implantat auf die Anwesenheit von Kristalliten und auf durch die Degradation verursachte pH-Senkung (saurer Abbau) zurückgeführt.

Nach diesen Erfahrungsberichten stellen ausfallende Kristallite ein Problem dar. Die amorphen Bereiche von teilkristallinem PLA degradieren schneller als die kristallinen Bereiche, d.h. nach der Desintegration des Implantates befinden sich Kristallite im umliegenden Gewebe. Die Morphologie der Kristallite kann das Gewebe irritieren und so zu Entzündungen führen.

Pistner et al. [45, 57, 62] konnten noch nach fünf Jahren kristallines PLA in der Implantationsnähe nachweisen. Problematisch dabei ist die sogenannte Rekristallisation von teilkristallinem Polylaktid während der Degradation. Dies wird durch den bevorzugten Abbau der amorphen Bereiche und durch die größere Bewegungsfreiheit der kürzer werdenden Molekülketten hervorgerufen. So stieg die Kristallinität bei Poly-L-laktid in einem beschleunigten Degradationsprozeß von 23 % auf über 40 % an.

Das zweite Problem stellt dabei das pH-Profil dar [46, 59]. Polylaktide degradieren durch hydrolytische Kettenspaltung. Dabei wirken die entstehenden Carboxylendgruppen als Katalysatoren für weitere Kettenspaltungen, was zu einer schnelleren Degradation im Innern des Bauteils führt. Verglichen mit

oberflächenerodierenden Polymeren, die ihre Degradationsprodukte kontinuierlich an die Umgebung abgeben, kann die äußere Schicht von PLA-Implantaten diese zurückhalten und sie später beim Bersten der äußeren Schicht schlagartig abgeben. Diese konzentrierte Abgabe von sauren Degradationsprodukten führt zu einer Reduktion des pH-Wertes, was wiederum eine Entzündungsreaktion zur Folge haben kann. So konnten bei *in-vitro* Untersuchungen im fortgeschrittenen Degradationsstadium ein pH-Wert von 3,5 festgestellt werden. Bei der Entwicklung eines neuen degradablen Implantats aus Polylaktid muß daher beiden möglichen Entzündungsursachen Rechnung getragen werden.

Bei all den genannten Vor- und Nachteilen der unverstärkten resorbierbaren Systeme steht ein die Einsatzfähigkeit wesentlich begrenzender Faktor gegenüber, und zwar die im Vergleich zu den Metallen geringere mechanische Festigkeit dieser Werkstoffe (vgl. Bild 2.2). Ein Vergleich von Knochen und Polymer zeigt nämlich, daß entweder die Festigkeit von Knochen bei weitem nicht erreicht wird oder die Festigkeit zu schnell abfällt, so daß auch in diesem Fall noch Entwicklungsarbeit nötig ist. Deshalb kommen aktuell für den klinischen Einsatz nur relativ kleine Osteosyntheseimplantate wie Nägel, Stifte und Clips zum Einsatz. Diese Beschränkung erfolgt im wesentlichen unter zwei Gesichtspunkten:

- Die Festigkeitskennwerte der zur Verfügung stehenden biodegradierbaren Implantate erlauben nur die Refixation von kleineren Knochen- und Gelenkfragmenten im metaphysären Bereich der Knochen, im Gelenkbereich und an den kleinen Röhrenknochen. Implantate an den hochbelasteten, lasttragenden Abschnitten des Skelettes wie Wirbelsäule und Becken oder langen Röhrenknochen kommen aufgrund dieser unzureichenden Festigkeiten nicht zum Einsatz.
- Durch den Einsatz von kleineren Implantaten soll die Menge des eingebrachten biodegradierbaren Polymers limitiert werden. Damit wird der Gefahr einer Fistelbildung Rechnung getragen. Außerdem stellt bei großen Implantaten die Übersäuerung und die Rekristallisation ein Problem dar.

Zwar lassen sich diese mechanische Eigenschaften durch die Auswahl des richtigen Polymers, des richtigen Molekulargewichtsbereiches und den Grad der Kristallinität

in gewissen Grenzen beeinflussen, allerdings stößt man auch hier schnell an unüberwindbare Grenzen. Daher wird immer wieder nach Möglichkeiten gesucht, die primäre Festigkeit von bioresorbierbaren Materialien in einem Herstellungsverfahren zu verbessern. Aus diesem Grund muß das Hauptaugenmerk auf die Entwicklung von Composites gelegt werden, die einen höheren Grad an Festigkeit aufweisen und den anisotropen Eigenschaften des Knochens angepaßt werden können.

Dabei können die vergangenen Untersuchungen in drei Konzepte unterschieden werden. Ein Weg ist die Faserverstärkung, also die Verstärkung einer Matrix durch in sie eingebettete Fasern. Dieses wiederum wird in die zwei Gruppen der partiell absorbierbaren Composites und der vollständig abbaubaren Composites, bei denen bioabbaubare Fäden in eine resorbierbare Polymermatrix eingelagert werden, unterteilt. Die dritte Gruppe ist die der selbstverstärkenden Materialien.

Im Falle der Knochenfrakturstabilisierung mit partiell absorbierbaren Composites war das erste Material dieser Art eine Polylaktid-Matrix, verstärkt mit Kohlenstofffasern [69]. Weiteres Material bestand aus einem Glykolid-Laktid-Copolymer (in Form von Stäbchen), wiederum verstärkt mit Kohlenstofffasern, was eine hohe Primärfestigkeit von 290 MPa aufwies [70]. Poly-D,L-laktid Platten, verstärkt mit Keramik- und Kohlenstofffasern, hatten hingegen eine Biegefestigkeit von 60-305 MPa und einen Modul von 7-30 GPa [71]. Der Hauptnachteil der oben genannten, partiell absorbierbaren Fixaturmaterialien lag in den offensichtlich unbekanntem Langzeiteffekten bzgl. der Biostabilität oder den langsam erodierenden Fasern im lebenden Gewebe, so daß sich diese Konzepte in der Praxis nicht durchsetzen konnten [72-83].

Im zweiten Ansatz der Knochenfrakturstabilisierung wird ein selbstverstärkendes Konzept aus einem resorbierbaren Verbund, z.B. mit einer Polymermatrix und Fasern, die aus dem gleichen Polymer geschaffen wurden, erfolgreich von Törmälä et al. vorgestellt [18, 25, 29, 56, 84, 85]. Unter dem Prinzip der Selbstverstärkung versteht man ein Herstellungsverfahren, bei dem für Matrix und Faserverstärkung die gleiche Substanz verwendet wird. Die verstärkenden Elemente dieser polymeren Verbunde sind Gruppen von orientierten Polymerketten, welche morphologische Strukturen wie Mikrofibrillen, Makrofibrillen, Fasern usw. bilden.

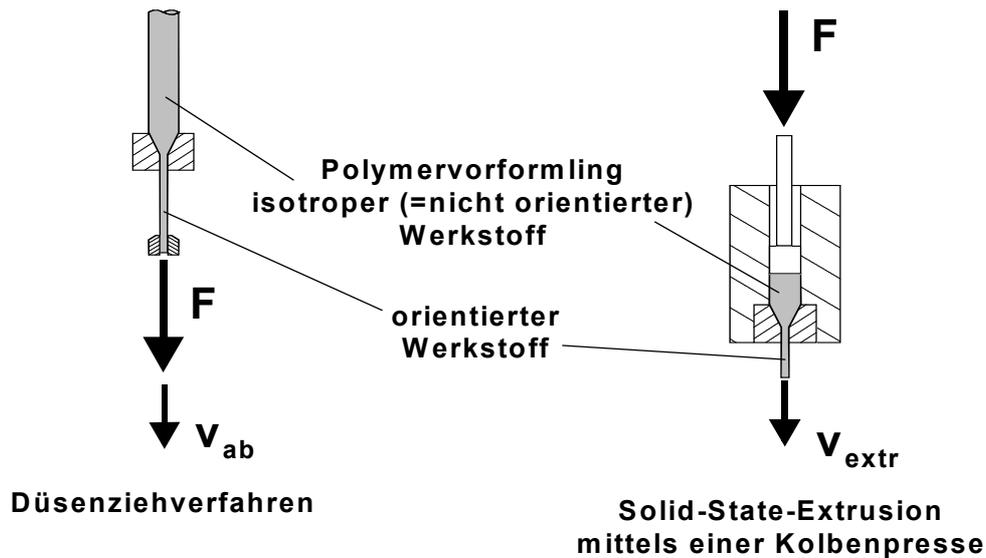


Bild 2.5: Ausgewählte Verfahren zur Herstellung von hochorientierten Polymeren.

Eine allgemeine Eigenschaft der verstärkenden Elemente dieser Verbunde ist der hohe Grad der molekularen Orientierung, welches den Verstärkungselementen Steifigkeit und Festigkeit in ihrer Hauptachsrichtung verleiht. Die Festigkeitswerte schwanken je nach Herstellungsverfahren, wobei hier die Methode der sogenannten Kompressionssinterung, bei der parallele oder geflochtene Fäden unter thermischer Behandlung zu einem Verbund zusammengepreßt werden, im Herstellungsbereich von SR-PGA zum Einsatz kommt. Die zweite Methode, angewandt bei der Produktion von SR-PLLA, ist das Ziehen des Materials von einem Stab aus Homopolymer, ebenfalls unter thermischer Einwirkung (siehe Bild 2.5). Dabei wird jeweils die sphärische Kristallitstruktur in eine verstärkende Struktur umgewandelt. Während bei der Kompressionssinterung die fibrillären Fasern teilweise miteinander verbunden werden, ohne ihre ursprüngliche Form zu verlieren, wird bei der Zugmethode die vorliegende nicht-fibrilläre Struktur in eine neue partielle Fibrillenstruktur umgewandelt [86-91].

Analog zu dieser Methode fertigte Gogolewski et al. [92-95] mit Hilfe einer Festphasenextrusion Stäbchen aus PDLA, PLLA, Poly-L,D-Laktid und Poly-L,DL-Laktid, wie in Bild 2.5 dargestellt. Dabei wurden spritzgegossene Vorformlinge durch eine beheizte Düse gepresst. Aufgrund der Verformung war die Werkstoffstruktur sehr stark orientiert und durch eine hoch fibrilläre Morphologie gekennzeichnet. Die produzierten Stäbchen hatten mit einer Biegefestigkeit von bis zu 215 MPa und

einem Biegemodul von 13,7 GPa sehr hohe Initialkennwerte. Zudem erhöhte sich bei den teilkristallinen Materialien infolge der Solid-State-Extrusion die Kristallinität. Die höchsten Kennwerte wurden hier mit dem hochkristallinen Poly-L-Laktid erreicht, die niedrigsten dagegen mit dem amorphen Poly-L,D-Laktid.

Die Probleme der Faser-Matrix Haftung, wie sie üblicherweise bei gewöhnlichen Faser-Matrix Verbunden auftreten, scheinen hier demnach minimiert zu sein, da sowohl Faser als auch die Matrix, obwohl morphologisch verschieden, chemisch sehr ähnlich sind. Die erzielbaren Festigkeitssteigerungen dieser Implantate sind beträchtlich. So gibt Törmälä [36, 85] Biegefestigkeiten von 370 MPa für einen aus Polyglykolidfasern gepreßten Stab (Biofix) an, das Biegemodul liegt bei 12 GPa, für einen SR-PLLA-Stift werden 250 MPa bzw. 10 GPa angegeben. Die Werte schwanken etwas, je nach Abmessungen und Herstellungsverfahren des Materials. Die Besonderheit des SR-PGA ist, daß es in Bezug auf die Festigkeitswerte zumindest initial den mechanischen Eigenschaften des Knochens sehr nahe kommt, was auch häufig mit dem Begriff "Isoelastizität" umschrieben wird.

Allerdings ist mit dieser Technologie die Auswahl der Polymere eingeschränkt, und vor allem ist nur eine weitgehend unidirektionale Verstärkung in der Hauptachse des Implantates möglich [96-105]. Bohrungen, wie sie Osteosyntheseplatten notwendigerweise aufweisen, zerstören an diesen höchstbeanspruchten Stellen den Faserverbund.

Aus diesem Grund wurden in jüngster Zeit erneut Anstrengungen unternommen, um eine Verfahrenstechnik aufzubauen, die es ermöglicht, Endlofasern aus resorbierbaren Polymeren in eine Matrix einzubetten [106]. So sind Knochenfrakturstabilisierungen mit völlig abbaubaren Composites das Hauptziel in der Entwicklung von Implantaten. Dabei sind zwei Typen von abbaubaren Verbunden aus der Literatur bekannt. Dies sind zum einen Verbunde aus einer abbaubaren Matrix, verstärkt mit abbaubaren keramischen Fasern. Zum Beispiel zeigt eine Poly-L-Laktid und Poly-D,L-Laktid Matrix, verstärkt mit Kalziumphosphat Fasern, relativ gute mechanische Eigenschaften. Die genannten Biegemodule liegen zwischen 6-30 GPa und die Biegefestigkeit zwischen 80-160 MPa [76, 77, 106]. Zum zweiten gibt es Verbunde mit einer Polylaktid Matrix, die mit bioabbaubaren polymeren

Fasern verstärkt werden. Majola et al. [29] konnten für ein Composite aus Poly-D,L-Laktid, verstärkt mit Poly-L-Laktid-Fasern, eine Biegefestigkeit von 210 MPa, für einen Composite aus Poly-L-Laktid mit Poly-L-Laktid-Fasern eine Biegefestigkeit von 250 MPa nachweisen. Christel [14, 106] stellte in seinen Versuchen eine Biegesteifigkeit für ein mit Polyglykolid verstärktes Poly-L-Laktid-Implantat von 6 GPa fest.

Die Eigenschaften dieses Faserverbundwerkstoffes, wie Festigkeit, E-Modul, thermische Ausdehnung und Quellung, werden dabei in erster Linie durch den Faservolumengehalt und durch die Orientierung der Fasern in der Faserarchitektur bestimmt. Die Haftung zwischen Faser und Matrix hingegen, sowie die Homogenität der Faserverteilung und die Fehlstellendichte, bestimmen das Versagensverhalten und damit auch die Festigkeit des Werkstoffes. Dies ist zugleich auch die Einschränkung bei dieser Fertigungsweise, da die Haftung der beiden Komponenten, wenn sie mangelhaft ist, zu minderen Kennwerten und einem schnellen Festigkeitsverlust *in vivo* führt. Daher wird solch ein Problem in der Verbundwerkstofftechnik meistens durch den Einsatz von geeigneten Haftvermittler (z.B. Silane) gelöst, die eine Verbindung zwischen der Matrixphase und der Verstärkungsphase herstellen. Haftungsvermittler sind allerdings im gewöhnlichen hochtoxisch und daher nicht für Biomaterialien geeignet. Aus diesem Grund ist meist eine schlechte initiale Haftung von abbaubaren Verbunden die Folge, da in diesem Fall die Matrix und die Verstärkungskomponente nur eine schwache Bindung untereinander eingehen [107-109].

Außerdem wird im Verlauf der Degradation infolge von Feuchtigkeit die Haftung weiter reduziert, so daß die Festigkeit des Verbundes sowohl durch die Materialschwächung als auch aufgrund der Haftungsminderung schnell abfällt. Die Feuchtigkeit kann in Faserverbundwerkstoffen während der Fertigung, durch Lagerung des Verbundes bei hoher Luftfeuchtigkeit oder während der Implantation durch Körperflüssigkeit eingebracht werden. Diese Feuchtigkeit kann zu einem vorzeitigen Versagen des Werkstoffes führen, da die Interphasen aufgrund ihres höheren chemischen Potentials und ihrer meist geringeren Dichte zugänglicher für den schädigenden Einfluß von Feuchtigkeit sind als die Matrix. Sie sind bevorzugt

hydrolytischer Degradation ausgesetzt und können dabei noch als Diffusionskanal wirken [12, 42, 110].

Prinzipiell ist dabei die Herstellung eines vollständig bioabbaubaren, polymeren Verbundwerkstoffes nur durch das unterschiedliche Schmelzverhalten der Polymere, das im wesentlichen durch die chemischen Grundstruktur bestimmt wird, möglich. So erlauben beispielsweise die unterschiedlichen Schmelzpunkte des PGAs und des PLAs die Entwicklung eines Glykolid-Laktid-Composites. Hierbei werden z.B. rascher absorbierbare, hochschmelzende PGA-Fasern in eine niedrighschmelzende PLA-Matrix eingebettet [14, 106]. PLA hat einen Glasübergang im Bereich von 30 bis 60 °C und eine Schmelztemperatur von 175 bis 185 °C, während PGA eine Glasübergangstemperatur von 20 bis 35 °C und eine Schmelztemperatur von 223 bis 228 °C besitzt. In einer Untersuchung, diesem Prinzip folgend, wurden in der Tat Poly-L-Lactid (PLLA)-Fasern in eine Poly-L,DL-Lactid-Matrix in einem Mischungsverhältnis von 30:70 eingebettet [12].

2.2 Herstellung von MFC

Im Polymerlabor der Universität Sofia wurde ein neuer Typ von Polymerverbundwerkstoffen entwickelt, die mikrofibrillarverstärkten Composites (MFC), dessen Technologie sich offensichtlich als neue Verarbeitungstechnik für die oben genannten bioabbaubaren Kunststoffen eignet [111-124]. Im Gegensatz zu den klassischen Makrocomposites, wie beispielsweise Glasfaser oder Kohlenstofffaser verstärkte Kunststoffe, ist MFC vielmehr eine Verstärkung durch polymere Mikrofibrillen aus flexiblen Makromolekülen. Ähnlich wie bei dem Konzept des Selbstverstärkens, wo das Polymer durch seine eigene morphologische Einheit wie Fibrillen und Kristallite verstärkt wird, entfällt auch bei der MFC-Technik die Problematik der Imprägnierung und der Faser-Matrix-Haftung durch eingebrachte Fasern. Allerdings handelt es sich im Gegensatz zu dem Selbstverstärkungskonzept bei MFC nicht um "orientierte Mischungen", sondern vielmehr um reale Verbunde aus feinen, orientierten Polymerfasern in einer sie umgebenden Polymermatrix [114-119].

Dabei ist der wesentliche Unterschied der MFCs im Vergleich zu den selbstverstärkten Polymeren darin zu sehen, daß bei den selbstverstärkten

Materialien ein reines Polymer oder eine Mischung zweier oder mehrerer mischbarer Polymere im orientierten Zustand vorliegt. Bei MFC handelt es sich dagegen um ein Blend zweier nichtmischbarer, aber zueinander kompatibler Polymere. Hier liegt die höher schmelzende Komponente in einem orientierten Zustand vor und ist der verstärkende Bestandteil des Verbundes, die zweite, niedrig schmelzende Komponente bildet die isotrope Komponente als Matrix. Dadurch kann der Werkstoff zum Beispiel auch durch Spritzgießen weiterverarbeitet werden, was im Hinblick auf die Gestaltungsfreiheit ein großes Potential eröffnet [120-129].

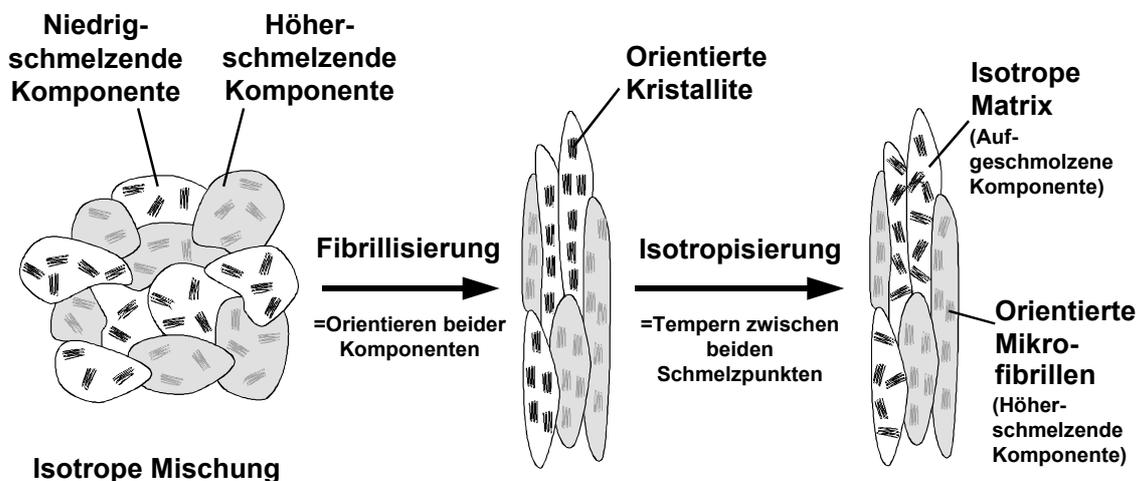


Bild 2.6: Schematische Darstellung der Herstellung von mikrofibrillarverstärkten Composites.

Prinzipielle Grundvoraussetzungen für die Durchführbarkeit dieser Technik sind daher zum einen verschiedene hohe Schmelztemperaturen der beiden Komponenten, zum anderen dürfen die beiden Komponenten auf molekularem Niveau nicht mischbar sein, da sonst eine Legierung mit einer Schmelztemperatur entsteht. Diese Voraussetzungen treffen für die Polymere Polyglykolid und Polylaktid jeweils zu.

Die Grundschritte zur Herstellung von MFC sind in Bild 2.6 schematisch dargestellt. Die Modellvorstellungen konnten mittels elektronenmikroskopischer Beobachtungen bereits nachgewiesen werden. Die Grundetappen zur Herstellung von MFC sind:

- Mischungsvorgang: Mischen der Komponenten,
- Verstreckungsvorgang: Kaltverstrecken zur Erzielen einer guten Orientierung (Fibrillierungsstufe),
- Isotropisierungsvorgang: Thermische Behandlung zwischen den Schmelztemperaturen der beiden Komponenten, wobei die Überführung der

niedrigschmelzende Komponente in eine quasi-isotrope Matrix (Isotropisierungsstufe) stattfindet und die Bildung einer kompatibilisierenden, copolymeren Übergangsschicht zwischen den Mikrofibrillen und der Matrix möglich ist.

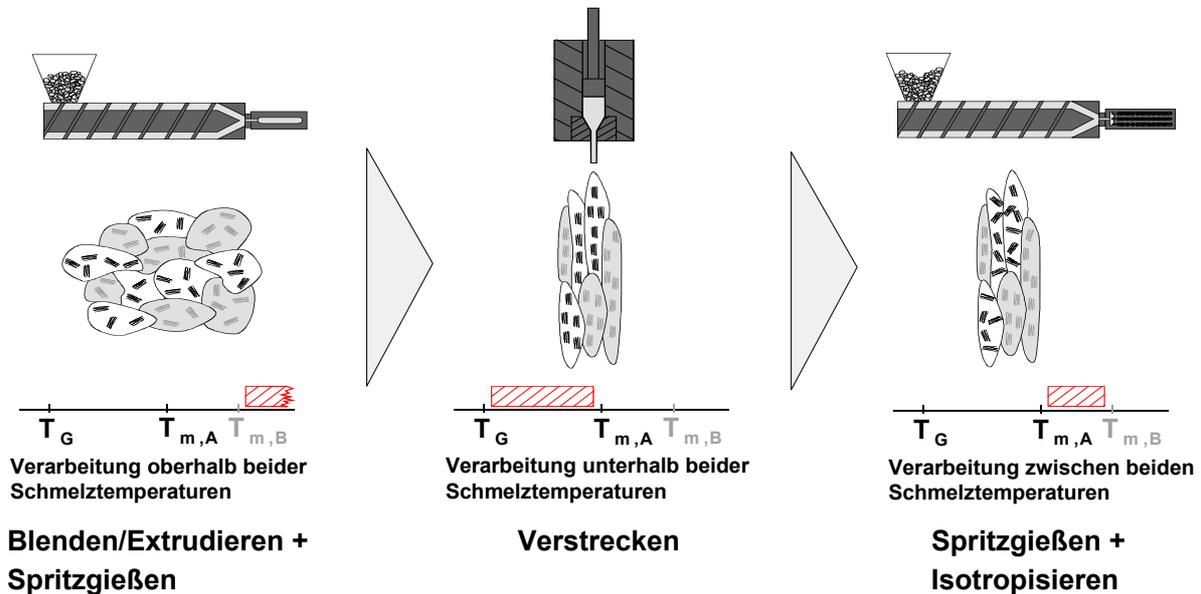


Bild 2.7: Umsetzung der MFC-Technik in einen Spritzgießprozeß. Dargestellt sind die Geräte (oben), die Werkstoffmorphologie und die einzustellenden Verarbeitungstemperaturen (unten).

Bild 2.7 zeigt die Umsetzung der MFC-Technik in einen Spritzgießprozeß. Das Herstellen einer isotropen Mischung erfolgt dabei auf einem Extruder oder einem Walzwerk, anschließend wird die Mischung zu einem Vorformling spritzgegossen. Die zweite Etappe, das Verstrecken, wird auf einer Kolbenpresse durchgeführt. Im letzten Schritt wird der Microfibrillare Composite in einem Spritzgießprozeß isotropisiert und der Werkstoff erhält seine endgültige Form.

Das heißt, die in der Matrix eingebetteten Fibrillen werden nicht als separates Material hinzugefügt, vielmehr werden sie während des MFC-Prozesses beim Verstrecken des Polymerblends geschaffen, was zu einer Orientierung beider Komponenten führt (Fibrillierungsstufe). Anschließend erfolgt das Aufschmelzen der niedrig schmelzenden Komponente (Isotropisierung), während die orientierten mikro fibrillaren Strukturen der höher schmelzenden Komponente erhalten bleiben. Da eine Komponente als Schmelze vorliegt, kann die Formgebung des Werkstoffes relativ einfach vonstatten gehen.

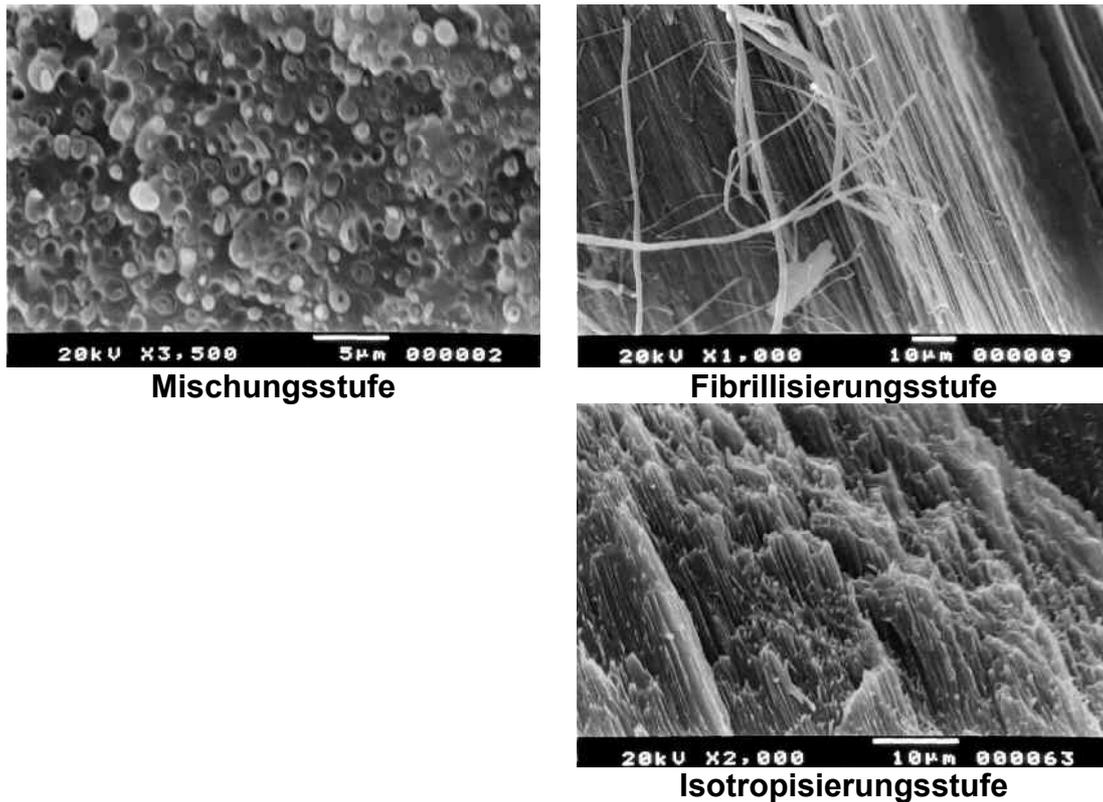


Bild 2.8: REM-Aufnahmen aus verschiedenen Herstellungsetappen von MFC [114].

Die dazu ergänzend ausgeführten, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben nach den drei verschiedenen Herstellungsstufen liefern einen Eindruck über die Unterschiede in der Werkstoffmorphologie (siehe Bild 2.8). Die mechanischen Eigenschaften von MFC sind im Beispiel von PA 6/PET Mischungen dabei ähnlich oder sogar geringfügig besser als die der kurzglasfaserverstärkten Polymeren [116-119]. Sie können also mit glasfaserverstärkten Kunststoffen gleicher Matrix konkurrieren, wie in Bild 2.9 dargestellt.

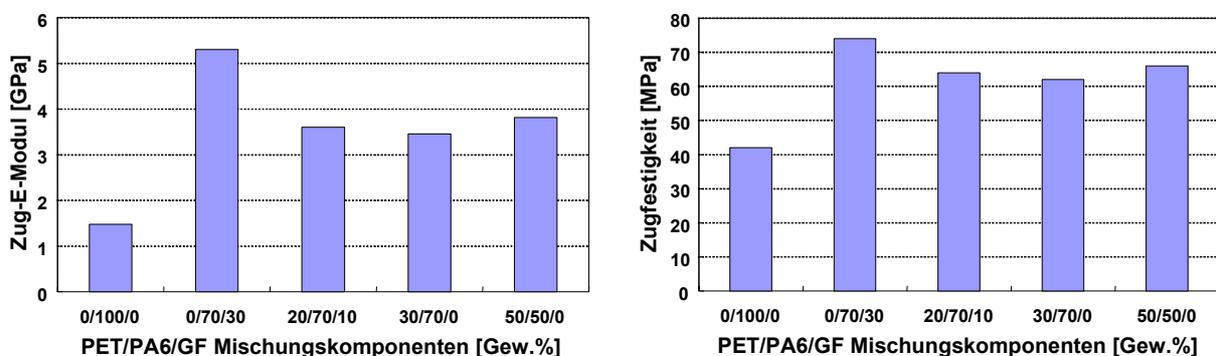


Bild 2.9: Mechanische Eigenschaften spritzgegossener MFC im Vergleich zu kurzglasfaserverstärkten Verbunden [119].

2.3 Möglichkeiten der Formgebung

Die in Kapitel 2.2 vorgestellten Implantatwerkstoffe lassen sich auf unterschiedliche Weise herstellen, jedoch neigen diese schon zu einem verstärkten Abbau während der Verarbeitung. Untersuchungen zeigten [94], daß der Abbau während der Verarbeitung hauptsächlich auf die Effekte Temperaturbelastung, Verweilzeit, Restfeuchte im Ausgangsmaterial und Scherung zurückzuführen ist. Dies gilt es bei der Verarbeitung zu beachten, um ein Implantat mit möglichst geringem Abbau zu erhalten.

Spritzgießen: Spritzgießen zeichnet sich durch eine hohe Gestaltungsfreiheit und eine hohe Automatisierung aus. Die Produkte besitzen bei korrekter Prozeßführung eine hohe Reproduzierbarkeit und müssen zumeist nicht mehr nachbearbeitet werden. Spritzgießen wird für resorbierbare Implantate immer dann interessant, wenn komplexe Formteile in größeren Stückzahlen gefordert sind. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß spritzgegossene Implantate aufgrund anderer Gefügeausbildungen ein vollkommen anderes Resorptionsverhalten aufweisen als spanend hergestellte Implantate [125, 126-128].

Heißpressen: Thermoplastische Polymere können im Heißpressverfahren zu einfachen Geometrien geformt werden. Die Aufheizung und Abkühlung des Polymers erfolgt meistens in einem Werkzeug. Erfolgt eine Aufheizung oberhalb der Schmelztemperatur, ist die thermische Belastung je nach Auslegung der Maschinen höher als beim Spritzgießen. Liegt die Temperatur deutlich unterhalb der Schmelztemperatur, d.h. der Werkstoff wird im entropieelastischen Bereich umgeformt, kann die thermische Belastung niedriger sein im Vergleich zum Spritzgießen. Die Gestaltungsfreiheit ist beim Heißpressen jedoch begrenzt, so daß dieses Verfahren zur Herstellung einfacher Implantate in begrenzter Stückzahl angewandt wird. Die Materialausnutzung ist hoch, die anfallenden Werkzeugkosten für einfache Geometrien gegenüber dem Spritzgießen vergleichsweise gering. Die Erwärmung des Materials erfolgt ausschließlich durch Wärmeleitung.

2.4 Die wirtschaftliche Bedeutung und der ethische Nutzen

Der Einsatz der bisherigen, biodegradierbaren Implantate in der Unfallchirurgie ist klar eingegrenzt. Sofern Stifte und Dübel zum Fixieren ausreichen, kann man damit vor allem kleine, meist gelenknahe Absprengungen von Knochen und Knorpel an Oberarmkopf und Ellenbogengelenk, im Handwurzel- und Fingerbereich sowie am der Kniescheibe und beim Sprunggelenk am Innenknöchel fixieren. Auch bestimmte Brüche des Speichenköpfchens können so behandelt werden. Alle weiteren Anwendungen bioabbaubarer Knochenimplantate haben noch experimentellen Charakter. Tabelle 2.1 gibt auszugsweise einen Überblick über die, auf dem kommerziellen Markt erhältlichen, resorbierbaren Implantate.

Das Marktvolumen läßt sich anhand von mehreren Rahmendaten verdeutlichen. So ist bekannt, daß der jährliche Bedarf an Monomermaterial, aus dem resorbierbare Polymere synthetisiert werden, nach Bild 2.9 bei etwas mehr als 100 Tonnen im Jahr liegt.

Tabelle 2.1: Beispiele von kommerziellen biodegradablen Implantaten [21].

Applikation	Handelsname	Werkstoff	Hersteller
Fraktur Fixierung	Knochennagel	PLA	AESCULAP
Fraktur Fixierung	SmartPins	SR-LPLA	Bionx Implants
Fraktur Fixierung	SmartPins	SR-PGA	Bionx Implants
Fraktur Fixierung	SmartScrews	SR-LPLA	Bionx Implants
Fraktur Fixierung	SmartTacks	SR-LPLA	Bionx Implants
Interferenzschraube	Phantom Interference Screw	LPLA	DuPuy
Interferenzschraube	Sysorb	LLPLA	Sulzer Orthopedics
Meniskus Repair	Meniscus Arrow	SR-LPLA	Bionx Implants
Meniskus Repair	Clearfix Meniscal Dart	LPLA	Innovasive Devices
Meniskus Repair	Meniscal Stinger	LPLA	Linvatec

Bei 90 % der synthetisierten, resorbierbaren Polyester handelt es sich um Polylaktid und Polyglykolid. Polylaktid wird vorwiegend als Material für die orthopädische Chirurgie (resorbierbare Implantate wie Schrauben, Platten, Klammern, Spangen) und als Material für die rekonstituierende Chirurgie im Gesichts- und Schädelbereich

(Knochen- und Weichteileersatz) eingesetzt. Polyglykolid findet hauptsächlich als resorbierbares Nahtmaterial (chirurgische resorbierbare Fäden) Anwendung.

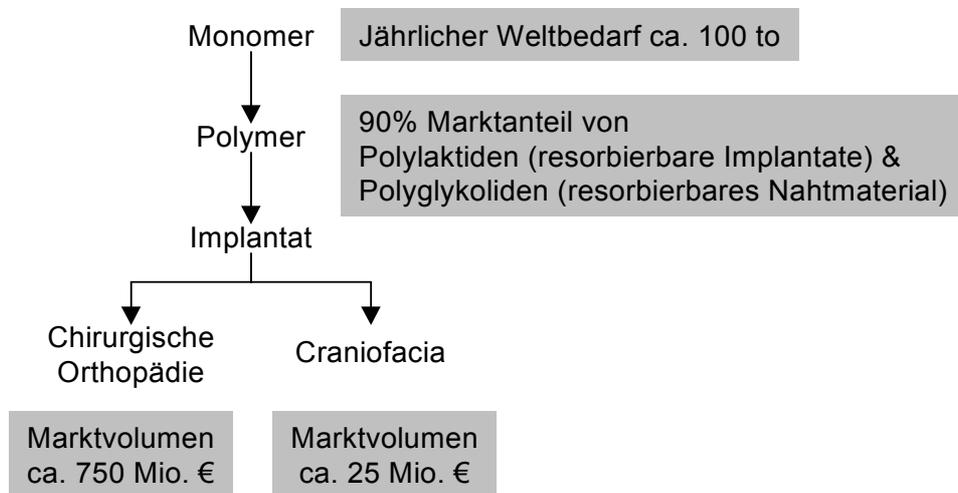


Bild 2.9: Marktvolumen von resorbierbaren Implantaten [129, 130].

Die hergestellten Implantate verteilen sich dabei im wesentlichen auf zwei Felder: (a) „Chirurgische Orthopädie“ (Behandlung von Defekten des Skeletts außerhalb des Kopf- und Wirbelsäulenbereichs) mit einem geschätzten weltweiten Marktvolumen von 750 Mio. € für resorbierbare Polymere, und (b) „Craniofacia“ (Heilung von Verletzungen in der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie), dessen Marktvolumen für resorbierbare Implantate auf 25 Mio. € taxiert wird.

Aber auch der volkswirtschaftliche Nutzen ist bemerkenswert. So werden allein in Deutschland ca. 300.000 temporäre Implantate bei traumatischen Verletzungen des Bewegungsapparates jährlich implantiert. Diese klassifizieren sich zu gleichen Teilen in metallische und resorbierbare Implantate. Die Kosten infolge einer Zweitoperation aufgrund von Komplikationen oder zur Entfernung von temporären Implantaten sind enorm und bewegen sich in Deutschland jährlich, bei einem durchschnittlichen Krankenhausaufenthalt von fünf Tagen, in einer Höhe von jährlich ca. 300 Mio. Euro [6]. Zuletzt muß auch der Aspekt des wirtschaftlichen Ausfalls durch erneute Krankenschreibung bedacht werden. So ist der entwickelte Microfibrillare Composite-Knochennagel auf Basis von verbesserten, gebräuchlichen Implantatmaterialien ein Fortschritt, der aufgrund der verbesserten Frakturstabilität zum einen die Komplikationsrate herabsenkt, zum anderen potentiell die Fähigkeit aufweist, bisherige kleinere Metallimplantate zu substituieren.

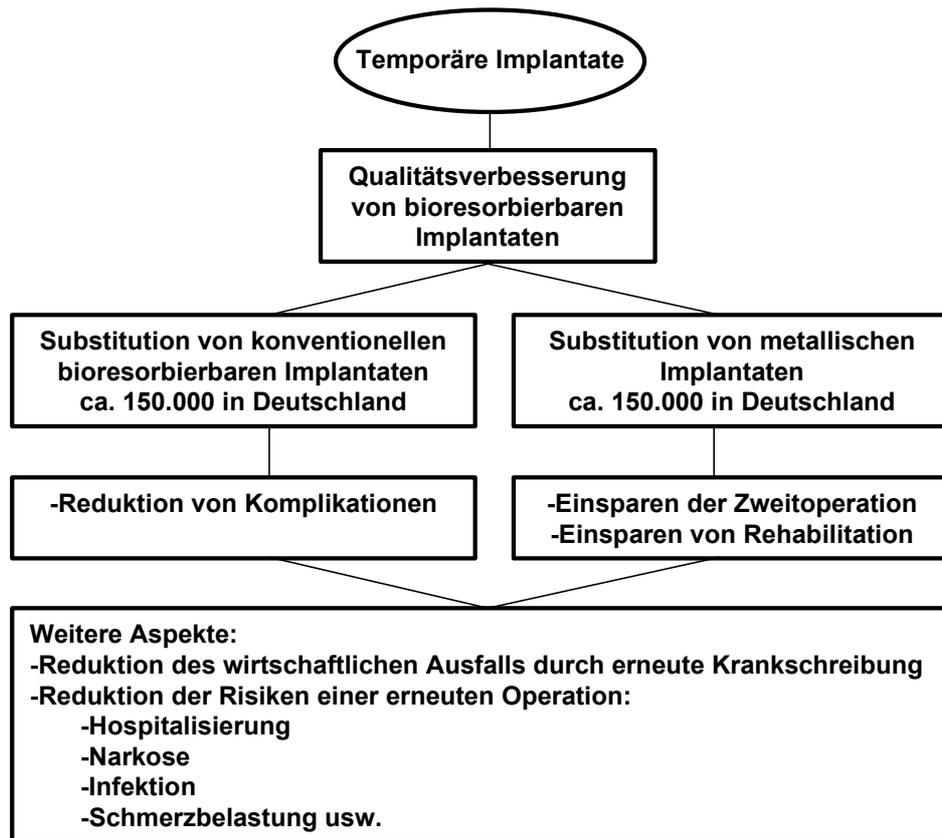


Bild 2.10: Einsatzmöglichkeiten und Nutzen von resorbierbaren Implantaten.

Neben der Kostensenkung ist auch der ethische Aspekt zu betrachten, da die Patientenbelastung deutlich gemindert wird. So kann durch eine Optimierung der Behandlungsergebnisse eine niedrigere Komplikationsrate erreicht werden, was dem Patienten eine schnellere soziale Wiedereingliederung ermöglicht und auch einer Schmerzreduktion zu Gute kommt. Schließlich sind auch die Risiken und Unannehmlichkeiten einer erneuten Operation zu überdenken, wie beispielsweise Hospitalisierung, Narkose, Infektion, Thrombose oder gar Embolie.

2.5 Ziele der Arbeit

Die Technik zur Herstellung von Microfibrillaren Composites (MFC) soll erstmalig in dem Bereich der resorbierbaren Polymere, hier speziell Polylaktid und Polyglykolid, zur Anwendung kommen. Am Beispiel eines Knochennagels als Demonstratorbauteil für den Bereich der Unfallchirurgie und Orthopädie soll dieser neuartige, völlig bioabbaubare, Verbundwerkstoff entwickelt werden. Dieses Material soll dabei zum einen höhere mechanische Eigenschaften aufweisen (im Vergleich zu den derzeit im klinischen Einsatz befindlichen Werkstoffen), zum anderen ist aber auch eine relativ

freie Formbarkeit des Bauteils erwünscht, zum Beispiel durch einen Spritzgießprozeß. Ebenso soll die Solid-State-Extrusion näher untersucht werden, da es ein wichtiger Bestandteil des MFC-Verfahrens (Schritt 2: Kaltverstreckung) ist. Weiterhin dient es zu direkten Vergleichszwecken gegenüber dem üblichen MFC-Verfahren.

Es gilt MFC-fähige Materialkombinationen zu erkennen, die dann systematisch entwickelt und untersucht werden. Weiteres Ziel ist es, die benötigte Maschinenteknik zu entwickeln und zu optimieren, bzw. neue Maschinen und Werkzeuge zu entwickeln, die den Anforderungen dieser Polymergruppe gerecht werden.

Speziell für den Spritzgießprozeß soll die Auswirkung der Prozeßführung auf die Orientierung der verstärkenden Komponente des MFCs untersucht werden. Die mechanischen Eigenschaften des MFCs müssen sich mit den Resultaten aus dem Verfahren der Solid-State-Extrusion evaluieren lassen.

(i) Aufgabenstellung Solid-State-Extrusion:

Für die Herstellung werden verschiedene, orientierte Werkstoffe evaluiert:

- Reine Komponenten: Polylactid (PLA), Poly-L-Laktid (PLLA), Poly-D,L-Laktid (PDLLA), Poly-L-Laktid-co-D,L-Laktid (PLDLLA), Polyglykolid (PGA)
- Legierung: PLA/PLDLLA

Des Weiteren erfolgt eine Initialisierung und Optimierung der Verarbeitungstechnik:

- Variation Extrusionstemperatur, Druck, Extrusionsgeschwindigkeit, Umformgrad

Als Aufgabe in der Maschinenteknik sollen neue Vorrichtungen und Werkzeuge konstruiert werden.

Die Bewertung des Verfahrens wird anhand mechanischer Kennwerte sowie thermischer und morphologischer Eigenschaften durchgeführt. Diese sollen Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen geben.

Das finale Ziel ist das Erreichen von maximaler Festigkeit, einer Materialsteifigkeit von 8 GPa, eine Randfaserdehnung bis zum Bruch von maximal 3,5 % (höhere Verformungen sind medizinisch nicht sinnvoll) und eine niedrige Kristallinität.

(ii) Aufgabenstellung MFC-Technik:

Zur Evaluierung der MFC-Tauglichkeit werden vier unterschiedliche, auf molekularem Niveau unvermischbare Werkstoffsysteme in folgenden Kombinationen untersucht:

- PGA/PLA (30:70), PGA/PLA (50:50), PGA/PLA (70:30)
- PGA/PLLA (30:70), PGA/PLLA (50:50), PGA/PLLA (70:30)
- PGA/PDLLA (30:70), PGA/PDLLA (50:50), PGA/PDLLA (70:30)
- PGA/PLDLLA (30:70), PGA/PLDLLA (50:50), PGA/PLDLLA (70:30)

Die MFC-Technik soll initialisiert und optimiert werden, in Analogie zu dem Verfahrensweg nach Fakirov et al. [111-124]:

- Erzeugen einer homogenen Mischung,
- hohe Fibrillierung der Mischung,
- Isotropisierung mit Erhalt der orientierten, höherschmelzenden Phase

Es folgt eine Bewertung des MFC-Verfahrens anhand mechanischer Kennwerte und thermischer und morphologischer Eigenschaften, die Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen geben sollen.

Bei der MFC-Technik ist es ebenso das Ziel eine maximale Festigkeit, einen Biege-Elastizitätsmodul von ca. 8 GPa, eine Randfaserdehnung bis zum Bruch von maximal 3,5 % und eine niedrige Kristallinität zu erreichen. Hinzu kommt die Erbringung des Nachweises der hohen geometrischen Formbarkeit der Microfibrillaren Composites. In einem abschließenden Vergleich müssen sich die MFC-Ergebnisse denen der Solid-State-Extrusion stellen.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Verwendete Materialien

Insgesamt fünf verschiedene Polylaktide und ein Polyglykolid wurden verarbeitet. Die Materialien wurden in feuchtigkeitsschützenden Aluminium-Polyethylen-Taschen im trockenen Zustand (max 0,5 % Feuchtigkeit gemäß den Herstellerangaben) von der Fa. Boehringer Ingelheim Pharma KG, Ingelheim, zugeliefert. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die physikalischen Kennwerte eines teilkristallinen Polylaktids und des teilkristallinen Polyglykolids.

Tabelle 3.1: Physikalische Kennwerte von Polylaktid und Polyglykolid [2, 39].

	Poly-L-laktid	Polyglykolid
Abkürzungen	PLLA	PGA
Glasübergangstemperatur T_g [°C]	45-60	20-35
Verarbeitungstemperatur T [°C]	180-220	230
Schmelztemperatur T_m [°C]	175-185	223-228
Schmelzenthalpie ΔH_m^0 [J/g]	93,7	191,5
Kristallinität [%]*	35	35-70
Dichte [g/cm ³]	1,26	1,5-1,7
Biege-E-Modul [GPa]	3,8	6
Zugfestigkeit [MPa]	82	100-120
Biegefestigkeit [MPa]	118	130
Abbauzeit	2-5 Jahre	60-80 Tage

*Kristallinität bestimmt durch DSC-Messung

Die chemischen Summenformel für das Polylaktid und das Polyglykolid ist in Bild 3.1 dargestellt.

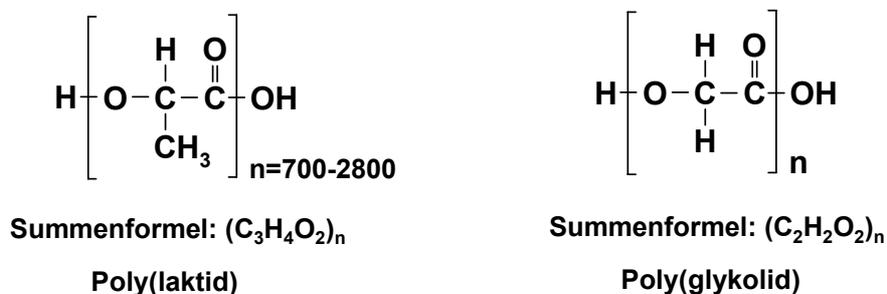


Bild 3.1: Struktur- und Summenformel für Polyglykolid (rechts) und für die Polylaktide PLA, PLLA, PLDA und PLDLA (links).

Poly-L-Laktid – Abkürzung PLLA

Poly-L-Laktid ist ein kommerzieller, teilkristalliner Werkstoff, es liegt als weißes, opakes Granulat vor und ist in Chloroform löslich. Die Abbaupzeit beträgt im Körper zwischen 2-5 Jahre.

Polylaktid – Abkürzung PLA

Polylaktid wird im folgenden als Begriff für einen Werkstoff verwendet, der auf einer Mischung von verschiedenen racematischen Polylaktiden und deren Copolymeren aufbaut. Er ist ebenso teilkristallin, das Granulat hat eine transparente Erscheinungsform und ist in Chloroform löslich. Die Abbaupzeit beträgt ca. zwei Jahre.

Polylaktid-Mischung – Abkürzung PLA-Mischung

Dabei handelt es sich um eine, dem Werkstoff Polylaktid (PLA) ähnelnde Komposition, die nicht kommerziell erhältlich ist. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften sind prinzipiell dem PLA ähnlich.

Poly-D,L-Laktid – Abkürzung PDLLA

Das Poly-D,L-Laktid Copolymer ist ein Racemat aus L- und D-Laktid (siehe Bild 3.2). Bei L(+)- und D(-)-Laktid handelt es sich um die Stereoisomere des Laktids; sie haben somit die gleiche Strukturformel und unterscheiden sich nur in der Architektur der (Methyl-)CH₃-Gruppe. Der Werkstoff ist amorph, transparent und in Chloroform löslich.



Bild 3.2: Unterschiedliche Architektur zwischen L-Laktid und D-Laktid.

Poly-L-laktid-co-D,L-Laktid – Abkürzung PLDLLA

Dieser Werkstoff ist eine kommerzielle Polymerkomposition aus L-Laktid:D,L-Laktid im molaren Verhältnis 70:30. Das PLDLLA ist ein amorpher, transparenter Werkstoff und ist in Chloroform löslich. Die Abbaupzeit beträgt wenige Monate.

Polyglykolid – Abkürzung PGA

Dieser braune, teilkristalline Werkstoff ist aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur und seiner besseren Festigkeit die verstärkende Struktur beim MFC-Prozeß. Das Polyglykolid verliert schon nach zwei Wochen deutlich an Festigkeit und ist nach zwölf Wochen nahezu vollständig resorbiert [65]. Polyglykolid löst sich in Hexafluoroisopropanol und Hexafluoroaceton Sesquihydrate.

3.2 Solid-State Extrusion

3.2.1 Versuchsführung

Für die Herstellung von orientierten Material kam das Verfahren der Solid-state Extrusion zum Einsatz, da dieses Verfahren seitens der Handhabung gegenüber anderen Verstreckungsmethoden bietet. Die orientierten Produkte mit verbesserten mechanischen Eigenschaften können dann in einem letzten Schritt zu geometrisch komplexeren Bauteilen umgeformt werden.

Die Versuchsdurchführung der auf diesem Weg hergestellten Proben ist dreiteilig gegliedert:

- (i) Spritzgießen von Vorformlingen aus dem zu extrudierenden Material oberhalb der Schmelztemperatur bei 180 °C bis 210 °C. Bei den Vorformlingen handelt es sich um zylindrische Grundkörper mit einem Durchmesser von 9 bzw. 12 mm. Manche Vorformlinge wurden oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur bei 80-110 °C getempert, um die durch das Spritzgießen eingebrachten Vorspannungen zu lösen.
- (ii) Der Hauptprozeß der Solid-state Extrusion, d.h. die Umformung von dem Vorformling in das stäbchenförmige Extrudat unter Applikation von Druck und Wärme. In der vorliegenden Studie lag die Verarbeitungstemperatur zwischen 120 und 170 °C, der applizierte Druck lag in einem Bereich von 1 bis 30 MPa. Die Umformgeschwindigkeit, mit der sich der Stempel bzw. die Traverse bewegte, betrug 0,5-15 mm/min. Verfahrensbedingt sind der applizierte Druck und die Temperatur zeitversetzt, da der Vorformling unter Druck in die beheizte Düse gelangt und nach der Verstreckung das Extrudat drucklos außerhalb der Düse abkühlt.

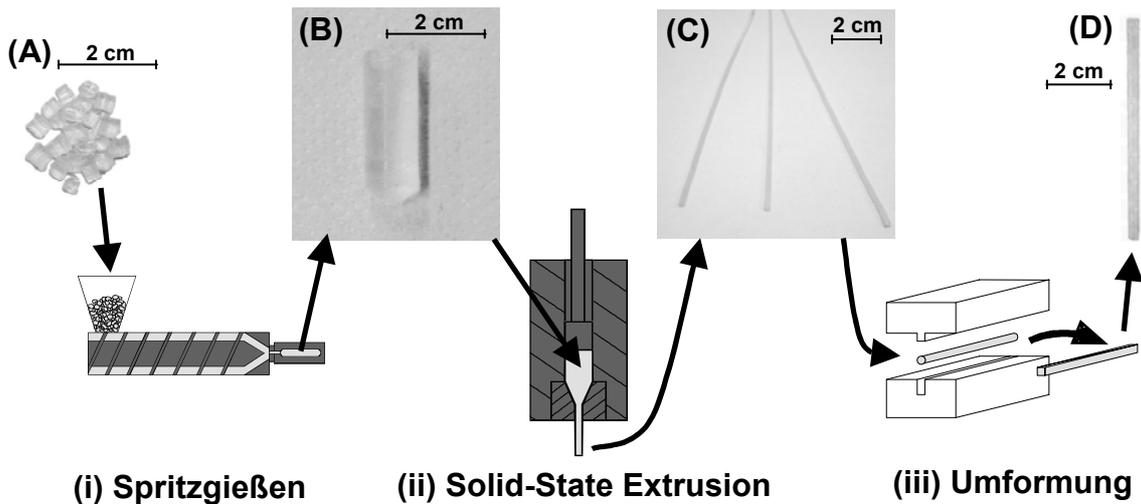


Bild 3.3: Versuchsführung beim Verfahren Solid-State Extrusion: (A) Granulat, (B) spritzgegossener Vorformling, (C) Solid-State extrudierte Stäbe, (D) Implantat in endgültiger Form.

- (iii) Im letzten Schritt wird das Extrudat in die endgültige Implantatform gebracht. Zur Vereinfachung wird die Probe von einem runden Querschnitt in einen rechteckigen Querschnitt umgeformt. Dabei wird der Pressdruck zeitgleich mit der Prozesstemperatur aufgebracht, die Probe kühlt unter Druck im Werkzeug ab, bis die Glasübergangstemperatur unterschritten ist.

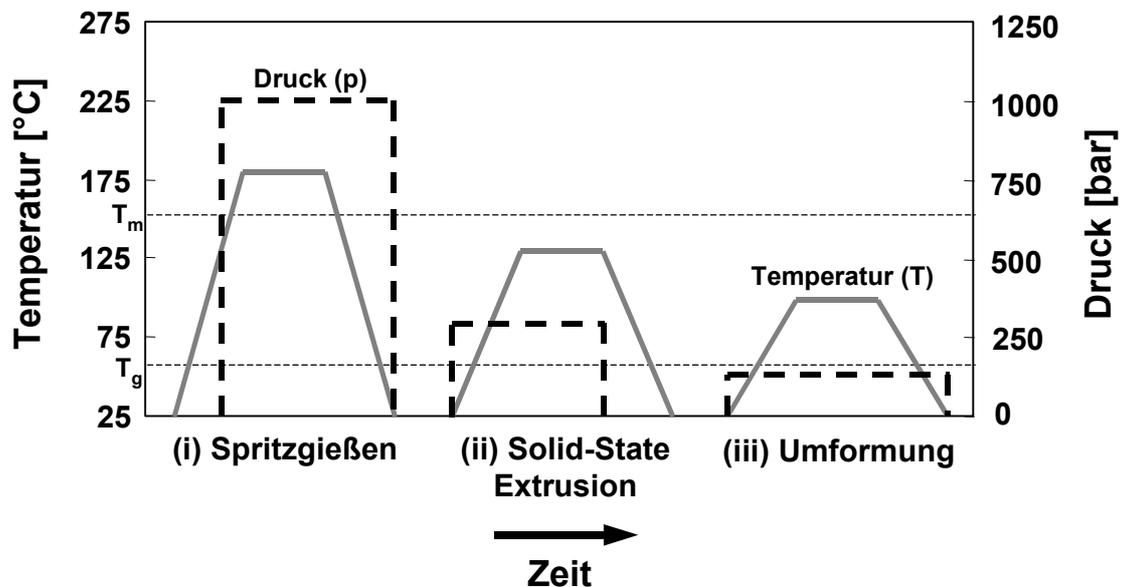


Bild 3.4: Parameterführung beim Verfahren Solid-State Extrusion.

Um eine Feuchtigkeitsaufnahme des Materials zu verhindern, wurde das Material zwischen allen Versuchsabschnitten in einem Exsikator aufbewahrt.

3.2.2 Entwicklung der Geräte und des Geräteaufbaus

Es wurden zwei Varianten der Solid-State Kolbenpresse konzipiert, wobei die erste Variante auf einem kommerziellen Kapillarrheometer basiert und die zweite Variante einen vollständigen Eigenbau darstellt.

Das hierzu verwendete kommerzielle Kapillarrheometer der Fa. Göttfert, Deutschland, weist drei unabhängig voneinander beheizbare Heizzonen auf, wie in Bild 3.5 dargestellt. Die maximale Stempelkraft betrug 1,5 kN bei einem Stempeldurchmesser von 12 mm. Das Kapillarrheometer bietet den Vorteil der einfachen Handhabung.

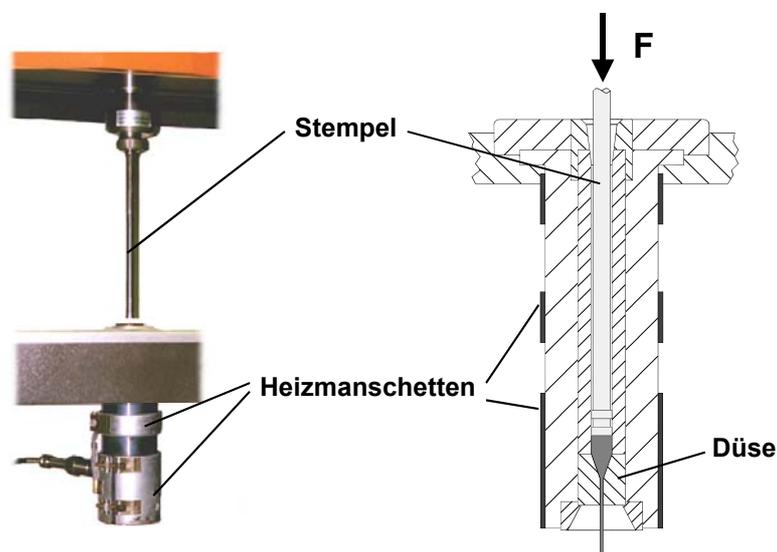


Bild 3.5: Modifiziertes Kapillarrheometer zur Solid-State Extrusion.

Für die zweite Variante wurde eine Kolbenpresse zur Installation auf einer Universal-Prüfmaschine (siehe Bild 3.6) konstruiert. Dabei bietet der Eigenbau den Vorteil der höheren Stempelkräfte und der höheren Flexibilität beim Werkzeugeinsatz. Die maximale Stempelkraft war nur durch die Druckfestigkeit bzw. Knickstabilität des Stempels begrenzt und betrug 15 kN bei einem Stempel von 12 mm Durchmesser und 10 kN beim 9 mm Stempel.

Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen mit dem Rheometer wurde nur die Düse temperiert, wobei die Temperierung mittels Thermoelementen und Steuergerät erfolgte. Die gemessene Temperatur wurde dabei durch einen installierten

Meßschreiber aufgezeichnet und gewährleistete die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Sowohl für das Rheometer als auch für die Kolbenpresse wurden eigens dafür austauschbare Düsen mit den Durchmessern 5, 4.5, 3.8, 3.5, 3.2, 3 und 2.5 mm konstruiert und gefertigt. Neben dem Extrudatdurchmesser wurden weitere Werkzeugparameter wie der Düseneinlaufwinkel α und die Düsenlänge L variiert, wie in Bild 3.7 dargestellt.

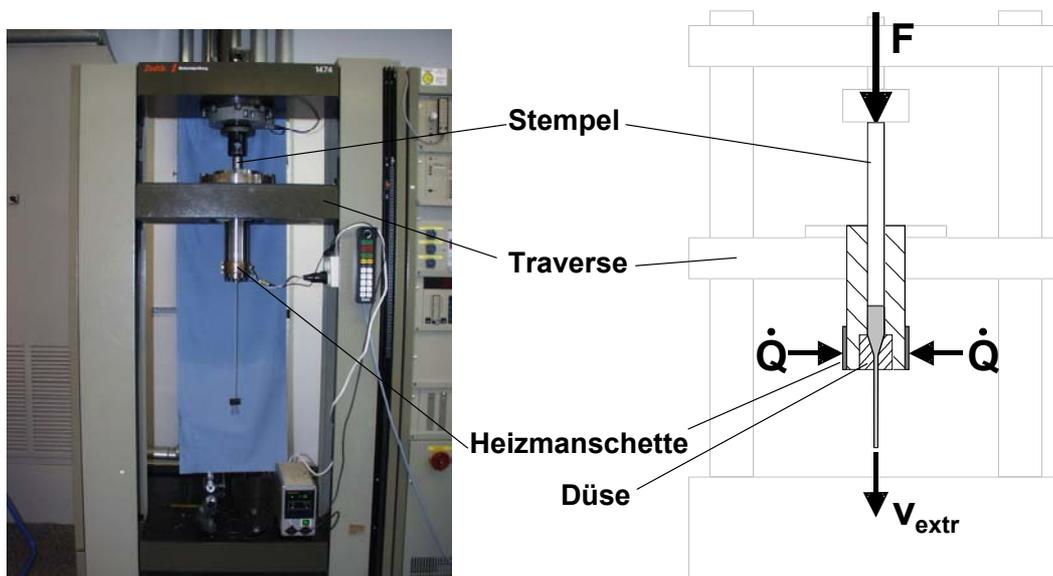


Bild 3.6: Die auf einer Universalprüfmaschine montierte Kolbenpresse zur Solid-State Extrusion. Die Kolbenpresse erlaubt eine flexiblere Werkzeuggestaltung als das Rheometer.

Mit dem Durchmesser des Vorformlings D und dem Durchmesser des Extrudats d errechnet sich der Umformgrad λ , der ein Maß für die Stärke des Umformvorganges darstellt.

$$\text{Umformgrad}(\lambda) = \left[\frac{\phi D}{\phi d} \right]^2 \quad [3.1]$$

Für den Düseneinlaufwinkel α wurden Werte zwischen 15 bis 20° gewählt, die Länge der Düsen L lag zwischen 10 und 60 mm.

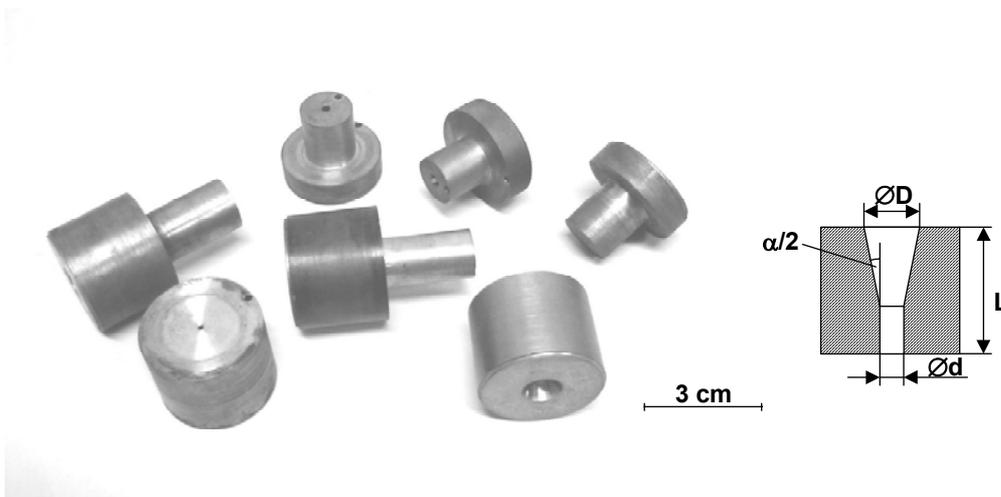


Bild 3.7: Auswahl an verschiedenen Düsen für die Solid-State Extrusion. Mit Variation der Düsenparameter Einlaufwinkel α , Düsenlänge L , Einlaufdurchmesser D und Auslaufdurchmesser d kann der Umformgrad λ eingestellt werden.

Der an die Solid-State Extrusion nachfolgende Umformprozeß stellt den Abschluß der Prozesskette dar. Zur Vereinfachung wird das Rundprofil durch das Werkzeug in ein Vierkantprofil umgeformt (siehe Bild 3.8), prinzipiell wären auch komplexere Umformungen bzw. Oberflächenstrukturen denkbar.

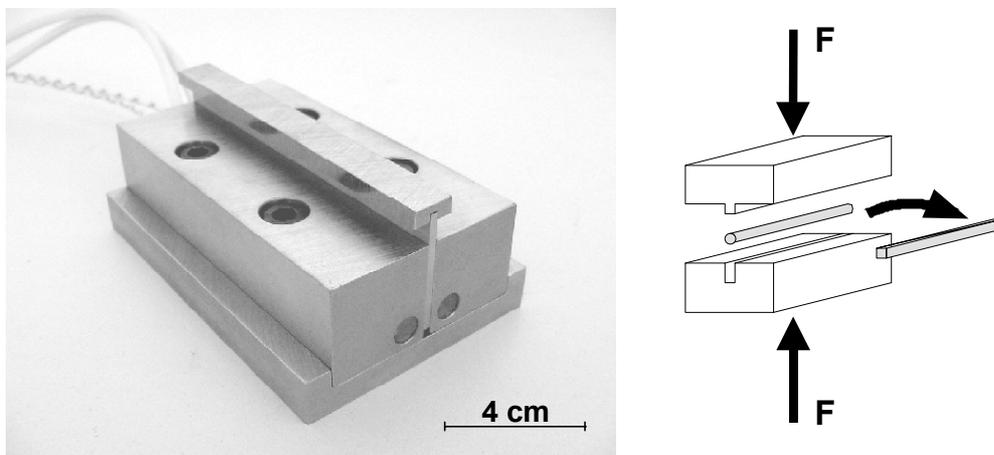


Bild 3.8: Beheizbares Umformwerkzeug für die Formgebung der Solid-State extrudierten Proben. Das Werkzeug formt die Stäbchen von Rundprofile in Vierkantprofile um.

3.3 MFC-Prozeß

3.3.1 Versuchsführung

Das zweite untersuchte Verfahren, das MFC-Verfahren, wurde ebenso auf Eignung zur Verbesserung der mechanischen Kennwerten von unvermischbaren Polymeren untersucht. Im Gegensatz dem zuvor beschriebenen Verfahren der Solid-State Extrusion sind die Ausgangswerkstoffe mikroskopisch auf molekularem Niveau nicht untereinander mischbar, können jedoch makroskopisch miteinander vermischt werden. Die Technik bietet zudem eine relativ freie Bauteilformgestaltung.

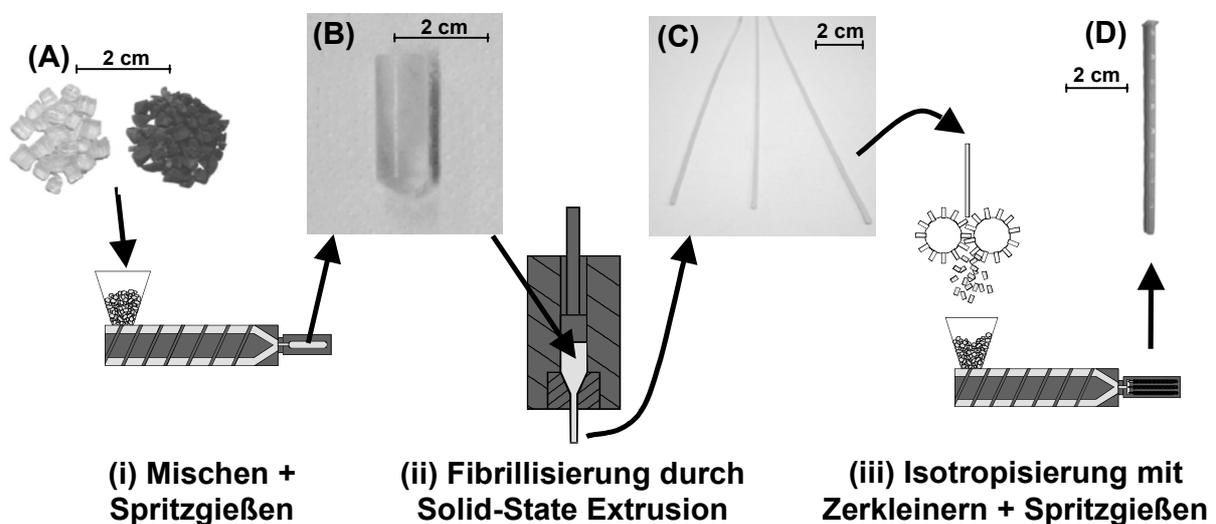


Bild 3.9: Versuchsführung beim Verfahren MFC: (A) Granulat, (B) spritzgegossener Vorformling, (C) Solid-State extrudierte Mischung, (D) spritzgegossenes Implantat.

Die Versuchsdurchführung der auf diesem Weg hergestellten Proben ist wiederum mehrteilig gegliedert:

- (i) Mischen der Komponenten auf einem Walzwerk und Spritzgießen von Vorformlingen oberhalb der Schmelztemperatur von der hochschmelzenden Komponente bei 230 °C. Analog zu der Solid-State-Extrusion haben die Vorformlinge einen Durchmesser von 9 und 12 mm.
- (ii) Die Fibrillisierung des Blends wurde durch eine Solid-State-Extrusion vorgenommen, bei der ein Vorformling in das stäbchenförmige Extrudat unter Druck und Wärme umgeformt wurde. Die Prozeßtemperatur lag bei 130 °C, die Kraft bei 5-10 kN, und die Traversengeschwindigkeit zwischen 1-5 mm/min.

- (iii) Im letzten Schritt wurde dann das Extrudat zuerst in einer Mühle der Fa. Retsch, Modell „ZM 100“, auf eine Korngröße von 3 mm zerkleinert und anschließend in einer Kleinspritzgießmaschine der Fa. Cronoplast, Spanien, Modell „Babyplast“, verarbeitet. Die Temperaturfolge für Plastifiziereinheit-Umlenkopf-Düse betrug 220 °C-200 °C-190 °C, der Einspritzdruck lag bei 1000 bar, und die Schließzeit des Werkzeugs war 12 sec.

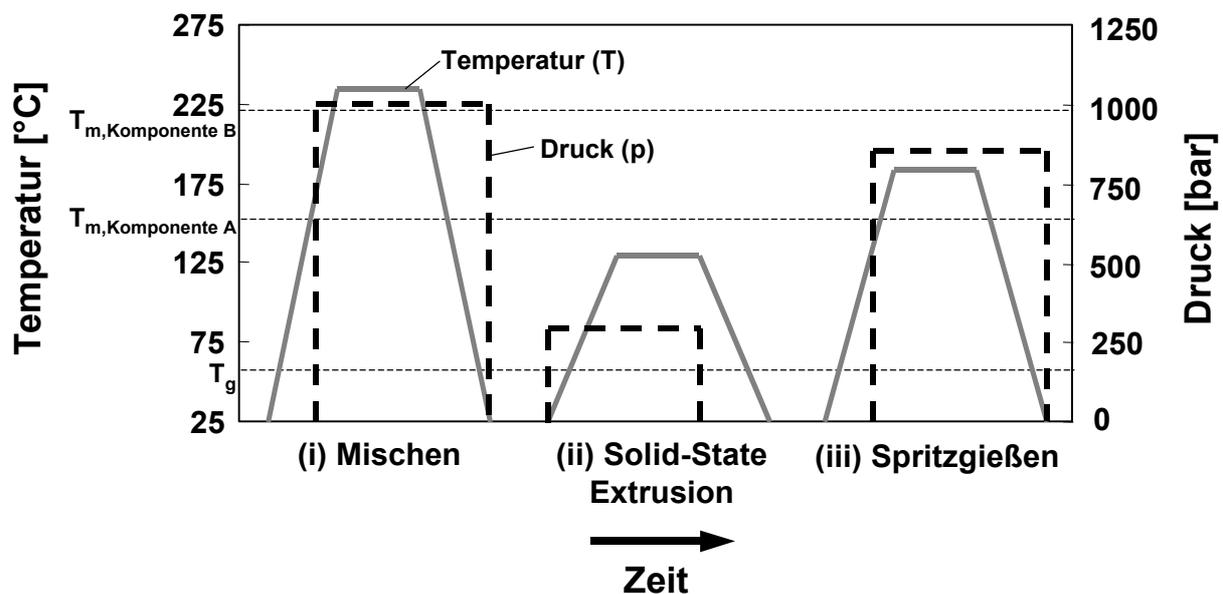


Bild 3.10: Parameterführung beim MFC-Verfahren.

3.3.2 Werkzeugentwicklung und Geräteaufbau

In systematischen Spritzgießversuchen wurden die Eigenschaften des Werkstoffes erfaßt und optimiert. Hierzu wurde eine Reihe von Werkzeugen konstruiert und gefertigt:

- (i) ein Werkzeug zur Herstellung eines Knochennagels. Die Geometrie dieses Knochennagels wurde in Anlehnung an einen kommerziellen Knochennagel der Fa. AESCULAP entwickelt (siehe Bild 3.11 und 3.12).
- (ii) und ein weiteres Werkzeug zur Herstellung von Prüfkörpern für Zugprüfungen nach DIN EN ISO 527-2. Dieser Prüfkörper ist etwas größer als die Probe nach DIN 294-2, jedoch kann neben der Zugfestigkeit auch der Zug-E-Modul gemessen werden (siehe Bild 3.13).

An allen Werkzeugen wurden entsprechende Bohrungen sowohl für eine Temperierung mit Heizpatronen als auch eine für eine Temperierung mit einem Temperiergerät vorgesehen. Bei Nutzung von Heizpatronen lassen sich mit Hilfe des Regelgerätes Werkzeugtemperaturen von Raumtemperatur bis zu 200 °C realisieren.

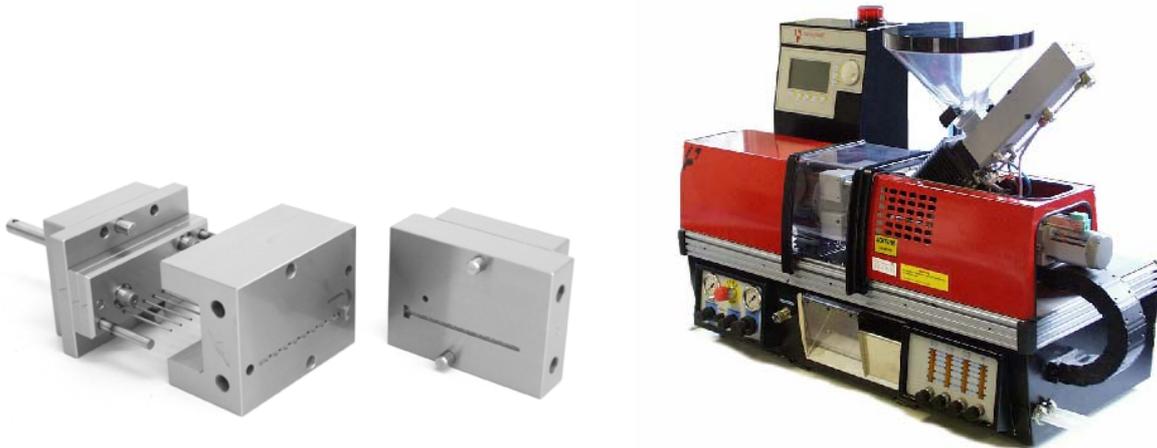


Bild 3.11: Die für das MFC-Verfahren verwendete Kleinspritzgießmaschine und die zur Herstellung von Knochennägeln konstruierte Spritzgießform.

Während das Werkzeug mit dem Standard-Prüfkörper eine objektive Ermittlung von Materialkennwerten ermöglichen soll, dient das Werkzeug mit dem Knochennagelformnest zur Verifikation von Bauteilen aus der Praxis. Der hergestellte Knochennagel ist dabei mit einem kommerziellen Produkt der Fa. AESCULAP nahezu identisch. Leichte Änderungen wurden zu Unterscheidungs-zwecken am Nagelkopf vorgenommen.

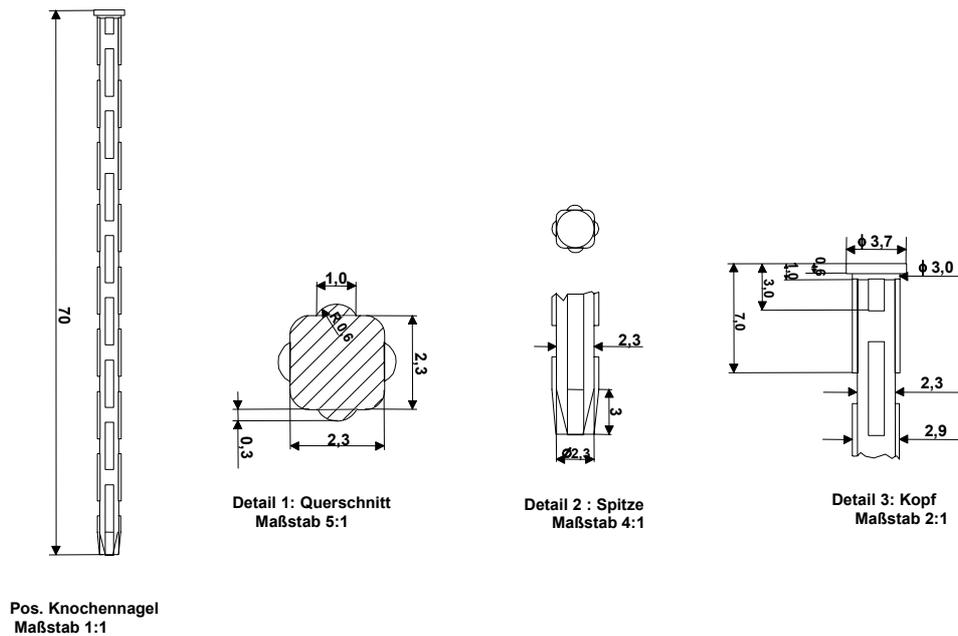


Bild 3.12: Geometriedaten des Knochen Nagels für das Spritzgießwerkzeug.

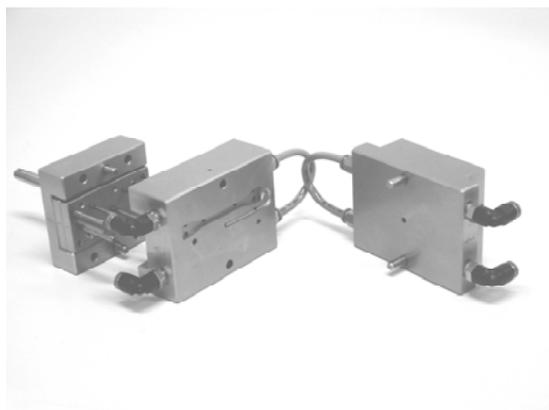


Bild 3.13: Geometriedaten für Zugproben nach DIN 527. In der Abbildung ist das Spritzgießwerkzeug mit Anschlüssen für ein Temperiergerät versehen, es kann aber auch elektrisch mit Heizpatronen temperiert werden.

3.4 Werkstoffcharakterisierung

3.4.1 Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung umfaßte 3-Punkt-Biegeprüfungen und Zugversuche, die auf einer Universalprüfmaschine Modell 1474 der Fa. Zwick, Ulm, durchgeführt wurden. Die 3-Punkt-Biegeprüfungen wurden an den spritzgegossenen Knochen Nägel und den extrudierten, runden Stäbchen in Anlehnung an DIN ISO 53452 [131] durchgeführt. Die Stützweite betrug dabei 40 mm, der Radius

der Auflager war 5 mm groß, während die Prüfgeschwindigkeit auf 5 mm/min und die Vorlast auf 2 N eingestellt wurden. Die Prüfungen fanden bei Raumtemperatur und Normalbedingungen statt. Aufgenommen wurden die Kraft und die Wegänderung der Traverse, woraus dann mit Hilfe der vermessenen Probengeometrie Spannungs-Dehnungs-Diagramme berechnet werden konnten.

Die Kennwertermittlung der Zugfestigkeit σ_M und der Randfaserdehnung bis zum Bruch ε_M erfolgte anhand von DIN ISO 527-1 und 527-2 [132, 133]. Auch hier wurden die Kraft und die Wegänderung der Traverse aufgenommen, um die Spannungs-Dehnungs-Diagramme erstellen zu können. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min, und die Prüfungen fanden bei Raumtemperatur und Normalbedingungen statt.

3.4.2 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) untersucht das viskoelastische Verhalten der Materialien in Abhängigkeit der Temperatur und der Belastungsfrequenz. Es handelt sich dabei um eine Form der Relaxations-spektroskopie.

Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren resultieren aus molekularer Beweglichkeit der Polymerketten. Diese Veränderungen lassen sich anhand von Verschiebungen der Glasübergangstemperatur (T_g) und des Modulverlaufs feststellen. Ermittelt werden der Betrag des komplexen Moduls $|E^*|$ und der Verlustfaktor $\tan\delta$, jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Untersuchungen wurden auf einem Gerät der Fa. Gabor Qualimeter, Ahlden, Modell Eplexor[®] 150N durchgeführt. Dieses arbeitet mit erzwungenen Schwingungen außerhalb der Resonanzfrequenz, womit die Probe bei vorgegebener Temperatur und Frequenz eine bestimmte mechanische Belastung erfährt. Die Belastung wird dabei, getrennt nach statischer Mittellast und dynamischer Komponente, durch Verformungsgeber aufgebracht [134-136].

Für die Prüfung wurden die spritzgegossenen, gepressten oder Solid-State extrudierten Proben auf eine Länge von 60 mm gekürzt und der oszillierenden

Zugbelastung von 10 Hz ausgesetzt. Auf die statische Kraft von $\sigma=2,0\pm 0,2$ N wurde zusätzlich eine oszillierende Kraft von $\sigma=1,0\pm 0,2$ N überlagert. Die Heizrate betrug $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in einem Temperaturintervall von 0 bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, abhängig vom Matrixtyp.

3.4.3 Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC)

Ein mit Indium kalibriertes Differential-Enthalpie-Kalorimeter der Fa. Mettler-Toledo, Schwerzenbach (Schweiz), Modell DSC821^e, wurde für die thermische Analyse herangezogen. Dabei wird die Änderung der Enthalpie als Verlauf des Wärmestroms über der Temperatur aufgezeichnet. Die Proben hatten ungefähr ein Gewicht von 10mg und wurden in kleinen Aluminiumpfannen bei einer Heizrate von $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ unter einem Stickstoffstrom von 30 ml/min vermessen [137, 138]. Für jede Probe wurde ein dreistufiges Programm gefahren: 1. Aufheizen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $250\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2. Abkühlen ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3. Aufheizen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.4.4 Plattenrheometer

Das Plattenrheometer besteht aus zwei parallelen Kreisscheiben, deren Mittelpunkte auf einer zu diesen Scheiben senkrechten Achse liegen. Die obere Kreisscheibe wird von einem Motor angetrieben und rotiert oszillierend um diese Achse. Die Viskosität wird anhand dem an der ruhenden Platte angreifenden Moment und der Winkelgeschwindigkeit der rotierende Platte errechnet [139]. Der Plattenabstand betrug bei allen Versuchen etwa 1 mm bis 1,3 mm, der untersuchte Temperaturbereich lag in Abhängigkeit des Werkstoffsystems zwischen $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Abkühlrate betrug $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.4.5 Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

Molekülketten in orientierten Polymeren ordnen sich parallel bzw. in einem bestimmten Winkel zur Deformationsachse. Durch die Probe hindurchtretende Röntgenstrahlung wird dabei von den kristallinen Bereichen in bestimmten Mustern abgelenkt. Für die Untersuchungen der Weitwinkelröntgenstreuung wurde mit Cu K_{α} -Strahlung von einem Röntgengerät der Fa. Siemens, Deutschland, Modell „D 500“ gearbeitet. Dabei wurde eine Hochspannung von 40 kV und eine Stromstärke von

35 mA bei einer Bestrahlungsdauer von 8 h gewählt. Der Abstand zwischen der Probe und dem Röntgenfilm betrug 3 cm.

3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie

Die Morphologie der Bruchflächen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopen der Fa. Joel, Tokio (Japan), Modelle „JSM 5400“ und „JSM 6300“ untersucht. Dazu wurden die Geräte bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben und die zum Teil in flüssigem Stickstoff kryogen gebrochenen Proben mit einem Sputtergerät der Fa. Balzers „SCD 050“, Balzers (Liechtenstein), mit einer Pd/Pt-Legierung für 140 Sekunden besputtert.

Für die Auflichtmikroskopie wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und anschließend durch Schleifen bis auf eine 4000er Körnung und anschließendes Polieren wieder freigelegt. Die polierte Schnittfläche wurde mit einem Mikroskop der Fa. Leitz beobachtet.

Die Durchlichtmikroskopie erlaubt auch eine morphologische Untersuchung von temperierten Proben. Dazu wurden mit einem Schlittenmikrotom der Fa. Leitz Dünnschnitte mit einer Dicke von 20 μm angefertigt. Diese wurden auf einem Objektträger aus Glas präpariert. In einer Probenkammer wurden die Proben mit einer Heizrate von 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von 25 $^{\circ}\text{C}$ auf 250 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt.

3.4.7 Beurteilung des Abbauverhaltens

Das Abbauverhalten der Polymere wurde gemäß DIN ISO 10993 [140, 141] untersucht. Dies ist eine beschleunigte Prüfung zur Quantifizierung des Abbaus bzw. der Abbauprodukte aus Polymeren. Mittels dieser Abbauprüfung können Polymere biologisch beurteilt werden. Als Prüflösung wurde Wasser mit einer Temperatur von (70 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ verwendet. Gemessen wurden die mechanischen Kennwerte und der pH-Wert.

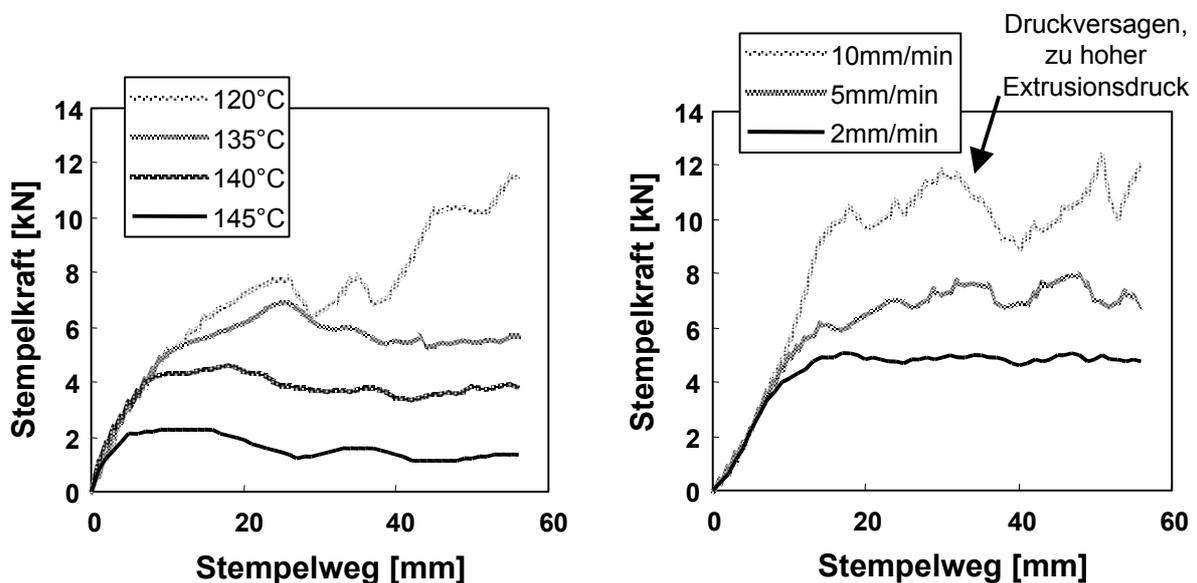
4 ERGEBNISSE

4.1 Ergebnisse der Solid-State-Extrusion

Dieses Kapitel beschreibt den Solid-State-Extrusion-Prozess als Technik zur Fibrillisierung von Polymeren und Polymermischungen. Beginnend mit reinem Polylaktid (PLA) sollen zuerst Erkenntnisse bzgl. der Maschinenteknik und Verarbeitungstechnik gewonnen werden, die dann auf die komplexeren Polyglykolid/Polylaktid-Mischungen (PGA/PLA) übertragen werden sollen. Ausgangspunkt sind dabei zylinderförmige Probekörper (Stäbchen), die durch Spritzguß oder Heißpressen hergestellt wurden.

4.1.1 Solid-State Extrusion Verarbeitungsprozess

Bild 4.1 zeigt die typischen Kraft-Weg Verläufe, die während der Solid-State Extrusion von zylindrischen Vorformlingen aufgenommen wurden. Die Kurven einer stabilen Solid-State-Extrusion sind durch ein Maximum zu Beginn des Prozesses gekennzeichnet, auf dem ein stabiles Kraftplateau folgt.



(a) Werkstoff PLA,
Umformgeschwindigkeit $v=1\text{mm/min}$,
Umformgrad $\lambda=6$

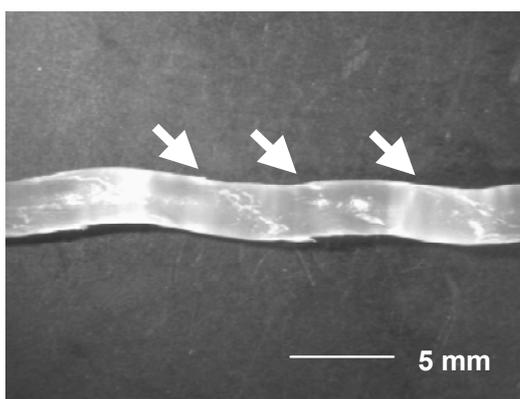
(b) Werkstoff PLA,
Extrusionstemperatur $T=145^\circ\text{C}$,
Umformgrad $\lambda=7,9$

Bild 4.1: Typische Kraft-Weg Verläufe, aufgenommen während einer Solid-State Extrusion bei (a) Variation der Extrusionstemperatur und (b) Variation der Umformgeschwindigkeit.

Die Gleichförmigkeit dieses Plateaus hängt dabei von der Regelgenauigkeit des Systems Heizung-Kolbenpresse ab. Eine niedrigere Temperatur von mehreren Grad führt hingegen zu einem deutlichen Anstieg der aufzubringenden Stempelkraft.

Generell fällt die aufzubringende Kraft bei einer Solid-State Extrusion mit höherer Temperatur und steigt mit zunehmender Umformgeschwindigkeit. Weiterhin ist ein instabiler Extrusionsprozess durch einen starken und ungleichförmigen Kraftanstieg gekennzeichnet. Der starke Kraftanstieg ist das Resultat der verringerten Molekülbeweglichkeit aufgrund niedriger Temperatur oder hoher Umformgeschwindigkeit. Der ungleichförmige Kraftverlauf hingegen ist auf die lokale Zerstörung des Polymers durch die hohe Druckbelastung zurückzuführen. Dabei tritt Druckversagen auf, was auch deutlich anhand der in einem Winkel von 45° auftretenden Risse und der Verdrillung am Extrudat in Bild 4.2 zu erkennen ist.

Eine Steigerung der Temperatur erhöht die Molekülbeweglichkeit und stabilisiert den Prozeß (siehe Bild 4.3). So lassen sich zum einen die Moleküle leichter ausrichten, zum anderen werden Spannungen in den Vorformlingen, die dort durch den vorangegangenen Spritzgießprozeß eingebracht werden, abgebaut. Allerdings geht eine Erhöhung der Extrusionstemperatur mit einer Erhöhung der Kristallinität einher, erkennbar anhand der opaken Trübung des Extrudats aus Bild 4.3 im Vergleich zum transparenten Extrudat aus Bild 4.2.



$T=135^\circ\text{C}$, $v=2\text{mm/min}$, $\lambda=7,9$

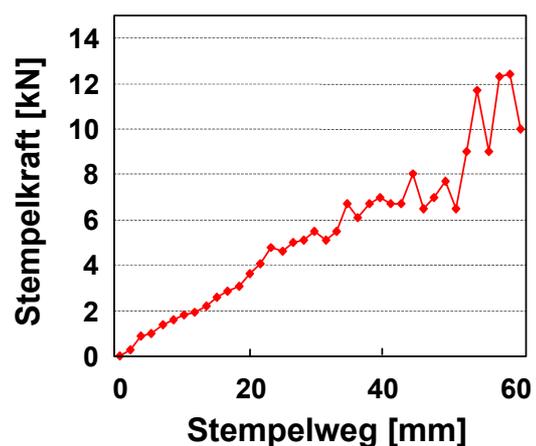
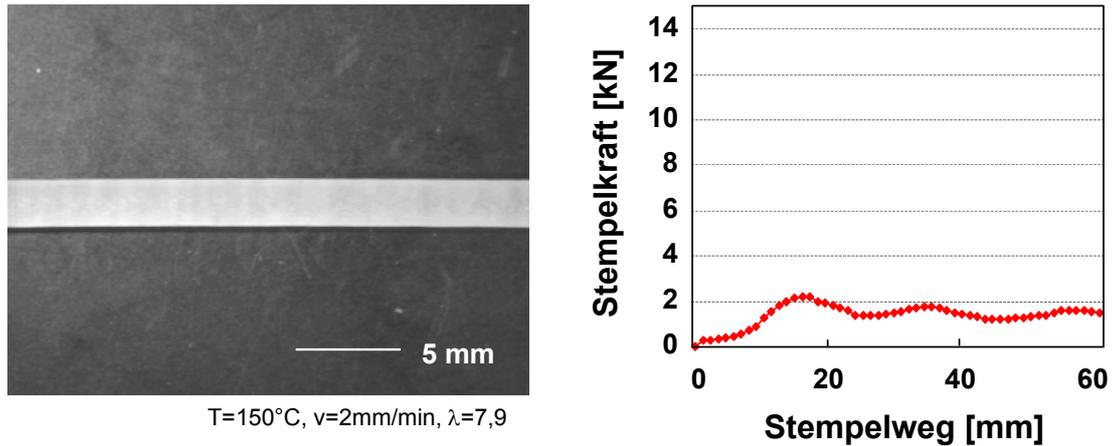


Bild 4.2: Typisches Extrudat für eine instabile Solid-State Extrusion (Werkstoff PLA-Mischung). Die Pfeile markieren 45° -Risse im Extrudat, entstanden durch zu hohen Extrusionsdruck.



$T=150^{\circ}\text{C}$, $v=2\text{mm/min}$, $\lambda=7,9$

Bild 4.3: Typisches Extrudat für eine stabile Solid-State Extrusion (Werkstoff PLA-Mischung).

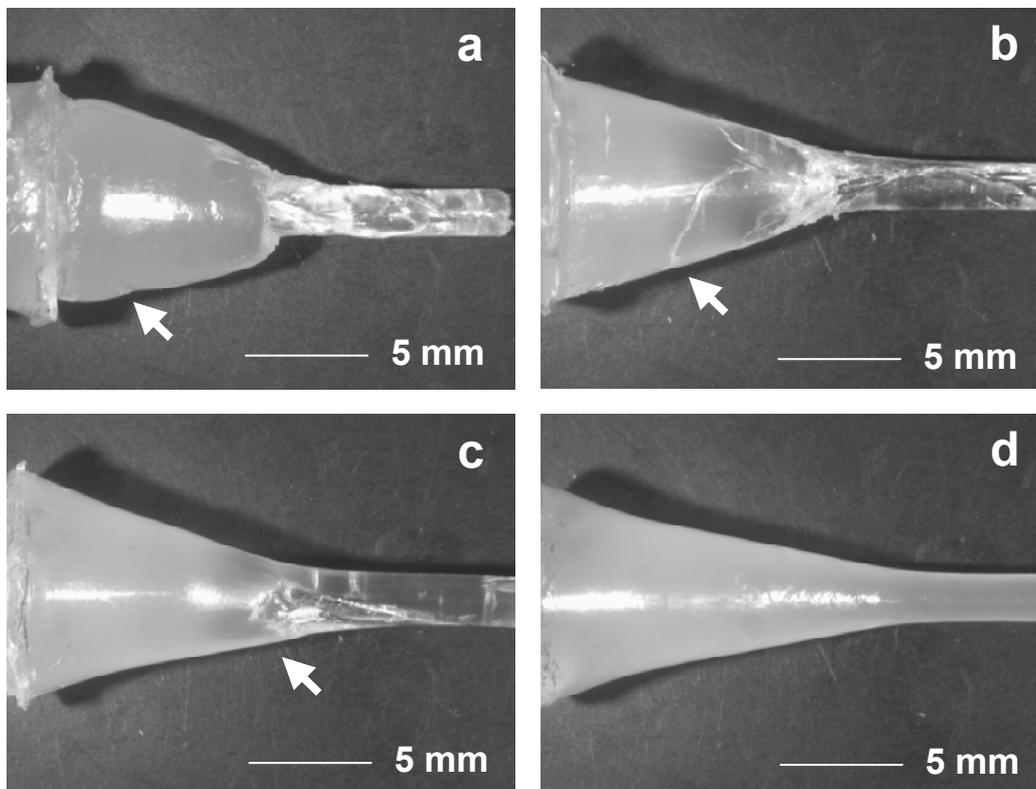


Bild 4.4: Extrudate bei verschiedenen Prozesstemperaturen. (a) 120°C , (b) 135°C , (c) 145°C , (d) 150°C , $v=0,5\text{ mm/min}$, $\lambda=13$, Werkstoff PLA-Mischung. Der Pfeil markiert den Ort der Rißentstehung und wandert mit steigenden Temperaturen zum Düsendrund.

Zur Verdeutlichung der Veränderung der Kristallinität und der Rißentstehung sind in Bild 4.4 die Extrudatstutzen der Polylaktid-Mischung bei verschiedenen Extrusionstemperaturen dargestellt. Dabei ist die Verschiebung des Ortes der Rißentstehung hin zum Düsendrund mit steigenden Extrusionstemperaturen zu erkennen. Diese

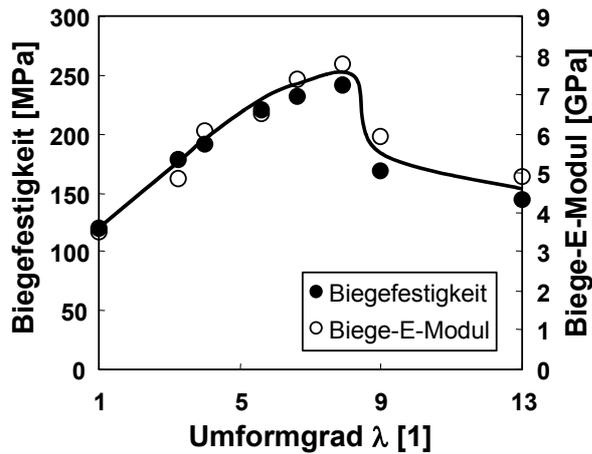
Beobachtung deckt sich mit der Tatsache, daß bei steigendem Umformgrad immer höhere Extrusionstemperaturen für einen stabilen Prozeß eingestellt werden müssen.

4.1.2 Mechanische Eigenschaften

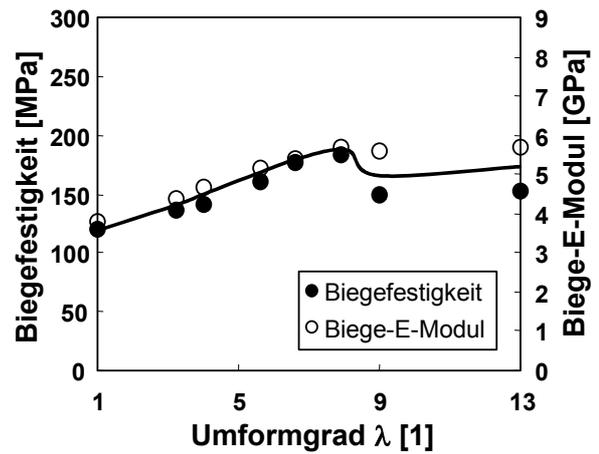
Die Biegesteifigkeit und die Biegefestigkeit der Solid-state extrudierten Polylaktide steigen mit höherem Umformgrad an (siehe Bild 4.5) und erreichen bei einer Extrusionstemperatur von 145 °C mit einem Umformgrad von $\lambda=7,9$ ihr Maximum. Bei Extrusionen mit einem Umformgrad höher als $\lambda=7,9$ fallen die mechanischen Kennwerte wieder ab. Grund hierfür sind die auftretenden Risse im Extrudat als Folge von Druckversagen des Polymers bei der Extrusion in der Düse. Insbesondere die Biegefestigkeit ist hierdurch betroffen und fällt dadurch deutlich ab.

Die Stärke des Maximums hängt dabei von der Materialzusammensetzung ab und lag für die PLA-Mischung ungefähr 100 % über dem Ausgangswert von 120 MPa Biegefestigkeit bzw. 3,5 GPa Biege-E-Modul (Bild 4.5 (a)). Der Basiswert für das PLA liegt mit 120 MPa Biegefestigkeit und 3,8 GPa Biege-E-Modul ähnlich hoch, jedoch läßt sich hier nur ein um 50 % höher liegendes Maximum erreichen (Bild 4.5 (b)).

Die aufgezeigten Korrelationen zwischen Umformgrad und den mechanischen Eigenschaften gelten für eine Extrusionstemperatur von 145 °C und stellen anhand der Erfahrungen aus den praktischen Arbeiten das Optimum dar. Durch eine Erhöhung der Extrusionstemperatur um 5 °C auf 150 °C konnte der Umformgrad von $\lambda=7,9$ auf $\lambda=13$ bei einem stabilen Extrusionsprozeß gesteigert werden. Jedoch erbrachte dies keine Verbesserung der mechanischen Kennwerte, da bei 150 °C der Beginn des Schmelzbereiches für beide Werkstoffe liegt und somit eine Solid-State Umformung des gesamten Kunststoffkörpers aufgrund partiell aufschmelzender Kristallite nicht mehr vollständig gewährleistet ist.



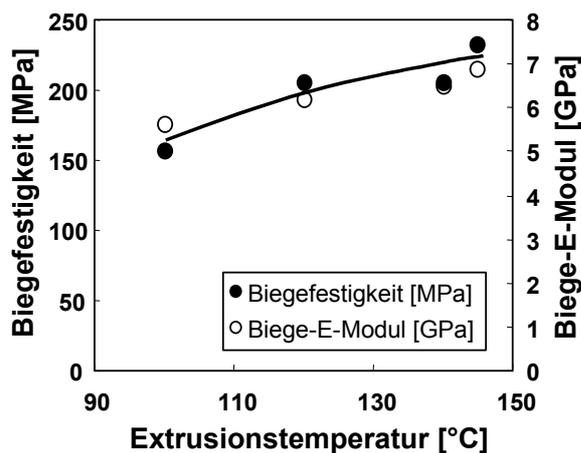
(a) Werkstoff PLA-Mischung,
Extrusionstemperatur $T=145^{\circ}\text{C}$,
Umformgeschwindigkeit $v=1\text{mm/min}$



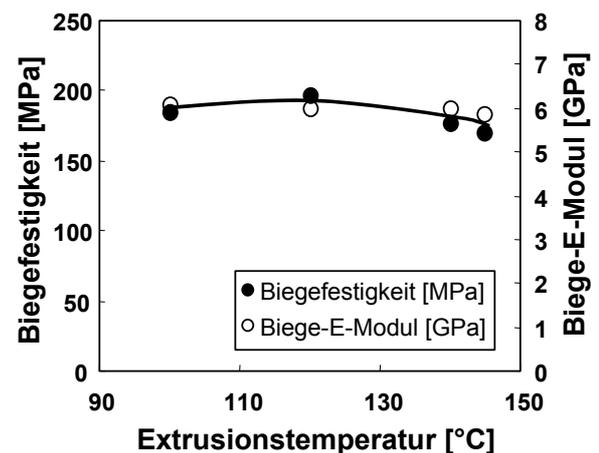
(b) Werkstoff PLA,
Extrusionstemperatur $T=145^{\circ}\text{C}$,
Umformgeschwindigkeit $v=1\text{mm/min}$

Bild 4.5: Korrelation zwischen Biegefestigkeit, Biege-E-Modul und Umformgrad von Polylaktid und einer Polylaktid-Mischung.

Die Bilder 4.6 und 4.7 geben die Korrelation zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Extrusionstemperatur wieder. Tendenziell läßt sich bei beiden Materialien feststellen, daß bei hohen Umformgraden die optimale Extrusionstemperatur 5°C unterhalb des Schmelzbeginns liegt. Im Fall von niedrigeren Umformgraden verschiebt bei beiden Werkstoffen sich das Maximum zu niedrigeren Prozeßtemperaturen hin.



(a) Werkstoff PLA-Mischung
Umformgeschwindigkeit $v=1\text{mm/min}$,
Umformgrad $\lambda=6$



(b) Werkstoff PLA-Mischung
Umformgeschwindigkeit $v=1\text{mm/min}$,
Umformgrad $\lambda=3$

Bild 4.6: Korrelation zwischen Biegefestigkeit, Biege-E-Modul und Extrusionstemperatur für die Polylaktid-Mischung.

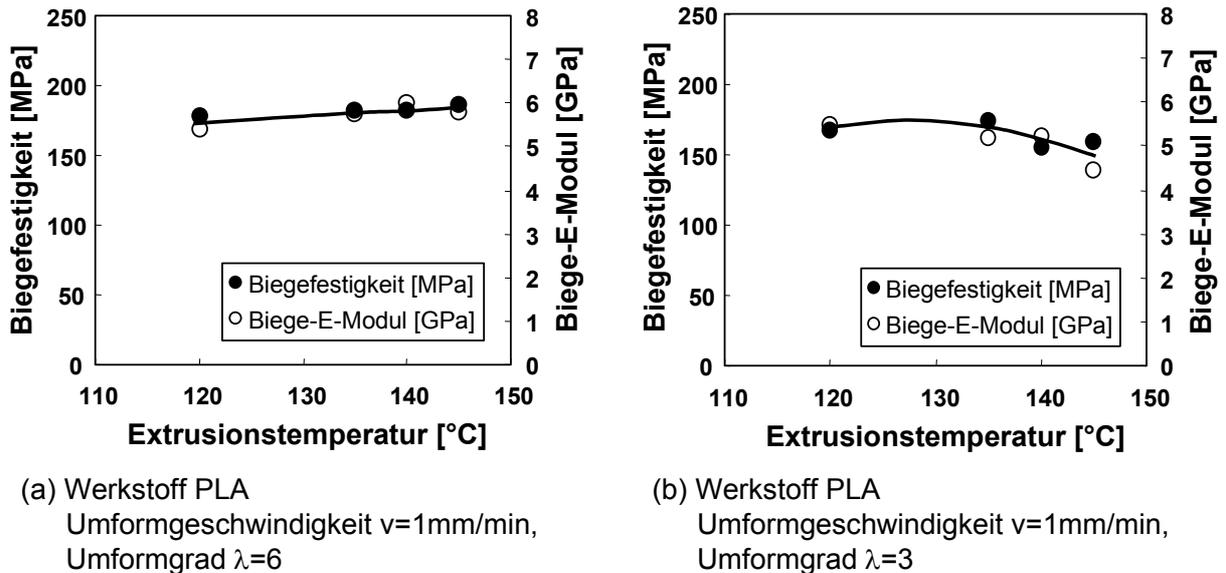


Bild 4.7: Korrelation zwischen Biegefestigkeit, Biege-E-Modul und Extrusionstemperatur für das Polylaktid.

Der Einfluß der Umformgeschwindigkeit auf die mechanischen Eigenschaften der Solid-State-extrudierten Polylaktid-Mischung ist in Bild 4.8 dargestellt. Für den bei einer Temperatur von 145 °C maximalen Umformgrad von $\lambda=7,9$ ergibt sich eine optimale Umformgeschwindigkeit von 1 mm/min . Eine deutliche Steigerung der Geschwindigkeit über 2 mm/min liefert schließlich wiederum verdrehte und angerissene Proben. Für niedrige Umformgrade bringt eine Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit sich.

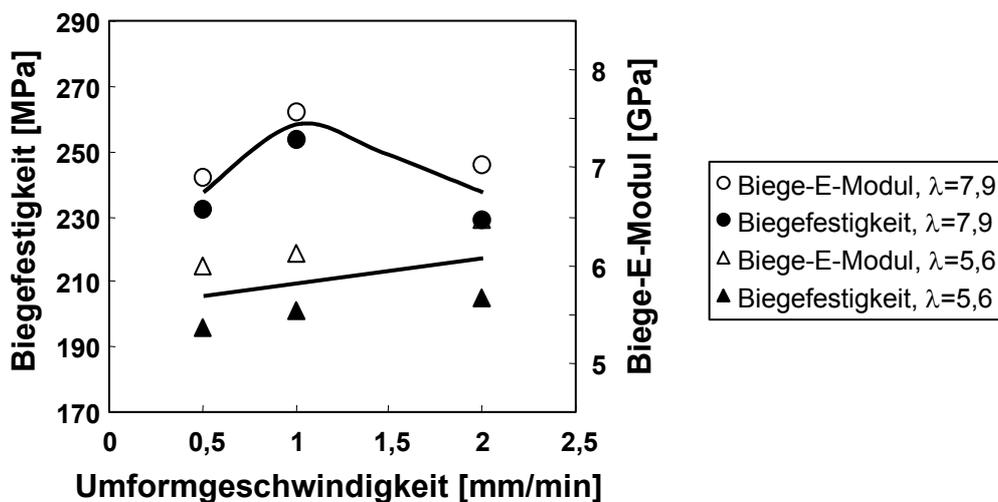


Bild 4.8: Korrelation zwischen Biegefestigkeit, Biege-E-Modul und Extrusionsgeschwindigkeit für die Polylaktid-Mischung bei 145 °C .

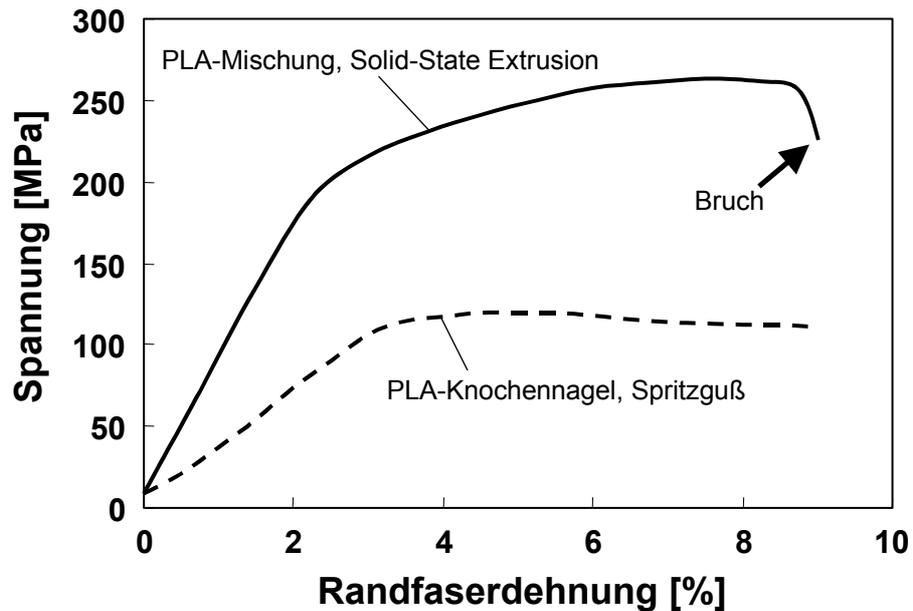


Bild 4.9: Zug-Dehnungsdiagramme für spritzgegossenes und Solid-State extrudiertes Polylaktid.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mittels der Solid-State Extrusion ist in Bild 4.9 deutlich zu erkennen. Dabei ist durch eine geeignete Wahl der Düse und der Prozeßparameter eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des PLAs von 120 MPa Biegefestigkeit und 3,8 GPa Biege-E-Modul auf eine Biegefestigkeit von 177 MPa (+48 %) und ein Biege-E-Modul von 5,7 GPa (+50 %) möglich. Bei der PLA-Mischung fällt die Verbesserung noch deutlicher aus. Hier konnte eine Steigerung von 120 MPa auf 256 MPa Biegefestigkeit (+113 %) erzielt werden, der Biege-E-Modul wurde von 3,5 GPa auf 7,6 GPa (+103 %) verbessert.

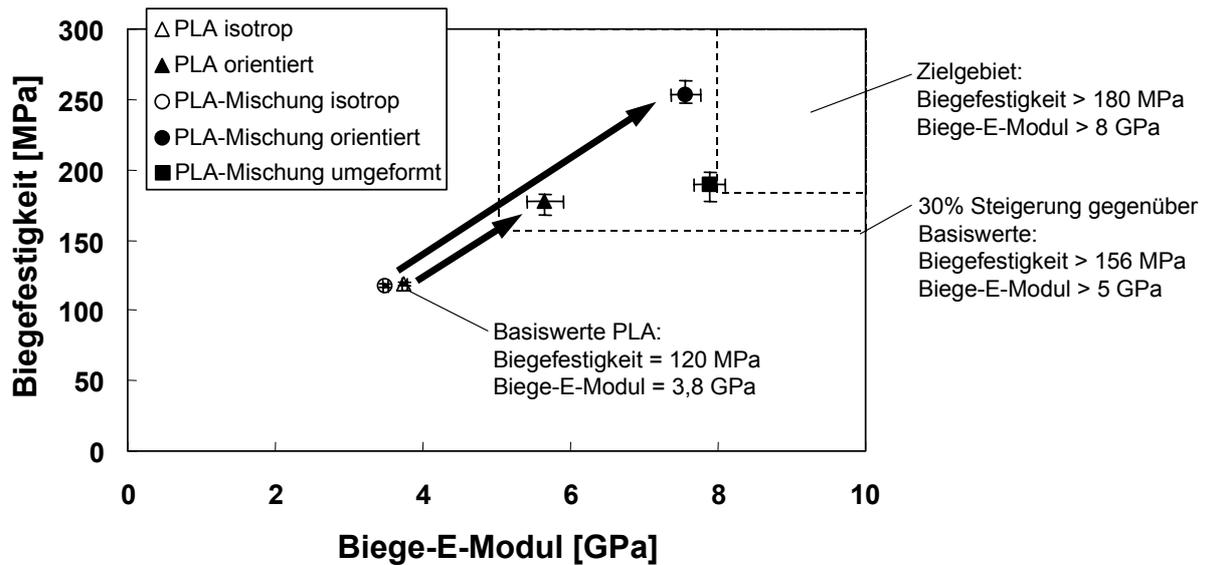


Bild 4.10: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von isotropen Polylaktiden, orientierten Polylaktiden und der nach dem Orientieren umgeformten PLA-Mischung. Die Pfeile markieren den Effekt der Solid-State Extrusion.

Damit konnte die gewünschte Zielfestigkeit von 180 MPa (+50 %) deutlich übertroffen werden, hingegen blieb der Elastizitätsmodul knapp unterhalb von 8 GPa (+111 %), siehe Bild 4.10.

4.1.3 Thermische Eigenschaften

Die Auswirkungen der Solid-State Extrusion auf die thermische Eigenschaften des Polymers sind in den Bildern 4.11 und 4.12 dokumentiert. Bei den teilkristallinen orientierten Polylaktiden, dargestellt in Bild 4.11, fällt die Rekristallisationskurve bei 130 °C flach aus (PLA) oder fehlt vollständig (PLLA), dargestellt mit dem Buchstaben (A). Des Weiteren verschieben sich bei dem Werkstoff PLLA die Schmelzpunkte, der Schmelzpunkt des orientierten Werkstoffes liegt ca. 10 °C höher im Vergleich zu dem isotropen Material. Auch fällt beim orientierten PLLA der Glasübergang der amorphen Phase sehr schwach aus, die Kristallinität des orientierten Extrudats liegt deutlich höher vergleichsweise mit der Kristallinität des isotropen PLLAs, zu ersehen aus Tabelle 4.1.

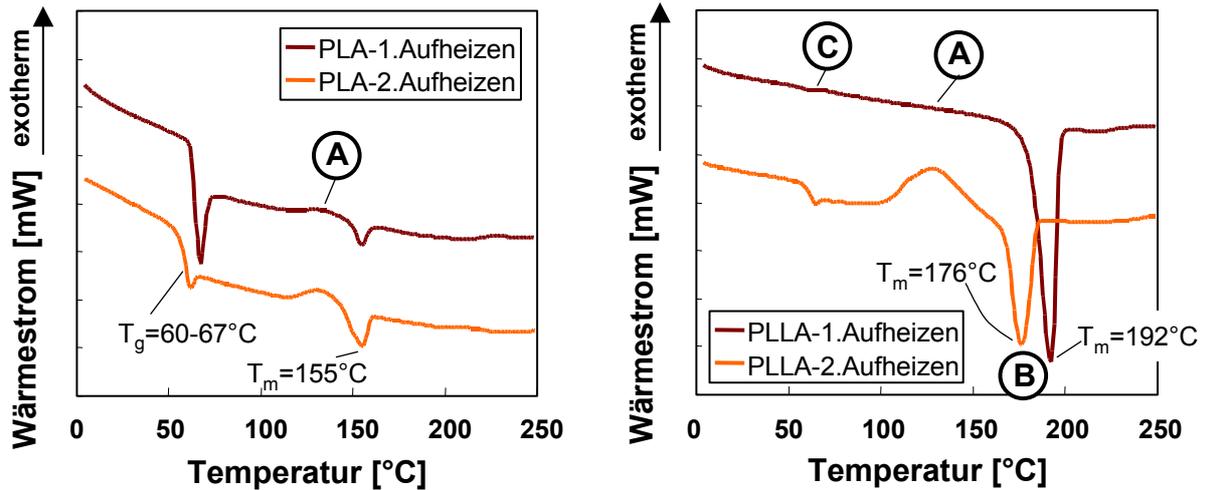


Bild 4.11: DSC-Thermogramme der orientierten, teilkristallinen Polylaktide PLA und PLLA. (A) flache oder fehlende Kaltkristallisation, (B) Verschiebung des Schmelzpunktes, (C) flacher Glasübergang.

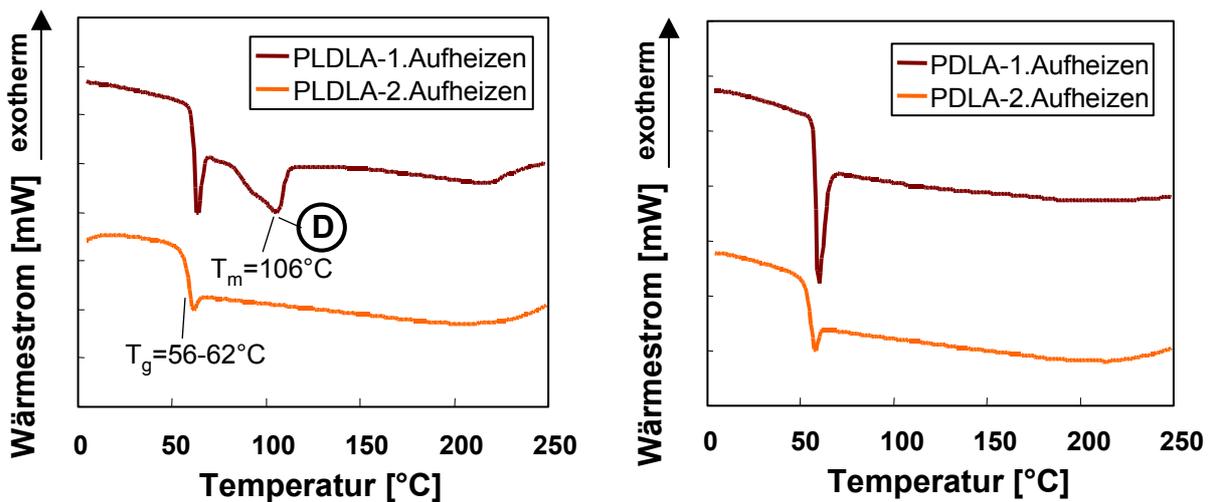


Bild 4.12: DSC-Thermogramme der orientierten, amorphen Polylaktide PLDLA und PDLA. (D) durch die Orientierung induzierte Kristallisation.

Tabelle 4.1: Thermische Eigenschaften der untersuchten Polylaktide vor (i) und nach der Solid-State Extrusion (o) mit den Werten Schmelzpunkt (T_m), Glasübergang (T_g), Schmelzenthalpie (ΔH_m und ΔH_m^0) und Kristallinität (X).

Werkstoff	T_m [°C] (DSC)	T_g [°C] (DSC)	T_g [°C] (DMTA)	ΔH_m [J/g] (DSC)	ΔH_m^0 [J/g] (Literatur)	X [%] ($\Delta H_m/H_0$)
PLA-(i)	155	59-66	65	-	*	-
PLA-(o)	155	60-67	65	-	*	-
PLLA-(i)	176	56-64	68	42	93,1	45
PLLA-(o)	192	60-68	72	67	93,1	72
PLDLA-(i)	-	56-62	68	-	-	-
PLDLA-(o)	106	58-64	63	24	**	-
PDLA-(i)	-	51-58	64	-	-	-
PDLA-(o)	-	53-60	60	-	-	-

*kein kommerzieller Werkstoff, Literaturwert für H_m^0 nicht verfügbar

**im isotropen Zustand amorpher Werkstoff, Literaturwert für H_m^0 nicht verfügbar

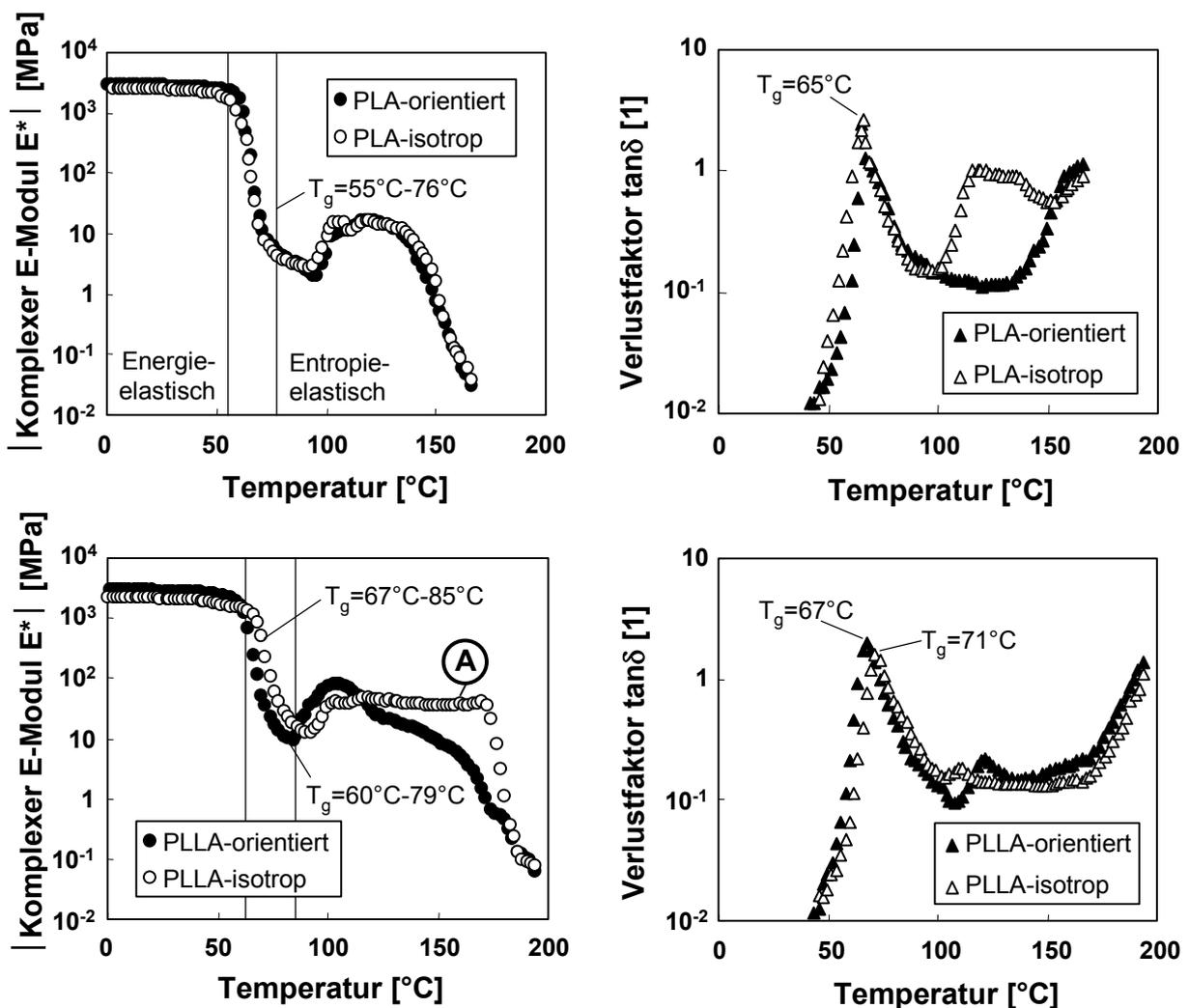


Bild 4.13: DMTA-Scans der beiden teilkristallinen Polylaktide PLA und PLLA. Die Markierung (A) zeigt die Rekristallisation. Frequenz 10 Hz.

Die Ergebnisse der DMTA-Untersuchungen in den Bildern 4.13 und 4.14 zeigen auch im energieelastischen Bereich ein höheres E-Modul der orientierten Polyylaktide in Verstreckungsrichtung im Vergleich zu den isotropen Werkstoffen. Beim Übergang von dem energieelastischen Bereich zum entropieelastischen Bereich an der Glasübergangstemperatur fällt dann der Elastizitätsmodul der orientierten Werkstoffe unterhalb den E-Modul der isotropen Polymere.

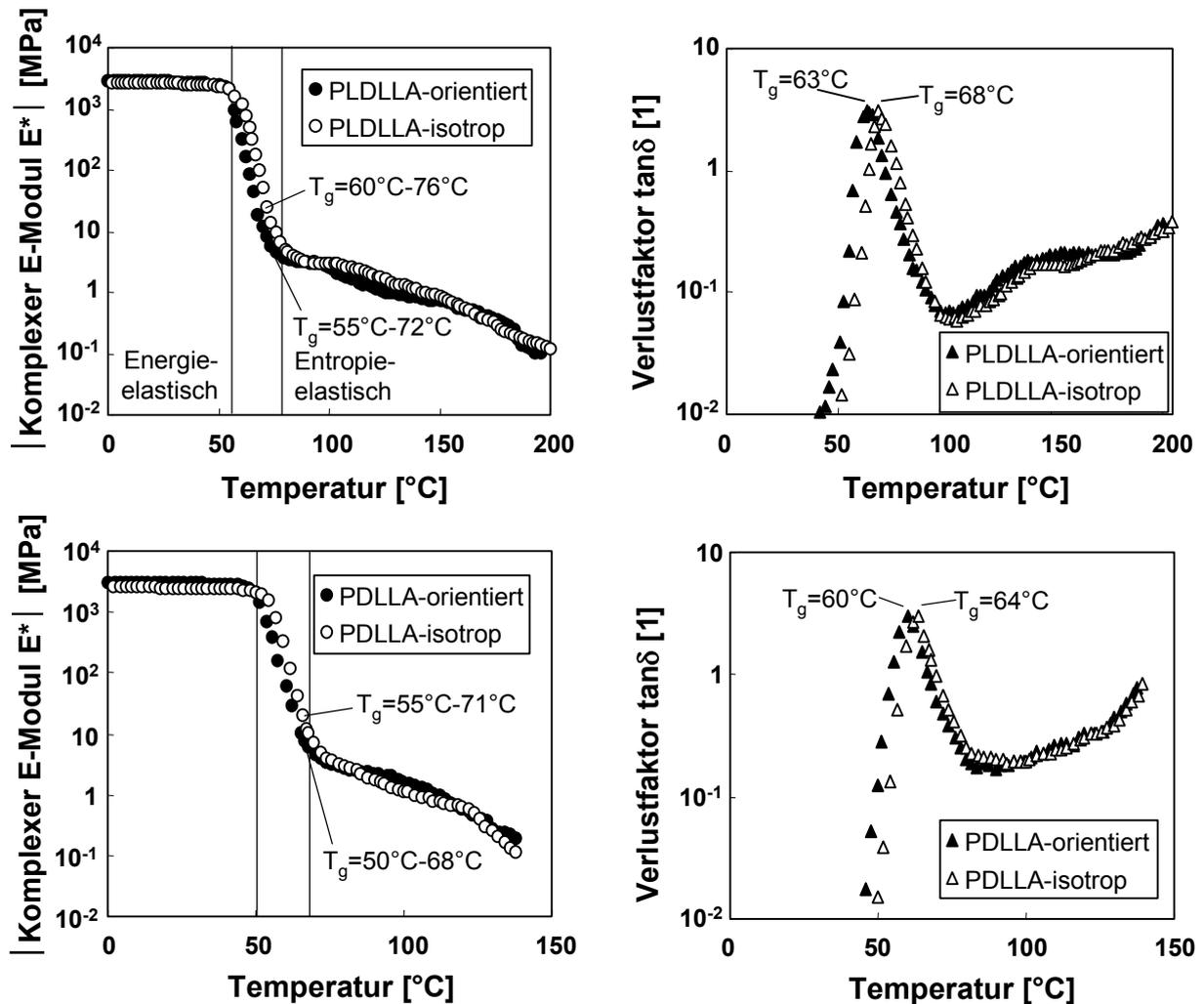


Bild 4.14: DMTA-Scans der beiden amorphen Polyylaktide PLDLA und PDLLA. Anhand des Verlustfaktors ist die Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu erkennen. Frequenz 10 Hz.

Auffällig ist hierbei die Absenkung der Glasübergangstemperatur um 4 bis 5 °C als Folge der molekularen Orientierung. Im entropieelastischen Bereich sind dann die Elastizitätsmoduli der orientierten Werkstoffe und der jeweiligen isotropen Gegenstücke nahezu deckungsgleich. Beim isotropen, teilkristallinen PLLA setzt bei 105 °C eine Rekristallisation ein, worauf infolge des hohen Kristallisationsgrades der

Werkstoff sein E-Modul in einem sehr breiten Temperaturbereich halten kann (siehe Markierung (A) in Bild 4.13). Bei den beiden amorphen Polylaktide PLDLLA und PDLLA kann ebenso eine Verringerung der Glasübergangstemperatur bei den verstreckten Materialien beobachtet werden.

4.1.4 Morphologie

Solid-State extrudierte Polylaktide zeigen beim 3-Punkt-Biegeversuch faserige Brüche im Vergleich zu den glatten Brüchen des spritzgegossenen Polylaktids (siehe Bild 4.15). Bei näherer Betrachtung der Bruchflächen in Bild 4.16 läßt sich beim spritzgegossenen Polylaktid eine isotrope Oberflächentopographie mit einem zähen Bruchverhalten identifizieren. Anschließendes Tempern für 10 Minuten bei 120 °C führt aufgrund der Rekristallisation zu sprödem Bruchverhalten und zu einer groben Oberflächenmorphologie. Bei der Solid-State Extrusion wirkt neben der thermischen Belastung auch eine Dehnströmung auf das Extrudat und es lassen sich fibrillare Strukturen bei dem PLA bzw. bei der PLA-Mischung erzeugen. Die in Bild 4.16 dargestellten Bruchflächen der fibrillierten Proben verlaufen dabei parallel zur Orientierungsrichtung.

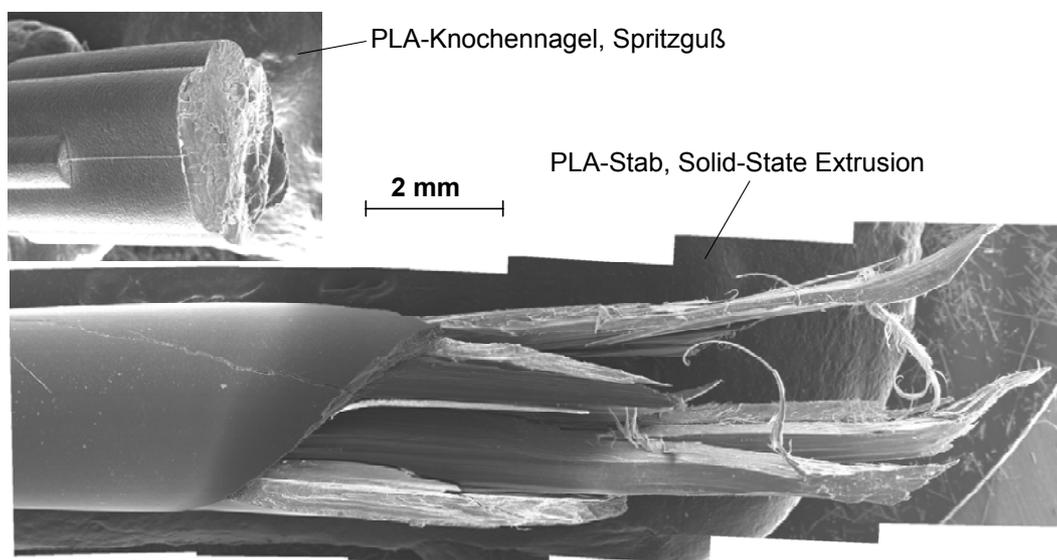


Bild 4.15: Vergleich der makroskopischen Bruchflächen von Polylaktid nach einer 3-Pkt.-Biegeprüfung; glatter Bruch eines spritzgegossenen Knochennagels (oben), faseriger Bruch eines Solid-State extrudierten Stäbchens (unten).

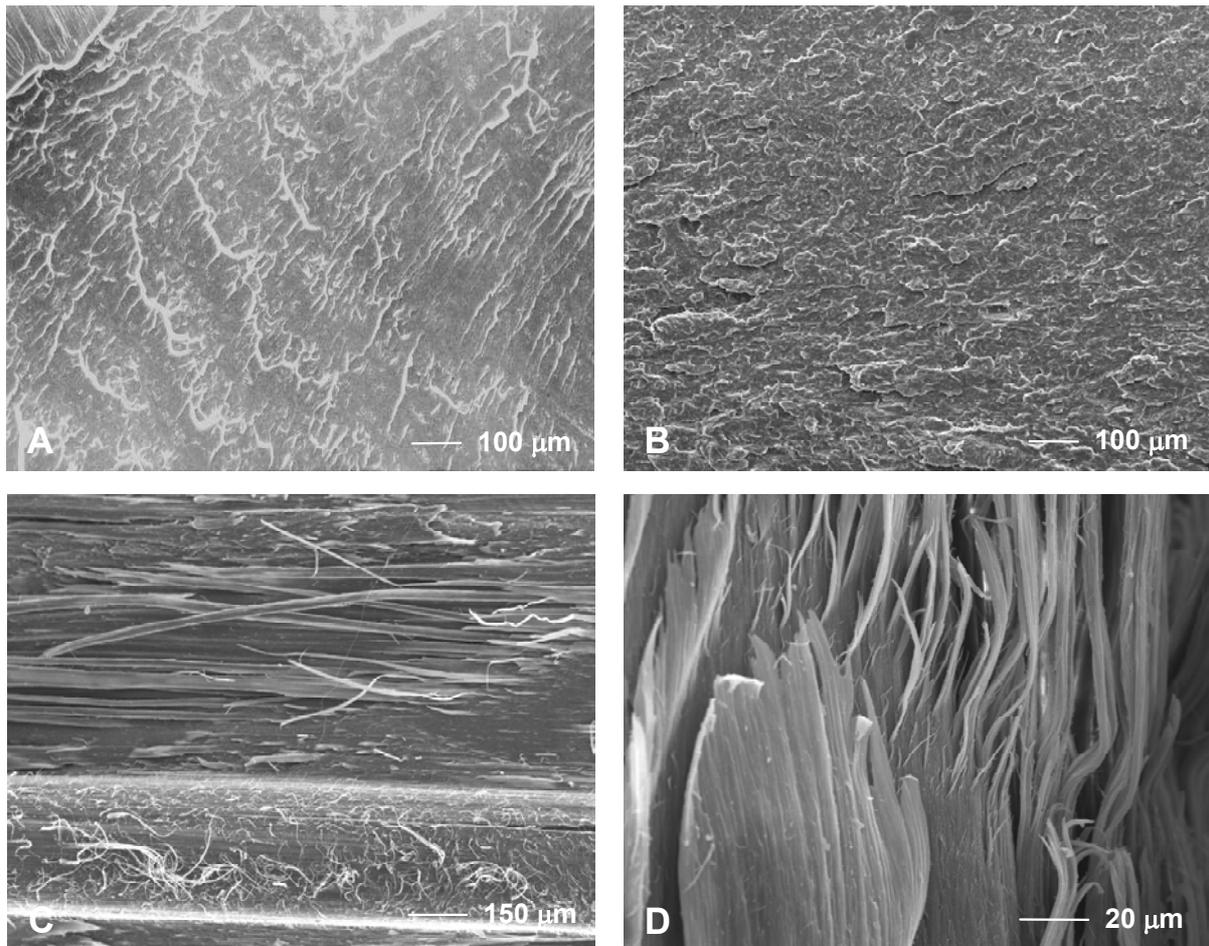


Bild 4.16: REM-Aufnahmen von Polylaktid-Bruchflächen nach einer 3-Pkt.-Biegebeanspruchung; (A) spritzgegossenes PLA, zähes Bruchverhalten, (B) spritzgegossenes PLA mit 10 min Temperung bei 120 °C, sprödes Bruchverhalten, (C) und (D) Solid-State extrudierte PLA-Mischung bzw. PLA, beide zähes Versagen.

4.2 Anforderungen an den MFC-Prozeß

Ein erstes Teilziel war eine ergänzende Materialcharakterisierung der ausgewählten Werkstoffe, um ihre Konformität mit den MFC-Anforderungen abzuklären. Denn die Materialien müssen den in Kapitel 2.4 spezifizierten Anforderungen genügen bzgl. a.) ihrer mikroskopischen Unvermischbarkeit untereinander und b.) einer Differenz ihrer Schmelztemperaturen von ca. 30-40 K.

4.2.1 Klassische Anforderungen

Erste Anforderung: 30-40 K Differenz der Schmelztemperaturen

Anhand von DSC-Untersuchungen (siehe Bild 4.17) läßt sich zeigen, dass der Forderung der unterschiedlichen Schmelztemperaturen durch eine geschickte Wahl der Materialpaarung Rechnung getragen werden kann. Das feste und steife Polyglycolid (PGA), weist mit 215-230 °C die höchste Schmelztemperatur aller ausgewählten Materialien auf. Die Schmelztemperaturen der teilkristallinen Polylaktide liegen mit 160-185 °C für PLLA und mit 145-160 °C für PLA deutlich darunter. Damit ergibt sich ein MFC-Verarbeitungsfenster für die Werkstoffpaarung PGA/PLLA von 30 °C und für die Paarung PGA/PLA von 55 °C, errechnet jeweils aus der Temperaturdifferenz des Schmelzbeginns von PGA (215 °C) und dem vollständigen Schmelzen der PLA-Komponente (185 °C bzw. 160 °C).

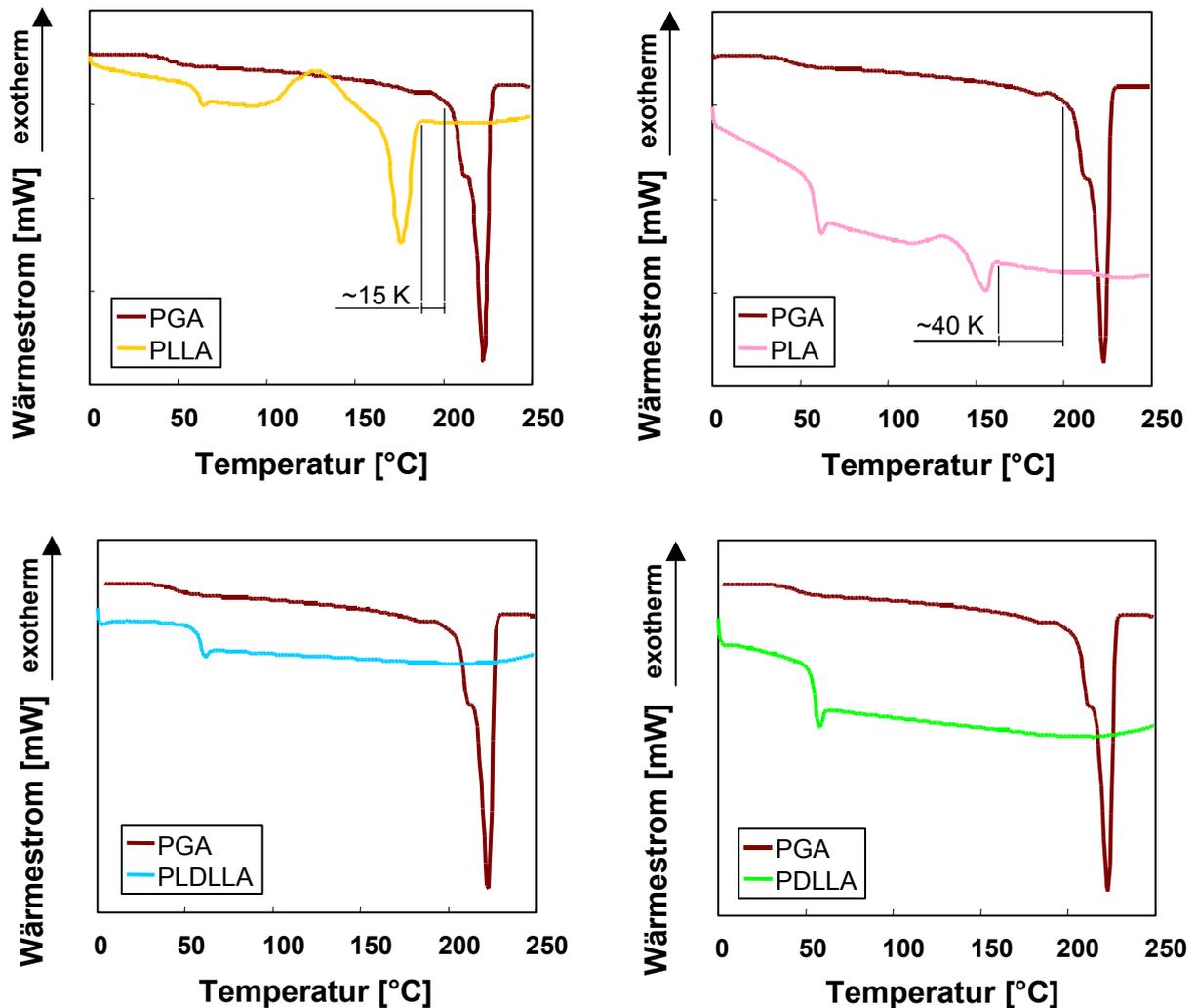


Bild 4.17: Die DSC-Thermogramme der beiden teilkristallinen MFC-Materialpaarungen (im Bild oben) zeigen ein Verarbeitungsfenster von 15 bzw. 40°C. Für die amorphen Polylaktide läßt sich anhand der DSC-Untersuchung keine Aussage treffen (im Bild unten).

Für die amorphen Polylaktid-Komponenten lassen sich mittels der DSC-Analyse keine Aussagen über deren Verarbeitungstemperatur treffen. Hierfür wird eine DMTA-Untersuchung herangezogen, um eine MFC-Tauglichkeit abschätzen zu können. Bild 4.18 zeigt den Betrag des komplexen E-Moduls und den Verlustfaktor über die Temperatur. Für das Polyglykolid kann der Beginn des Schmelzbereichs bei 214 °C entnommen werden, was sich mit den Beobachtungen aus der DSC-Analyse deckt. Auch die Schmelztemperaturen für die teilkristallinen Polylaktid-Werkstoffe sind mit den Ergebnissen aus den DSC-Untersuchungen konform. So fällt der E-Modul von PLLA mit Beginn des Schmelzbereichs bei 160 °C rasch ab, begleitet von einem starken Anstieg der Dämpfung bzw. des Verlustfaktors. Bei einer Temperatur

von 190 °C ist die Probe vollständig aufgeschmolzen. Das gleiche Verhalten kann bei dem Material PLA beobachtet werden, mit Beginn der Schmelze bei ca. 150 °C bis zum vollständigen Aufschmelzen bei 160 °C.

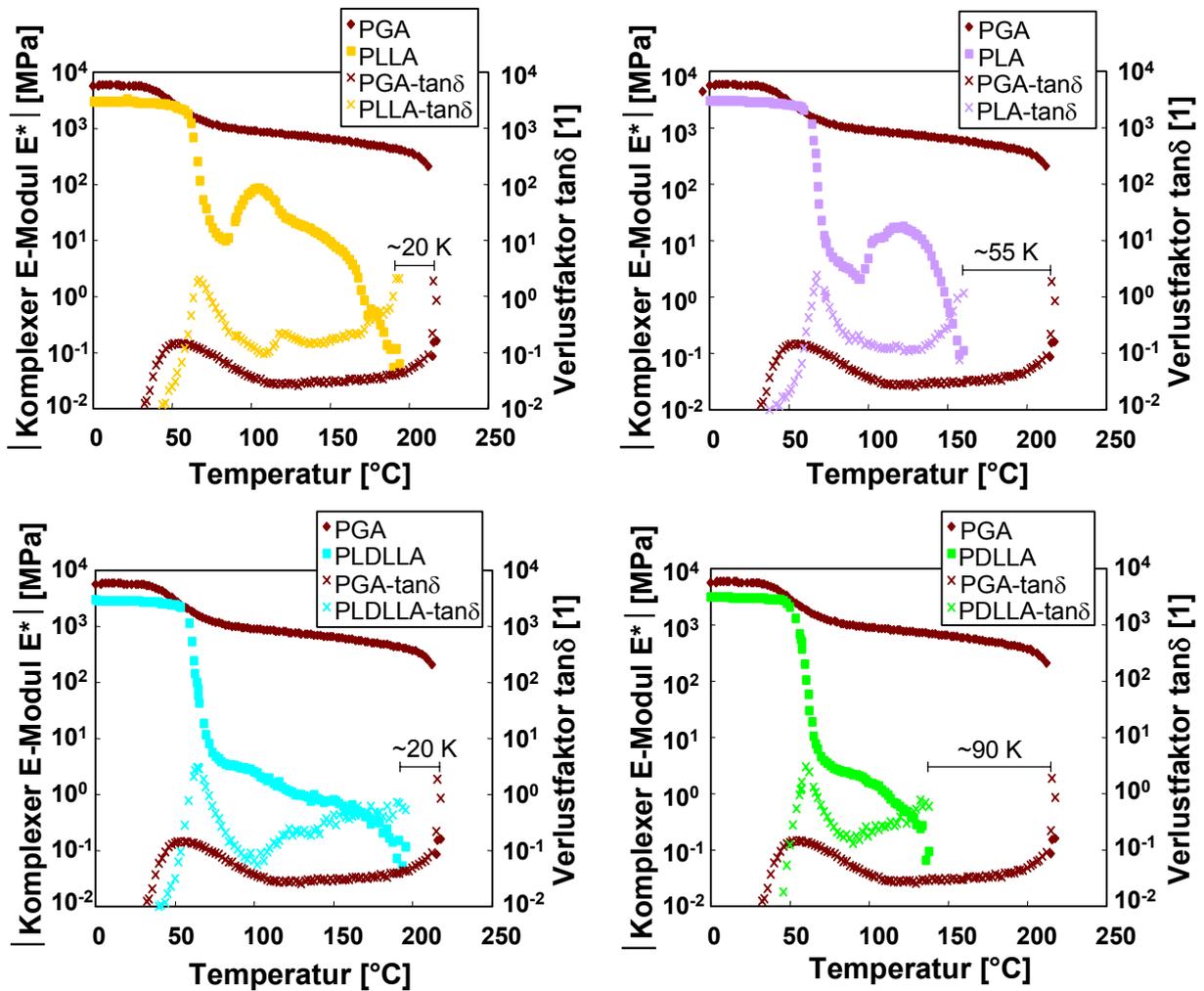


Bild 4.18: Die DMTA-Spektren zeigen ein ausreichend breites Verarbeitungsfenster für alle vier Materialpaarungen, d.h. sowohl für die beiden teilkristallinen Polylaktide (oben) als auch für die beiden amorphen Polylaktide (unten).

Bei den amorphen Polylaktiden kann hingegen ein kontinuierlicher Verlust des E-Moduls bei gleichförmig ansteigender Dämpfung beobachtet werden. So beginnt der Verarbeitungsbereich für das PDLA unmittelbar über 140 °C. Die Verarbeitungstemperatur für das zweite amorphe Polylaktid, PLDLA, kann bei 190 °C festgestellt werden. Diese Messwerte decken sich auch mit den Beobachtungen und Erfahrungen aus der spritzgießtechnischen Praxis.

Zweite Anforderung: Molekulare Unvermischbarkeit der Komponenten

Um die zweite MFC-Anforderung, die Unvermischbarkeit der Komponenten auf molekularem Niveau, zu überprüfen, werden die DSC-Spektren der Mischungen herangezogen. So sind bei molekular nicht vermischbaren Blends im DSC-Spektrum die jeweiligen Glasübergänge und die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten

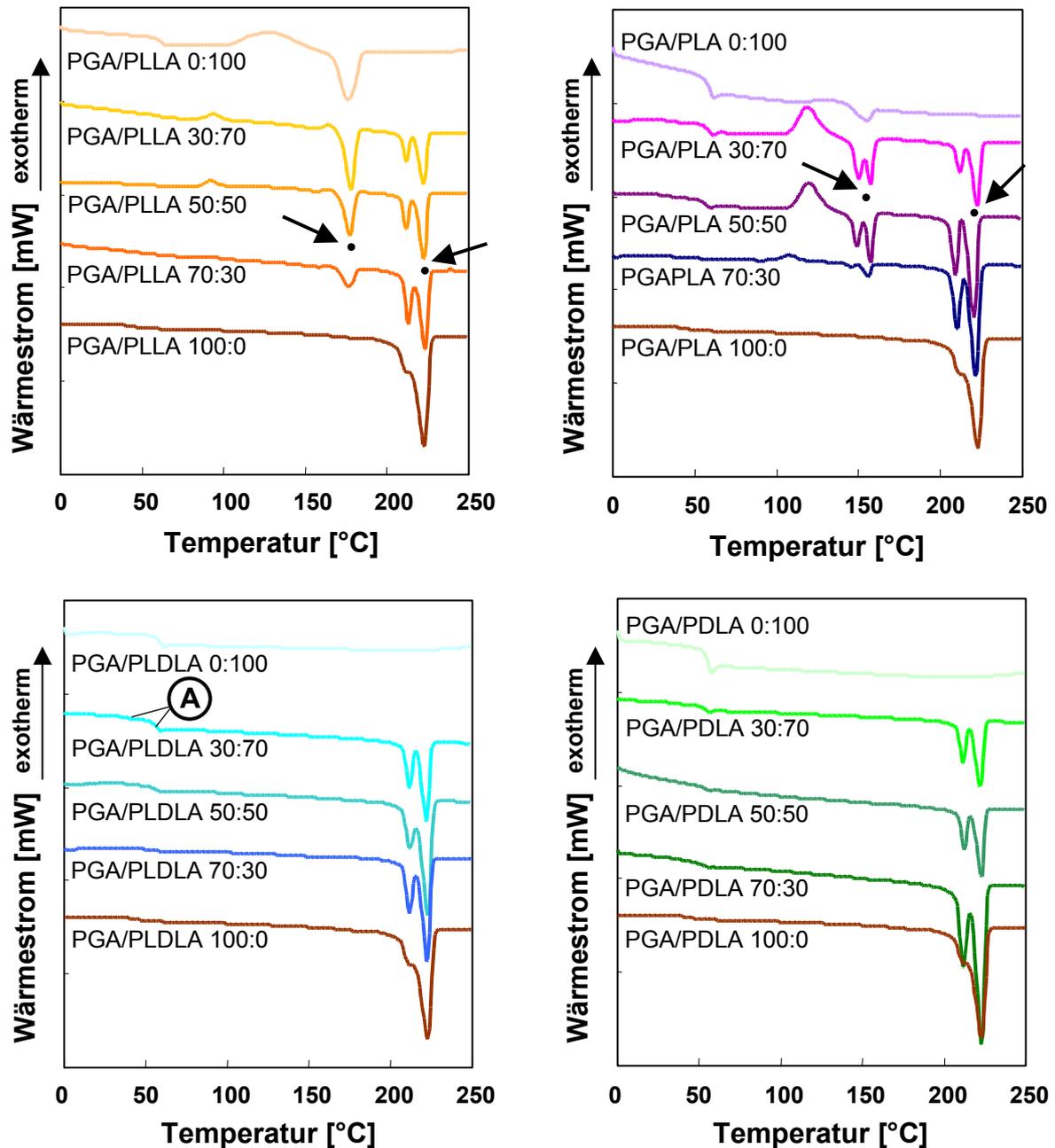


Bild 4.19: Die DSC-Thermogramme der Mischungen von den beiden teilkristallinen Werkstoffpaarungen zeigen zwei Schmelzpunkte (siehe Pfeilmarkierungen) und damit Unvermischbarkeit. Die zwei separaten Glasübergänge aller vier Paarungen sind aufgrund der zu niedrigen Auflösung der DSC-Scans verwischt (am Beispiel (A) markiert).

sichtbar, bei kompatiblen Mischungen hingegen bildet sich eine einzige Glasübergangstemperatur und eine einzige Schmelztemperatur heraus.

Das Bild 4.19 zeigt DSC-Thermogramme der verschiedenen Polyglykolid/Polylaktid Paarungen. Dabei wurden die Mischungsanteile in 0 % (reines Polylaktid), 30 %, 50 %, 70 % und 100 % (reines Polyglykolid) variiert. Deutlich sind bei den teilkristallin/teilkristallin Paarungen PGA/PLLA und PGA/PLLA, in Bild 4.19 die beiden Thermogramme oben im Bild, die Schmelzpunkte der jeweiligen Komponenten zu erkennen. Die teilkristallin/amorph Paarungen PGA/PLDLLA und PGA/PDLLA sind ebenso unvermischbar, dies kann durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt werden. Allerdings sind die beiden Glasübergänge im DSC-Spektrum verwischt aufgrund der zu niedrigen Auflösung. Auch DMTA-Scans vermögen nicht die separaten Glasübergänge von Polylaktid und Polyglykolid aufzulösen.

4.2.2 Modellansatz und erweiterte Anforderung

Die ersten Versuche mit den Polyglykolid/Polylaktid-Mischungen machten sehr schnell deutlich, dass für die Verarbeitung weitere Anforderungen an die Mischungskomponenten notwendig sind. Theoretische Überlegungen und Modellvorstellungen wurden dann anhand von experimentellen Beobachtungen verifiziert.

Kernpunkt der Modellvorstellung sind dabei folgende Überlegungen, die an zwei unterschiedlichen Ausgangssituationen während des Fibrillierens im entropieelastischen Bereich der Komponenten dargestellt werden.

Situation (i): Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Verstärkungskomponente liegt gleich oder unterhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve der Matrixkomponente.

Die Mischung wird während dem Fibrillieren mit einer Spannung beaufschlagt (siehe Bild 4.20). In der Komponente A wirkt gemäß dem Spannungs-Dehnungs-Verlauf der Komponente A für eine Dehnung ε die entsprechende Spannung σ_A . Um die verstärkende Komponente B um die gleiche Dehnung ε zu verstrecken, ist hierfür eine Spannung σ_B erforderlich. Da die Spannung σ_A gleich oder größer der Spannung σ_B ist, wird in der Komponente B die Spannung σ_B vorliegen. Die Komponenten in der Mischung dehnen sich daher gleichmäßig.

Um in der experimentellen Ausführung nicht eine Vielzahl Spannungs-Dehnungs-Verläufe bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen zu müssen, wird die Untersuchung auf einen Vergleich der Elastizitätsmoduli vereinfacht. Die Situation wird demnach auf folgende Aussage reduziert: Eine erfolgreiche Verstreckung beider Komponenten wird nur dann möglich sein, wenn die eingeschlossene Komponente B weniger steif ist als die sie umschließende Matrixkomponente A.

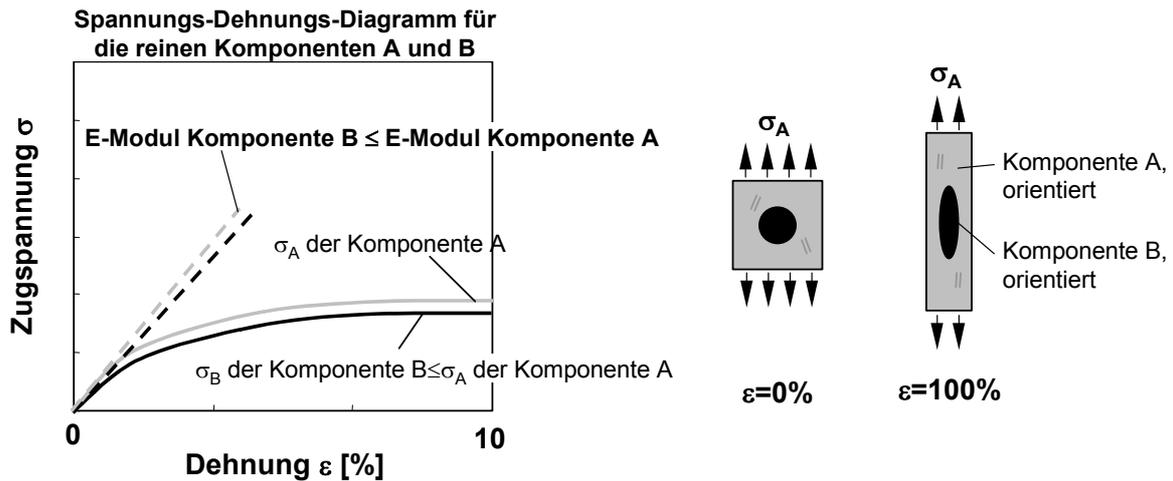


Bild 4.20: Verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve der eingebetteten Komponente gleich oder unterhalb der Kurve der Matrixkomponente, so werden während der Fibrillierungsstufe beide Komponenten mit der gleichen Spannung beansprucht und auch gleich verstreckt.

In der MFC-Verarbeitungskette bewirkt dies eine optimale Fibrillierung der verstärkende Komponente (siehe Bild 4.21) und die Herstellung eines MFC-Werkstoffes ist möglich.

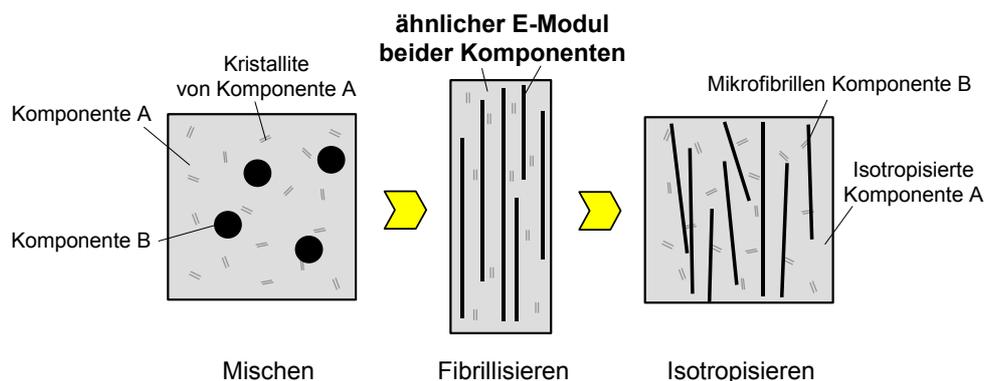


Bild 4.21: Die Herstellung eines MFC-Werkstoffes ist nur möglich, wenn während der Fibrillierungsstufe die E-Moduli der Komponenten ähnlich sind.

Situation (ii): Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Verstärkungskomponente liegt oberhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve der Matrixkomponente.

Auch hier wird die Mischung während dem Fibrillieren mit einer Spannung belastet und in der Komponente A wirkt die Spannung σ_A bei einer Dehnung ε . Wiederum ist zur Dehnung ε der Komponente B eine Spannung σ_B erforderlich, diese ist jedoch deutlich höher als σ_A . Da aber an der Komponente B nur die Spannung σ_A anliegt, kann die Komponente B nicht um ε gedehnt werden. Es kann nur Komponente A um die Dehnung ε verstreckt werden.

Auch in diesem Fall lassen sich die Untersuchungen auf einen Vergleich der Elastizitätsmoduli reduzieren. Es wird demnach nicht möglich sein, eine Komponente einer Mischung zu verstrecken, die deutlich steifer ist als die Matrix, in der sie eingebettet ist.

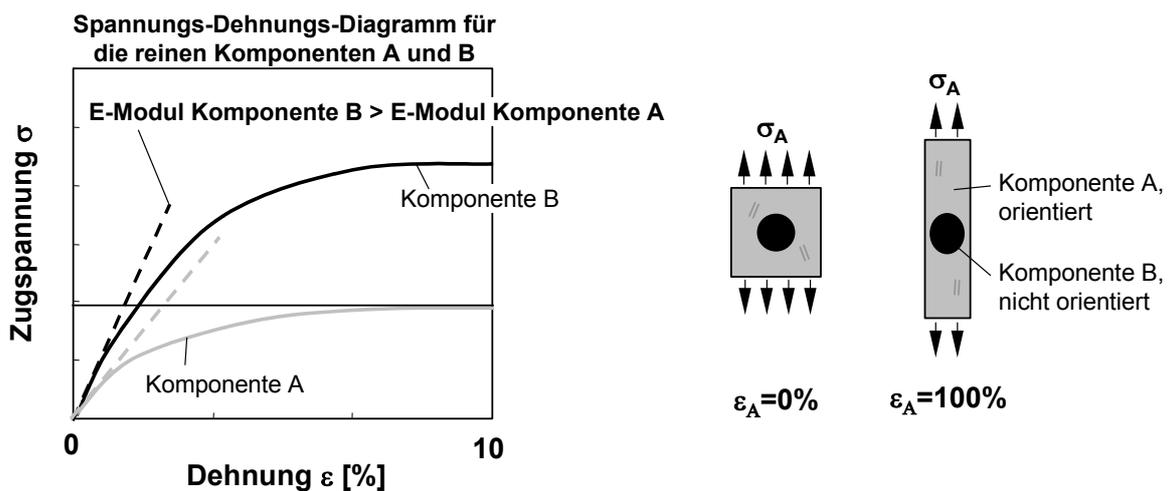


Bild 4.22: Verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve der eingebetteten Komponente oberhalb der Kurve der Matrixkomponente, so kann die zur Verstreckung von Komponente B notwendige Spannung σ_B nicht aufgebracht werden, weil an der Komponente B die Spannung σ_A anliegt.

In der MFC-Verarbeitungskette äußert sich dies in einer mangelhaften oder fehlenden Fibrillierung der verstärkenden Komponente (siehe Bild 4.23). Die Herstellung eines MFC-Werkstoffes ist nicht möglich.

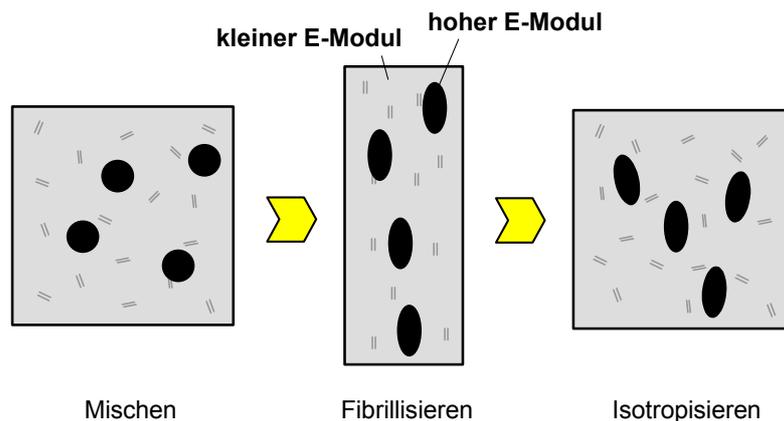


Bild 4.23: Wenn der E-Modul der eingeschlossenen Komponente höher ist als der E-Modul der Matrixkomponente, ist die Herstellung eines MFC-Werkstoffes aufgrund einer mangelnden Fibrillisierung nicht möglich.

4.2.3. Verifikation des Modells

Um die in Abschnitt 4.2.2 getroffenen Annahmen hinsichtlich des Modells zu verifizieren, werden zwei verschiedene Materialpaarungen miteinander verglichen. Dies ist zum einen die Paarung Polyethylentheraphthalat/Polyamid6 (PET/PA 6), von der die MFC-Tauglichkeit bekannt ist. Dem wird die Paarung Polyglykolid/Polylaktid (PGA/PLA) gegenüber gestellt.

In Bild 4.24 bestätigen sich die mit dem Modell getroffenen Annahmen. Die PET/PA 6-Paarung, dargestellt in Bild 4.24 auf der linken Seite, lässt sich sehr gut fibrillisieren, wie die mikroskopischen Aufnahmen belegen. Tatsächlich hat die verstärkende Komponente PET, erkennbar an der höheren Schmelztemperatur und in dem Graphen mit „F“ markiert, durchgehend im gesamten entropieelastischen Temperaturbereich einen um den Faktor 2 niedrigeren E-Modul als der Matrixwerkstoff PA 6, gekennzeichnet mit dem Buchstaben „M“.

Im Gegensatz hierzu steht die Mischung PGA/PLA. Die verstärkende Komponente PGA („f“) hat oberhalb der Glasübergangstemperatur einen deutlich höheren E-Modul als die Matrixkomponente PLA („m“), siehe Bild 4.24. Wie bereits im Modell prognostiziert lässt sich demzufolge die sehr steife PGA-Komponente nicht fibrillisieren, was sich an der sphärisch bzw. elliptisch ausgeprägten PLA-Phase „f“ anhand von mikroskopischen Aufnahmen belegen lässt.

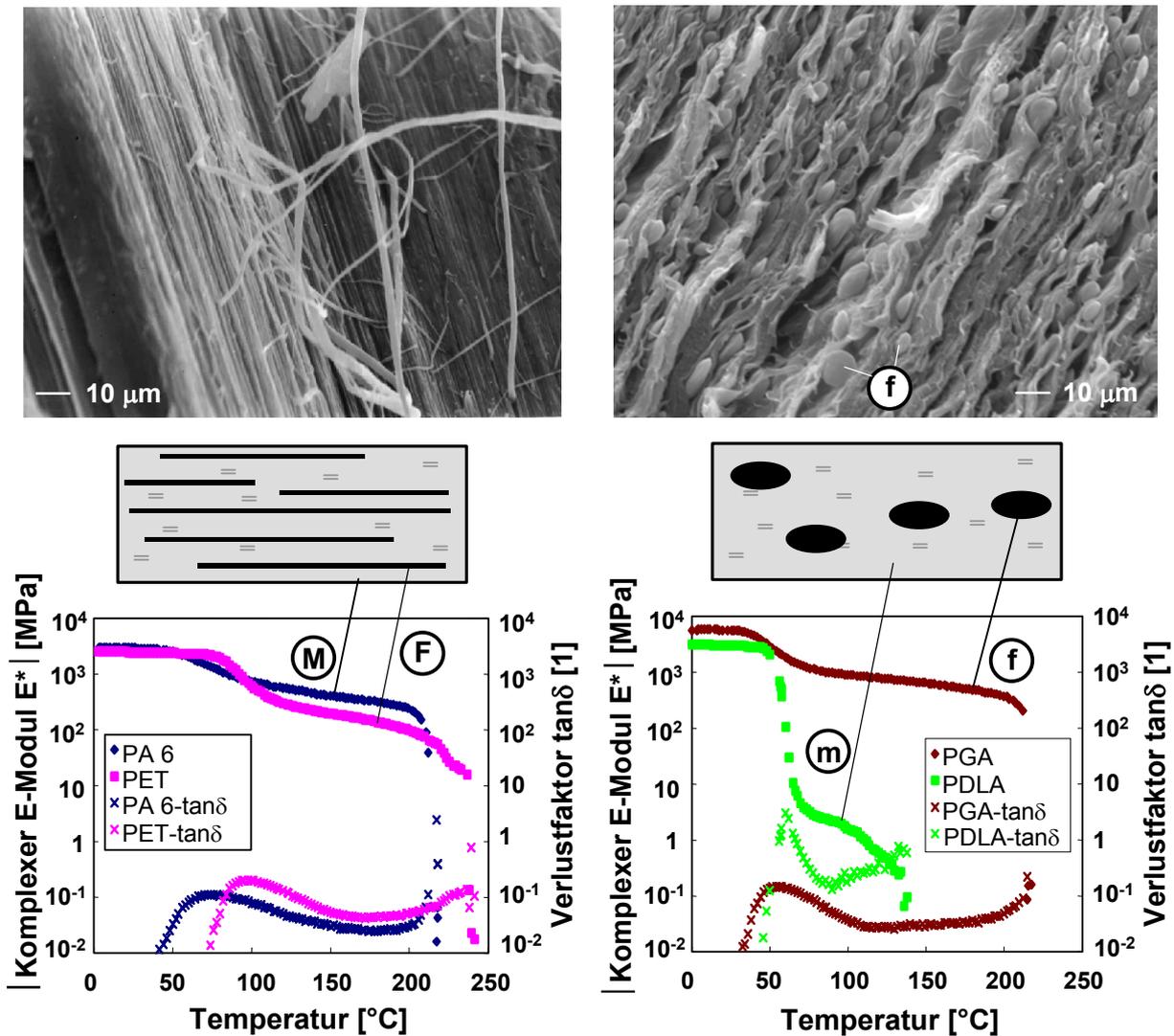


Bild 4.24: Bei der Paarung (PET/PA 6) ist das MFC-Verfahren möglich, da die PA 6-Matrixkomponente (M) einen höheren E-Modul aufweist als die fibrillare PET-Komponente (f). Hingegen ist bei der Paarung (PGA/PLA) das MFC-Verfahren im herkömmlichen Sinn nicht möglich, weil hier die PLA-Matrixkomponente (m) einen geringeren E-Modul zeigt als die eingeschlossene PGA-Komponente (f).

Somit lassen sich die steifen PGA-Segmente, eingebettet in die weiche PLA-Matrix, nicht dehnen. Sie verhalten sich wie kleine, steife Partikel in einer weichen Matrix.

4.3 Werkstoff- und Verfahrensentwicklung

Aufgrund der Erkenntnisse und der Schlußfolgerungen aus dem Modell müssen neue Lösungsansätze zur Herstellung eines PGA/PLA-MFC-Werkstoffes erarbeitet werden. Ein Verfahrensschema allein nach der klassischen Methode, Mischen-Verstrecken-Isotropisieren, genügt dieser Materialkombination nicht.

4.3.1 Lösungsversuch des MFC-Verfahrens mittels einer Temperung

Grundgedanke dieser Lösungs idee ist ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt, der dem Mischen und dem Fibrillisieren zwischengeschaltetet ist (siehe Bild 4.25). Durch das zusätzliche Tempern der Mischung soll die teilkristalline Matrixkomponente nachkristallisieren und aufgrund der höheren Kristallinität einen höheren E-Modul erhalten. Die getemperte Mischung kann dann gemäß dem herkömmlichen MFC-Verfahren weiterverarbeitet werden.

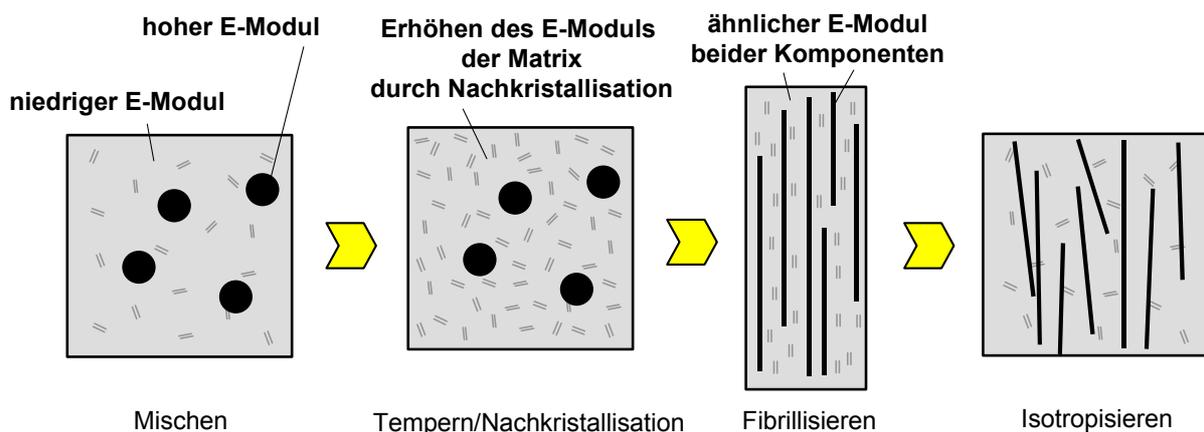


Bild 4.25: In diesem Lösungsversuch wird das Blend nach dem Mischen zusätzlich getempert. Dadurch soll der E-Modul der teilkristallinen Matrixkomponente durch eine Nachkristallisation erhöht werden.

Folglich beinhaltet diese Lösungs idee ausschließlich nur Materialpaarungen mit einer teilkristallinen Matrixkomponente, die auch mit einer Temperung kristallisiert werden können. Dies sind in diesem Fall die Mischungen PGA/PLA und PGA/PLLA. Bild 4.26 verdeutlicht am Beispiel des Polylaktids (PLA) die Vorgehensweise, die auf dieser Lösungs idee basiert.

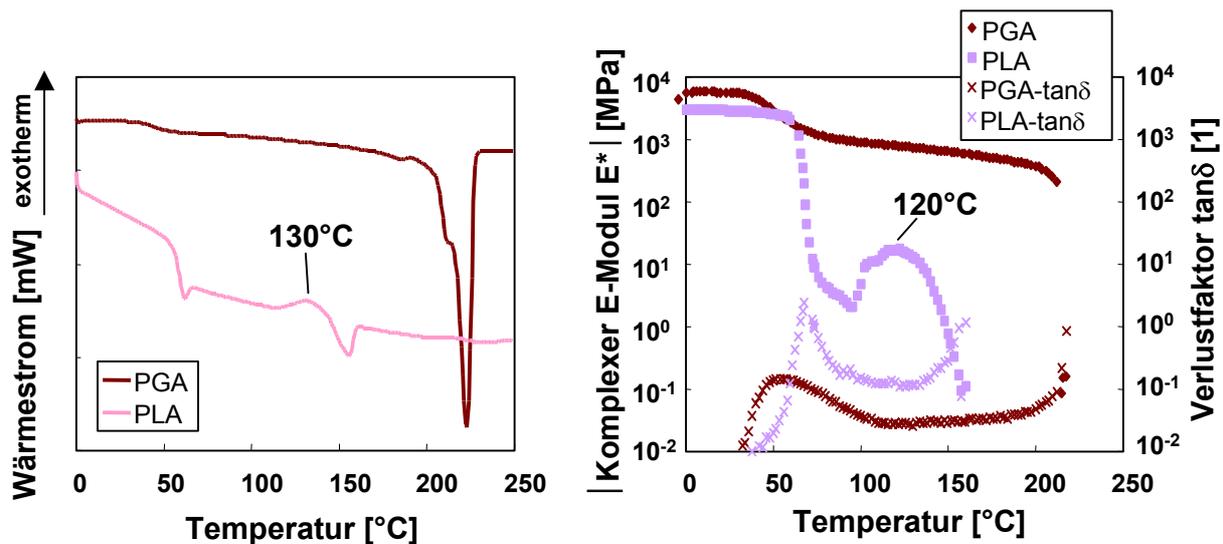


Bild 4.26: Maximale Kaltkristallisation des Werkstoffes PLA im dynamischen DSC-Spektrum bei 130 °C und im quasi-isothermen DMTA-Spektrum bei 120 °C. Die Kaltkristallisation geht mit einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls von PLA einher. Eine Temperung bei dieser Temperatur hat für die Komponente PGA kaum einen Einfluß auf den E-Modul.

Im DSC-Spektrum kann für PLA bei 130 °C eine Kaltkristallisation beobachtet werden, ebenso im DMTA-Spektrum bei 120 °C. Die Differenz von 10 °C ergibt sich aus den unterschiedlichen Meßverfahren. Der DMTA-Messung wurde ein quasi-isothermes Temperaturprofil mit einem Gradienten von 1 °C/min zugrunde gelegt, wohingegen für die DSC-Messung ein dynamisches Verfahren mit einem Temperaturgradienten von 20 °C/min gewählt wurde und aufgrund der Masse sich eine Trägheit beim Messen einstellt. Bei der Werkstoffkomponente PGA kann sowohl im DSC-Spektrum als auch in der DMTA-Analyse keine Kaltkristallisation in diesem Temperaturbereich festgestellt werden, die zu einer Erhöhung des E-Moduls führen könnte.

Um die Meßträgheit auszuschließen und um bzgl. der Temperung eine Aussage hinsichtlich der optimalen Temperatur und der optimalen Dauer treffen zu können, wurden isotherme DSC-Messungen bei verschiedenen Haltetemperaturen durchgeführt. Dabei wurde die Halbwertzeit erfaßt die nötig ist, bis die Hälfte der Kristallisation umgesetzt ist.

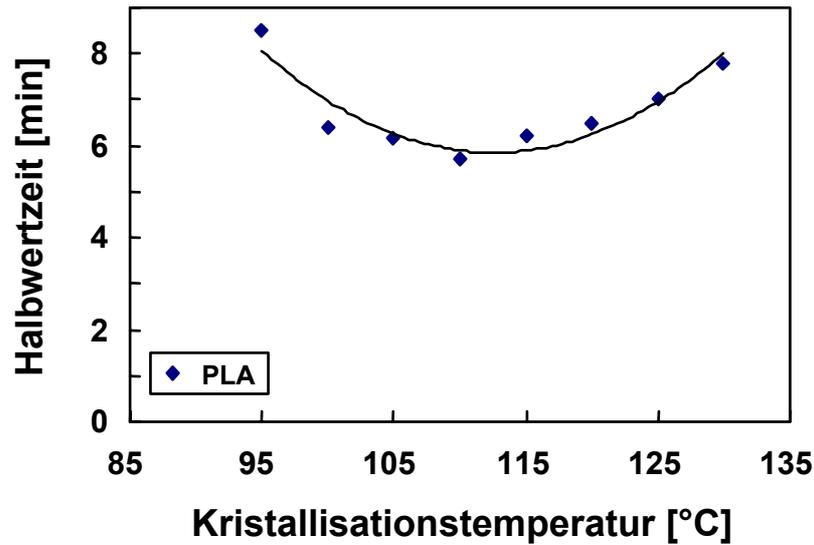


Bild 4.27: Bestimmung der Halbwertzeit von Polylaktid (PLA) zur Ermittlung der optimalen Temperatur und zur Abschätzung der Dauer für die Temperung.

Aus Bild 4.27 geht die optimale Temperatur für die Temperung bei 110 °C hervor und nach ungefähr sechs Minuten ist bereits die Hälfte der potentiellen Kristallisationenthalpie umgesetzt.

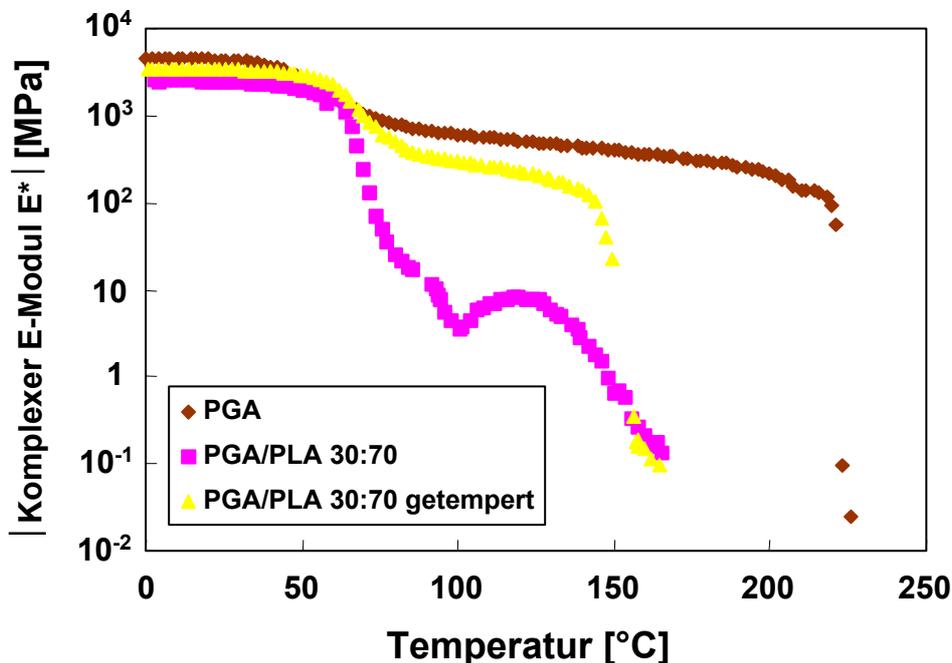


Bild 4.28: Am Beispiel der Mischung PGA/PLA 30:70 kann eine deutliche Steigerung des E-Moduls nach der Temperung festgestellt werden. Der E-Modul verläuft jedoch unterhalb dem E-Modul des PGAs und ist damit nicht ausreichend hoch genug.

In Bild 4.28 sind die Ergebnisse der Temperung am Beispiel der Mischung PGA/PLA 30:70 dargestellt. Dabei erhöht sich die Steifigkeit der Mischung aufgrund der

Temperung und der dadurch bedingten Kaltkristallisation des Polylaktids deutlich. Da jedoch das komplexe E-Modul der getemperten Mischung unterhalb des E-Moduls von Polyglykolid (PGA) liegt, ist folglich auch der E-Modul der getemperten Matrixkomponente unterhalb dem Elastizitätsmodul des PGAs. Demnach ist die erweiterte MFC-Anforderung bzgl. ähnlicher Steifigkeit der Matrixkomponenten auch nach der Temperung immer noch nicht erfüllt und eine Fibrillisierung des PGAs ist nicht möglich.

4.3.2 Der Lösungsansatz zur Optimierung des MFC-Verfahrens

Prinzipielles Ziel beim Fibrillisieren ist das gleichmäßige Verstrecken von beiden Komponenten, d.h. die Dehnung der beiden Komponenten soll beim Verstrecken gleich groß sein. War der Gedanke bei der vorherigen Lösungsidee noch der, durch gleiche Materialsteifigkeiten auch eine gleiche Dehnung der beiden Komponenten zu erzielen, werden in diesem Lösungsansatz bei den beiden Komponenten bewusst verschiedene Materialeigenschaften angenommen.

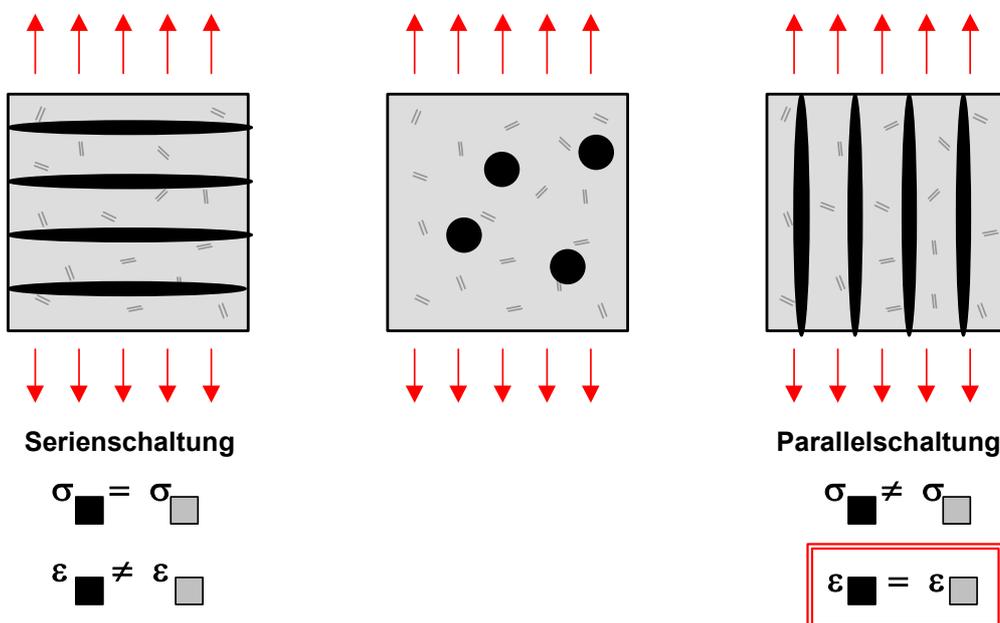


Bild 4.29: Analog zu einem klassischen Faserverbundwerkstoff kann auch die Zwei-Komponenten-Mischung in einer Serienschaltung oder Parallelschaltung der Komponenten belastet werden. Im Falle einer Parallelschaltung ist die Dehnung der beiden Komponenten im idealen Fall gleich.

Bild 4.29 zeigt die prinzipielle Idee. In der Abbildung links wird das Zwei-Komponenten-System in einer Serienschaltung mechanisch belastet. Dadurch sind

die Spannungen in beiden Komponenten gleich groß, jedoch werden sie sich aufgrund ihrer unterschiedlichen E-Moduli verschieden stark dehnen. Auf der rechten Seite in Bild 4.29 ist die Parallelschaltung dargestellt. Analog zu einem Faserverbundwerkstoff mit unidirektionalen Verstärkungsfasern ist die verstärkende Komponente in die Matrixkomponente eingebettet. Dadurch werden bei Applikation einer Dehnung auf das System beide Phasen gleich stark verstreckt, unabhängig ihrem jeweiligen E-Modul. Infolge der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Komponenten wird dann in der verstärkende Komponente eine entsprechend höhere Spannung vorliegen.

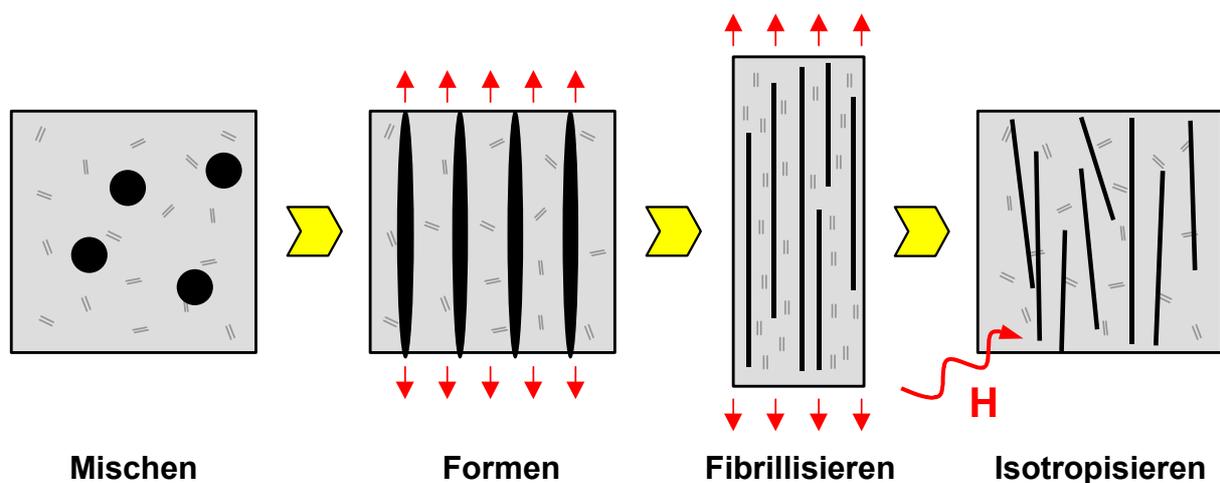


Bild 4.30: Das MFC-Verfahren gemäß dem erfolgreichen Lösungsansatz. Nach dem Mischen wird eine Formungsstufe zwischengeschaltet, bei der die verstärkende Komponente in eine unidirektionale Ausrichtung gebracht wird.

Bild 4.30 verdeutlicht die Auswirkungen des Lösungsansatzes auf den MFC-Prozess. Um eine Parallelschaltung der beiden Phasen zu ermöglichen, wird zwischen dem Mischen und dem Fibrillieren ein weiterer Verarbeitungsschritt geschaltet. Durch diesen Schritt wird die verstärkende Komponente, die nach dem Mischen oftmals in sphärischer Form vorliegt, in eine geometrische Vorzugsrichtung gebracht. Beim Fibrillieren wirkt dann auf die beiden Komponenten eine unterschiedliche Spannung bei gleicher Dehnung, so dass sich die härtere bzw. steifere Komponente in dem gleichen Maße dehnt wie die Matrixkomponente. Die MFC-Verarbeitung wird durch den Isotropisierung-Schritt abgeschlossen.

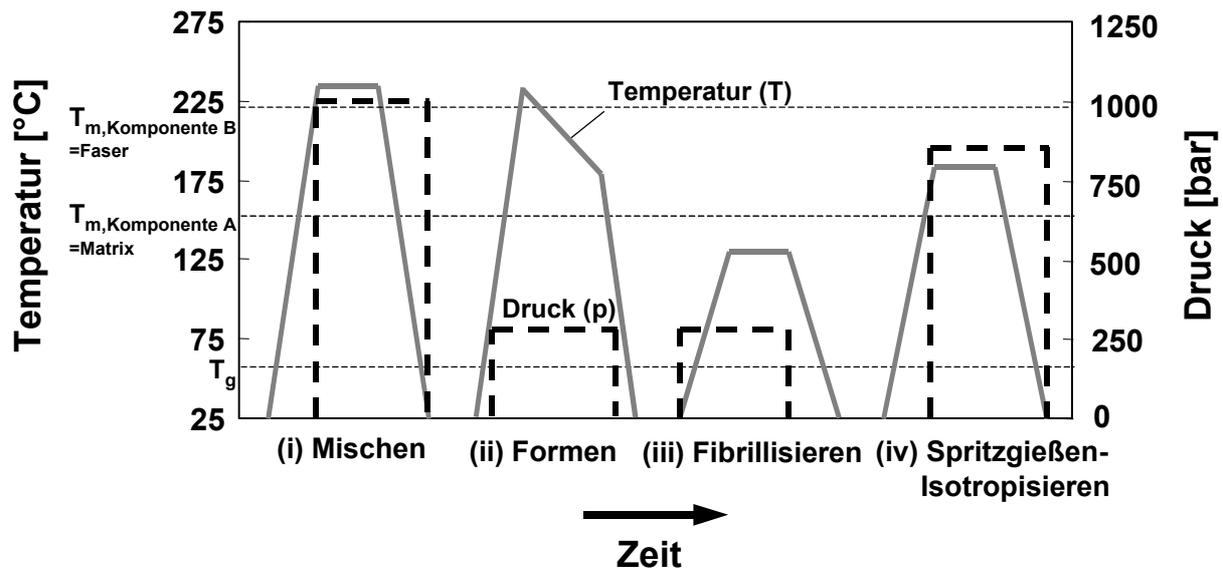


Bild 4.31: Druck- und Temperaturverlauf des MFC-Prozesses gemäß dem Lösungsansatz.

Der detaillierte Druck- und Temperaturverlauf der einzelnen MFC-Prozessstufen kann aus Bild 4.31 entnommen werden. Die Verarbeitungsparameter für die bisherigen Stufen „Mischen“, „Fibrillisieren“ und „Spritzgießen“ bleiben dabei unverändert. In der neu hinzugefügten Stufe „Formen“ wird ein Temperaturgradient aufgelegt, um die dicht oberhalb der Schmelztemperatur erzielte Verformung unterhalb der Schmelztemperatur konsolidieren zu können.

4.3.3. Erweiterung des Lösungsansatzes

Mittels der Verarbeitungstechnik, vorgestellt in dem erfolgreichen Lösungsansatz, kann ein MFC-Werkstoff auch dann hergestellt werden, wenn er die erweiterten Anforderungen nicht erfüllt. Allerdings ist hierfür wie gezeigt ein weiterer, zusätzlicher Verarbeitungsschritt notwendig. Neben dem höheren Aufwand der sich hierdurch ergibt, steigt das Risiko der Materialdegradation infolge der zusätzlichen thermischen Belastung. Weiterhin erhöht sich die Gefahr, dass der Werkstoff Luftfeuchtigkeit aufnimmt, bzw. der Aufwand steigt beträchtlich, um die Aufnahme von Feuchtigkeit zu verhindern,.

Jedoch kann mit einer geschickten Versuchsanordnung der verarbeitungstechnische Aufwand reduziert werden. Dabei werden die Verarbeitungsschritte „Formen“ und „Fibrillisieren“ in einer Apparatur kombiniert, Bild 4.32 zeigt hierzu das Prinzip.

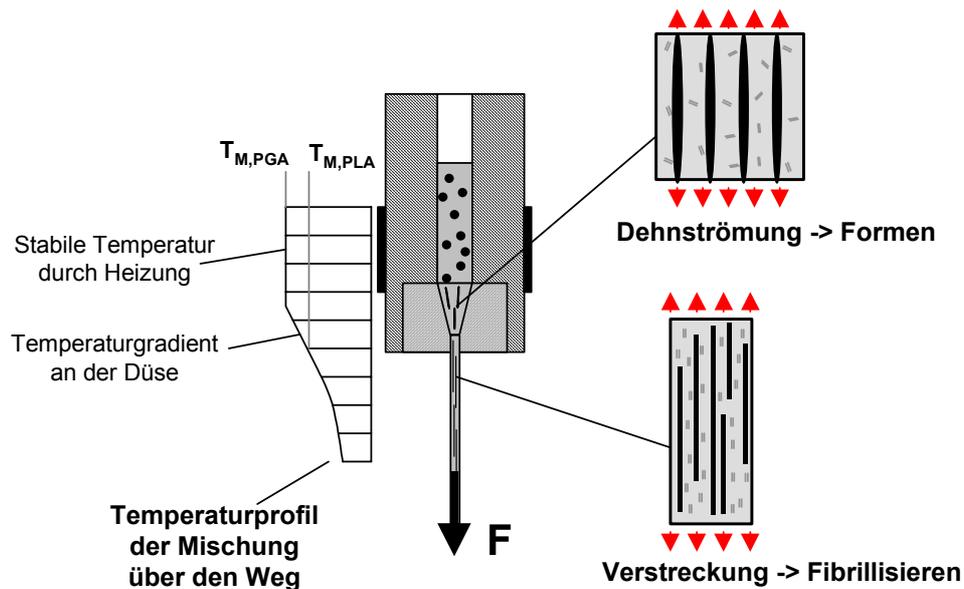


Bild 4.32: Die Verarbeitungsetappen „Formen“ und „Fibrillisieren“ können zu einen Verarbeitungsschritt in einer Apparatur kombiniert werden.

Im konischen Teil der Düse der vertikal aufgestellten Kolbenpresse liegt eine Dehnströmung vor, die eine Verformung der beiden Komponenten in Fließrichtung bewirkt. An der Düse liegt ein Temperaturgradient vor. Das bedeutet, dass im konischen Teil der Düse eine Temperatur nahe der Schmelztemperatur der höherschmelzenden Komponente eingestellt wird. Somit lässt sich die härtere, verstärkende Komponente formen. Im darauffolgenden zylindrischen Teil der Düse fällt die Temperatur unterhalb die Schmelztemperatur der niedrighschmelzenden Komponente ab. Verstreckt wird die Mischung nach Verlassen der Düse aufgrund einer Kraft, die sich aus der Gewichtskraft des Stäbchens und den eventuell zusätzlich an dem Stäbchen angebrachten Gewichten zusammensetzt. Durch diese Anordnung können die Etappen „Formen“ und „Fibrillisieren“ in einem Gerät kombiniert werden.

Der gesamte optimierte MFC-Prozess gemäß des erfolgreichen Lösungsansatzes gestaltet sich wie in Bild 4.33 dargestellt. Nach dem Mischen der beiden Komponenten auf einem kommerziellen Extruder oder einem Walzwerk, kann die Mischung auf einer Kolbenpresse unter Beachtung des Temperaturprofils verstreckt werden. Um den MFC-Werkstoff zu erhalten, wird die fibrillisierte Mischung anschließend in einem letzten Verarbeitungsschritt isotropisiert.

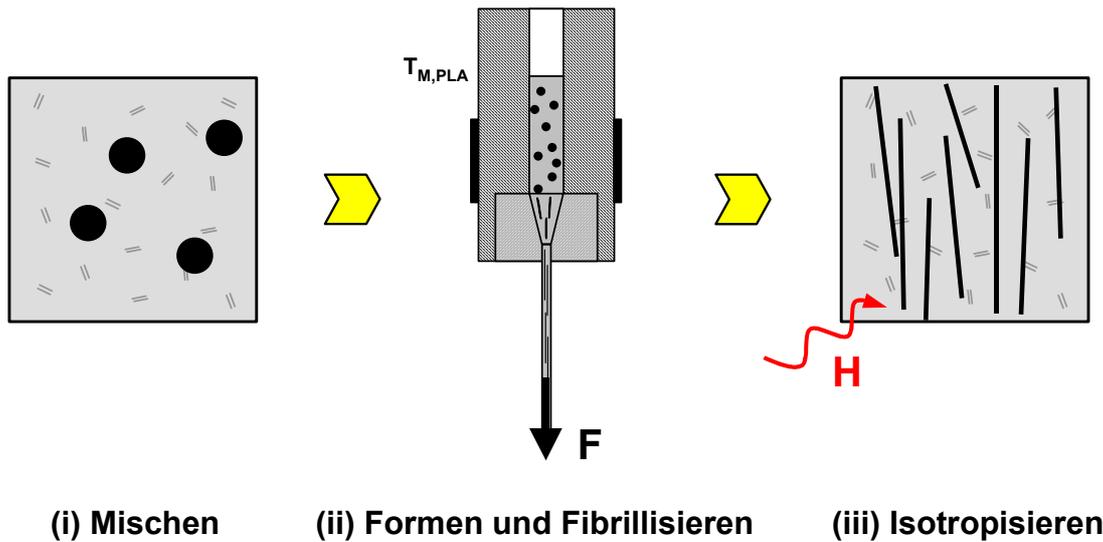


Bild 4.33: Der optimierte Verarbeitungsprozess gemäß dem Lösungsansatz.

Die Parametereinstellungen für das Mischen und dem Isotropisieren bzw. dem Spritzgießen bleiben hiervon unverändert (siehe Bild 4.34). Das Temperaturprofil während der zweiten Etappe ergibt sich aus dem in Bild 4.32 dargestellten Verarbeitungsprinzip: Zuerst wird die Mischung im Zylinder der Kolbenpresse auf ein Temperaturplateau erwärmt und aufgeschmolzen, anschließend durchläuft der Werkstoff einen Temperaturgradienten, bei der das geformte PGA konsolidiert wird.

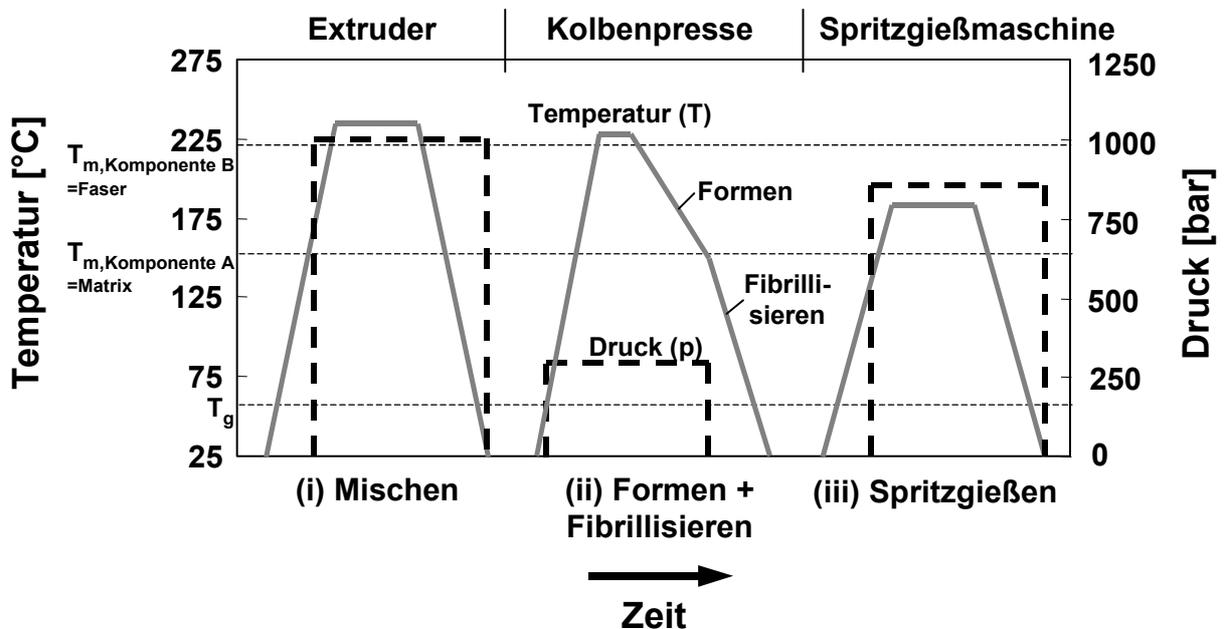
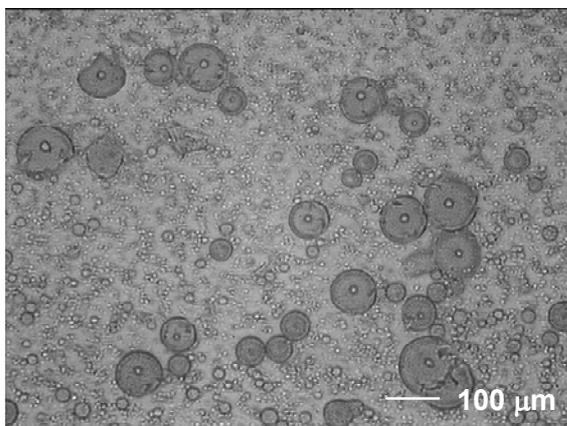


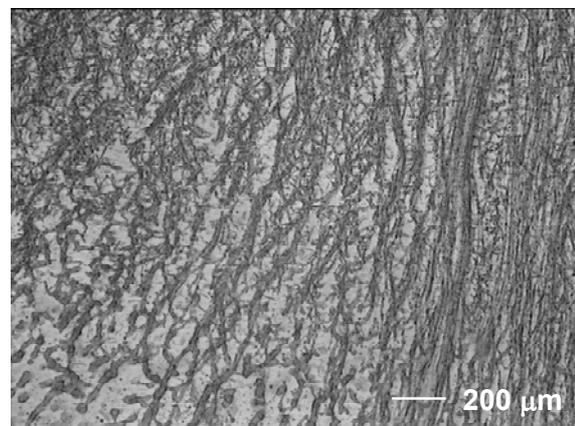
Bild 4.34: Der Druck- und Temperaturverlauf während den einzelnen MFC-Etappen gemäß dem erweiterten Lösungsansatz.

Beim Fibrillisieren schließlich kühlt das Extrudat unter Belastung durch eine Zugkraft bis auf die Umgebungstemperatur ab.

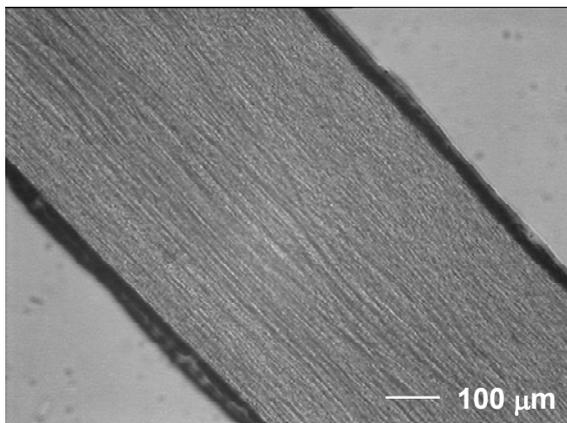
Bild 4.35 zeigt die Werkstoffstruktur während den einzelnen Etappen anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen. Dabei liegt nach dem Mischen das höherschmelzende Polyglykolid als kugelförmige, isotrope Phase vor, eingebettet in der niedrighschmelzenden Polylaktid-Matrix. Durch das Formen der Mischung kann dann eine geometrische Orientierung des Polyglykolid in eine Vorzugsrichtung erreicht werden, zu erkennen an der Aufnahme des Werkstoffes im konischen Teil der Düse.



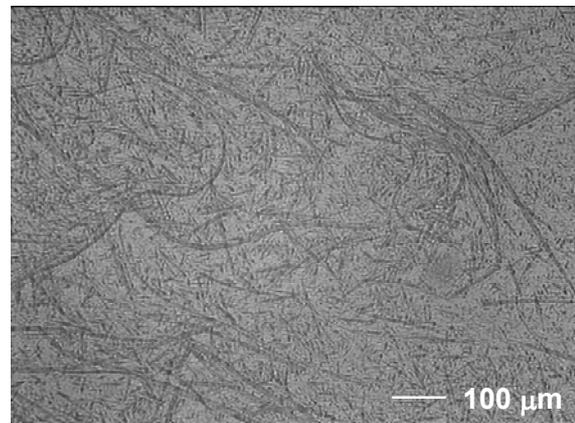
1. Mischen von PGA und PLA



2. Formen beider Komponenten



3. Fibrillisieren beider Komponenten



4. Isotropisieren der PLA-Matrix, PGA-Fibrillen bleiben erhalten

Bild 4.35: Lichtmikroskopische Aufnahmen von den Herstellungsetappen des optimierten MFC-Verfahrens am Beispiel einer PGA/PLA-Mischung. Die dunkle Komponente ist das verstärkende, höherschmelzende PGA.

Das verstreckte Extrudat im dritten Bild zeigt eine hohe Fibrillisierung beider Komponenten, ausgerichtet in Verstreckungsrichtung. Nach dem vierten Schritt, dem

Isotropisieren, wird schließlich das niedrigschmelzende Polylaktid in eine isotrope Matrix umgewandelt, die orientierten Polyglykolid-Mikrofibrillen bleibt erhalten. Zu erkennen ist dies an den mikroskopisch verstreckten und orientierten, aber regellos und ohne Vorzugsrichtung eingebetteten Mikrofibrillen (siehe vierte Abbildung in Bild 4.33). Die Mikrofibrillen haben einen Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$, bei hohen Verstreckungsgraden können die Durchmesser auch kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sein.

4.3.4. Optimierung der Verarbeitungstechnik

Die in Kapitel 4.3.3 vorgestellte Verbesserung des Verarbeitungsprozesses kann noch weiter optimiert werden. Dazu werden alle MFC-Verarbeitungsschritte in ein einziges Gerät kombiniert, was aufgrund des speziellen Funktionsprinzips der Kleinstspritzgießmaschine möglich ist. Bild 4.36 zeigt die prinzipielle Idee.

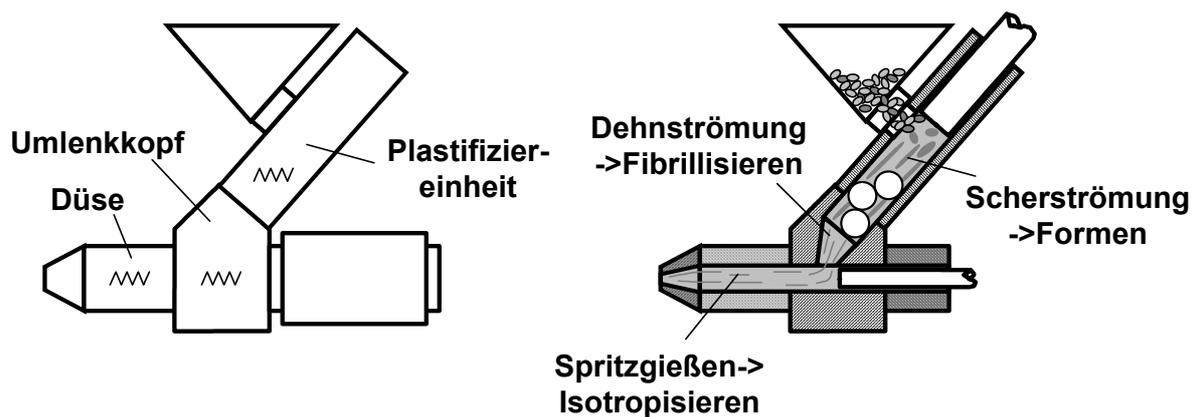


Bild 4.36: Kombination aller MFC-Verarbeitungsetappen in einem Gerät.

Die Spritzgießmaschine kann in die drei Funktionseinheiten „Plastifiziereinheit“, „Umlenkkopf“ und „Düse“ eingeteilt werden. Da in der zylindrischen Bohrung der Plastifiziereinheit metallische Kugeln aus Gründen einer verbesserten Wärmeübertragung eingelassen sind, liegt dort eine hohe Scherströmung vor. Die Komponenten werden beim Durchströmen der Plastifiziereinheit gemischt und in Fließrichtung orientiert.

Im Umlenkkopf ist ein konisches Passstück integriert, das den Übergang von der Plastifiziereinheit auf die nachfolgende zylindrische Bohrung der Düse herstellt. In diesem Passstück liegt eine Dehnströmung vor, die für die Fibrillierung der Mischung genutzt werden kann.

In der beheizbaren Düse kann schließlich der Werkstoff bei geeigneter Temperatur isotropisiert werden. Von dort wird er dann in die Spritzgießform mit hohem Druck spritzgegossen.

Bild 4.37 verdeutlicht die Parameterführung bei diesem Verfahren. Dabei geht der Werkstofffluss vom Trichter bei Raumtemperatur über die Plastifiziereinheit, welche das Granulat vollständig aufschmilzt, über das Passstück im Umlenkkopf und die Düse bis ins Spritzgießwerkzeug. Für die Fibrillierung im Umlenkkopf wird dabei eine Temperatur dicht unterhalb der niedrigsten Schmelztemperatur gewählt, für die Düse liegt die Temperatur zwischen den beiden Schmelztemperaturen. Sobald der Werkstoff die Düse verlassen hat, kühlt er in sehr kurzer Zeit im Spritzgießwerkzeug auf Raumtemperatur ab. Die Höhe des Einspritzdruckes ist wählbar und ist aufgrund der hydraulischen Maschinenteknik über den gesamten Prozeß nahezu konstant.

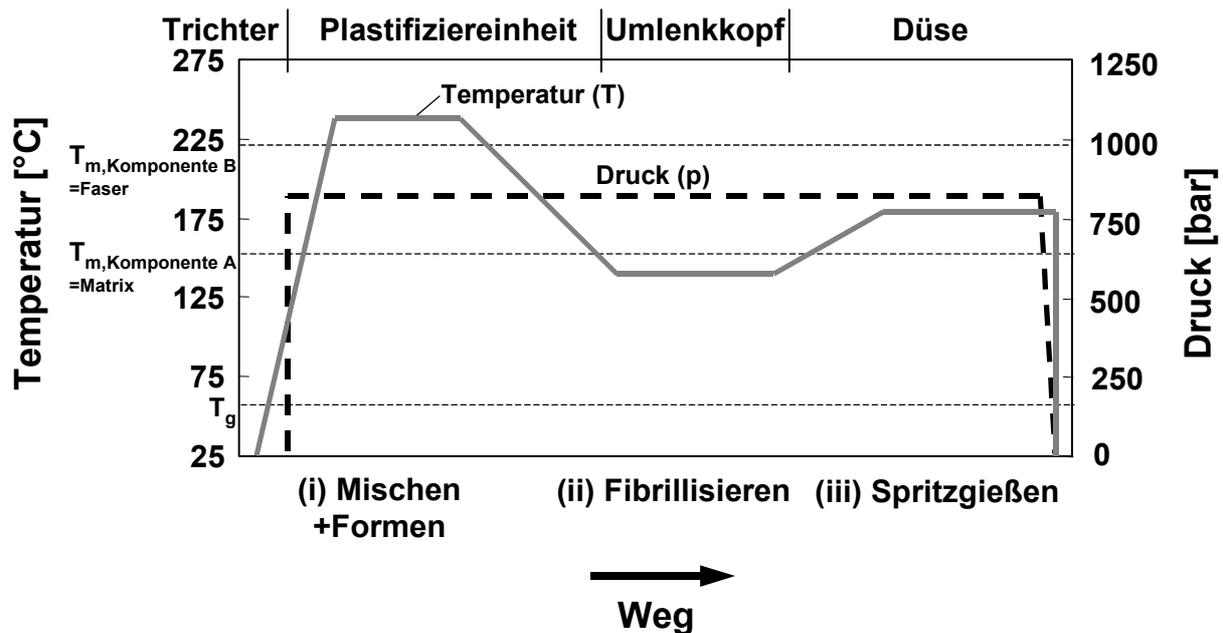


Bild 4.37: Der Druck- und Temperaturverlauf innerhalb der Kleinstspritzgießmaschine zur Herstellung von MFC-Werkstoffen.

4.4 Werkstoffcharakterisierung

Durch die Werkstoffcharakterisierung werden im folgenden die mechanischen, rheologischen, thermischen und die morphologischen Eigenschaften untersucht. Dies erlaubt eine qualitative Beurteilung der MFC-Knochennägel im Vergleich zu den konventionellen Knochennägeln.

4.4.1 Mechanische Charakterisierung

Für die mechanische Charakterisierung wurden quasi-statische 3-Punkt-Biegeprüfungen und dynamisch-mechanische Untersuchungen (DMTA) im Zugmodus durchgeführt. Bild 4.38 zeigt die DMTA-Spektren von verstreckten und isotropen PGA/PLLA-Mischungen in verschiedenen Mischungsanteilen. Bei den verstreckten Mischungen läßt sich ein etwa 20 bis 30 % höherer E-Modul gegenüber den isotropen Mischungen feststellen (Markierung „A“). Auch die mechanischen Eigenschaften der reinen Werkstoffe PGA und PLLA können um 20 bis 25 % gesteigert werden.

Markierung „B“ zeigt die Kaltkristallisation bei den isotropen Mischungen gegenüber den verstreckten Materialien. Diese Kaltkristallisation erhöht den Komplexen E-Modul auf einen Wert, der den E-Moduli der verstreckten Materialien entspricht. Auffällig dabei ist, dass die Mischung PGA/PLLA 30:70 aufgrund der stärksten Kaltkristallisation die größte Steigerung des Elastizitätsmoduls erzielt. Bei dieser Mischung bildet die eingebrachte PGA-Komponente zusätzliche Kristallisationskeime für die PLLA-Matrix, die dadurch schneller Kristallisiert.

Aufgrund der hohen Orientierung der verstreckten Materialien und der dadurch bedingten höheren Kristallinität fallen die Spitzen der Dämpfungskurven deutlich flacher aus, im Vergleich zu den isotropen Mischungen. Dabei steigt die Dämpfung mit absinkenden PGA-Gehalt an, angezeichnet mit Markierung „C“. Auch bei den isotropen Materialien fällt die Dämpfung infolge der Nachkristallisation stark ab (Markierung „D“).

Ganz allgemein kann sowohl für die verstreckten als auch für die isotropen Mischungen ein ansteigendes E-Modul mit zunehmenden PGA-Gehalt festgestellt werden.

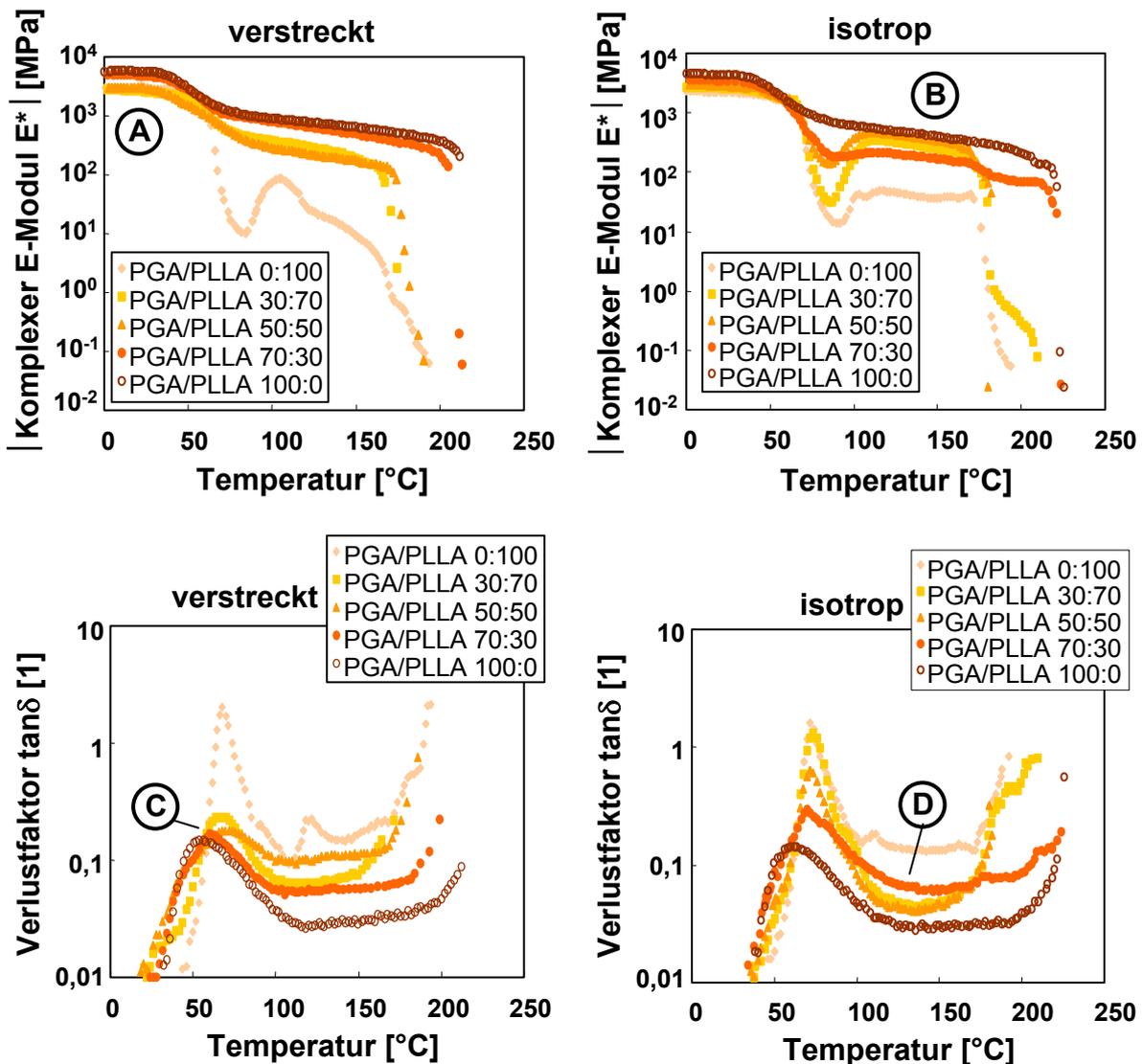


Bild 4.38: DMTA-Spektren von isotropen und verstreckten PGA/PLLA-Mischungen. (A) Erhöhung des dynamischen Moduls durch Verstrecken, (B) ausgeprägte Kaltkristallisation der isotropen Mischungen, (C) niedrigere Dämpfungsspitzen der verstreckten Mischungen im Vergleich zu den isotropen Mischungen, (D) niedrige Dämpfung aufgrund Kaltkristallisation.

In Bild 4.39 ist mit der Mischung PGA/PLA eine weitere Materialpaarung aus jeweils teilkristallinen Komponenten dargestellt. Auch bei dieser Mischung, sowohl bei den verstreckten als auch bei den isotropen Werkstoffen, steigt der Betrag des Komplexen E-Moduls mit höherem PGA-Gehalt an.

Bei der verstreckten PGA/PLA-Mischung fällt die Nachkristallisation deutlich schwächer aus im Vergleich zu der isotropen Mischung (siehe Markierung „A“ in Bild 4.39). Die Nachkristallisation der verstreckten Mischungen liegt im Vergleich zu den isotropen Mischungen bei tieferen Temperaturen, sie liegt für die verstreckte Mischung bei 85 bis 105 °C. Bei der isotropen Mischung kann die Nachkristallisation zwischen 100 bis 150 °C festgestellt werden.

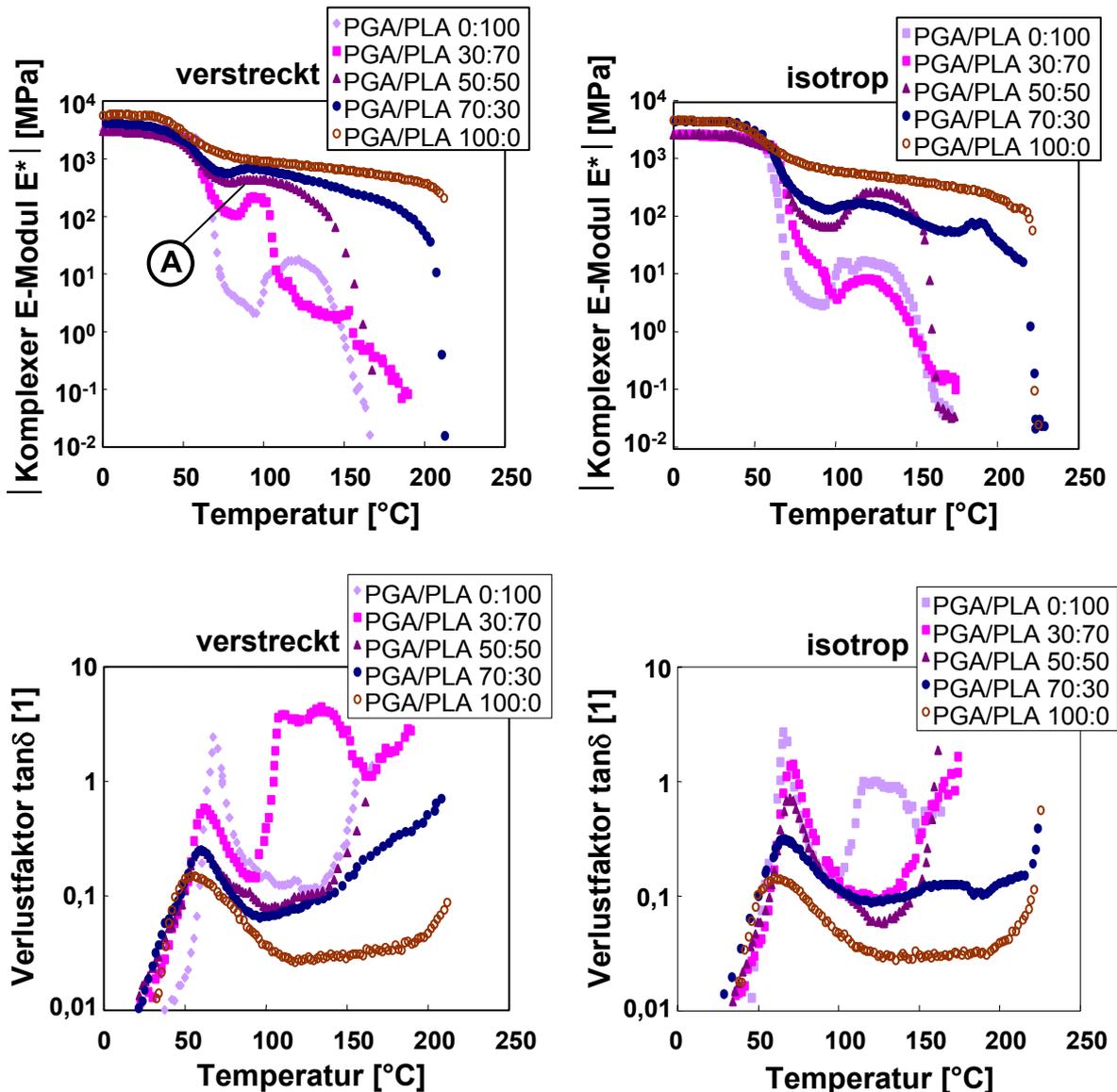


Bild 4.39: DMTA-Spektren von isotropen und verstreckten PGA/PLA-Mischungen. (A) Geringere Kaltkristallisation aufgrund der bereits hohen Kristallinität infolge der Verstreckung.

Die Mischung PGA/PLDLLA (siehe Bild 4.40) ist eine Paarung aus einem teilkristallinen Polymer (PGA) und einem amorphen Polymer (PLDLLA). Im

Gegensatz zu den Paarungen PGA/PLLA und PGA/PLA bewirkt ein Zumischen von PGA zu PLDLLA keinen Anstieg der mechanischen Eigenschaften bei der isotropen Mischung (siehe Markierung „A“). Die Mischung PGA/PLDLLA 50:50 ist in der Versuchsreihe der Werkstoff mit dem geringsten dynamischen E-Modul. Dies liegt an der schlechten Kompatibilität der beiden Werkstoffe, so dass durch das Zumischen von PGA die PLDLLA-Matrix geschwächt wird. Bei den verstreckten Mischungen hingegen kann dieser Effekt nicht beobachtet werden. Bei diesen Blends steigt mit wachsendem PGA-Anteil auch der Komplexe E-Modul, so dass sich diese wie kompatible Mischungen verhalten.

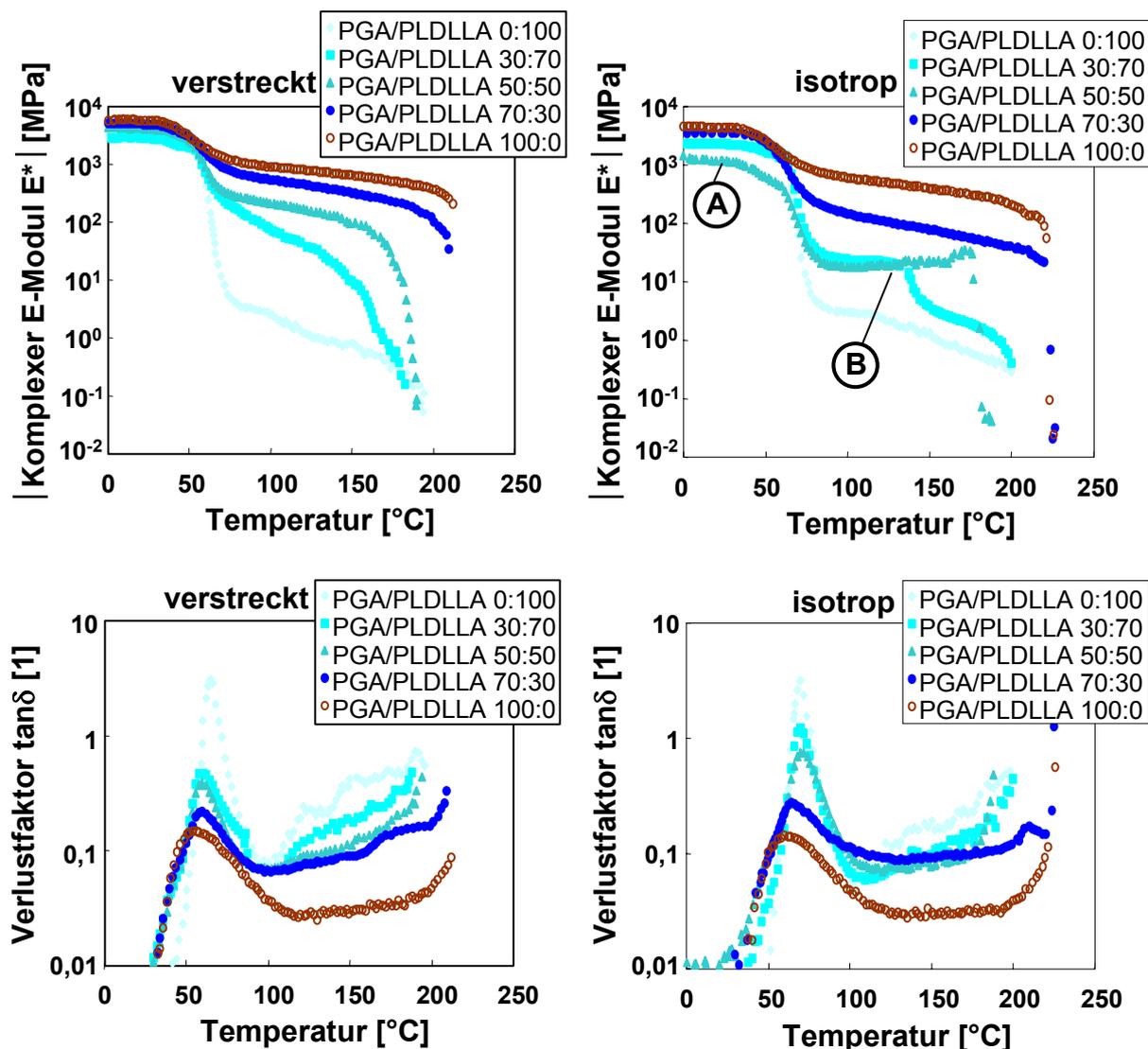


Bild 4.40: DMTA-Spektren von isotropen und verstreckten PGA/PLDLLA-Mischungen. (A) Niedriges E-Modul durch Zumischen von PGA aufgrund schlechter Kompatibilität, (B) Ausgeprägte Kaltkristallisation der isotropen Mischungen 30:70 und 50:50. Natives PLDLLA ist amorph.

Die Markierung „B“ zeigt dabei eine ausgeprägte Kaltkristallisation der PLDLLA-Matrix bei den isotropen Mischungen. Dies ist bemerkenswert, da der Werkstoff PLDLLA im Lieferzustand ursprünglich amorph war. Diese zusätzliche Kaltkristallisation kann bei den verstreckten Mischungen hingegen nicht beobachtet werden.

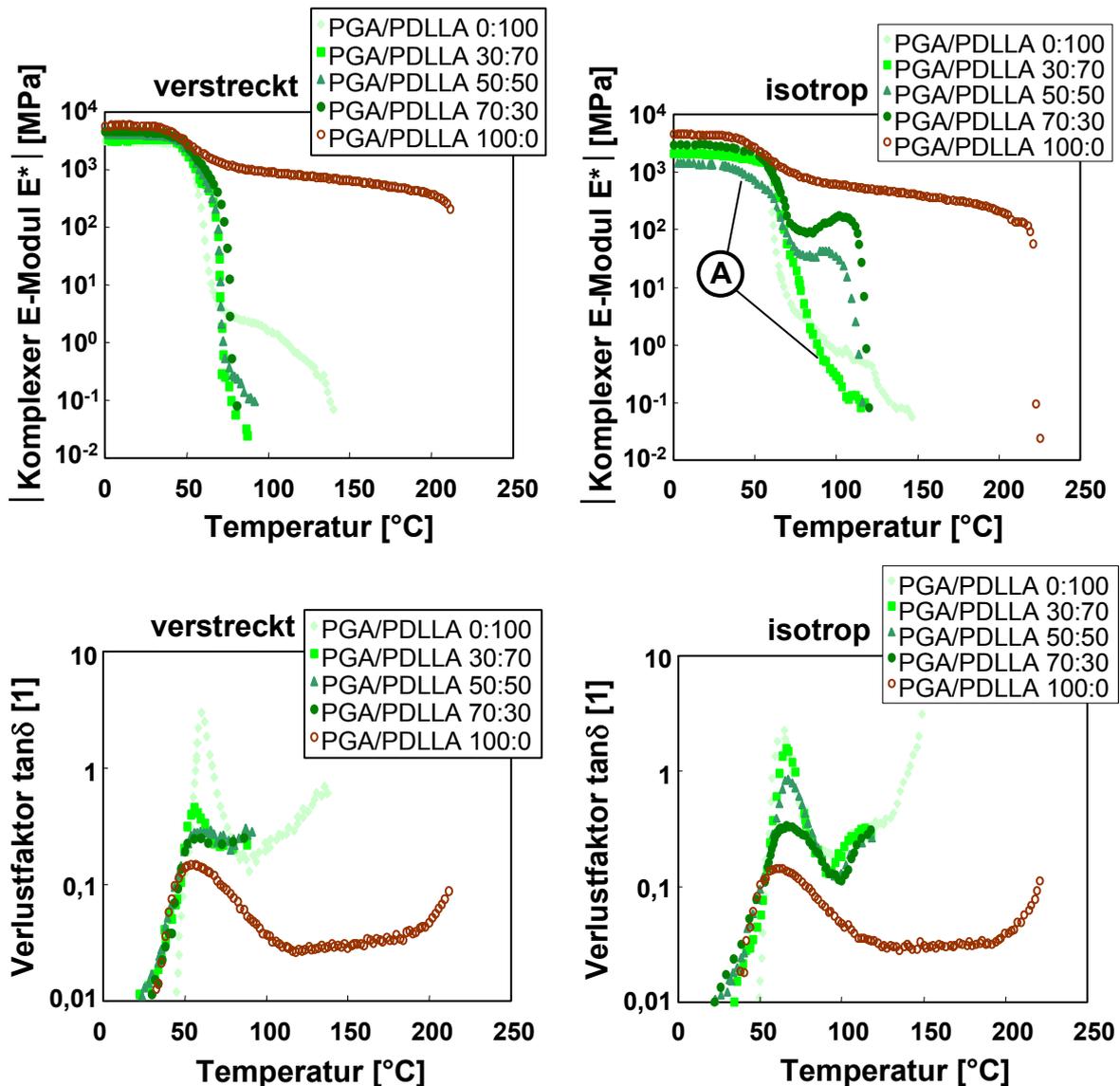


Bild 4.41: DMTA-Spektren von isotropen und verstreckten PGA/PDLLA-Mischungen. (A) Schlechte Kompatibilität von PGA und PDLLA führen zu niedrigen E-Moduli bei den Mischungen.

Die DMTA-Spektren der PGA/PDLLA-Mischungen in Bild 4.41 zeigen eine schlechte Kompatibilität der Komponenten, gekennzeichnet durch die Markierung „A“. Die isotrope Mischung 50:50 weist unterhalb der Glasübergangstemperatur des PDLLA bei 67 °C den niedrigsten E-Modul auf. Oberhalb der Glasübergangs-

temperatur im entropieelastischen Bereich fällt das E-Modul der 30:70-Mischung unterhalb den E-Modul des nativen PDLLAs ab, was die Vorstellung eines durch die PGA-Phase geschwächten Verbundwerkstoffes verdeutlicht. Die 50:50 Mischung und die 70:30 Mischung zeigen aufgrund einer einsetzenden Kaltkristallisation ein höheres E-Modul.

Für die verstreckten Mischungen ist eine gute Kompatibilität der Komponenten gegeben. Mit steigendem PGA-Gehalt wächst der Komplexe E-Modul der Mischungen an. Aufgrund der fehlenden Kaltkristallisation fallen die mechanischen Kennwerte kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur deutlich ab und es kommt zum Bruch der Probe.

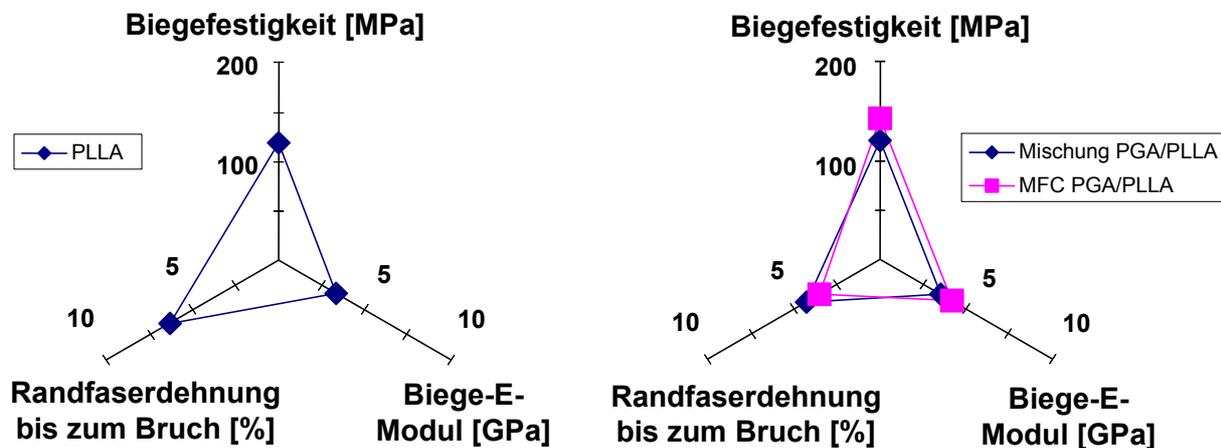


Bild 4.42: Mechanische Eigenschaften im quasistatischen 3-Pkt.-Biegeversuch. Links im Bild das native PLLA, rechts im Bild der Vergleich zwischen der isotropen Mischung und dem MFC PGA/PLLA 30:70.

In Bild 4.42 sind die Ergebnisse der quasistatischen 3-Punkt-Biegeversuche für das native PLLA, der isotropen Mischung dem Microfibrillaren Composite PGA/PLLA 30:70 wiedergegeben. Das native PLLA liefert eine Biegefestigkeit von 118 MPa, ein Biege-E-Modul von 3,3 GPa und eine Randfaserdehnung bis zum Bruch von 6,3 %. Demgegenüber zeigt die isotrope Mischung PGA/PLLA 30:70 eine Biegefestigkeit von 120 MPa (+2 %), ein Biege-E-Modul von 3,5 GPa (+6 %) und eine Randfaserdehnung von 4,2 % (-33 %). Das Microfibrillare Composite zeigt im Vergleich zum nativen PLLA eine Biegefestigkeit von 142 MPa (+20 %), ein Biege-E-Modul von 4,15 GPa (+26 %) und eine Randfaserdehnung von 3,5 % (-44 %).

Bild 4.43 vergleicht das native PLA mit der isotropen Mischung PGA/PLA 30:70 und dem Microfibrillaren Composite PGA/PLA 30:70. Das native PLA zeigt eine Biegefestigkeit von 120 MPa und einen Biege-E-Modul von 3,8 GPa. Ein Bruch konnte nicht festgestellt werden, die Randfaserdehnung bei der maximalen Spannung betrug 4,5 %. Dem gegenüber zeigt die isotrope Mischung PGA/PLA 30:70 eine Biegefestigkeit von 115 MPa (-4 %), ein Biege-E-Modul von 3,8 GPa (± 0 %) und eine Randfaserdehnung von 3,6 % (-20 %). Das Microfibrillare Composite zeigt im Vergleich zum nativen PLA eine Biegefestigkeit von 146 MPa (+22 %), ein Biege-E-Modul von 5,1 GPa (+34 %) und eine Randfaserdehnung von 2,5 % (-32 %).

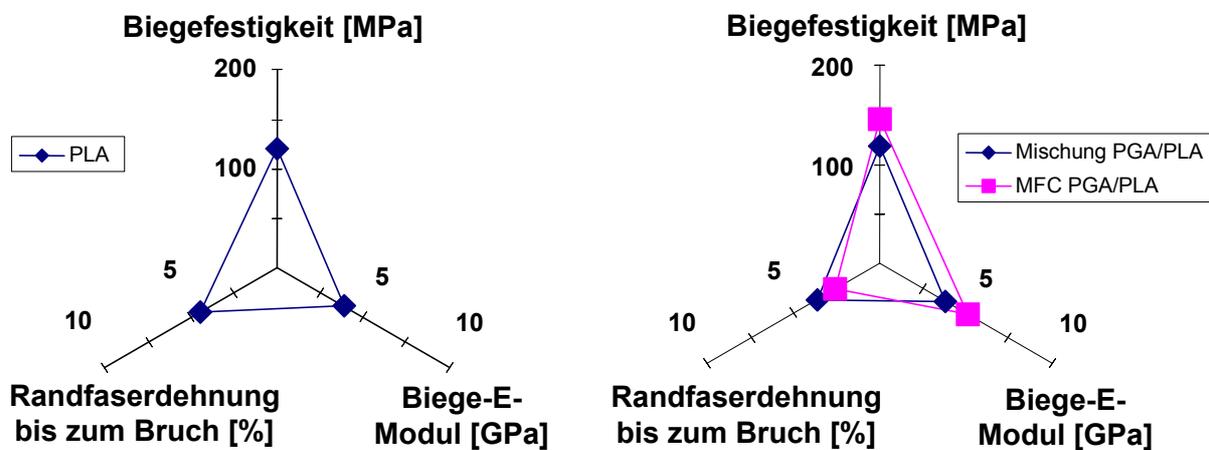


Bild 4.43: Mechanische Eigenschaften im quasistatischen 3-Pkt.-Biegeversuch. Links im Bild das native PLA, rechts im Bild der Vergleich zwischen der isotropen Mischung und dem MFC PGA/PLA 30:70.

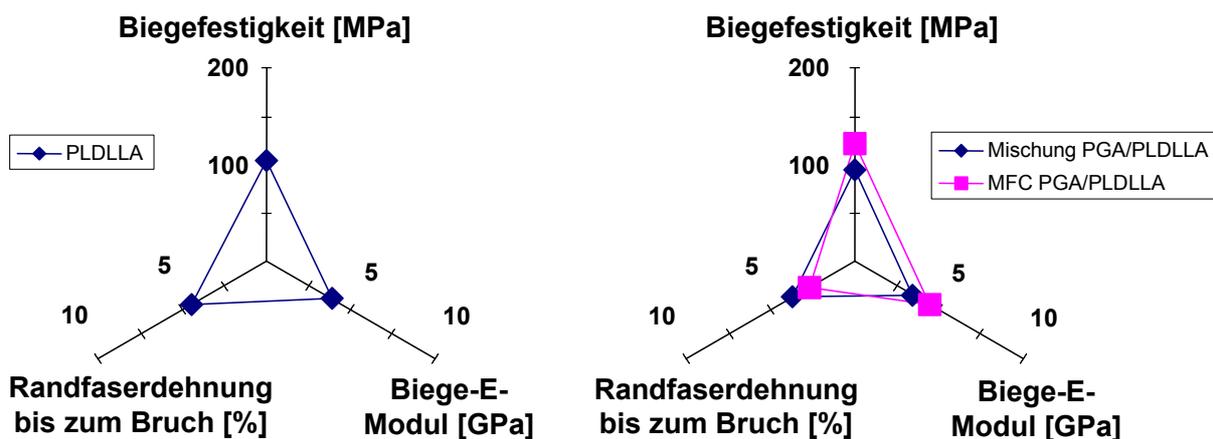


Bild 4.44: Mechanische Eigenschaften im quasistatischen 3-Pkt.-Biegeversuch. Links im Bild das native PLDLLA, rechts im Bild der Vergleich zwischen der isotropen Mischung und dem MFC PGA/PLDLLA 30:70.

Das PLDLLA zeigt 104 MPa Biegefestigkeit, 3,8 GPa Biege-E-Modul und 4,4 % Randfaserdehnung (siehe Bild 4.44). Demgegenüber weist die isotrope Mischung PGA/PLDLLA 30:70 eine Biegefestigkeit von 94 MPa (-10 %), ein Biege-E-Modul von 3,5 GPa (-8 %) und eine Randfaserdehnung von 3,7 % (-16 %) auf. Das MFC zeigt im Vergleich zum nativen PLDLLA eine Biegefestigkeit von 122 MPa (+17 %), ein Biege-E-Modul von 4,5 GPa (+18 %) und eine Randfaserdehnung von 2,8 % (-36 %).

Für das native PDLLA konnte eine Biegefestigkeit von 100 MPa, ein Biege-E-Modul von 3,6 GPa und eine Randfaserdehnung von 3,8 % festgestellt werden (siehe Bild 4.45). Demgegenüber zeigt die isotrope Mischung PGA/PDLLA 30:70 eine Biegefestigkeit von 81 MPa (-19 %), ein Biege-E-Modul von 3,5 GPa (-17 %) und eine Randfaserdehnung von 4,2 % (+10 %). Der Microfibrillare Composite zeigt im Vergleich zum nativen PDLLA eine Biegefestigkeit von 122 MPa (+22 %), ein Biege-E-Modul von 5,2 GPa (+44 %) und eine Randfaserdehnung von 2,6 % (-32 %).

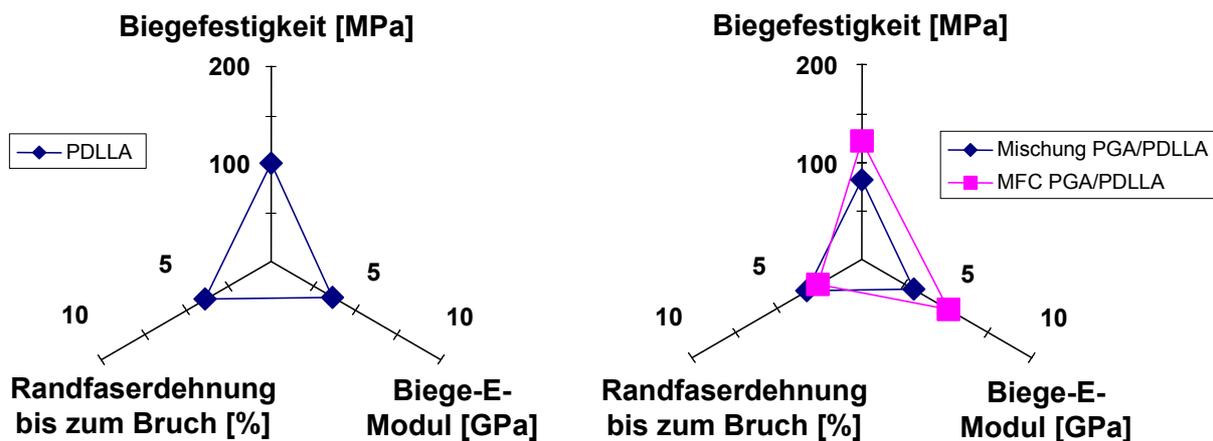


Bild 4.45: Mechanische Eigenschaften im quasistatischen 3-Pkt.-Biegeversuch. Links im Bild das native PDLLA, rechts im Bild der Vergleich zwischen der isotropen Mischung und dem MFC PGA/PDLLA 30:70.

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der 3-Punkt-Biegeversuche am Beispiel des Polylaktids (PLA) und dessen Mischung sind in Bild 4.46 aufgezeigt. Dabei konnte für das reine PLA ein zähes Verhalten ohne einen Bruch der Probe festgestellt werden. Die isotrope Mischung PGA/PLA 30:70 hingegen ist deutlich spröder und bricht bei Überschreiten der maximalen Biegespannung. Auch der MFC-Werkstoff ist weniger duktil als die reine PLA-Komponente und bricht unmittelbar nach dem Punkt der höchsten Biegespannung. Die maximale Biegespannung und der E-Modul des

Microfibrillaren Composites zeigen die höchsten Werte im Vergleich zu den übrigen Materialien.

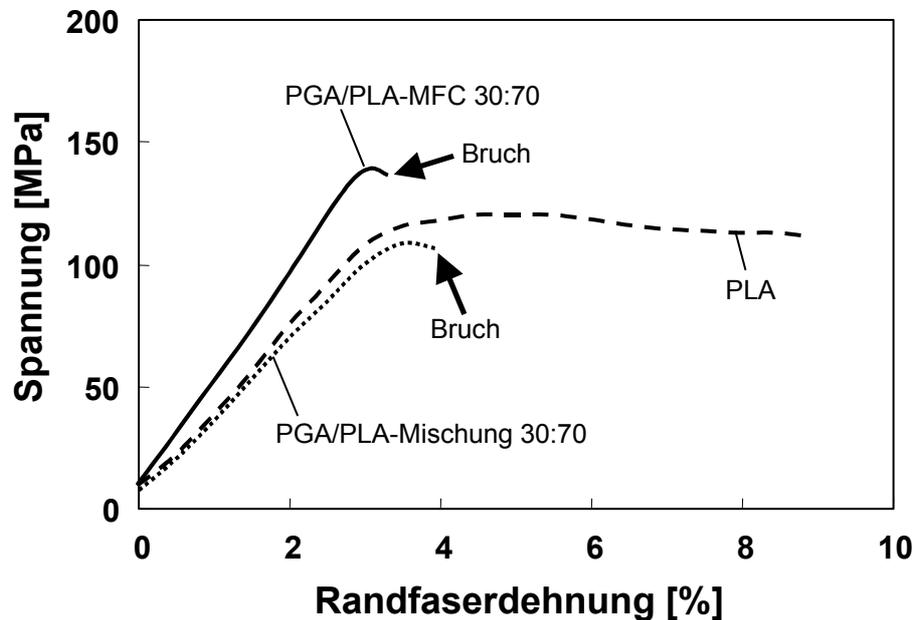


Bild 4.46: Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften von einem nativen PLA, einer isotropen PGA/PLA-Mischung 30:70 und einem Microfibrillaren Composite PGA/PLA 30:70.

4.4.2 Rheologische Charakterisierung

Insbesondere im Hinblick auf die Erarbeitung eines Verarbeitungsfensters für den Spritzgießprozeß, die letzte Verarbeitungsetappe im MFC-Prozeß, ist das rheologische Verhalten der fibrillierten Mischungen von Interesse. Erfasst werden hier die Viskosität η der Mischung und der Phasenwinkel δ . Anhand der Viskosität kann die Entscheidung getroffen werden, ob der Werkstoff in einem Spritzgießverfahren oder in einem Heizpressverfahren verarbeitet werden kann. Der Phasenwinkel gibt analog zum Verlustfaktor bei den DMTA-Messungen Aufschluss über den Anteil des elastischen Verhaltens bzw. des viskosen Verhaltens der Mischung.

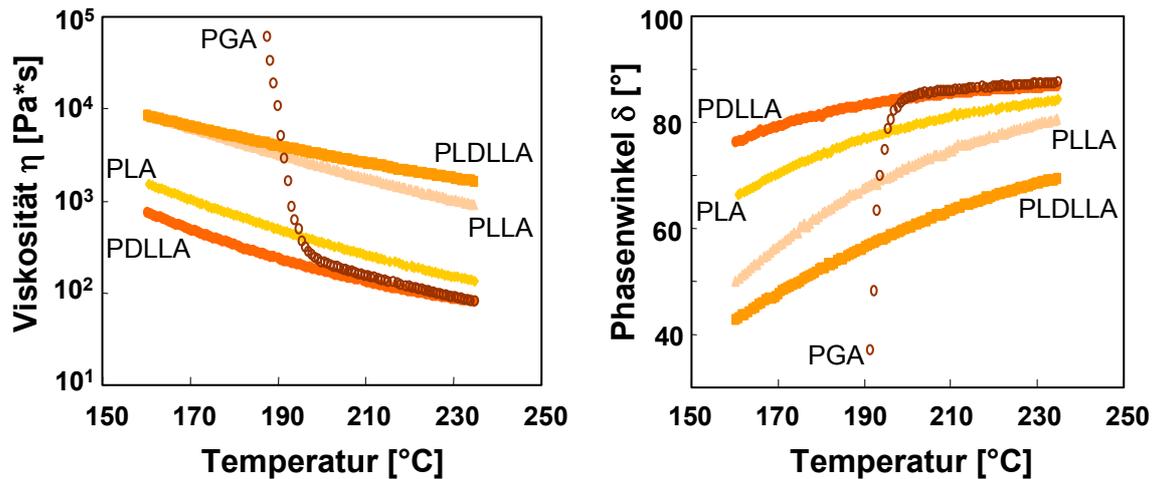


Bild 4.47: Die rheologischen Eigenschaften der reinen Werkstoffe. Prüfgeschwindigkeit $\omega=20$ rad/s.

Die Ergebnisse der reinen, nativen Werkstoffe sind in Bild 4.47 dargestellt. Die Versuchsführung wurde derart gewählt, dass ausgehend von der Schmelze das Polymer abgekühlt wurde. Dadurch ergibt sich bei 200 °C der Beginn der Erstarrung von PGA, gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg in der Viskositätskurve und einer deutlichen Senkung beim Phasenwinkel. Prinzipiell zeigen die Polylaktide mit höherem Schmelzpunkt (PLLA) bzw. höherer Erweichungstemperatur (PLDLLA) eine höhere Viskosität im Vergleich zu den anderen Polylaktiden und dem Polyglykolid (PGA).

Das Bild 4.48 zeigt die Eigenschaften der fibrillisierten Mischungen PGA/PLLA in Abhängigkeit des PGA-Anteils. Die PGA-Komponente in den Mischungen erstarrt in einem Bereich zwischen 200 bis 195 °C, hier steigen die Viskositätskurven stark an. Dabei zeigt die PGA/PLLA 50:50 Mischung eine so hohe Viskosität, dass sie für einen Spritzgießprozeß ungeeignet ist. Auch die Mischung 30:70 weist unterhalb des Erstarrungspunktes von PGA bei 190 °C eine hohe Viskosität von 10^4 Pa*s auf. Dies entspricht ungefähr der Viskosität des reinen PLLA kurz vor seiner Erstarrung bei 160 °C, von dem bekannt ist, dass es bei dieser Temperatur in einem Spritzgießprozess nicht verarbeitet werden kann.

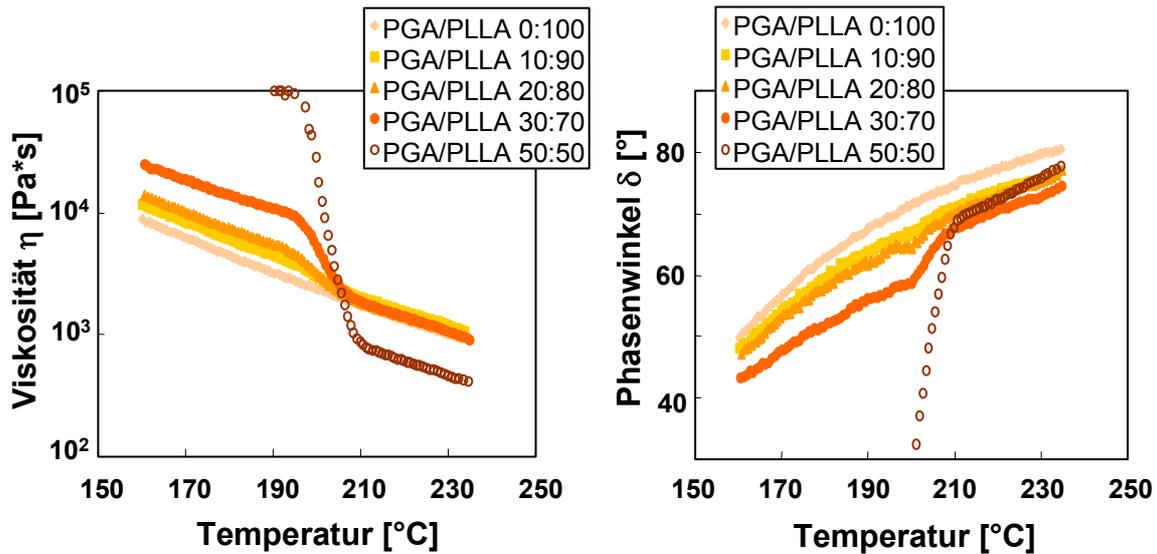


Bild 4.48: Die rheologischen Eigenschaften der fibrillierten Mischungen PGA/PLLA. Prüfgeschwindigkeit $\omega=20$ rad/s.

Bei den Mischungen PGA/PLA (siehe Bild 4.49) verhält es sich analog zu den Mischungen PGA/PLLA. Die Mischung 50:50 zeigt unterhalb des PGA-Erstarrungspunktes eine hohe Viskosität. Deutlich flacher fällt der Anstieg für die restlichen Mischungen mit geringerem PGA-Anteil aus. Die Viskosität der Mischung 20:80 bei 190 °C entspricht der Viskosität des reinen PLA bei 170 °C, das im Spritzgießverfahren verarbeitet wird.

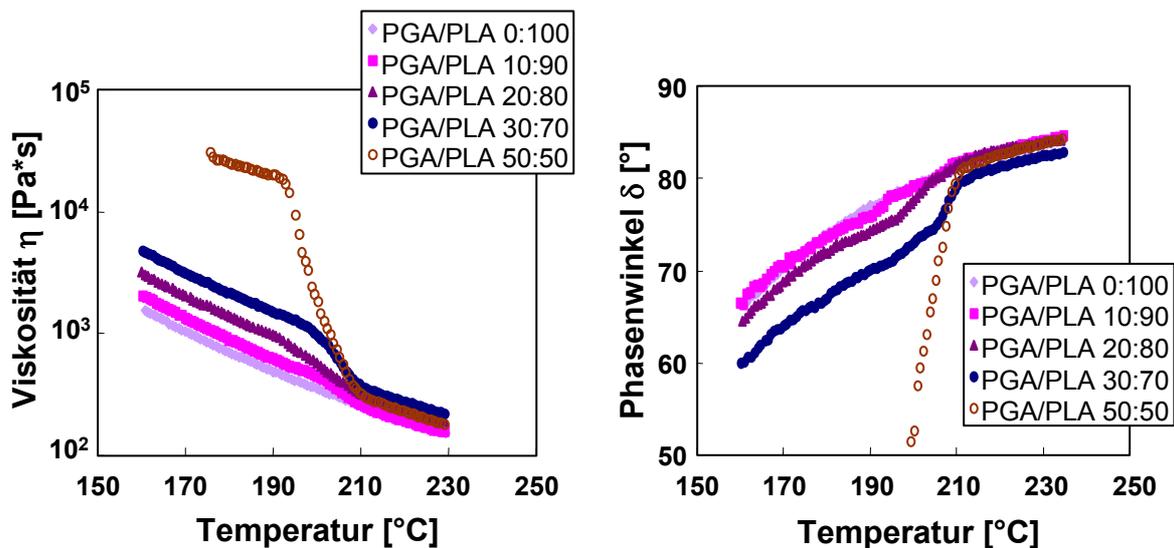


Bild 4.49: Die rheologischen Eigenschaften der fibrillierten Mischungen PGA/PLA. Prüfgeschwindigkeit $\omega=20$ rad/s.

Deutlich stärker im Vergleich zu den bisher vorgestellten Mischungen steigt die Viskosität bei den PGA/PLDLLA-Mischungen mit höherem PGA-Gehalt an (siehe Bild 4.50). Die Mischungen 50:50, 30:70 und auch 20:80 zeigen unterhalb von 190 °C eine so hohe Viskosität, daß sie aufgrund dessen nur im Heizpressverfahren verarbeitet werden können. Die Verarbeitungstemperatur für reines PLDLLA im Spritzgießverfahren liegt bei 210 bis 230 °C.

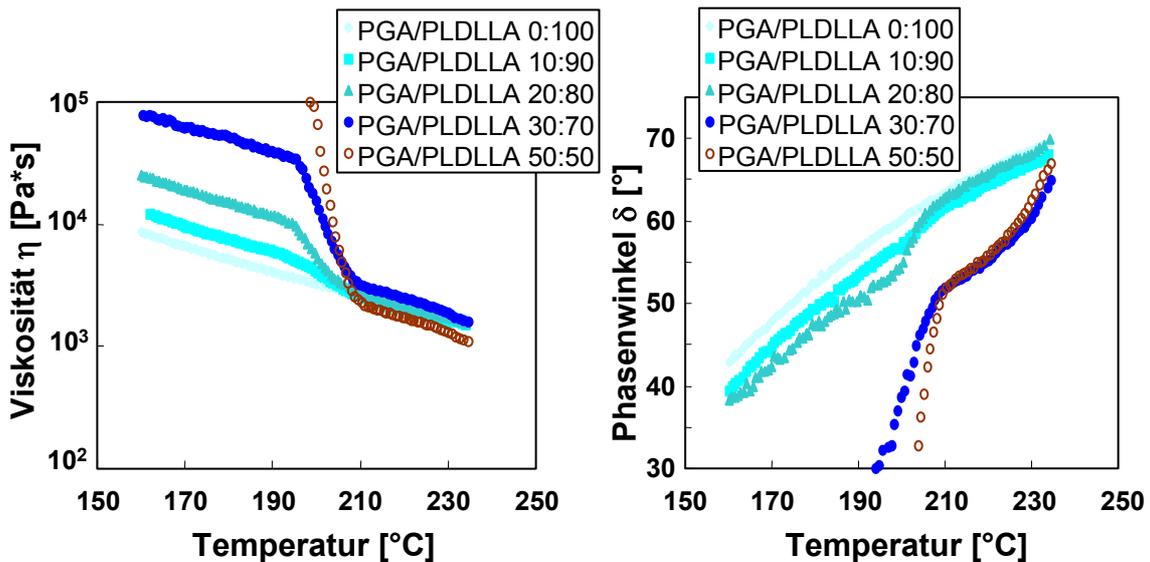


Bild 4.50: Die rheologischen Eigenschaften der fibrillisierten Mischungen PGA/PLDLLA. Prüfgeschwindigkeit $\omega=20$ rad/s.

Der Werkstoff PDLLA ist ein amorphes Polylaktid mit niedrigem Erweichungspunkt, so dass PDLLA und dessen Mischungen insgesamt eine moderat niedrige Viskosität aufweist. Bis auf die Mischung 50:50 bewegen sich alle Werkstoffe in einem Viskositätsbereich, der diese Materialien für das Spritzgießen geeignet erscheinen läßt. Die Verarbeitungstemperatur für das native PDLLA liegt bei 160 °C. Aufgrund der hohen viskosen Eigenschaften von PDLLA im untersuchten Temperaturbereich, der Phasenwinkel liegt hier zwischen 75 und 85 °, bewirkt die Zugabe von PGA einen deutlichen Effekt in Richtung elastischeres Verhalten der Mischung (siehe rechtes Diagramm von Bild 4.51).

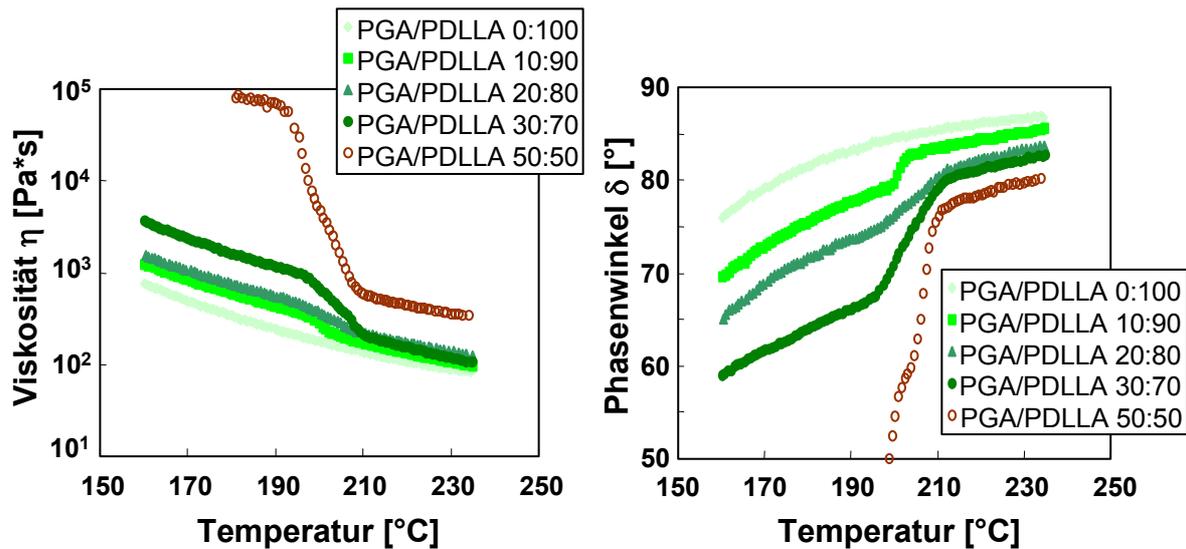


Bild 4.51: Die rheologischen Eigenschaften der fibrillierten Mischungen PGA/PDLLA. Prüfungsgeschwindigkeit $\omega = 20$ rad/s.

Der Einfluß der Prüfungsgeschwindigkeit auf die rheologischen Eigenschaften der reinen Materialien wurde untersucht und das Ergebnis in Bild 4.52 dargestellt. Dabei hat die Prüfungsgeschwindigkeit insofern einen messbaren Einfluß, dass mit steigender Geschwindigkeit die Materialien mehr elastisches Verhalten zeigen. Ersichtlich wird dies an dem Phasenwinkel, der mit höherer Prüfungsgeschwindigkeit auch höhere Werte annimmt. Hingegen nimmt die Viskosität mit steigenden Geschwindigkeiten ab. Allerdings ist der genannte Einfluß der Prüfungsgeschwindigkeit auf die Viskosität im Vergleich zu den materialspezifischen und den thermischen Einflüssen auf die Rheologie in diesem Fall eher von untergeordneter Bedeutung. Eine vergleichende Untersuchung der Mischungen, wie in den Bild 4.48 bis 4.51 geschehen, kann auf eine einzige Prüfungsgeschwindigkeit beschränkt bleiben.

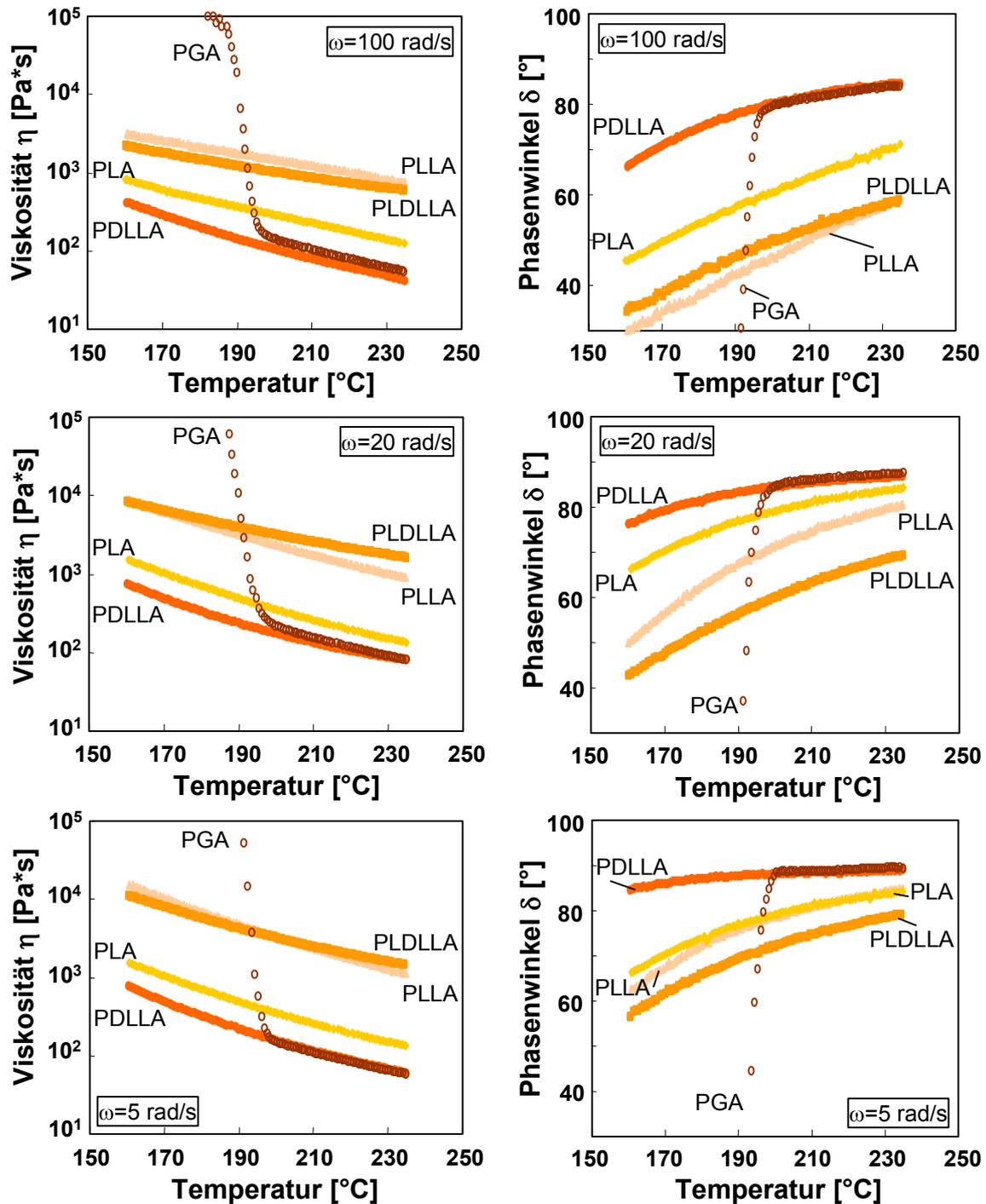


Bild 4.52: Einfluß der Prüfgeschwindigkeit auf die rheologischen Eigenschaften der reinen Materialien. 100 rad/s (oben), 20 rad/s (mitte), 5 rad/s (unten).

Ein nicht unerheblicher Faktor bei den Polylaktiden und dem Polyglykolid ist deren Empfindlichkeit gegenüber thermischer und mechanischer Beanspruchung. Die Degradation dieser Werkstoffe, also deren molekularer Abbau, äußert sich direkt durch ein Ansteigen des Phasenwinkels. Die Schmelze verhält sich deutlich viskoser und weniger elastisch. Dieser Effekt geht auch mit einem Sinken der Viskosität

einher (siehe Bild 4.53). Am empfindlichsten auf die thermo-mechanische Beanspruchung reagiert dabei das Polylaktid mit der niedrigsten Erweichungstemperatur von der untersuchten Werkstoffreihe, das PDLLA. Das Polyglykolid (PGA) ist hierbei weniger sensitiv als die Polylaktide.

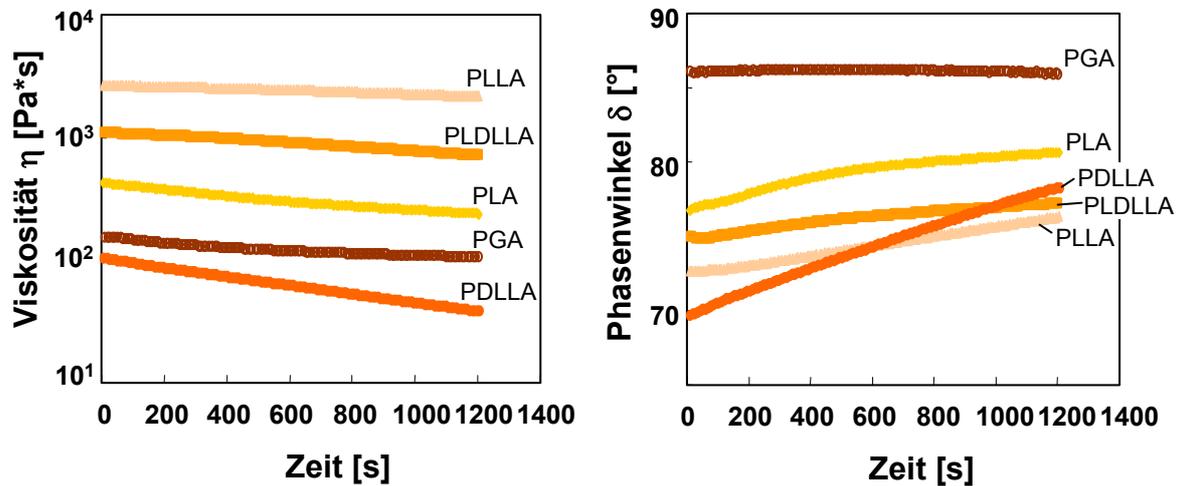


Bild 4.53: Einfluß der mechanischen und der thermischen Degradation über die Zeit auf die rheologischen Eigenschaften der Polylaktide und des Polyglykolids.

4.4.3 Morphologische Charakterisierung

Die in Kapitel 4.2 schematisierten Modellvorstellungen konnten mittels elektronen- und lichtmikroskopischer Beobachtungen nachgewiesen werden. Bereits in Bild 4.35 wurden die lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten bei der Herstellung eines PLA/PGA mikrofibrillaren Composites gezeigt. Bild 4.54 zeigt die rastermikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen während den verschiedenen Herstellungsetappen.

Nach dem Mischen von Polylaktid (PLA) mit Polyglykolid (PGA) (30/70 Vol.-%) im ersten Schritt liegen beide Komponenten isotrop vor (siehe Bild „A“), die PGA-Komponente in Form von kleinen sphärischen Kugeln ist eingebettet in die PLA-Matrix. Die PGA-Komponente wird dann durch eine Scher- oder Dehnströmung in Strömungsrichtung verformt (siehe Bild „B“).

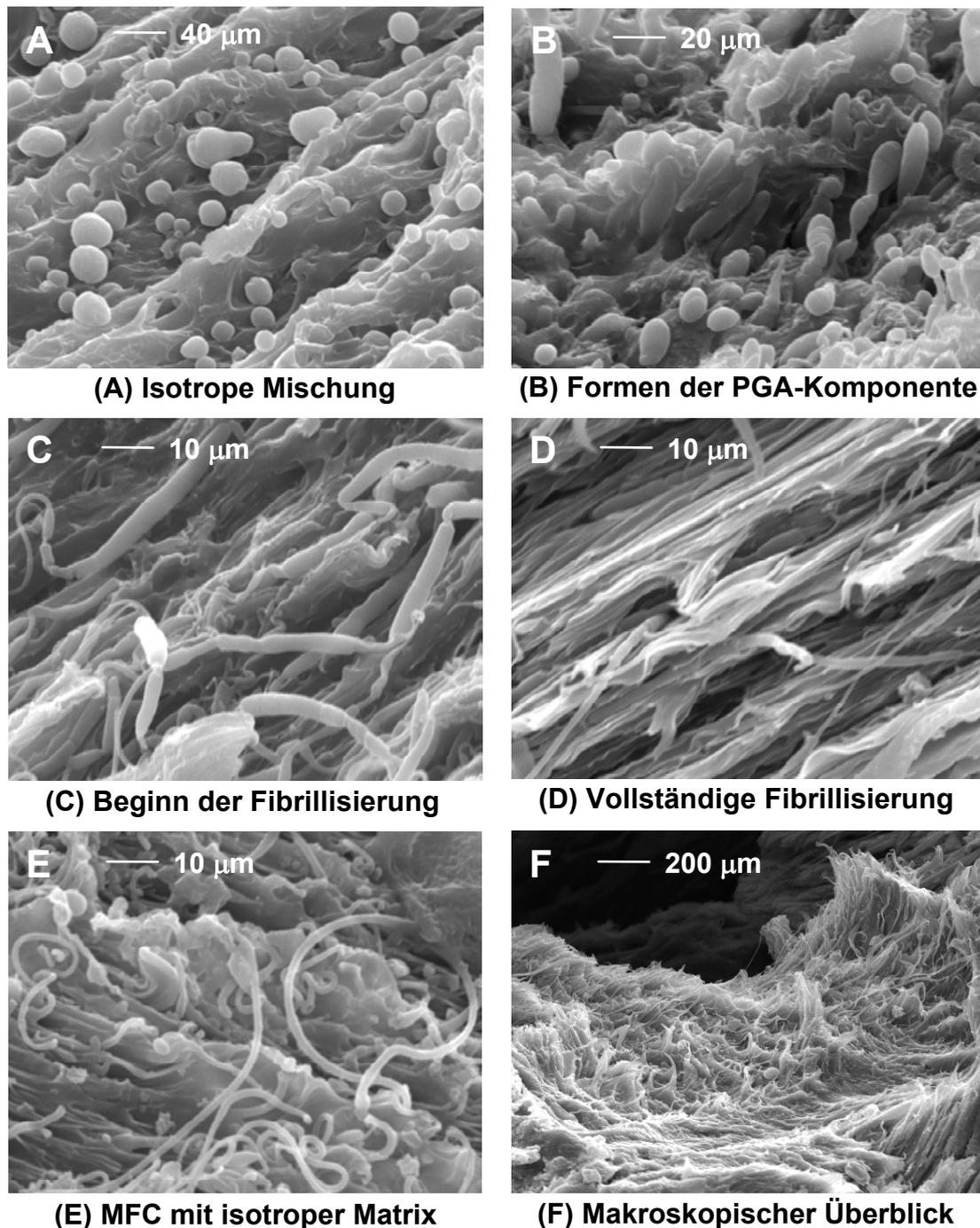


Bild 4.54: Die morphologischen Strukturen eines PGA/PLA-MFCs während den einzelnen Verarbeitungsetappen gemäß dem optimierten Verfahren.

Der Beginn der Fibrillisierung kann in Bild „C“ beobachtet werden, zum Teil liegt hier bereits eine sehr hohe molekulare Orientierung vor. In Bild „D“ ist eine vollständige Verstreckung erreicht, beide Phasen liegen fibrillisiert vor. Der Werkstoff bricht faserig und zäh, während die Werkstoffe aus den anderen Verarbeitungsetappen mehr zum spröden Bruch neigen. Bild „E“ zeigt schließlich den Mikro-fibrillaren

Composite mit der fibrillisierten PGA-Komponente, eingebettet in die isotrope PLA-Matrix. Bild „F“ gibt einen makroskopischen Überblick über die MFC-Bruchfläche.

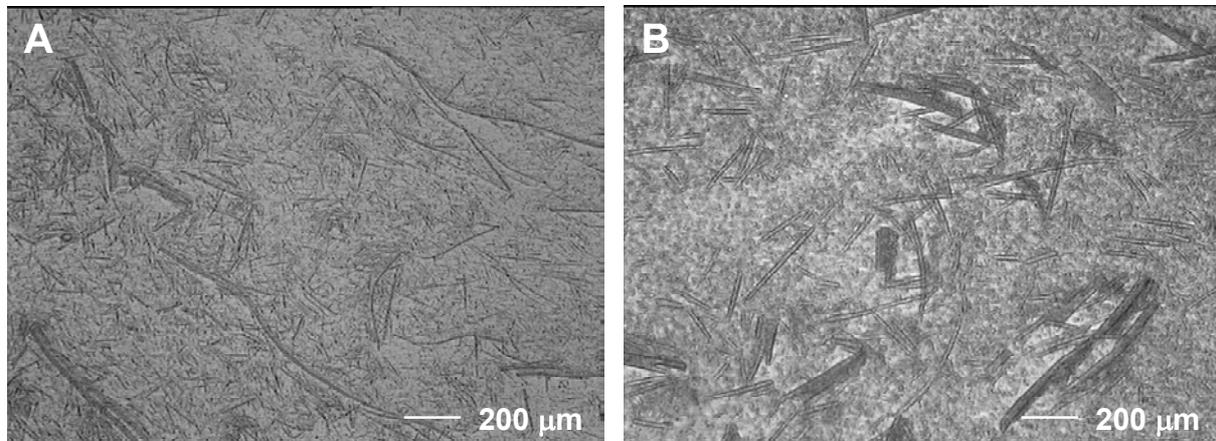


Bild 4.55: Gezielte Steuerung der Fibrillenlänge der MFCs durch das Verstreckungsverhältnis während dem Fibrillisieren. (A) 50 fach verstreckt, (B) 10 fach verstreckt.

Die Geometrie der Mikrofibrillen kann beim Fibrillierungsschritt über das Verstreckungsverhältnis der Mischung gesteuert werden. Die Effekte unterschiedlicher Verstreckungsgrade können dabei in den lichtmikroskopischen Aufnahmen von isotropisierten Proben sehr gut beobachtet werden. Bild 4.55a zeigt eine Probe, die während der Fibrillierungsstufe auf das 50 fache verstreckt wurde, während die Probe in Bild 4.55b zehnfach verstreckt wurde. Bei der Fibrillarstruktur ist eine direkte Korrelation zwischen Verstreckungsgrad, Fibrillenlänge und Fibrillendicke zu erkennen. Dies bedeutet, dass zwischen einer „Kurzfaserverstärkung“ und einer „Langfaserverstärkung“ über den Grad der Verstreckung beim Fibrillieren gesteuert werden kann. Eine hohe Verstreckung wird lange Mikrofibrillen als Ergebnis liefern, bei geringerer Verstreckung hingegen werden die Mikrofibrillen deutlich kürzer sein.

Ebenso kann durch eine Temperung des Microfibrillaren Composites eine Verbesserung der mechanischen Haftung zwischen den PGA-Mikrofibrillen und der PLA-Matrix erzielt werden. Das Bild 4.56a zeigt die unmittelbaren Folgen einer Temperung auf die PGA-Mikrofibrille, auf der infolge einer einsetzenden Rekristallisation sich Oberflächenstrukturen ausbildeten. Diese Strukturen verhaken sich mechanisch in die PLA-Matrix. Verdeutlicht wird dies durch kleine „Zipfel“ (siehe

Markierung „H“ in Bild 4.56b), die beim Herausziehen der Mikrofibrille aus der Matrix entstehen und in den leeren Kanälen zu finden sind.

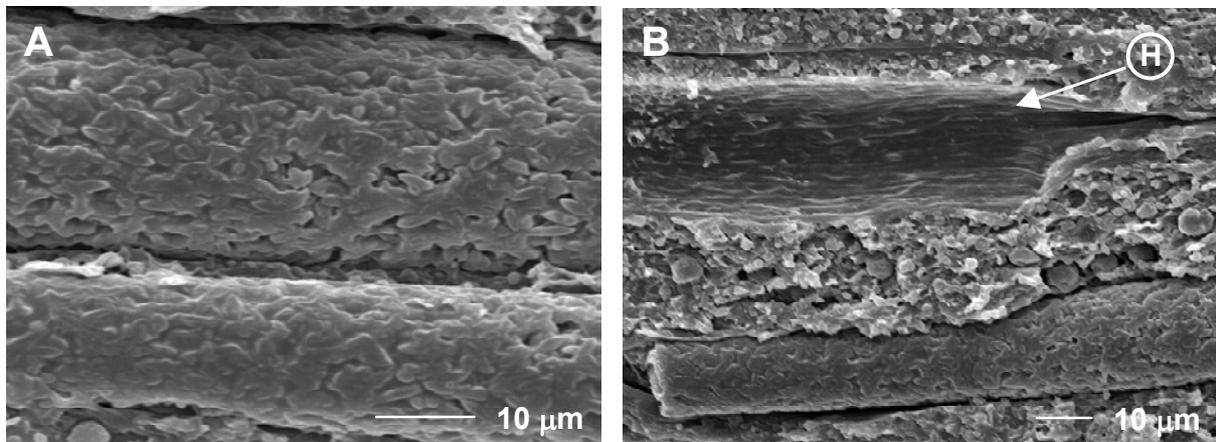


Bild 4.56: Gute mechanische Anbindung der Komponenten infolge einer Temperung. (A) In die Matrix verzahnende Oberflächenstrukturen bei den PGA-Mikrofasern als Folge der Rekristallisation, (B) „Matrixzipfel“ (Markierung (H)) in den leeren Kanälen, entstanden durch das Herausziehen der Mikrofasern aus der Matrix.

Allerdings weist der getemperte Werkstoff ein stark sprödes Bruchverhalten auf, so dass dieser Effekt nicht gezielt zur Eigenschaftsverbesserung genutzt werden kann. Weiterhin konnten infolge der Temperung keine thermische Veränderungen an dem MFC-Werkstoff mittels einer DSC-Analyse festgestellt werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen verschiedenartiger Knochennägel aus dem 3-Punkt-Biegetest sind in Bild 4.57 dargestellt. Dabei lässt sich anhand der Photographie 4.57a die glatte Bruchfläche des isotropen PLA-Knochennagels erkennen.

Demgegenüber sind beim MFC-Knochennagel, Mischung PGA/PLA 20:80, in den Bildern 4.57b und 4.57c auf der Zugseite die Mikrofasern sichtbar, die infolge der Belastung auf der Zugseite aus der Matrix herausgezogen werden bzw. dort freigelegt werden.

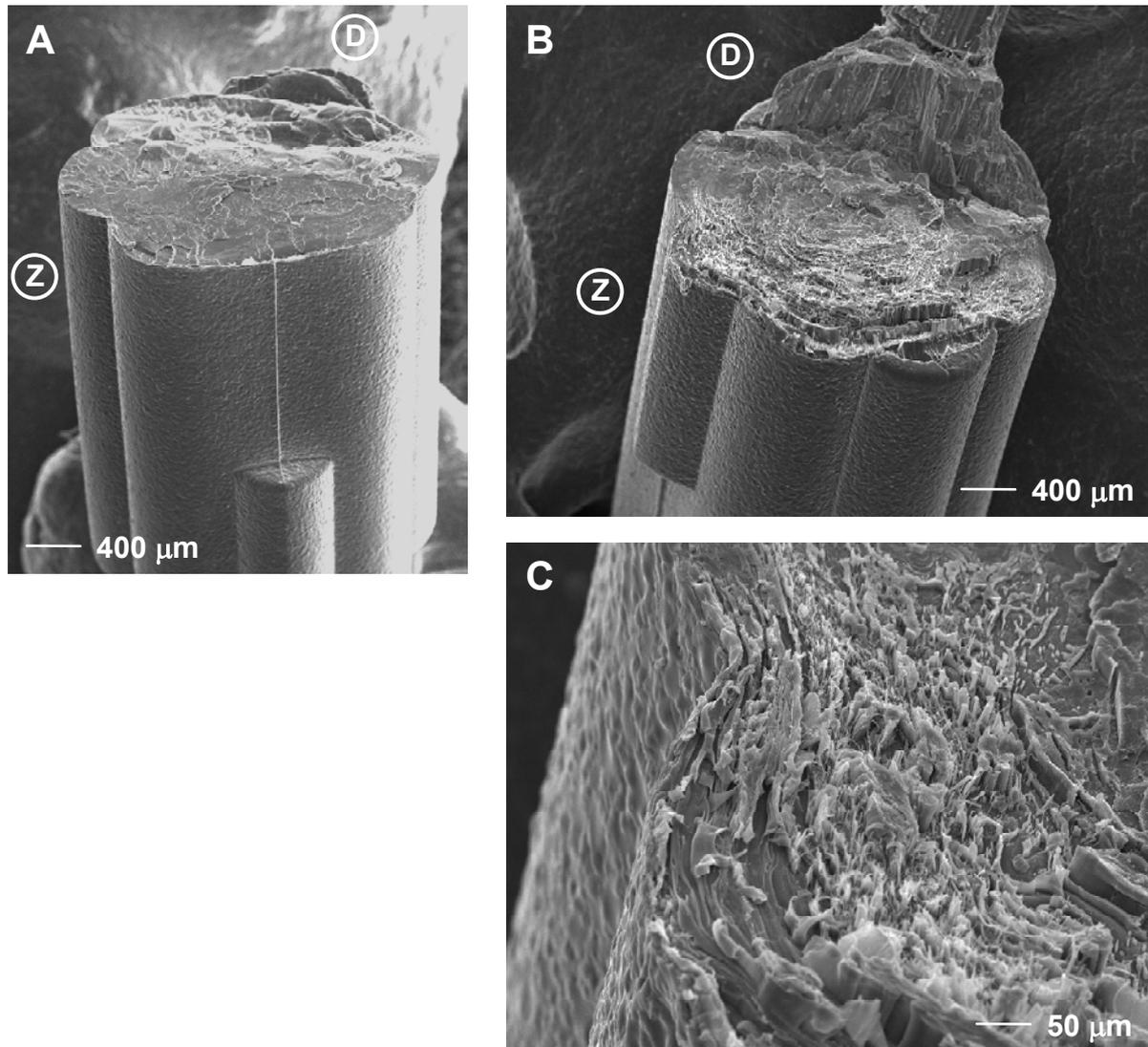


Bild 4.57: REM-Aufnahmen von Bruchflächen spritzgegossener Knochennägel. Die Markierungen (Z) und (D) bezeichnen die Zug- bzw. Druckseite der Biegeprobe. (A) PLA-Knochennagel, isotropes Gefüge, (B) MFC-Knochennagel, PGA/PLA 30:70, (C) Mikrofibrillen auf der Zugseite, vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung (B).

Bild 4.58 zeigt die Bruchflächen verschiedener MFC-Knochennägel mit einem unterschiedlichen Mischungsverhältnis der PGA/PLA-Komponenten. Bei beiden Mischungen können sehr filigrane Mikrofibrillen bis zu einem Durchmesser von 1 μm erzeugt werden. Wie aus der Photographie auch ersichtlich, sind in der 30:70 Mischung infolge der höheren PGA-Konzentration die Querschnittsflächen der größeren Mikrofibrillen nicht mehr kreisförmig, sondern elliptisch oder unregelmäßig geformt.

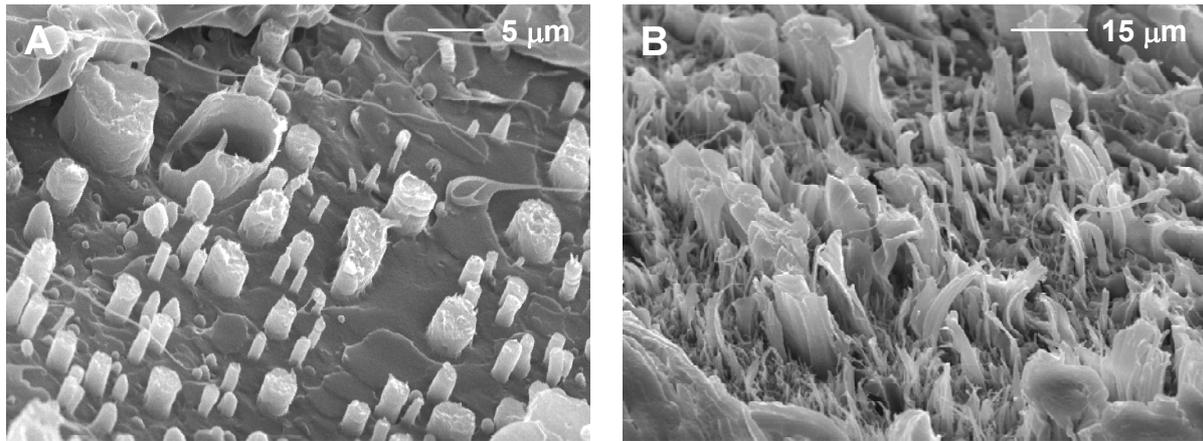


Bild 4.58: MFC-Bruchflächen mit verschiedenen hohen Anteilen der PGA-Komponente. (A) PGA/PLA 10:90, (B) PGA/PLA 30:70.

Eine optimale Verbundwirkung bei den Microfibrillaren Composites lässt sich auch aus Bild 4.59 ablesen, da hier ein Versagen der Mikrofibrillen auftritt, zu erkennen an den aus der Matrix hängenden überdehnten Fibrillenresten. In Bild 4.59a sind die Dicke der Mikrofibrille, der Durchmesser des Kanals und die Dicke des überdehnten Rests der Mikrofibrille nahezu identisch. Dies lässt auf eine maximale Orientierung der PGA-Mikrofibrillen im MFC-Verbund schließen, da während des Bruchs keine weitere Verstreckung der Fibrillen möglich war.

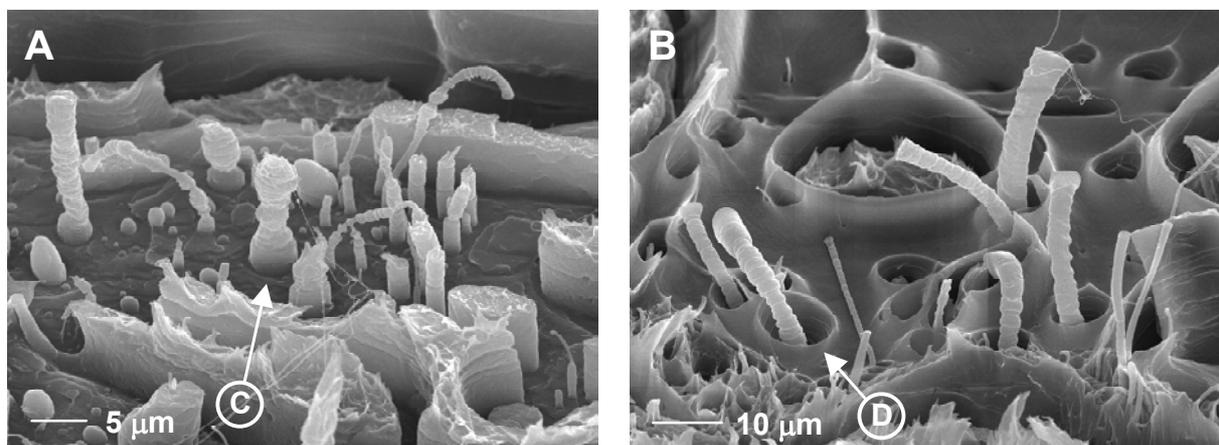


Bild 4.59: PGA-Mikrofibrillen in PLA-Matrix. Optimale Verbundwirkung in (A) und (B), Versagen der verstärkenden Mikrofibrillen. (C) gleicher Durchmesser von Kanal und Mikrofibrille, (D) Kanal ist größer als Mikrofibrille.

In Bild 4.59b tritt ein Versagen der Mikrofibrillen beim Bruch des MFCs auf, jedoch sind hier die Durchmesser der Kanäle größer als die Fibrillendurchmesser. Zwei Gründe bzw. Mechanismen wären hier denkbar:

- Die Mikrofibrillen liegen nicht maximal verstreckt im MFC-Verbund vor und werden während des Bruchs und kurz vor ihrem Versagen noch weiter verstreckt.
- Aufgrund der im Vergleich zu Bild 4.59a deutlich zäheren Matrix findet kein spröder Bruch statt und die Matrix verformt sich.

Welcher Mechanismus hier letztendlich wirkt, kann anhand der vorliegenden Photographien nicht beurteilt werden. Als gesichert lässt sich jedoch feststellen, dass für die beiden Komponenten im MFC eine ausreichend hohe Haftung gewährleistet ist, trotz ihrer chemischen Inkompatibilität, da die Mikrofibrillen versagen und sie nicht aus der Matrix herausgezogen werden.

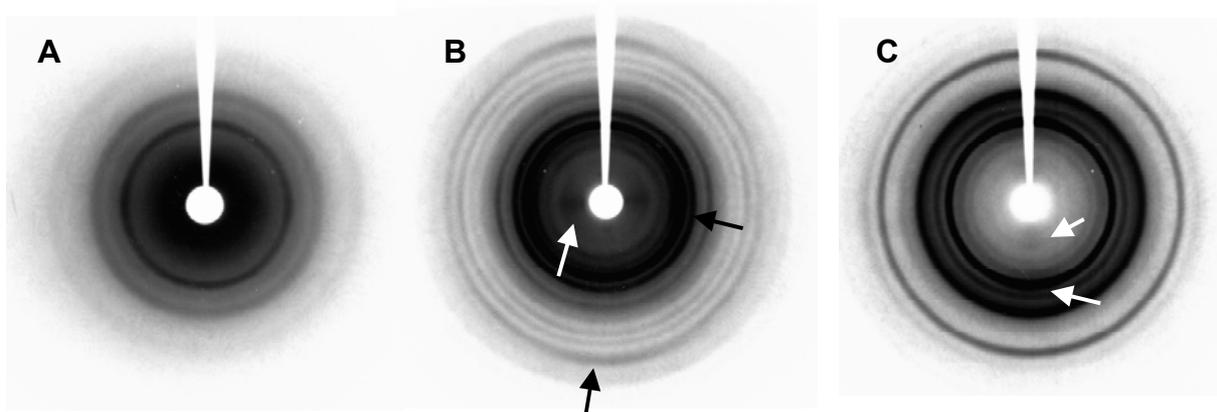


Bild 4.60: Aufnahmen der verschiedenen Verarbeitungsetappen mittels Weitwinkelröntgenstreuung. (A) Isotrope PGA/PLLA-Mischung, (B) Orientierte PGA/PLLA-Mischung, (C) MFC PGA/PLLA 30:70. Die Pfeile markieren Stellen mit einer höheren Intensität.

Die Ergebnisse der Weitwinkelröntgenstreuung sind in Bild 4.60 am Beispiel des PGA/PLLA-Verbundes aufgezeigt. In der Aufnahme (A) wurde ein weitgehend isotropes PLLA untersucht, zu erkennen an der gleichmäßigen Intensitätsverteilung über den Umfang und im Kern. Die verstreckte Mischung in Bild 4.60b zeigt im Kern auf der horizontalen Achse, bei den mittleren Ringen auf der horizontalen Achse und auf dem äußersten Ring in der vertikalen Achse eine Intensitätsverdichtung. Dies ändert sich mit dem spritzgegossenen Knochennagel, hier verbleibt die Intensitätsverdichtung im Kern und auf einem der mittleren Ringe.

4.4.4 Thermische Charakterisierung

Ein zentraler Punkt bei den MFC-Werkstoffen stellt das Verarbeitungsfenster bei der letzten Prozessstufe, dem Spritzgießen, dar. Dieses Fenster zeigt, bis auf welche Temperatur der MFC gebracht werden kann, ohne dabei die Orientierung der verstärkenden PGA-Mikrofibrillen zu verlieren.

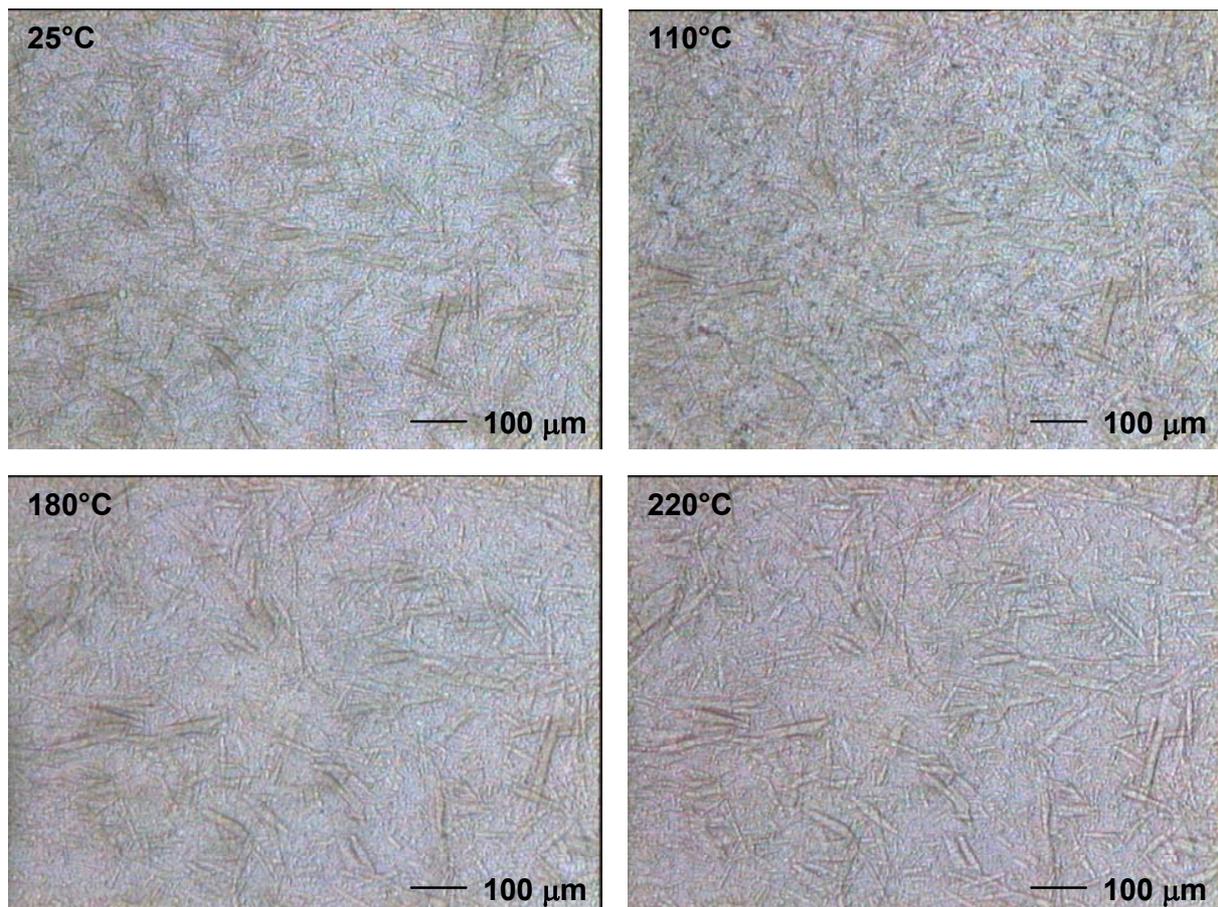


Bild 4.61: Lichtmikroskopische Dünnschnittaufnahmen eines PGA/PLA-MFCs unter Temperatureinfluss. (25 °C) Ausgangsgefüge, (110 °C) einsetzende Rekristallisation des PLAs trübt die PLA-Matrix ein, (180 °C) die PLA-Matrix ist vollständig aufgeschmolzen, (220 °C) ca. 7 °C unterhalb des Schmelzpunktes der PGA-Mikrofibrillen.

In Bild 4.61 wird die thermische Charakteristik anhand von mikroskopischen Aufnahmen aufgezeigt. Ausgangssituation ist dabei das MFC-Gefüge einer PGA/PLA 30:70 Mischung bei 25 °C. Wird der Werkstoff erhitzt, setzt bei ca. 110 °C eine Rekristallisation des PLAs ein, was mit Bildung einer grobkörnigen Struktur und einer Eintrübung bzw. opaken Farbgebung der PLA-Matrix einhergeht.

Bei einer Temperatur von 180 °C ist schließlich die PLA-Matrix vollständig aufgeschmolzen. Auch bei einer höheren Temperatur von 220 °C, dies liegt ca. 7 °C unterhalb des PGA-Schmelzpunktes, kann keine Geometrieänderung der Mikrofibrillen beobachtet werden.

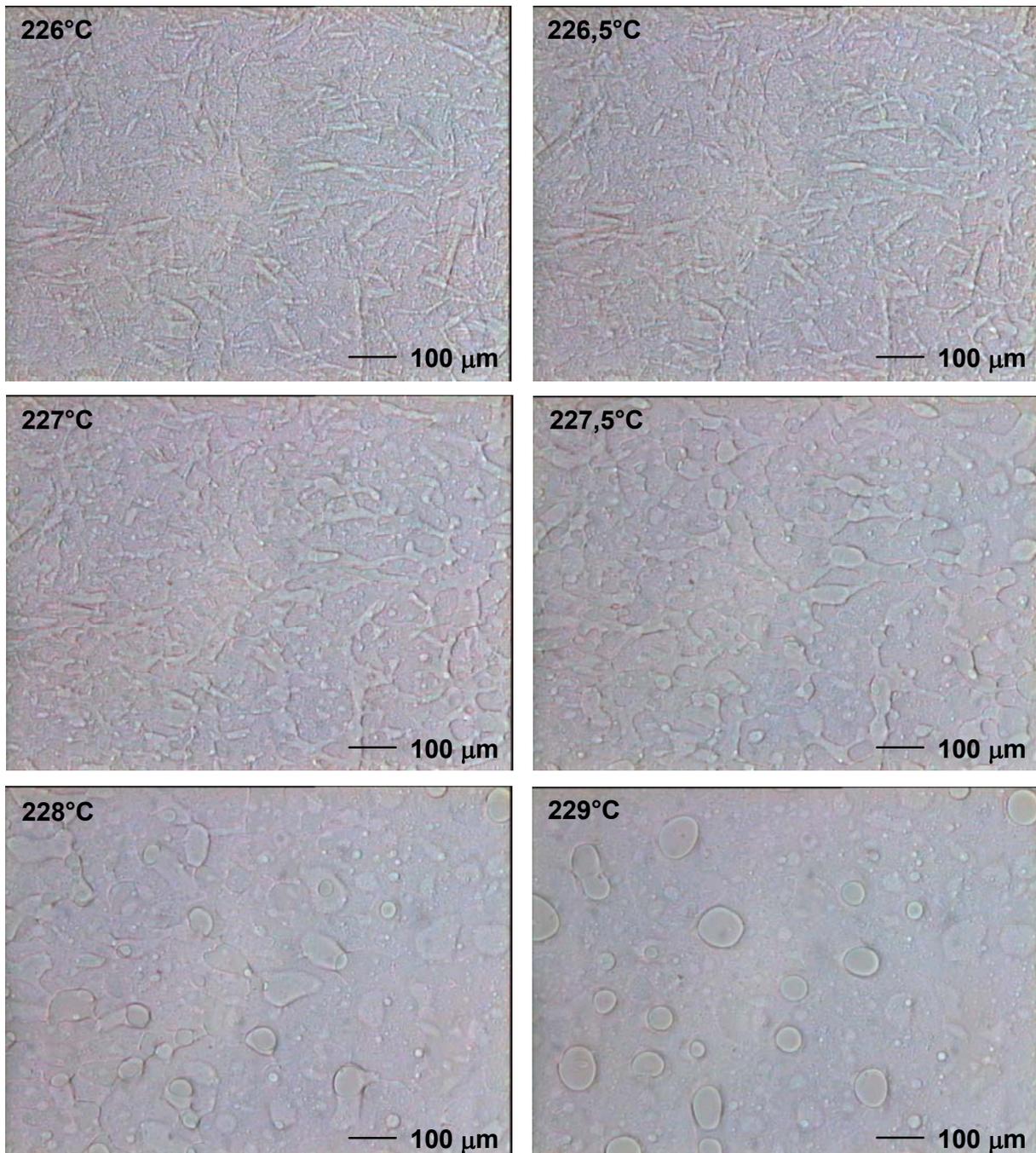


Bild 4.62: Lichtmikroskopische Dünnschnittaufnahmen eines PGA/PLA-MFCs nahe dem Schmelzpunkt der höherschmelzenden PGA-Komponente. Zu sehen ist der Übergang von einem Microfibrillaren Composite zu einer isotropen Mischung in einem Temperaturintervall von 3 °C.

Die Auflösung der Mikrofibrillen und damit die Auflösung der MFC-Struktur beginnt erst ganz dicht am PGA-Schmelzpunkt, dokumentiert in Bild 4.62. Dabei geht die MFC-Struktur in das Gefüge einer isotropen Mischung über. Dies geschieht in dem Temperaturbereich von 226 bis 229 °C. Der Grund für dieses schmale Fenster dürfte in dem sehr engen Schmelztemperaturbereich von PGA begründet liegen, wie dies bereits in den DMTA-Messungen aus Kapitel 4.2 anhand der scharf abfallenden E-Modul-Kurven nahe des Schmelzpunktes deutlich wurde.

4.4.5 Charakterisierung des Abbauverhaltens

Die Ergebnisse der beschleunigten Degradationsversuche (siehe Kapitel 3.4.7) sind in Bild 4.63 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist der native Werkstoff PLA und der Microfibrillare Composite PGA/PLA 30:70 mit ihren Initialeigenschaften aufgetragen. Nach der Degradation fällt die Biegefestigkeit des PLAs von 120 auf 63 MPa (-47 %), die Biegesteifigkeit von 3,8 auf 3,6 GPa (-6 %) und die Bruchdehnung von 4,5 % auf 1,7 % (-62 %).

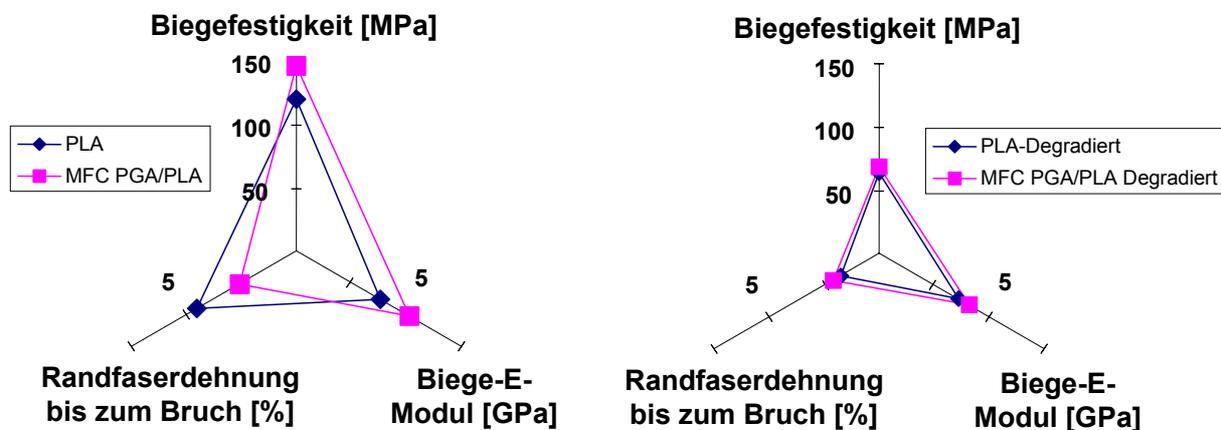


Bild 4.63: Mechanische Eigenschaften der Werkstoffe vor (Bild links) und nach der Degradation (Bild rechts) im Vergleich.

Die mechanischen Eigenschaften des microfibrillaren Composites gehen aufgrund der Degradation für die Biegefestigkeit von 146 auf 68 MPa (-53 %) zurück, für den Biege-E-Modul von 5,1 auf 4,1 GPa (-19 %) und für die Randfaserdehnung von 2,6 auf 2 % (-23 %).

Die Tabelle 4.1 gibt die pH-Werte von zwei MFC-Knochennägeln und dem nativen PLLA wieder, alle Proben wurden im beschleunigten Abbauersuch in einem wässrigen Medium bei 70 °C untersucht.

Tabelle 4.1: pH-Werte von ausgelagerten Knochennägeln im beschleunigten Abbauersuch.

	pH nach 2 Tagen	pH nach 7 Tagen
MFC-PGA/PLA 30:70	6,86	3,85
MFC-PGA/PLLA 10:90	7,28	6,06
PLLA	7,51	6,69

Dabei fällt für das MFC PGA/PLLA 30:70 nach 7 Tagen Auslagerung der pH-Wert deutlich ab und liegt aus medizinischer Sicht im bedenklichen Bereich. Jedoch ist auch bekannt, dass die beschleunigten Abbauersuche prinzipiell etwas tiefere pH-Werte liefern im Vergleich zum herkömmlichen Abbauersuch bei 37 °C. Grund für den niedrigen pH-Wert der 30:70 MFC-Mischung könnte aber auch die größere Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten sein.

5 DISKUSSION

5.1 Entwicklung eines erweiterten MFC-Prozesskonzeptes

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von verschiedenen Polylaktiden und der Herstellung Microfibrillärer Composites (MFCs) auf Basis von Polylaktiden und Polyglykolid. Dabei müssen sich die biodegradierbaren MFCs mit der alternativen Herstellungstechnik „Solid-State-Extrusion“ messen.

Der große Vorteil des MFC-Verfahrens gegenüber der Solid-State-Extrusion liegt in der großen geometrischen Gestaltungsfreiheit der Bauteile, was in diesem Projekt anhand dem Beispiel eines Knochennagels realisiert werden konnte (siehe Bild 5.1). Mittels vier Matrixwerkstoffen aus Polylaktid und einen verstärkenden Werkstoff aus Polyglykolid konnten vier verschiedene Werkstoffpaarungen bereit gestellt werden. Innerhalb dieser Werkstoffpaarungen lassen sich wiederum die Mischungsanteile der einzelnen Komponenten variieren.



Bild 5.1: Die Knochennägel von oben nach unten: MFC-PGA/PLA 30:70, MFC-PGA/PLA 10:90 und reines PLA. Die biodegradierbaren Granulate von links nach rechts: PLA, PLLA, PLDLLA, PDLLA (niedrigschmelzende Matrixwerkstoffe) und PGA (hochschmelzende, verstärkende Komponente).

Jedoch mußte das konventionelle MFC-Prozeßkonzept von Fakirov et al. für die Herstellung von MFC-Knochennägel erweitert werden. Basis des MFC-Ansatzes sind die zwei erforderlichen Ausgangsbedingungen (i) unvermischbare Komponenten und (ii) ausreichend hohe Differenz der Schmelztemperaturen der Komponenten. Im optimalen Fall soll diese Differenz 30-40 °C betragen. Diese Bedingungen lassen sich mittels DSC-Messung bzw. DMTA-Messung mit ausreichend hoher Genauigkeit überprüfen und konnten für alle vier vorliegenden Polyglykolid/Polylaktid-Mischungen bestätigt werden.

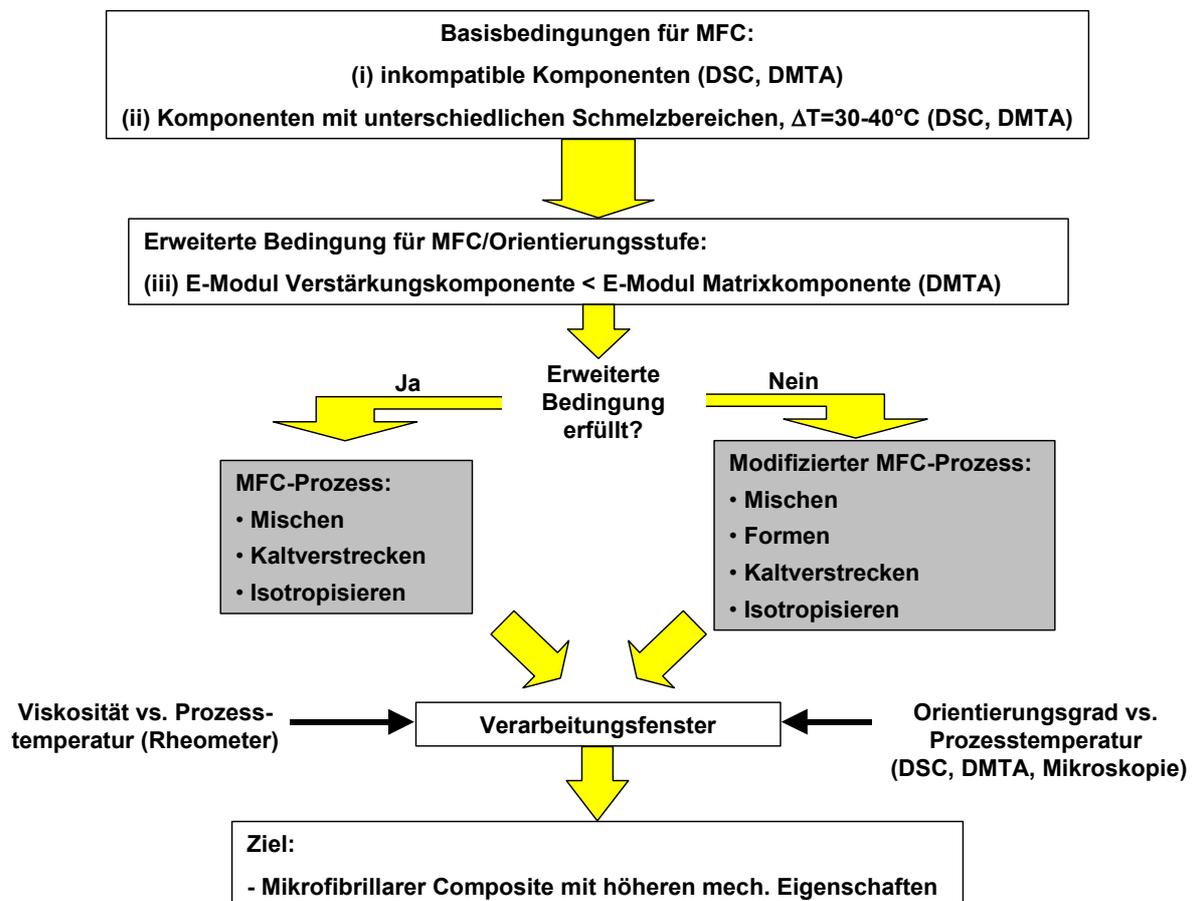


Bild 5.2: Erweitertes MFC-Prozesskonzept. Neben den konventionellen Bedingungen zur Herstellung von MFC entscheidet die erweiterte Bedingung über die MFC-Methodik. Darüberhinaus wird das Verarbeitungsfenster von der Viskosität der Matrixwerkstoffe und dem Orientierungsgrad der verstärkende Komponente bestimmt.

Als Erweiterung für den klassischen MFC-Prozessverlauf muss folgende Bedingung ergänzt werden: (iii) beim Verstrecken muss der E-Modul der Matrixkomponente höher sein im Vergleich zum E-Modul der Verstärkungskomponente. Damit soll gewährleistet sein, daß die verstärkende Komponente nicht wie eine harte, kaum

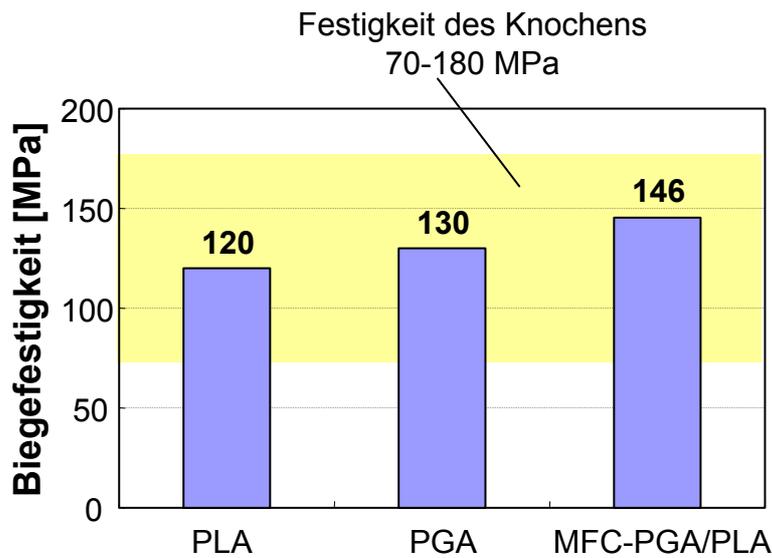
dehnbare Phase eingebettet ist, während die umgebende Matrixkomponente sich infolge der Verstreckung dehnt.

Sind alle Bedingungen erfüllt, so kann gemäß der MFC-Technik eine Fibrillisierung der Mischung mittels einer Kaltverstreckung vorgenommen werden. Ansonsten muss ein weiterer Prozessschritt hinzugefügt werden. Durch Vorformen der verstärkende Phase in eine Vorzugsrichtung kann analog zu dem Prinzip der faserverstärkten Verbundwerkstoffe eine nahezu gleiche Dehnung von Matrixkomponente und Verstärkungskomponente beim Fibrillisieren erreicht werden. Dieser zusätzliche Verarbeitungsschritt kann durch eine geeignete Parameterführung auch mit der Fibrillierungsstufe zusammen in einem Gerät kombiniert werden.

Der Isotropisierungsschritt wird im wesentlichen durch die Viskosität der Matrixkomponente und dem Orientierungsgrad der höherschmelzende Komponente bestimmt. Der Microfibrillare Composite muss innerhalb seines Verarbeitungsfensters im Isotropisierungsschritt eine für das Spritzgießen geeignete niedrige Viskosität aufweisen, zum anderen muss die während des Fibrillierungsschrittes erzielte Orientierung der höherschmelzenden Komponente erhalten bleiben. Die kann mittels einem Rheometer zur Messung der Viskosität untersucht werden.

5.2 Evaluierung der mechanischen Eigenschaften

Hauptziel der Arbeit war die Verbesserung der mechanischen Kennwerte des biodegradierbaren Microfibrillaren Composites im Vergleich zu den herkömmlichen Polymermaterialien Polylaktid und Polyglykolid. Bild 5.3 erlaubt eine Bewertung hinsichtlich der Biegefestigkeiten, von denen der Microfibrillare Composite die höchste Biegefestigkeit aufweist. Dabei können alle drei Werkstoffe im Spritzgießverfahren verarbeitet werden.



Implantatwerkstoffe für Knochennagel

Bild 5.3: Vergleich der konventionellen biodegradablen Werkstoffe mit dem Microfibrillaren Composite PGA/PLA 30:70. Alle Werkstoffe im Spritzgießverfahren.

Bemerkenswert ist dieser Vergleich auch unter dem Gesichtspunkt der Abbauezeit. So zeigt PGA zwar hohe mechanische Eigenschaften, jedoch verliert PGA innerhalb von sechs Wochen nahezu seine gesamte Festigkeit, was für die Funktion als Knochennagel eine zu kurze Zeitspanne ist. PLA hat eine Abbaurrate von mehreren Monaten, ist aber mit 120 MPa auch der schwächste Werkstoff. Somit weist der PGA/PLA-MFC-Knochennagel eine Steigerung der Biegefestigkeit von mehr als 20 % gegenüber dem konventionellen PLA-Knochennagel auf.

In Schnelluntersuchungen zum Abbauverhalten des MFCs PGA/PLA 30:70 gemäß DIN 10993 sank die Biegefestigkeit über die Zeit schneller im Vergleich zu dem PLA-Werkstoff. Der Unterschied zwischen den beiden Werkstoffen besteht hauptsächlich in der zum Anfang um ca. 20 % höheren Initialfestigkeit des MFCs. Nach einer Auslagerung liegt die Festigkeit des MFCs ca. 10 % unterhalb der von PLA.

Bild 5.4 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.1 und Kapitel 4.4. Es zeigt den Vergleich im 3-Punkt-Biegeversuch zwischen reinem Polylaktid in Form eines Knochennagels, einer Solid-State-extrudierten Polylaktid-Mischung als zylindrischer Stift (Stäbchen) und dem Microfibrillaren Composite-Knochennagel PGA/PLA 30:70.

Die unvermischbaren Blends PGA/PLA erscheinen dabei durch ihr spröderes Verhalten aus medizinischer Sicht eher ungünstig (Verletzungsgefahr) im Vergleich zu dem reinen Polylaktid oder der Polylaktid-Mischung aus mischbaren Komponenten. Diese sind außerordentlich zäh und weisen selbst bei starker Dehnung noch keinen Bruch auf.

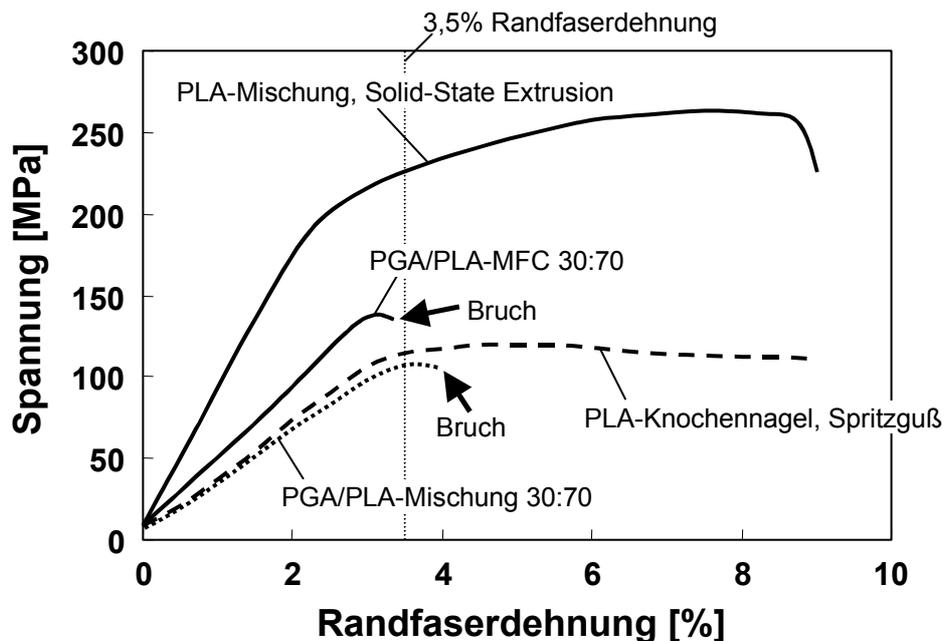


Bild 5.4: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven im 3-Pkt.-Biegeversuch von einem reinen Polylaktid-Knochen Nagel, der leistungsstärksten Solid-State-extrudierten PLA-Mischung, einer PGA/PLA-Mischung 30:70 und dem dazugehörigen Microfibrillaren Composite. Das Polylaktid und die Polylaktid-Mischungen zeigen ein zähes Verhalten ohne Bruch.

Ein kommerzieller Knochen Nagel erreicht seine Maximalfestigkeit bei einer Randfaserdehnung von weniger als 5 %. Dabei beträgt bei einer Randfaserdehnung von 3,5 % die Spannung bereits ca. 95 % seiner Maximalfestigkeit. Der MFC-Knochen Nagel hat 120 % der Maximalfestigkeit des konventionellen Knochen Nagels, die er bei 3 % Randfaserdehnung erreicht. Die mittels Solid-State-Extrusion hergestellten zylindrischen Proben zeigten bei der 3,5 %-Marke eine 185 % höhere Festigkeit im Vergleich zum konventionellen Knochen Nagel (siehe Tabelle 5.1).

Infolge der Evaluierung anhand der 3,5 %-Marke relativieren sich die Festigkeitswerte der MFC-Knochen Nägel im Vergleich zur Solid-State-Extrusion, aber auch zum konventionell spritzgegossenen Knochen Nagel. Hier liegt die

Festigkeit des MFC-Werkstoffes 25 % höher als der konventionelle Werkstoff und 65 % niedriger als das Solid-State-extrudierte Stäbchen.

Tabelle 5.1: Vergleich der Maximalfestigkeiten und der Festigkeiten bis zu 3,5 %-Randfaserdehnung bezogen auf die Maximalfestigkeit des konventionellen Knochen nagels.

	Maximalfestigkeit	Festigkeit bis 3,5 % Randfaserdehnung
Konventioneller Knochen nagel	100%	95%
PLA-Mischung, Solid-S.-Extrus.	220%	185%
PGA/PLA-MFC 30:70	120%	*120%

*Randfaserdehnung zwischen 2,8 und 3 %.

Der Festigkeitsunterschied zwischen einem Microfibrillaren Composite und einem Solid-State-extrudierten Werkstoff vermindert sich weiter, wenn für die Solid-State-Extrusion ein nachgeschalteter Umformprozeß in Betracht gezogen wird (siehe Bild 5.5).

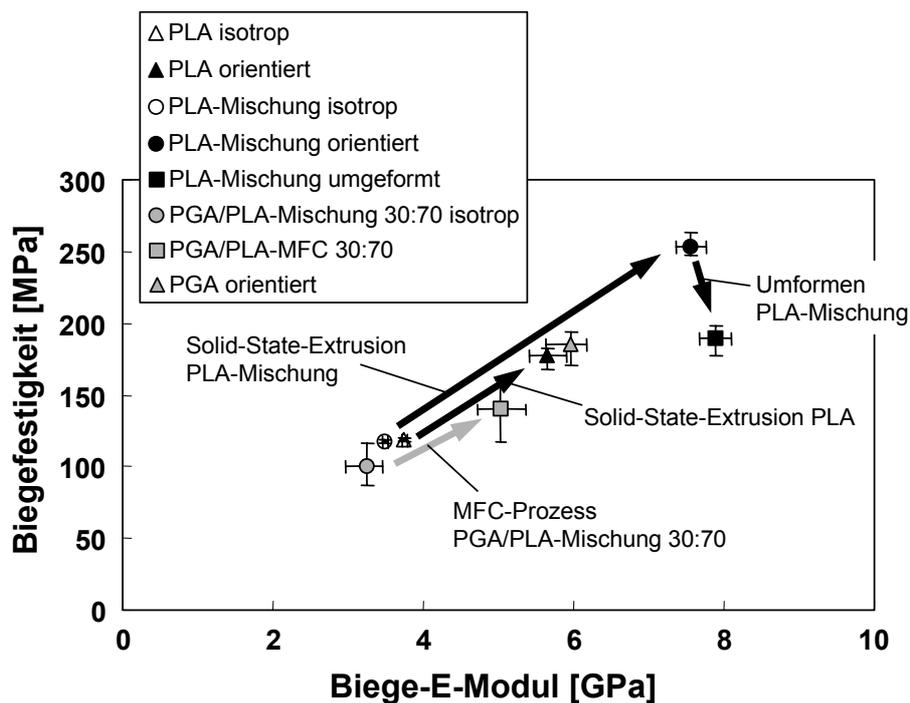


Bild 5.5: Die erreichbare mechanische Leistungssteigerung durch eine Solid-State-Extrusion im Vergleich zu einem MFC-Prozess. Die größte Steigerung läßt sich durch eine Solid-State Extrusion mit einem geeigneten Polyaktid-Blend aus mischbaren Komponenten erzielen.

Aus Bild 5.5 läßt sich ersehen, dass mittels der Solid-State-Extrusion und einem mischbaren Polyaktid-Blend die höchste Leistungssteigerung nur dann zu erzielen

ist, wenn das Material auch für diesen Prozess optimiert wurde. Wird bei der Solid-State-Extrusion der gleiche Polylaktid-Werkstoff wie bei dem MFC-Prozess zugrunde gelegt, sind auch hier die Unterschiede bzgl. der Leistungssteigerung geringer.

Auffällig in Bild 5.5 ist beim MFC-Prozess der Leistungsverlust nach dem Mischen gegenüber den reinen Ausgangswerkstoffen. Eine lineare Skalierung über den Betrag des komplexen E-Moduls in Bild 5.6 verdeutlicht dies an den durchgeführten DMTA-Messungen aus Kapitel 4.4.

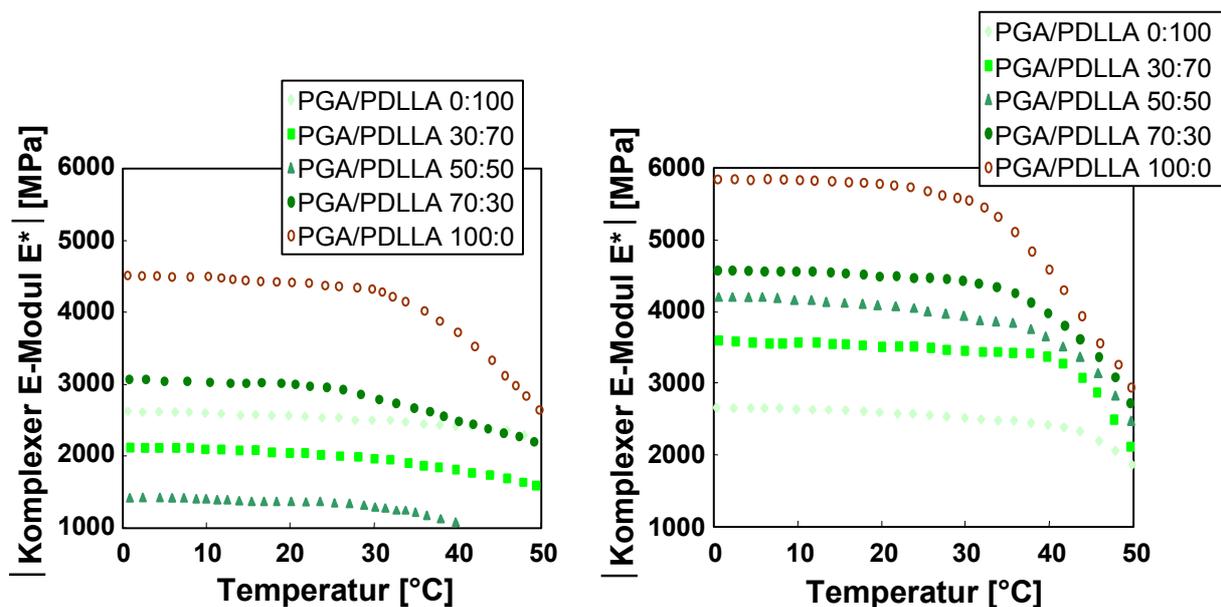


Bild 5.6: Eine lineare Skalierung über den Betrag des komplexen E-Moduls E^* zeigt die Inkompatibilität der Mischungskomponenten und die Wirkung des MFC-Prozesses. Linkes Bild: Isotrope Werkstoffe, steigender PGA-Komponentenanteil schwächt den Verbund, Rechtes Bild: MFC-Werkstoffe, steigender PGA-Anteil stärkt den Verbund.

Die isotropen Mischungen PGA/PDLLA 30:70 und 50:50 liegen deutlich unterhalb dem E-Modul vom reinen PDLLA. Obwohl PGA die verstärkende Komponente ist, schwächt sie den isotropen Verbund. Erst bei höheren PGA-Mischungsanteilen, wenn die PGA-Komponente in der Mischung dominiert, wird ein verstärkender Einfluß bemerkbar. Demgegenüber bewirkt beim Microfibrillaren Composite ein steigender PGA-Anteil höhere E-Moduli (siehe Bild 5.6, rechtes Diagramm).

Dieser kompatibilisierende Effekt infolge der Mikrofibrillisierung ist in Bild 5.7 in einem Liniendiagramm mit den E-Modulwerten bei 37 °C deutlich zu erkennen. Der E-Modul des MFCs steigt nahezu linear mit dem PGA-Anteil an, hingegen verliert die

isotrope Mischung entsprechend dem PGA-Anteil an Elastizitätsmodul. Bei den isotropen Mischungen und bei den Microfibrillaren Composites konnten keine Veränderungen durch eine DSC-Analyse festgestellt werden. Daher kann die entstandene Kompatibilisierung als Folge der Vergrößerung von Grenzflächen zwischen den beiden Komponenten infolge der Mikrofibrillierung eingetreten sein.

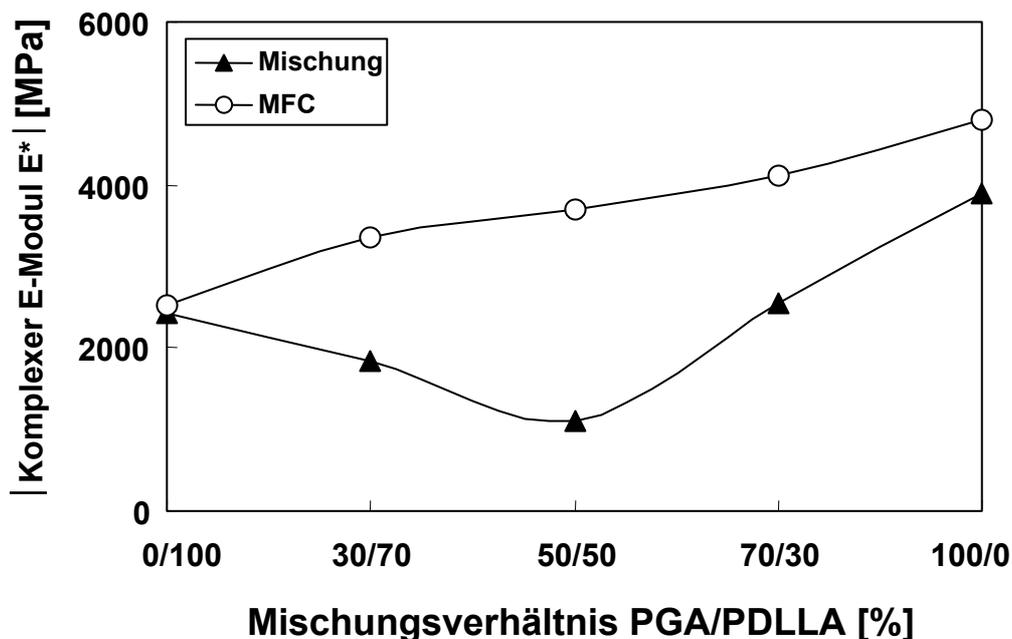


Bild 5.7: Übertragung der Ergebnisse aus Bild 5.6 bei 37 °C in ein Liniendiagramm. Der MFC-Prozess bewirkt eine Kompatibilisierung der beiden inkompatiblen Mischungskomponenten.

Interessant hierbei ist vor allen Dingen, dass die MFC-Technik eine Variation der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bei gleichbleibender Materialzusammensetzung erlaubt. So kann gemäß Bild 5.7 für die Mischung 30/70 sowohl ein weicher Werkstoff hergestellt werden, in dem er nur gemischt wird. Ebenso kann auch von dieser Mischung ausgehend mit Hilfe der MFC-Technik der E-Modul bis zu 80 % erhöht werden. Die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes zwischen dem Zustand „gemischt“ und „optimaler MFC-Werkstoff“ können durch Steuerung der MFC-Prozessparameter quasi eingestellt werden. Dadurch sind unterschiedliche und einstellbare mechanische Eigenschaften bei „gleicher Chemie“ des Werkstoffes möglich.

5.3 Korrelation der Messungen für ein Verarbeitungsfenster

Das Verarbeitungsfenster für den MFC-Prozess wird im wesentlichen, wie bereits in Bild 5.2 gezeigt, durch zwei Parameter bestimmt. Dies ist zum einen die Viskosität des MFCs über die Temperatur, die ausreichend niedrig sein muss, damit der Microfibrillare Composite im gewünschten Verfahren verarbeitet werden kann. Demgegenüber steht die molekulare Orientierung der Verstärkungskomponente des Composites, die in einem hohen Maße erhalten bleiben soll.

In Kapitel 4 wurden bereits die Ergebnisse vorgestellt, welche die zwei genannten Parameter quantifiziert haben. Es soll im weiteren die vorliegenden Ergebnisse korreliert und ein Verarbeitungsfenster abgeleitet werden.

Im linken Diagramm von Bild 5.8 ist ein über dem E-Modul linear skaliertes DMTA-Scan des reinen PGA dargestellt. Im rechten Diagramm ist eine Viskositätsmessung von zwei Mischungen gezeigt, wie sie bereits in Kapitel 4.4 vorgestellt wurden. Beide Messungen sind vom Meßprinzip ähnlich, zum Beispiel ist das Schubmodul G^* das Produkt aus der komplexen Winkelgeschwindigkeit ω^* und der Viskosität η [139].

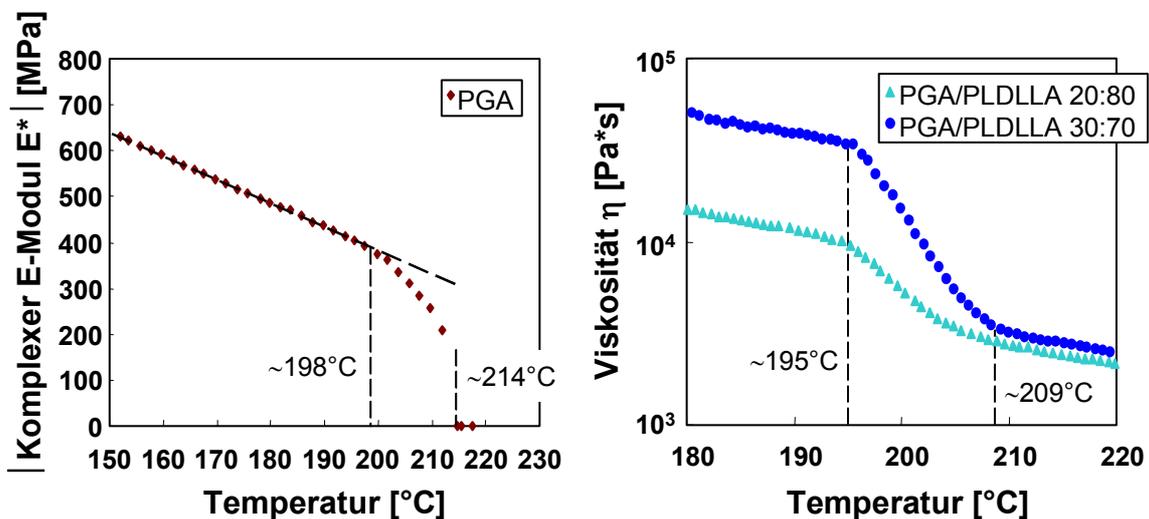


Bild 5.8: Diagramm links: DMTA-Scan von reinem PGA (Heizrate 1 °C/min). Diagramm rechts: Rheologische Messung von Mischungen (Kühlrate 5 °C/min). Beide Messungen zeigen eine deutliche Erweichung von PGA im Bereich von 195-198 °C. Ab 209 °C bzw. 214 °C ist das PGA aufgeschmolzen.

Beide Scans zeigen bei einer Temperatur von 195-198 °C eine deutliche Erweichung des PGAs. Oberhalb dieser Temperaturgrenze liegt eine hohe Molekülbeweglichkeit

vor und es ist mit einem schnellen Abbau der molekularen Orientierung zu rechnen. Oberhalb von 209-214 °C ist das PGA aus mechanischer Sicht aufgeschmolzen. Beim Abkühlen der Mischung beginnt das PGA unterhalb von ca. 209 °C zu erstarren. Wenn dabei gleichzeitig eine Scher- oder Dehnströmung vorliegt, so kann auch in diesem Fall eine molekulare Orientierung des PGAs erreicht werden.

Die Differenz von 3 °C zwischen den beiden Messungen ist dabei der Verzögerung von der dynamischen Versuchsführung durch das Aufheizen bzw. durch das Abkühlen zuzurechnen.

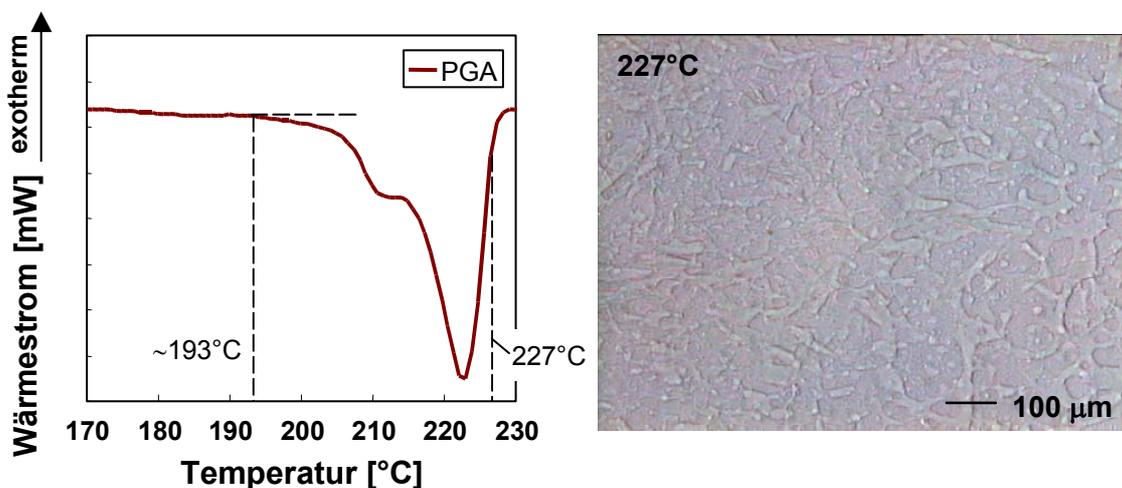


Bild 5.9: Diagramm links: DSC-Scan von reinem PGA (Heizrate 20 °C/min), bei 193 °C beginnt der endotherme Ausschlag. Photographie rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme einer PGA/PLA-Mischung. Die Auflösung der microfibrillaren Struktur bei 227 °C in der Mikroskopie fällt mit dem vollständigen Aufschmelzen von PGA im DSC-Scan zusammen.

Im Vergleich zu den beiden mechanischen Messungen DMTA und Rheologie zeigt die kalorimetrische Analyse (DSC-Analyse) bereits bei 193 °C einen endothermen Ausschlag, der auf eine höhere molekulare Beweglichkeit bzw. dem Beginn des Aufschmelzens von kleineren Kristallen hindeutet (siehe Bild 5.9). In der Lichtmikroskopie kann bei diesen Temperaturen noch keine Veränderung beobachtet werden. Erst bei 227 °C kann mikroskopisch eine Auflösung der MFC-Struktur festgestellt werden, wobei gemäß dem DSC-Scan das PGA bei 227 °C fast vollständig aufgeschmolzen vorliegt.

Alle diese Ergebnisse können in einem Diagramm, siehe Bild 5.10, vereint dargestellt werden. Dabei liegen die Temperaturen, ermittelt aus der DMTA-Messung, der

Rheologie und der Temperatur des endothermen Wärmestroms aus der DSC-Analyse, relativ eng in einem Bereich von 190-198 °C zusammen. Oberhalb dieser Temperatur ist mit einem schnellen Abbau der molekularen Orientierung des PGAs zu rechnen, bevor es bei 214 °C beginnt zu schmelzen und bei 227 °C fast vollständig aufgeschmolzen ist. Bei dieser Temperatur wird die MFC-Struktur morphologisch in eine isotrope Struktur überführt.

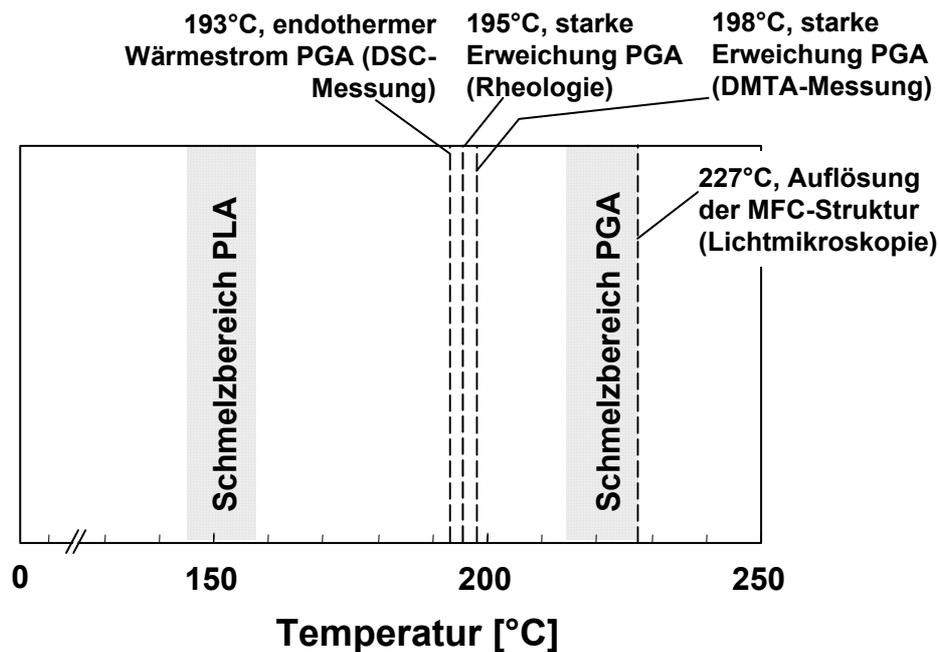


Bild 5.10: Zusammenfassung aller Beobachtungen bzgl. der Orientierung des PGAs und der MFC-Struktur. Es ist eine sehr gute Korrelation zwischen den Ergebnissen aus den DSC-, DMTA-, Rheologie-Messungen und der Lichtmikroskopie zu erkennen.

Für die Weiterführung der Ergebnisse in ein Verarbeitungsfenster wird im folgenden als Temperaturobergrenze der MFCs die 190 °C-Marke festgelegt. Unterhalb dieser Temperatur sollte zumindest kurzfristig die Erhaltung der molekularen Orientierung gewährleistet sein.

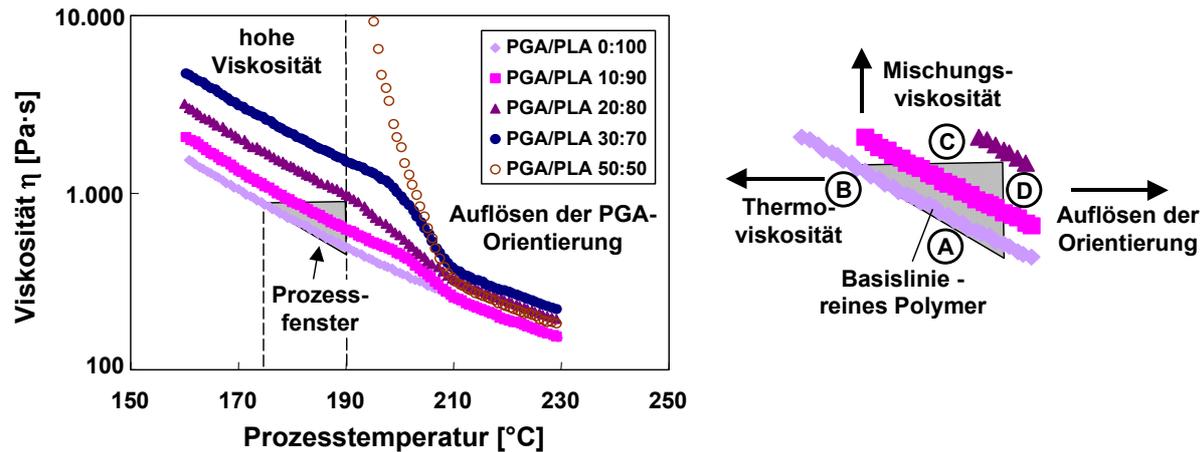


Bild 5.11: Darstellung des optimierten Verarbeitungsfensters. Das Fenster wird durch die Viskosität-Basislinie des reinen Polymer (A), durch die Viskosität des MFCs (B, C) und durch das Auflösen der molekularen Orientierung des PGAs (D) aufgespannt.

Ein Verarbeitungsfenster kann wie in den Bildern 5.11 ff. begrenzt durch die Viskosität des MFCs und der Auflösung der PGA-Orientierung dargestellt werden. Die untere Abgrenzung (A) dieser Fenster ist dabei immer die Viskositätslinie der reinen Polymere, da die Mischungen aufgrund der festen PGA-Anteile unterhalb von 190 °C immer höher viskos sind als die reinen Polylaktide. Die Begrenzung des Fensters zu den niedrigen Temperaturen (B) ist durch den Temperaturwert gegeben, der in der Literatur als die minimale Spritzgießtemperatur genannt wird (siehe Bild 5.11).

Von dieser minimalen Temperatur ausgehend wird von der Basislinie des reinen Polylaktids eine Horizontale (C) bis zu 190 °C gezogen. Dies ist die Viskositätsobergrenze des Fensters und diese liegt bei den hier angewandten Messungen bei einer Viskosität von ca. 1.000 Pa*s. Bei höheren Viskositäten ist mit Störungen im Betriebsablauf zu rechnen. Die rechte Seite (D) des Fensters ergibt sich wie oben hergeleitet aus 190 °C.

Der Literaturwert [128] für das Spritzgießen von PLLA liegt bei 220 °C. Dies ist zu hoch für das MFC-Verfahren, das eine Temperatur für den Isotropisierungsschritt im Spritzgießen von maximal 190 °C erlaubt. Aus diesem Grund kann ein PLLA-Knochennagel gemäß der MFC-Technik im Spritzgießverfahren nicht hergestellt werden.

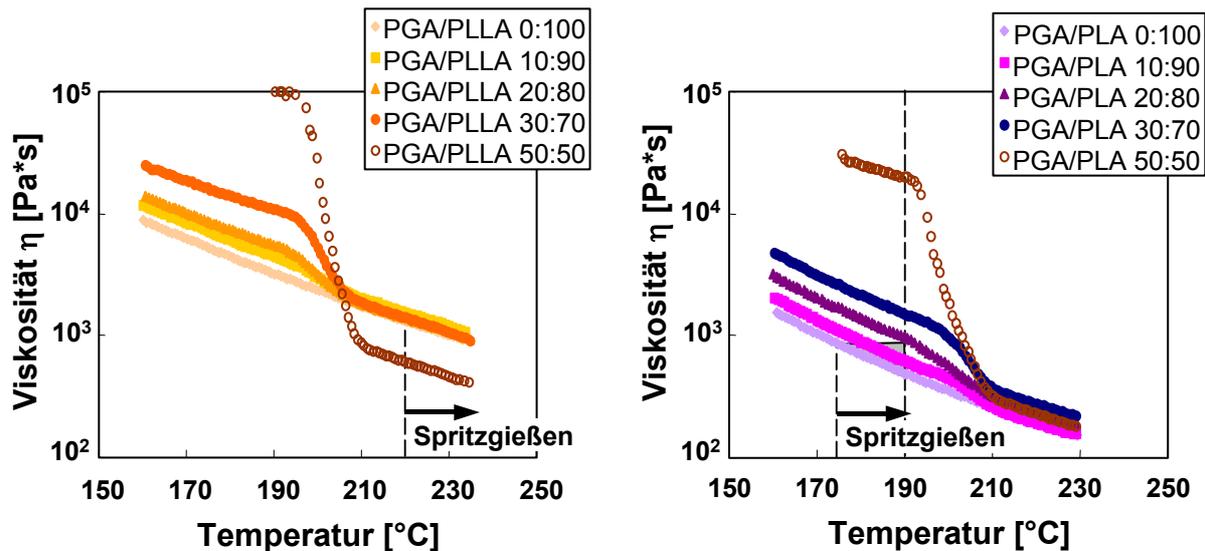


Bild 5.12: Die MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen mit teilkristallinen Matrixkomponenten im Spritzgießverfahren. Diagramm links: Literaturwert-Spritzgießen für PLLA beträgt 220 °C. MFC-Verfahren im Spritzgießen ist nicht möglich. Diagramm rechts: Literaturwert-Spritzgießen für PLA beträgt 175 °C. MFC-Verfahren im Spritzgießen ist zwischen 175-190 °C möglich. Maximal möglicher Mischungsanteil von PGA beträgt 20 vol%.

Hingegen kann reines PLA bei einer Temperatur von 175 °C im Spritzgießen verarbeitet werden. Dies erlaubt für die Mischung PGA/PLA ein Verarbeitungsfenster von 175-190 °C (siehe Bild 5.12, Diagramm rechts). Bei vollem Ausschöpfen des Temperaturbereiches bis zu 190 °C kann ein Microfibrillarer Composite auf Basis der Literaturwerte [128] für kommerzielles Spritzgießen mit bis zu 20 vol% PGA verarbeitet werden. In den vorliegenden Versuchen konnte bei der Verarbeitung mit der vorhandenen Kleinstspritzgießmaschine der PGA-Gehalt sogar bis auf 30 % gesteigert werden, da bei der Kleinstspritzgießmaschine und deren Werkzeuge die Fließwege entsprechend kleiner sind im Vergleich zu den kommerziellen Maschinen, was auch den Kraftaufwand reduziert.

Das niedrigviskose und amorphe PDLLA läßt sich schon bei 160 °C Spritzgießen, deshalb können die PGA/PDLLA MFCs in einem Fenster von 160-190 °C verarbeitet werden. Aufgrund der eigenen niedrigen Viskosität von PDLLA darf der MFC bis zu 25 vol% PGA enthalten.

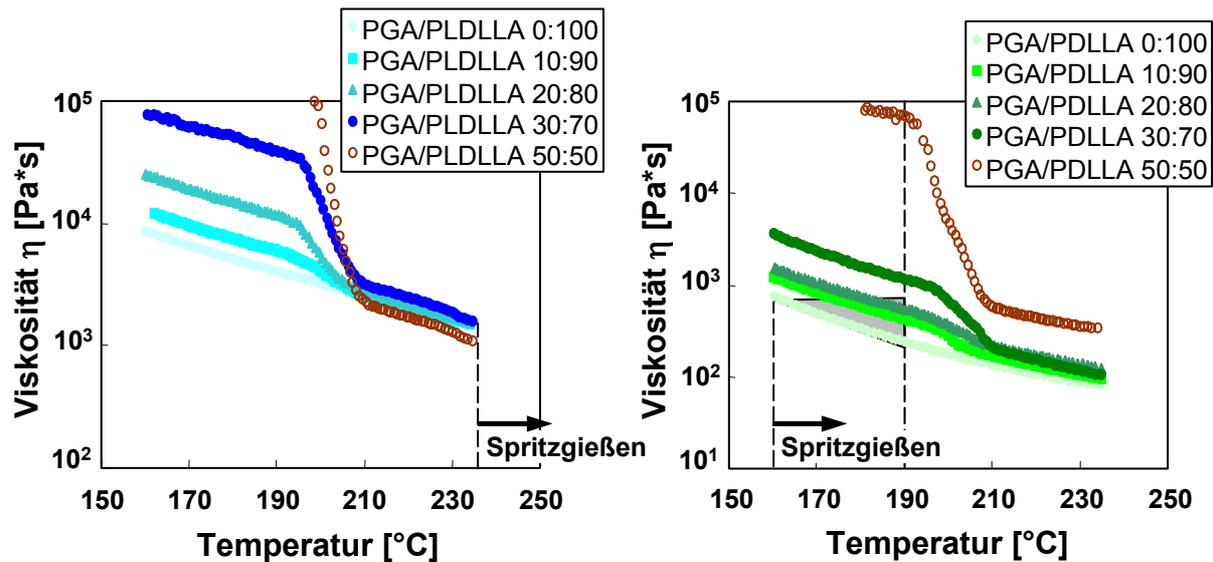


Bild 5.13: Die MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen mit amorphen Matrixkomponenten im Spritzgießverfahren. Diagramm links: Literaturwert-Spritzgießen für PLDLLA beträgt 235 °C. MFC-Verfahren im Spritzgießen ist nicht möglich. Diagramm rechts: Literaturwert-Spritzgießen für PDLLA beträgt 160 °C. MFC-Verfahren im Spritzgießen ist zwischen 160-190 °C möglich. Maximal möglicher Mischungsanteil PGA beträgt 25 vol%.

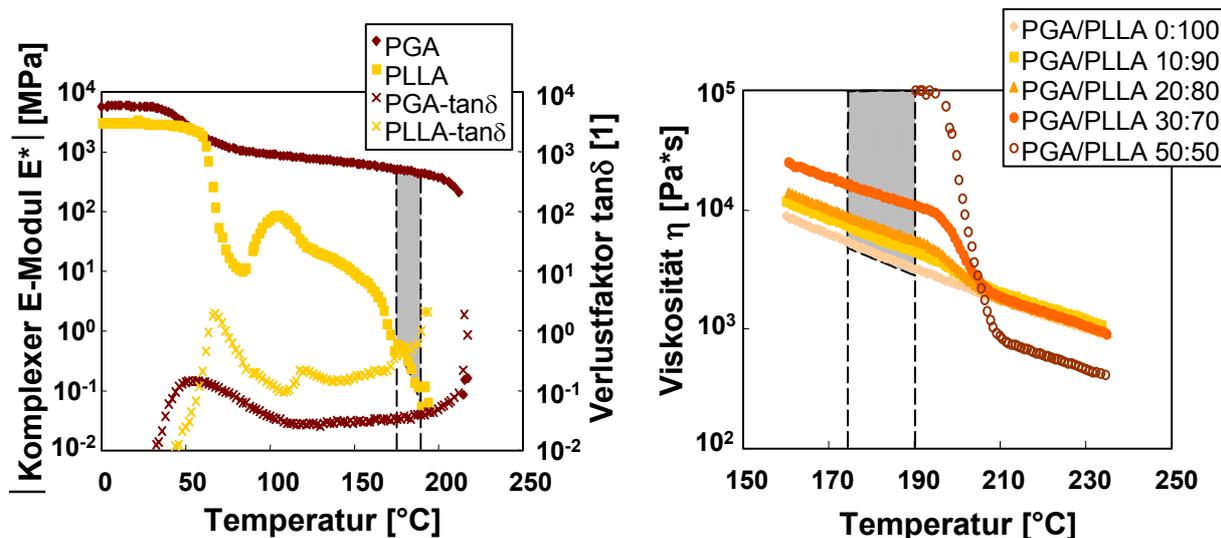


Bild 5.14: Das MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen PGA/PLLA im Heizpressen. Das Prozessfenster ergibt sich aus dem DMTA-Scan und wird durch den Schmelzpunkt von PLLA als Temperaturuntergrenze des Fensters aufgespannt. Der Mischungsanteil an PGA ist beliebig.

Analog zu den Verarbeitungsfenstern für das Spritzgießverfahren lassen sich auch Prozessfenster für das Heizpressen aufstellen. Diese Prozessfenster lassen sich besser im DMTA-Scan darstellen, da die linke Begrenzung des Fensters nicht mehr durch den Literaturwert gegeben ist, sondern durch die Schmelz- oder

Erweichungstemperatur des reinen Polylaktids. Zum Zwecke der Vollständigkeit sind in den Bildern 5.14 ff. die Verarbeitungsfenster auch im rheologischen Diagramm mitaufgeführt.

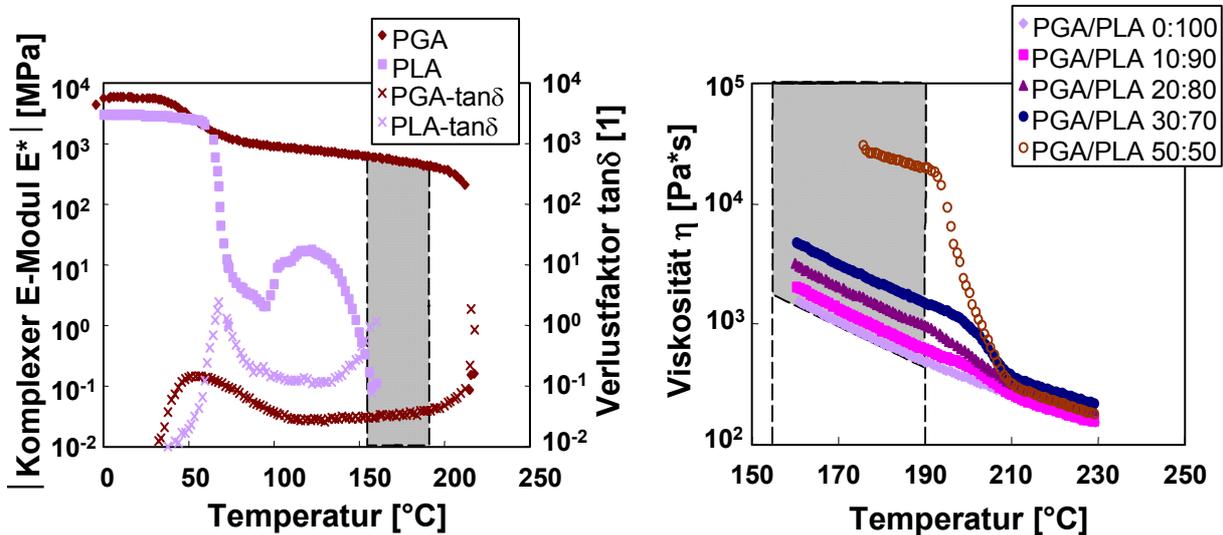


Bild 5.15: Das MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen PGA/PLA im Heizpressen.

Für die Mischung PGA/PLLA ergibt sich im Heizpressen ein Verarbeitungsfenster von 175-190 °C, innerhalb dessen die Mischungen einen beliebig hohen PGA-Anteil haben dürfen. Für die Mischung PGA/PLA kann ein Prozessfenster von 155-190 °C gesetzt werden.

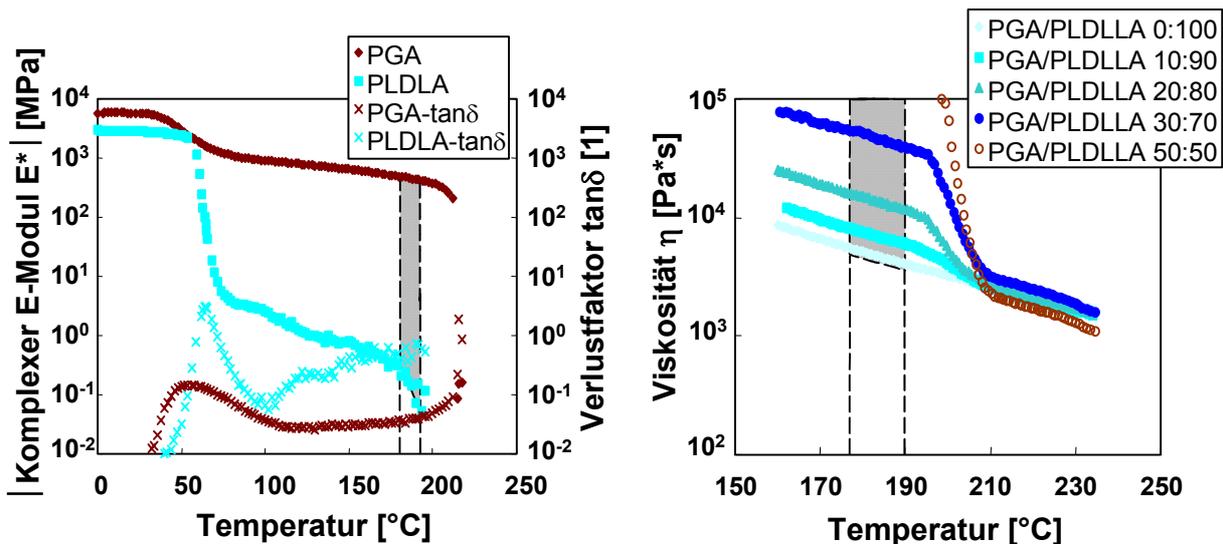


Bild 5.16: Das MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen PGA/PLDLLA im Heizpressen. Die Erweichungstemperatur des PLDLLAs stellt die Temperaturuntergrenze des Fensters dar.

Mit Hilfe des Heizpressens kann auch das hochviskose MFC PGA/PLDLLA in einem Temperaturbereich von 178-190 °C verarbeitet werden. Das niedrigviskose Composite PGA/PDLLA spannt hingegen ein sehr weites Prozessfenster von 130-190 °C auf.

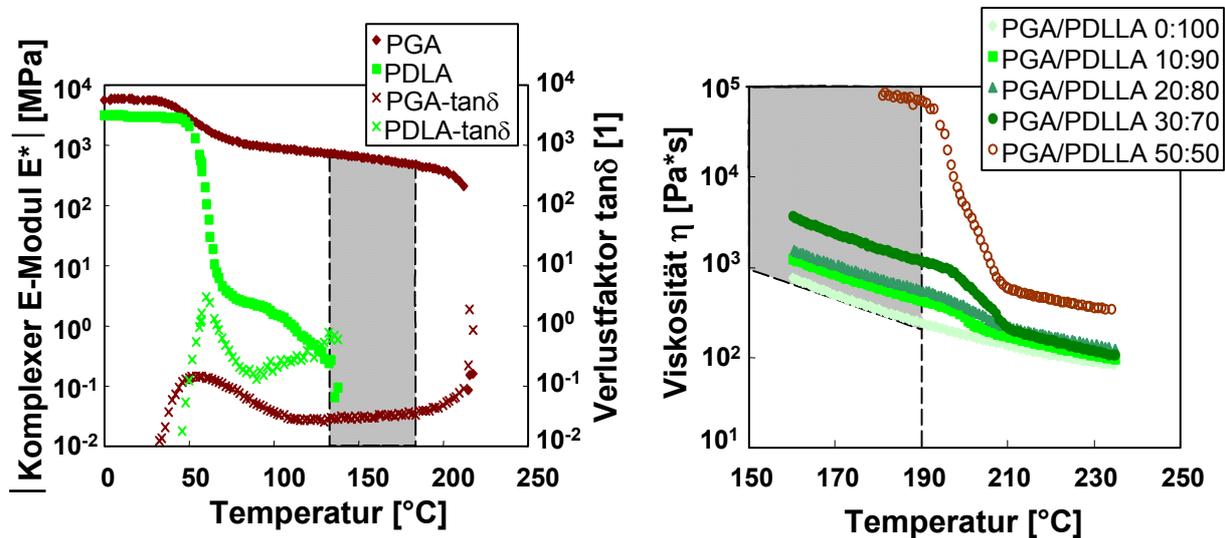


Bild 5.17: Das MFC-Verarbeitungsfenster für die Mischungen PGA/PDLLA im Heizpressen.

Zusammenfassend sind in Tabelle 5.2 nochmals alle Verarbeitungsfenster im Zusammenhang mit dem MFC-Verarbeitungsprozess der biodegradablen Werkstoffe aufgeführt.

Tabelle 5.2: Verarbeitungsfenster der einzelnen Mischungen für die Isotropisierung.

	Spritzgießen	Heizpressen
PGA/PLLA	-	175-190 °C
PGA/PLA	175-190 °C	155-190 °C
PGA/PLDLLA	-	178-190 °C
PGA/PDLLA	160-190 °C	130-190 °C

5.4 Bewertung der Prozessführung

Die MFC-Verarbeitung kann, wie bereits in Kapitel 4 angedeutet, in einem Gerät durchgeführt werden. Bild 5.18 zeigt dabei in Variante A die bekannte MFC-Prozessführung. Diese kann konventionell sein oder aber auch optional gepaart mit

den in Kapitel 4 besprochenen erweiterten MFC-Bedingungen und den daraus resultierenden Schritten „Formen“.

Die Kombination der drei einzelnen Schritte bringt folgende Vorteile:

- Geringere hygroskopische Belastung der Materialien aufgrund der geschlossenen und gekapselten Maschinenbauweise.
- Niedrigere thermische Belastung der Materialien, da nicht nach jeder Etappe aufgeheizt und abgekühlt werden muss.
- Rationeller Prozess.

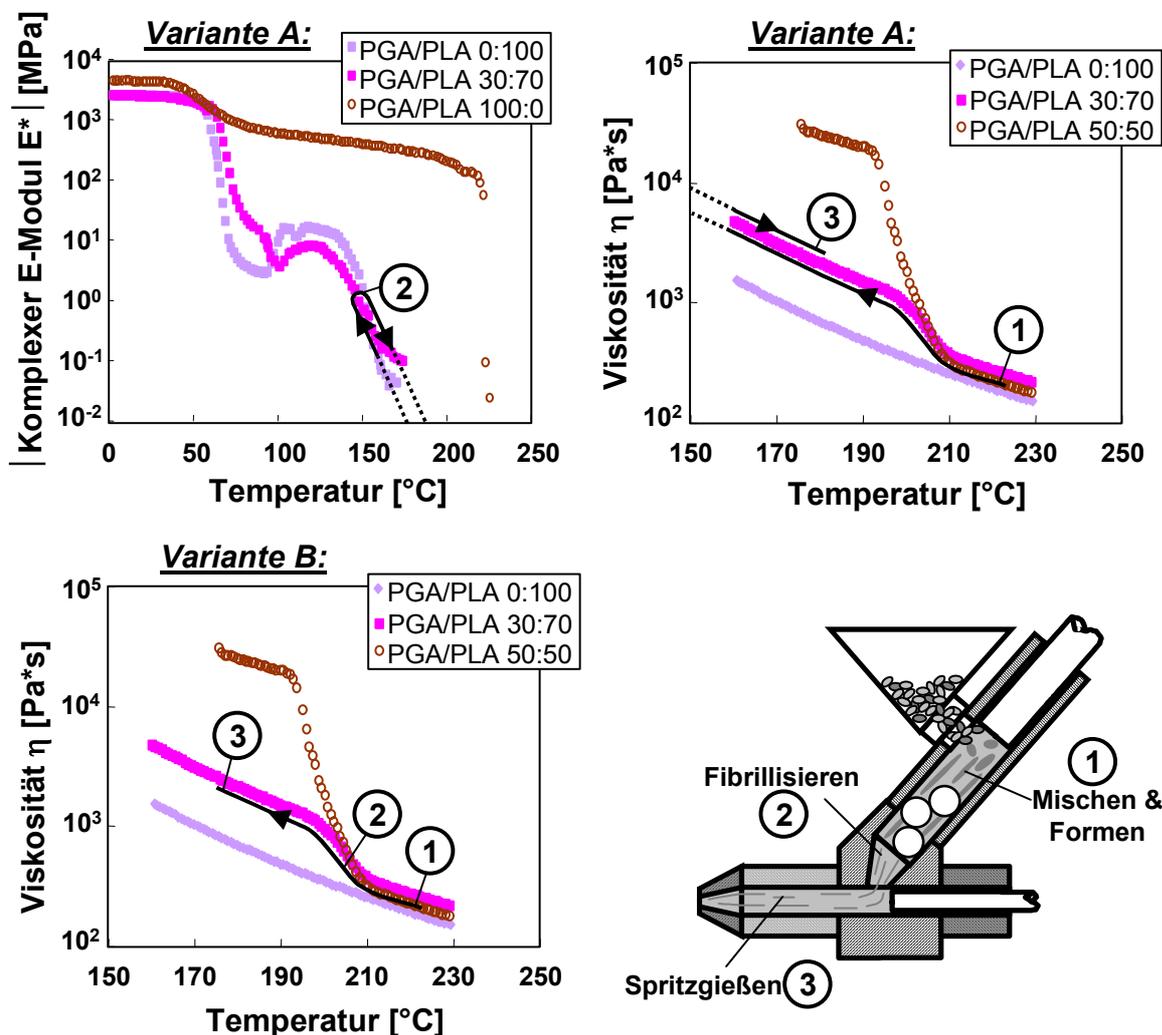


Bild 5.18: Zwei verschiedene Möglichkeiten der Prozessführung zur Erzeugung von microfibrillaren bzw. fibrillaren Composites. Variante A: MFC-Prozessführung mit Mischen und Formen (1), Kaltverstrecken (2) und Isotropisieren (3). Variante B: Ist die Viskosität im Punkt (2) beider Komponenten ähnlich, kann auch dort eine Orientierung stattfinden.

Nachteilig ist jedoch der relativ kleine Umformgrad, gegeben durch die Düse (2) im Passtück zwischen den beiden Zylindern. Hier kann nicht das volle Potential der MFC-Technik ausgeschöpft werden.

Daher ist prinzipiell auch ein alternativer Prozess mit der zweiten Variante vorstellbar, der dann allerdings nicht mehr unter den Begriff der klassischen MFC-Verarbeitungstechnik fällt. Demnach würde die Kaltverstreckung ersetzt werden durch einen Vorgang, bei dem die verstärkende Komponente im Dehnströmungsfeld der niedrighschmelzenden Komponente erstarrt und dadurch eine Orientierung erhält. Voraussetzung wäre analog zu den in Kapitel 4 genannten erweiterten MFC-Bedingungen, daß die beiden Komponenten am Punkt (2) ähnlich hohe Viskositäten aufweisen.

Der wesentliche Vorteil von der zweiten Variante liegt in der Möglichkeit, den PGA-Anteil der Mischungen über die in Kapitel 5.3 errechneten Grenzen hinaus zu steigern. Konträr zur ersten Variante müssen hier nicht die tieferen Temperaturen mit den hohen Viskositäten der Schmelzen durchlaufen werden, sondern die Temperaturen liegen bis kurz vor der Düse bei 200-205 °C und damit 10-15 °C höher im Vergleich zur MFC-Variante. Voraussetzung dafür ist eine ausreichend hohe Dehn- und Scherströmung in den Zylindern der Spritzgießmaschine, damit eine Orientierung der erstarrende Phase gewährleistet bleibt. Auf diese Weise lassen sich auch Mischungen mit einem höheren PGA-Anteil, wie beispielsweise PGA/PLA 30:70, leicht verarbeiten.

Tabelle 5.3: Optimale Verarbeitungsparameter zur Herstellung von resorbierbaren Microfibrillaren Composites.

	<i>Variante A</i>			<i>Variante B</i>		
	1	2	3	1	2	3
PGA/PLLA	-	-	-*	235 °C	210 °C	200 °C
PGA/PLA	225 °C	150 °C	190 °C	225 °C	200 °C	190 °C
PGA/PLDLLA	-	-	-*	235 °C	210 °C	200 °C
PGA/PDLLA	225 °C	130 °C	190 °C	225 °C	200 °C	190 °C

Legende: 1=Mischen, 2=Fibrillieren, 3=Spritzgießen/Isotropisieren

*=Spritzgießen nach Variante A nicht möglich.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die Verarbeitungstechnik zur Herstellung von Microfibrillaren Composites (MFCs) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig im Bereich der biodegradierbaren Polymer-Implantate an einem Knochennagel aus Kunststoff angewandt. Dabei ist der Gebrauch von bioresorbierbaren Implantaten, gefertigt aus Polyglykolid/Polylaktid, Polyglykolid und Polylaktid heutzutage in der Orthopädie und der Traumatologie zur Behandlung kleinerer Frakturen an Händen, Füßen und Teile des Unterarmknochens weit verbreitet und Stand der Technik.

Hintergrund dieses Vorhabens sind die niedrigen mechanischen Eigenschaften der biodegradierbaren Polymere im Vergleich zum Knochen oder zu den Metallen. So ist insbesondere für Polylaktid (PLA) die Initialfestigkeit, das ist die Festigkeit des Werkstoffes direkt nach der Implantation, unterhalb der Maximalfestigkeit eines Knochens, so dass eine ausreichende Frakturstabilität bei höherer mechanischer Belastung nicht sicher gewährleistet werden kann. Polyglykolid (PGA) hat zwar eine höhere Initialfestigkeit, degradiert aber schon innerhalb weniger Wochen.

Ziel war es also, ausgehend von einer unvermischbaren Polymerkombination aus den zwei biodegradierbaren Komponenten Polylaktid und Polyglykolid mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen einen vollständig resorbierbaren Microfibrillaren Composite (MFC) zu schaffen. Bei diesen MFCs handelt es sich um reale Verbunde aus feinen Polymerfasern in einer umgebenden Polymermatrix, die eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den Ausgangswerkstoffen Polylaktid und Polyglykolid ermöglichen sollen. Des Weiteren müssen sich die biodegradierbaren MFCs hinsichtlich ihres mechanischen Leistungspotentials mit der alternativen Herstellungstechnik „Solid-State-Extrusion“ messen.

Mit vier Matrixwerkstoffen auf Polylaktid-Basis und einen verstärkenden Werkstoff aus Polyglykolid (PGA) konnten vier verschiedene Werkstoffpaarungen für die MFC-Versuchsreihen bereit gestellt werden. Dies waren im einzelnen mit Polylaktid (PLA) und Poly-L-Laktid (PLLA) zwei teilkristalline Polymere und mit Poly-DL-Laktid (PLDLA) und Poly-LDL-Laktid (PLDLLA) zwei amorphe Materialien mit jeweils unterschiedlichen Schmelz- oder Erweichungstemperaturen. Innerhalb dieser vier auf

molekularem Niveau unvermischbaren Werkstoffpaarungen wurden die Mischungsanteile der einzelnen Komponenten in den Verhältnissen 0:100 (reiner Werkstoff), 30:70, 50:50, 70:30 und 100:0 variiert. Für die Solid-State-Extrusion standen die vier reinen Polylaktide aus der MFC-Serie sowie mehrere Polylaktidmischungen aus mischbaren Komponenten zur Verfügung.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde zuerst das Verfahren der Solid-State-Extrusion optimiert, da es hier auch Überschneidungen in den MFC-Verarbeitungsetappen gab. Variiert wurden neben Druck und Temperatur auch zahlreiche Düsenparameter der Kolbenpresse, so daß hier schließlich eine ideale Einstellung gefunden werden konnte.

Die thermische Analysen der für die MFC-Methode vorgesehenen Werkstoffmischungen mittels DSC und DMTA zeigten deren Konformität mit den von Fakirov formulierten Bedingungen (Unvermischbarkeit, Differenz der Schmelztemperaturen) und die prinzipielle Tauglichkeit für die MFC-Methode. Die Materialkombinationen waren (i) unvermischbar und (ii) die Schmelz- oder Erweichungstemperaturen der beiden Komponenten lagen für PGA/PLA ca. 60 °C, für PGA/PLLA 40 °C, für PGA/PDLLA 85 °C und für PGA/PLDLLA ca. 27 °C genügend weit auseinander.

Während die Solid-State-Extrusion direkt an einer Kolbenpresse ausgeführt werden konnte, waren der Herstellprozess für die Microfibrillaren Composites gemäß dem Verfahrenskonzept von Fakirov et al. in drei Etappen gegliedert:

- (i) **Mischen** der beiden unverträglichen Komponenten.
- (ii) **Verstrecken** der Mischung zur Erzielung einer guten Orientierung.
- (iii) **Isotropisieren** zum Composite und Formgebung der Mischung.

Im Rahmen des experimentellen Teils dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kolbenpressen und mehrere Werkzeuge dafür konzipiert. Zur Herstellung der Microfibrillaren Composites im Spritzgießprozess wurde eine Kleinstspritzgießmaschine herangezogen, für die mehrere Spritzgießwerkzeuge konstruiert und gefertigt wurden. Kernstück war dabei eine Spritzgießform zur Herstellung von Knochennägeln, die nahezu identisch waren mit den kommerziell erhältlichen Knochennägeln.

Um den MFC-Prozess optimieren zu können, wurden theoretische Überlegungen und Ansätze angestellt, die dann durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt und verifiziert wurden. Bei der entwickelten Modellvorstellung wurde dabei eine gleichmäßige Verteilung der verstärkenden Komponente als ein kugelförmiges Gebilde im Werkstoff nach dem Mischen angenommen. Aus dem Modell konnte dann folgende Hypothese hergeleitet werden:

- (i) Der E-Modul der verstärkenden Komponente darf nicht größer sein als der E-Modul der niedrighschmelzenden Komponente. Ist der E-Modul der eingebetteten Phase höher im Vergleich zu dem der Matrix, so wird die Dehnung der verstärkenden Komponente beim Verstrecken kleiner sein als die Dehnung der Matrix. Dies wird dazu führen, dass die verstärkende Komponente nicht orientiert werden kann und somit kein MFC möglich ist.

Die Hypothesen konnten mittels der DMTA-Analysen und der Rasterelektronenmikroskopie verifiziert werden. Es zeigte sich, dass bei den Polyglykolid/Polylaktid Materialkombinationen der in den Hypothesen beschriebene Fall eintritt. Die verstärkende Komponente ist deutlich steifer als die Matrixkomponente, so dass sich keine Verstreckung für die hochschmelzende Komponente erzielen lässt. Als Vergleich wird die DMTA-Analyse und die rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen einer PA6/PET-Mischung gegenübergestellt. Von PA6/PET-Mischungen ist bekannt, dass aus ihnen relativ einfach MFC-Werkstoffe hergestellt werden können. Dies ist auch anhand der thermo-mechanischen Eigenschaften dieser Mischung nachvollziehbar, da die verstärkende Komponente, PET, ein niedrigeres E-Modul im entropieelastischen Bereich aufweist als PA6.

Eine Lösungsidee, in der versucht wurde, den notwendigen E-Modul der Matrixkomponente durch eine gezielte Nachkristallisation mittels einer Temperung herbeizuführen, war nicht erfolgreich. Dieser Ansatz war nur auf die beiden kristallisationsfähige Systeme PGA/PLA und PGA/PLLA beschränkt und der Tempervorgang reichte nicht aus, um die entsprechende mechanische Bedingungen für eine Fibrillisierung zu schaffen.

Mit einem anderen Lösungsansatz konnte die Verarbeitungstechnik schließlich derart modifiziert werden, daß Microfibrillare Composites aus allen vier Werkstoffsystemen

erzeugt werden konnten. Kerngedanke dieses Ansatzes war dabei eine Vorbehandlung der Mischung in einer Weise, die eine gleiche Dehnung der Komponenten erlaubt ohne dass die Komponenten einen ähnlichen Elastizitätsmodul aufweisen müssen. Dies geschieht in analoger Weise zu dem Dehnungsverhalten klassischer Glasfaser- oder Kohlenstofffaserverstärkter Polymerverbundwerkstoffen. Werden solche Faserverbundwerkstoffe längs zu ihrer Orientierungsrichtung belastet, so dehnen sich Matrix und Faser gleich lang, obwohl die Fasern deutlich steifer sind als die Matrix. Dieser Effekt wurde auf die polymere Mischung übertragen, indem die beiden Phasen infolge einer Dehn- oder Scherströmung vorgeformt wurden. Erst anschließend wird die Mischung durch eine Kaltver Streckung fibrillisiert. Dieser erweiterte MFC-Prozess bildete sich dann wie folgt ab:

- (i) **Mischen** oberhalb beider Schmelztemperaturen,
- (ii) **Vorformen** oberhalb beider Schmelztemperaturen,
- (iii) **Kaltverstrecken** unterhalb niedrigster Schmelztemperatur und
- (iv) **Isotropisieren** zwischen den beiden Schmelztemperaturen.

Die schematisierten Modellvorstellungen konnten mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Bruchflächen und lichtmikroskopischer Aufnahmen von Dünnschnitten nachgewiesen werden, wobei die einzelnen Etappen zur Herstellung von MFC sehr gut beobachtet werden konnten.

Der große Vorteil des MFC-Verfahrens gegenüber der Solid-State-Extrusion liegt in der großen geometrischen Gestaltungsfreiheit der Bauteile, was anhand dem Beispiel eines Knochennagels realisiert werden konnte. Im Rahmen der mechanischen Charakterisierungen der MFC-Werkstoffpaarung durch 3-Punkt-Biegeuntersuchungen läßt sich ersehen, daß die Inkompatibilität der beiden Komponenten durch Herstellung von MFCs umgangen werden kann und beispielsweise für eine 30/70-Mischung eine Erhöhung des Elastizitätsmodul um 30 % und der Festigkeit um 20 % auf Basis des reinen Polylaktids bzw. des kommerziellen Knochennagels möglich ist.

Die Leistungssteigerung mittels der Solid-State-Extrusion fällt mit über 120 % Steigerung der mechanischen Kennwerte deutlich stärker aus als die der MFCs.

Jedoch relativiert sich dieses Ergebnis, wenn eine der Solid-State-Extrusion nachfolgende Umformung mitberücksichtigt wird. Hier reduziert sich der Gewinn auf eine ca. 50 % Verbesserung. Eine weitere Einschränkung ergibt sich in der Hinsicht, dass die durch Solid-State-Extrusion erzeugten Werkstoffe erst nach 5 % Randfaserdehnung ihre maximale Festigkeit erreicht haben, wohingegen die praktikable Grenze bei 3,5 % Randfaserdehnung verläuft. MFC-Knochennägel erreichen ihre Maximalfestigkeit bei ungefähr 3 % Randfaserdehnung.

In Schnelluntersuchungen zum Abbauverhalten des MFCs gemäß DIN 10993 verlief die Biegefestigkeit über die Zeit etwas schneller im Vergleich zum nativen PLA. Der Unterschied zwischen den beiden Werkstoffen besteht hauptsächlich in der zum Anfang um ca. 20 % höheren Initialfestigkeit des MFCs. Nach einer Auslagerung liegt die Festigkeit des MFCs ca. 10 % unterhalb der von PLA.

Interessant hierbei ist vor allen Dingen, dass die MFC-Technik eine Variation der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bei gleichbleibender Materialzusammensetzung erlaubt. So kann für die Mischung 30/70 sowohl ein weicher Werkstoff hergestellt werden, in dem er nur gemischt wird. Ebenso kann aber ausgehend von dieser Materialkombination mittels MFC-Technik der E-Modul bis zu 80 % erhöht werden. Die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes zwischen dem Zustand „gemischt“ und „optimaler MFC-Werkstoff“ können durch Steuerung der MFC-Prozessparameter eingestellt werden. Im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen und Einsatzfelder dürfte diese Eigenschaft insbesondere vor dem Hintergrund von Knochenfüllstoffen interessant sein, da in Abhängigkeit von Alter und Struktur der Knochen verschieden hohe mechanische Anforderungen an den Füllstoff gestellt werden. Diese unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften sollen dabei immer mit der gleichen werkstofflichen Zusammensetzung erzielt werden, um so beispielsweise ein ähnliches Abbauverhalten zu gewährleisten.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Wintermantel, E., Ha, S.-W.: Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen. Springer, Heidelberg, 1996.
- [2] Rehm, K.E., Helling, H.J., Gatzka, C.: Neue Entwicklungen beim Einsatz resorbierbarer Implantate. *Der Orthopäde* 5 (1997) 489-497.
- [3] Obwegeser, J.A.: Reabsorbable and bioconvertible osteosynthesis materials in maxillofacial surgery. *Mund Kiefer und Gesichtschirurgie* 6 (1998) 288-308.
- [4] Jahn, R., Diederichs, D., Friedrich, B.: Resorbierbare Implantate und ihre Anwendung am Beispiel der Radiusköpfchenfraktur. *Akt. Traumatol.* 19 (1989) 281-286.
- [5] Hoffmann, R., Krettek, C., Hetkämper, A., Haas, N., Tscherne, H.: Osteosynthese distaler Radiusfrakturen mit biodegradablen Frakturstiften. *Der Unfallchirurg* 95 (1992) 99-105.
- [6] Gerngroß, H., Becker, H.P.: BIOFIX-Resorbierbare Implantate für die Knochen- und Gelenkchirurgie. Springer, Heidelberg (1994).
- [7] Hackhofer, T.M., Wagner, F.D., Hofmann, G.O.: Osteosyntheseimplantate aus biodegradierbaren Polymeren-Entwicklung neuer Implantatgeometrien. *Biomedizinische Technik* 38 (1993) 145-146.
- [8] Behrend, D., Schmitz, K.-P., Schaffer, J., Metzner, K.: Bioadsorbierbare Kunststoffe für temporäre Implantate. *Proceedings „Polymerwerkstoffe '96“*, Merseburg, Germany, 18.-20. September, (1996).
- [9] Becker, D.: Erhaltungsoperation bei Radiusköpfchenfraktur mittels Pinnung mit dem resorbierbaren Material BIOFIX. *Handchirurgie* 20 (1988) 157-159.
- [10] Bendix, D., Liedtke, H.: Resorbierbare Polymere: Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendungen, In: Claes, L., Ignatius, A. (Hrsg.): *Biodegradierbare Implantate und Materialien*, Heidelberg, Springer, (1998), 3-10.
- [11] Wintermantel, E., Mayer, J., Ruffieux, K., Bruinink, A., Eckert, K.-L.: Biomaterialien-humane Toleranz und Integration. *Chirurg* 70 (1999) 847-857.
- [12] Dauner, M., Planck, H.: Resorbable continuous-fibre reinforced polymers for osteosynthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9 (1998) 173-178.
- [13] Glatzmaier, J.: Vergleichende Untersuchungen verschiedener resorbierbarer Implantatmaterialien. *Dissertation Universität Ulm* (1989).
- [14] Christel, P., Chabot, F., Leray, J. L., Morin, C., Vert, M.: Biodegradable composites for internal fixation. In Winter, D. G., Gibbons, D. F., Plench, J. Jr. (eds.): *Advances in Biomaterials, Vol. 3: Biomaterials*, New York, John Wiley & Sons (1982) 271-280.
- [15] Van der Elst, M., Patka, P., Van der Werken, C: Resorbierbare Implantate für Frakturfixierungen. *Unfallchirurg* 103 (2000) 178-182.

- [16] Rehm, K. E., Helling, H. J., Gatzka, C.: Neue Entwicklungen beim Einsatz resorbierbarer Implantate. *Orthopäde* 26 (1997) 489-497.
- [17] Burkhart, S.: The evolution of clinical applications of biodegradable implants in arthroscopic surgery. *Biomaterials* 21 (2000) 2631-2634.
- [18] Rokkanen, P. U., Böstman, O., Hirvensalo, E., Mäkelä, A., Partio, E. K., Päätiälä, H., Vainionpää, S., Vihtonen, K., Törmälä, P.: Bioabsorbable fixation in orthopaedic surgery and traumatology. *Biomaterials* 21 (2000) 2607-2613.
- [19] Gerlach, K. L.: Resorbierbare Polymere als Osteosynthesematerialien. *Mund Kiefer GesichtsChir* 4 (2000) 91-102.
- [20] Van der Elst, M.: Biologisch abbaubare Implantate in der Unfallchirurgie. *Unfallchirurg* 103 (2000) 177.
- [21] Van der Elst, M., Patka, P., Van der Werken, C.: Resorbierbare Implantate für Frakturfixierungen. *Unfallchirurg* 103 (2000) 178-182.
- [22] White, E. W.: Biomaterials innovation: it's a long road to the operating room. *Mat Res Innovat* 1 (1997) 57-63.
- [23] Obwegeser, J. A.: Resorbier- und umbaubare Osteosynthesematerialien in der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie. *Mund Kiefer GesichtsChir* 2 (1998) 288-308.
- [24] Rueger, J. M.: Knochenersatzmittel - Heutiger Stand und Ausblick. *Orthopäde* 27 (1998) 72-79.
- [25] Pihlajamäki, H., Böstman, O., Hirvensalo, E., Törmälä, P., Rokkanen, P.: Absorbable pins of self-reinforced poly-L-lactic acid for fixation of fractures and osteotomies. *The journal of bone and joint surgery* 6 (1992) 853-857.
- [26] Lewandrowski, K. U., Bondre, S. P., Shea, M., Untch, C. M., Hayes, W. C.: Composite resorbable polymer/hydroxylapatite composite screws for fixation of osteochondral osteotomies. *Biomed. Mater. Eng.*, 12 (2002) 423-438.
- [27] Peltoniemi, H., Ashammakhi, N., Kontio, R., Waris, T., Salo, A., Lindqvist, C., Gratz, K., Suuronen, R.: The use of bioabsorbable osteofixation devices in craniomaxillofacial surgery. *Oral Surg* 94 (2002) 5-14.
- [28] Böstman, O., Hirvensalo, E., Partio, E., Törmälä, P., Rokkanen, P.: Resorbierbare Stäbchen und Schrauben aus Polyglykolid bei der Stabilisierung von Malleolarfrakturen. *Der Unfallchirurg* 95 (1992) 109-112.
- [29] Majola, A., Vainionpää, S., Rokkanen, P., Mikkola, H.-M., Törmälä, P.: Absorbable self-reinforced polylactide (SR-PLA) composite rods for fracture fixation: strength and strength retention in the bone and subcutaneous tissue of rabbits. *Journal of Material Science: Material in Medicine* 3 (1992) 43-47.
- [30] Waris, E., Ashammakhi, N., Raatikainen, T., Törmälä, P.: Self-Reinforced bioabsorbable versus metallic fixation systems for metacarpal and phalangeal fractures: a biomechanical study. *Journal of Hand Surgery*, 5 (2002) 902-909.
- [31] Springer, M. A., Van Binsbergen, E.A., Patka, P., Bakker, F. C., Haarman, H. J.: Resorbierbare Stäbe und Schrauben zur Fixierung von Knöchelfrakturen. *Unfallchirurg* 101 (1998) 377-381.

- [32] Schildhauer, T. H., Gekle, C. J., Muhr, G.: Neue Biomaterialien am Skelettsystem. *Chirurg* 70 (1999) 888-896.
- [33] Claes, L., Ignatius, A.: *Biodegradierbare Implantate und Materialien*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [34] Speidel, M. O., Uggowitzer, P. J.: *Materials in Medicine*. Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, 1998.
- [35] Witzke, D. R.: *Introduction to Properties, Engineering, and Prospects of Polylactide Polymers*. Diss. of the Michigan State University, 1997.
- [36] Pihlajamäki, H., Böstman, O., Rokkanen, P.: Absorbable Polyglycolide and Polylactide Devices for Fracture Fixation. *Surg. Technol. Int.*, 7 (1998) 395-401.
- [37] Prokop, A., Jubel, A., Helling, H. J., Rehm, K. E.: New Biodegradable Polylactide Implants (Polypin-C) in therapy for Radial Head Fractures. *Chirurg*, 10 (2002) 997-1004.
- [38] Glatzmaier, J.: „Vergleichende Untersuchungen verschiedener resorbierbarer Implantatmaterialien“, Diss. Universität Ulm, Fakultät für klinische Medizin (1989).
- [39] Perrin, D. E., English, J. P.: Polyglycolide and Polylactide, in: Abraham J. Domb, Joseph Kost, David M. Wiseman (Ed.): *Handbook of Biodegradable Polymers*, Harwood Academic Publishers, Australia (1997) 3-27.
- [40] Middleton, J. C., Tipton, A. J.: Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* 21 (2000) 2335-2346.
- [41] Elias, H.-G.: *Makromoleküle – Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [42] Planck, H., Dauner, M., Renardy, M.: *Degradation Phenomena on Polymeric Biomaterials*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [43] Black, J.: *Handbook of Biomaterial Properties*. Chapman & Hall, London, 1998.
- [44] Eitenmüller, J., Müller, D., David, A., Pommer, A., Muhr, G.: Materialeigenschaften von blockpolymerisierten und spritzgegossenem PLLA im Vergleich. In: Claes, L., Ignatius, A. (Hrsg.): *Biodegradierbare Implantate und Materialien*, Heidelberg, Springer (1998), 47-51.
- [45] Pistner H.: *Osteosynthese mit Blinddübeln und Platten aus biodegradierbarem Block-Poly(L-Lactid)*. Tierexperimentelle, werkstoffkundliche und klinische Untersuchungen, München, Akademischer Verlag (1992).
- [46] Nordström, P., Pihlajamäki, H., Toivonen, T., Törmälä, P., Rokkanen, P.: Tissue response to polyglycolide and polylactide pins in cancellous bone. *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* (1998) 197-204.
- [47] Yuan, Y., Ruckenstein, E.: Polyurethane toughened polylactide. *Polymer Bulletin* 40 (1998) 485-490.
- [48] Ehrenstein, G.W., Maertin, Cl., Pornnimit, B.: Eigenverstärkte Thermoplaste. *Verarbeitungsverfahren im Überblick*, *Plastverarbeiter* 37 (1986) 206-219.
- [49] Utracki, L. A.: *Polymer Alloys and Blends*. New York: Hanser (1989).

- [50] Sweeney, F. M.: Polymer Blends and Alloys: Guide to Commercial Products. Lancaster: Technomic (1988).
- [51] Xanthos, M.: Reactive Extrusion. München: Hanser (1992).
- [52] Sperling, L. H.: Polymeric Multicomponent Materials – An Introduction. Wiley, New York: 1998.
- [53] Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, M. T.: Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic (1979).
- [54] Plochocki, A. P., Dagli, S. S., Mack, H. H.: Morphologie von Polymergemischen und Polymerblends. Kunststoffe 78 (1988) 254-260.
- [55] Wu, S.: Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends, Interfacial and Rheological Effects. Polym. Eng. Sci. 27 (1987) 335-343.
- [56] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. Düsseldorf: VDI Publishers (1992).
- [57] Pistner, H., Gutwald, R., Mühling, J.: Biodegradation von resorbierbaren Osteosynthesematerialien. Vortrag auf der 25. Jahrestagung der Dt. Ges. für Biomedizinische Technik, Berlin, (1991).
- [58] Koskikare, K., Toivonen, T., Rokannen, P.: Tissue response to bioabsorbable self-reinforced polylevolactide and polyglycolide pins implanted intra-articular and directly into the bone on different levels. Arch. Orthop. Trauma. Surg. (1998) 149-155.
- [59] Hoffmann, R., Weiler, A., Helling, H.-J., Krettek, C., Rehm, K.E.: Lokale Fremdkörperreaktionen auf biodegradierbare Implantate. Der Unfallchirurg 8 (1997) 658-666.
- [60] Andriano, K. P., Daniels, A.-U., Smutz, W. P., Wyatt, R. W. B., Heller, J.: Initial histological and mechanical comparison of several fiber reinforced polymers. Trans. Soc. Biomater. 12 (1989) 76.
- [61] Joziase, C., Grijpma, D., Bergsma, J., Cordewener, F., Bos, R., Pennings, A.: The influence of morphology on the (hydrolytic degradation of as-polymerized and hot-drawn poly(L-lactide)). Colloid Polymer Science 276 (1998) 968-975.
- [62] Pistner, H. J., Gutwald, R., Ordnung, R., Reuther, J.: Poly(L-lactide): a long-term degradation study in vivo. Biomaterials 14 (1993) 671-677.
- [63] Suuronen, R., Pohjonen, T., Taurio, R., Törmälä, P., Wessman, L., Rönkkö, K., Vainionpää, S.: Strength retention of self-reinforced poly-L-lactide screws and plates: an in vivo and in vitro study. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 3(1992) 426-431.
- [64] An, Y. H., Woolf, S. K., Friedman, R. J.: Pre-clinical in-vivo evaluation of orthopaedic bioabsorbable devices. Biomaterials 21 (2000) 2335-2352.
- [65] Athanasiou, K. A., Niederauer, G. G., Agrawal, C. M.: Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. Biomaterials 17 (1996) 93-102.

- [66] Böstmann, O., Pihlajamäki, H.: Clinical biocompatibility of biodegradable orthopaedic implants for internal fixation: a review, *Biomaterials* 21 (2000) 2615-2621.
- [67] Nordström, P.: Self-reinforced polyglycolide acid and poly-levo-lactide pins in implantation and fixation of osteotomies in cancellous bone. Diss. University of Helsinki, Department of Orthopaedics and Traumatology (2001).
- [68] Tuompo, P., Arvela, V., Partio, E.K., Rokkanen, P.: Osteochondritis dissecans of the knee fixed with biodegradable self-reinforced polyglycolide and polylactide rods in 24 patients. *International Orthopaedics* (1997) 355-360.
- [69] Alexander, H., Weiss, A.B., Parson, J.R.: Absorbable polymer-filamentous carbon composites-a new class of tissue scaffolding materials. *Aktuel. Probl. Chir. Orthop.*, 26 (1983) 78-91.
- [70] Kilpikari, J., Törmälä, P.: Carbon fibre reinforced biodegradable and non-biodegradable polymers as bone plate materials. 2nd World Congr., *Biomater.*, Washington D.C. (1984) 242.
- [71] Lewis, D., Dunn, R., Casper, R., Tipton, A.: Absorbable fixation plates with fiber reinforcement. *Trans. Soc. Biomater.* 4 (1981) 61.
- [72] Albert, K., Schledjewski, R., Harbaugh, M., Bleser, S., Jamison, R., Friedrich, K.: Characterisation of wear in composite material orthopaedic implants, Part II: The implant/bone interface. *Proc. International Symposium for Advanced Bio-Materials in Engineering*, Utsunomiya (1994), *Bio-Medical Materials and Engineering* 3 (1994) 199-211.
- [73] Krebs, J., Friedrich, K.: Biointegriertes adaptives Implantat zur verbesserten Heilung von Knochenfrakturen. *Proc. IVW Verbundwerkstoff Kolloquium*, Kaiserslautern (1996) 137-152.
- [74] Krebs, J., Huisman, M., Friedrich, K., Rieger, P., Kosack, P., Heuwinkel, R.: Adaptable osteosynthesis implants made from fibre reinforced composites for casualty and orthopaedic surgery. *Proc. Polymers in Surgery and Medicine*, Glasgow, UK (1996) 129-136.
- [75] Casper, R. A., Kelley, B. S., Dunn, R. L., Potter, A. G., Ellis, D. N.: Fiber-reinforced absorbable composite for orthopedic surgery. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 53 (1985) 497-501.
- [76] Dunn, R. L., Casper, R. A., Kelley, B. S.: Biodegradable composites. *Trans. Soc. Biomater.* 8 (1985) 213.
- [77] Kelley, B. S., Dunn, R. L., Casper, R. A., Totally resorbable high-strength composite material, In: Gebelein, C. G. (ed.) *Polym. Sci. Technol.*, Vol. 35, *Advances in Biomedical Polymers*, New York, Plenum Press (1987) 75-85.
- [78] Springer, M. A., Van Binsbergen, E. A., Patka, P., Bakker, F. C., Haarmann, H.J.: Resorbierbare Stäbe und Schrauben zur Fixierung von Knöchelfrakturen. *Unfallchirurg* 101 (1998) 377-381.
- [79] Hoffmann, G.: Biodegradable Polymere-Implantate für die Zukunft. *Spektrum der Wissenschaft*, 4 (1996) 88-92.

- [80] Ikada, Y.: Polymeric Biomaterials Research. Advanced Engineering Materials 1 (1999) 67-68.
- [81] Gogolewski, S.: Resorbable materials in orthopedic surgery, in: Wolter, D., Zimmer, W.: Die Plattenosteosynthese und ihre Konkurrenzverfahren. Berlin: Springer (1991) 340-349.
- [82] Espigares, I., Elvira, C., Mano, J., Vazquez, B., Roman, J. S., Reis, R. L.: New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch blends and ceramic fillers. Biomaterials 22 (2001) 763-772.
- [83] Gomes, M. E., Ribeiro, A. S., Malafaya, P. B., Reis, R. L., Cunha, A. M.: A new approach based on injection moulding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds: morphology, mechanical and degradation behaviour. Biomaterials 22 (2001) 883-889.
- [84] Törmälä, P., Vasenius, J., Vainionpää, S., Laiho, J., Pohjonen, T., Rokkanen, P.: Ultra-high-strength absorbable self-reinforced polyglycolide (SR-PGA) composite rods for internal fixation of bone fractures: *in vitro* and *in vivo* study. Journal of Biomedical Materials Research 25 (1991) 1-22.
- [85] Törmälä, P.: Biodegradable self-reinforced composite materials: manufacturing structure and mechanical properties. Clinical Materials 10 (1992) 29-34.
- [86] Katzenberg, F., Liebertz, H., Petermann, H. J.: Friction-induced molecular orientation of thin polymer films and bulk surfaces. Sen'i Gakkaishi, Vol. 53, No. 12 (1997) 549-554.
- [87] Wutzler, A., Eckert, T., Lüpke, T., Radusch H.-J.: Orientierungsausbildung bei der Festphasenumformung von teilkristallinen Kunststoffen. Polymerwerkstoffe '96, Merseburg (1996).
- [88] Pennings, A. J.: Lamellar and Fibrillar Crystallization of Polymers. Makromol. Chem. Suppl. 2 (1979) 99-142.
- [89] Beyreuther, R., Vogel, R.: Spinnability of Polymer Melts-a Complex Problem in Basic Research. International Polymer Processing XI (1996) 154-158.
- [90] Bansal, V., Shambaugh, R. L.: On-Line Determination of Density and Crystallinity During Melt Spinning. Polymer Engineering and Science 36 (1996) 2785-2798.
- [91] Schmack, G., Tändler, B., Vogel, R., Beyreuther, R., Jacobsen, S., Fritz, H.-G.: Biodegradable fibers of poly(L-lactide) produced by high-speed melt spinning and spinn drawing. Journal of Applied Polymer Science 73 (1999) 2785-2797.
- [92] Weiler, W., Gogolewski, S.: Enhancement of the mechanical properties of polylactides by solid-state extrusion. I. Poly(D-lactide). Biomaterials 5 (1996) 529-535.
- [93] Ferguson, S., Wahl, D., Gogolewski, S.: Enhancement of the mechanical properties of polylactides by solid-state extrusion. II. Poly(L-lactide), poly(L/D-lactide), and poly (L/DL-lactide). Journal of Biomedical Materials Research 30 (1996) 543-551.

- [94] Gogolewski, S., Mainil-Varlet, P.: The effect of thermal treatment on sterility, molecular and mechanical properties of various polylactides. I. Poly(L-lactide). *Biomaterials* (1996) 523-528.
- [95] Gogolewski, S., Pennings, A. J.: Resorbable Materials of Poly(L-Lactide). II. Fibers Spun from Solutions of Poly(L-Lactide) in Good Solvents. *Journal of Applied Materials Science* 28 (1983) 1045-1061.
- [96] Coates, P. D., Ward, I. M.: Drawing of polymers through a conical die. *Polymer* 20 (1979) 1553-1560.
- [97] Ehrenstein, G. W., Maertin, Cl., Pornnimit, B., Scherz, D.: Eigenverstärkte Thermoplaste-Verarbeitungsverfahren im Überblick. *Plastverarbeiter* 10 (1986) 206-219.
- [98] Ward, I. M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*. London: Wiley (1990).
- [99] Ward, I. M.: *Structure and Properties of Oriented Polymers*. London: Chapman & Hall (1984).
- [100] Götffert, A.: Extrudierte Implantate - Herstellung durch diskontinuierliche Stempelextrusion. *Kunststoffe* 89 (1999) 125-126.
- [101] Newland, D. E.: Instability in the hydrostatic extrusion of polymers. *Journal of Materials Science* 11(1976) 390-393.
- [102] Gibson, A. G., Ward, I. M.: Hydrostatic Extrusion of Linear Polyethylene: Effects of Molecular Weight and Product Diameter. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 16 (1978) 2015-2030.
- [103] Porter, R. S., Wang, L. H.: Rolling and roll-drawing of ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powders. *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1991) 1559-1564.
- [104] Schmack, G., Beyreuther, R., Hofmann, H., Müller, U., Jehnichen, D.: Melt Spinning of PA 4.6/6. *Chemical Fibers International* 45 (1995) 475-477.
- [105] Beyreuther, R., Hofmann, H.: Melt Spinning of Hollow Fibers. *Chemical Fibers International* 47 (1997) 54-58.
- [106] Vert, M., Garreau, H., Audion, M., Chabot, F., Christel, P.: Totally bioresorbable composite system for internal fixation of bone fractures. *Trans. Soc. Biomater.* 8 (1985) 218.
- [107] Maerin, Cl., Ehrenstein, G.: Technology and Properties of Self-Reinforced Thermoplastics. *SPE-Conference-Proceedings, ANTEC 1987, Los Angeles* 816-821.
- [108] Karnani, R., Krishnan, M., Narayan, R.: Biofiber-reinforced polypropylene composites. *Polymer Engineering and Science* 37 (1997) 476-483.
- [109] Lucke, A., Teßmar, J., Schnell, E., Schmeer, G., Göpferich, A.: Biodegradable poly(D,L-lactid-acid)-poly(ethylene glycol)-monomethyl ether diblock copolymers: structure and surface properties relevant to their use as biomaterials. *Biomaterials* 21 (2000) 2361-2370.
- [110] Schnabel, W.: *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*. Hanser, München (1981).

- [111] Evstatiev, M., Fakirov, S.: Mikrofibrillar reinforcement of polymer blends. *Polymer* 33 (1992) 877.
- [112] Fakirov, S., Evstatiev, M., Schultz, J. M.: Microfibrillar reinforced composite from drawn polyethylen terephtalate/Nylon 6 blend. *Polymer* 34 (1993) 4669.
- [113] Evstatiev, M., Fakirov, S., Schnoor, M., Friedrich, K.: Mikrofibrillarverstärkte Composites. *Kunststoffberater* 6 (1996) 23-28.
- [114] Evstatiev, M.: Persönliche Mitteilungen.
- [115] Evstatiev, M., Fakirov, S., Friedrich, K.: Microfibrillar Reinforced Composites – Another Approach to Polymer Blends Processing. in: Cunha, A. M., and Fakirov, S. (eds.): *Structure Development During Polymer Processing*. Dordrecht: Kluwer (2000) 311-325.
- [116] Evstatiev, M., Fakirov, M., Bechtold, G., Friedrich, K.: Structure-property relationships of injection- and compression moulded microfibrillar reinforced PET/PA 6 composite. *Advances in Polymer Technology* 19, 4 (2001) 249-259.
- [117] Evstatiev, M., Fakirov, S., Friedrich, K.: Effect of blend composition on the morphology and mechanical properties of microfibrillar composites. *Appl. Compos. Materials* 2 (1995) 93-106.
- [118] Evstatiev, M., Fakirov, S., Friedrich, K.: Microfibrillar reinforced composites-new materials from polymer blends. *Proceedings of the International Conference on „Polymeric Materials ´98“*, Merseburg (1998).
- [119] Evstatiev, M., Schultz, J.M., Petrovich, S., Fakirov, S., Georgiev, G., Friedrich, K.: In situ polymer/polymer composites from poly (ethylene terephtalate) polyamide 6 and polyamide 66 blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 723.
- [120] Fakirov, S., Evstatiev, M.: Microfibrillar reinforced composites - new materials from polymer blends of polyester and Nylon 6. *Adv. Materials* 6 (1994) 395.
- [121] Evstatiev, M., Schultz, J. M., Fakirov, S., Friedrich, K.: In-situ fibrillar reinforced PET/PA6/PA66 Blends. *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 192-196.
- [122] Denchev, Z., Sarkissova, M., Radusch, H.-J., Lüpke, T., Fakirov, S.: Sequential recording in condensation copolymers. Melting- and crystallization induced reordering in PBT-PC copolymer as revealed by the amorphous phase behaviour. *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 215.
- [123] Fakirov, S., Evstatiev, M., Friedrich, K.: *Nanostructured Polymer Composites from Polymer Blends: Morphology and Mechanical Properties*, Vol. 2, Chapter 23, Wiley-VCH, Weinheim 2002, 1093-1132.
- [124] Fakirov, S.: *Oriented Polymer Materials*, Basel: Hüthig & Wepf (1996).
- [125] Von Oepen, R., Michaeli, W.: *Injection Moulding of Biodegradable Implants*, *Clinical Materials* 10 (1992) 21-28.
- [126] Von Oepen, R.: *Entwicklung spezieller Maschinen- und Verarbeitungstechniken zur Herstellung resorbierbarer Implantate*. Dissertations, RWTH Aachen (1995).
- [127] Boehringer Ingelheim Pharma KG, Ingelheim: *Datenblätter N.N.*
- [128] Boehringer Ingelheim Pharma KG, Ingelheim: *Spritzgießen von Polylaktiden*. N.N.

- [129] Lietdke, H.: Persönliche Mitteilungen.
- [130] www.macropore.com, Internetzugriff Juni 2002.
- [131] DIN 53452: Prüfung von Kunststoffen-Biegeversuch.
- [132] DIN ISO 527-1: Bestimmung von Zugeigenschaften, Teil 1, Allgemeine Grundsätze (1996).
- [133] DIN ISO 527-2: Bestimmung von Zugeigenschaften, Teil 2, Prüfbestimmung für Form- und Extrusionsmassen (1996).
- [134] Gabo Qualimeter, Ahlden: Datenblatt, N.N. (2001).
- [135] DIN EN ISO 6721-1: Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundlagen. (1996).
- [136] DIN EN ISO 6721-3: Biegeschwingung, Resonanzkurven-Verfahren. (1996).
- [137] DIN 51005: Thermische Analyse (1983).
- [138] DIN EN ISO 11357-1: Dynamische Differenz-Thermoanalyse (1989).
- [139] Nowak, M.: Einführung in die Rheometrie, Vorlesungsskript der Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik.
- [140] DIN ISO 10993-1: Biologische Beurteilung von Medizinprodukten, Teil 1: Beurteilung und Prüfung.
- [141] DIN ISO 10993-13: Biologische Beurteilung von Medizinprodukten, Teil 13: Qualitativer und quantitativer Nachweis von Abbauprodukten in Medizinprodukten aus Polymeren.