



Agenda

Inhalt:

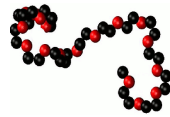
- Grundlagen Polymere
- Rheologie von Polymeren
- Polymerisationsmechanismen (Polyreaktionen)
- Copolymerisationen: Spezielle Polymerstrukturen
- Schwerpunkt Resorbierbare Polymere
- Polymerblends: Besonderheiten Polymermischungen
- Composites, Compounds und Füllstoffe
- Oberflächenmodifikation polymerbasierter Bauteile

ITFT FIBER BASED VISIONS
DITF DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Grundlagen Polymere



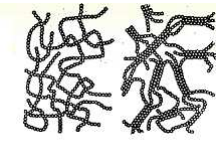

- Molekulargewicht von ~ 5000 g/mol bis > 1.000.000 g/mol
- Kettenaufbau aus Monomerbausteinen (vgl. Perlenkette)
- Hochselektive Reaktion der Monomere erforderlich
- Polymere sind polydispers (unterschiedl. Kettenlängen)
- Die Polymerketten liegen in Lösung und in der Schmelze meist als Knäuel vor
- Teilkristalline oder amorphe Strukturen (niedermolekulare Verbindungen können dagegen vollständig auskristallisieren)



Quelle: fkp.tu-darmstadt.de



Quelle: www.techniklexikon.net



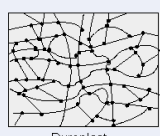
Quelle: www.mhaeberl.de/KUT

Glasumwandlungspunkt:

Grundlagen Polymere

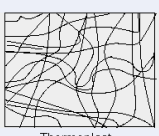



- Amorphe Polymere: Unterhalb Tg: Glasartig, spröde
Oberhalb Tg: Wachs-, honigartig, plastisch
- Aufgrund entropischer Effekte meist schlechte Löslichkeit und Mischbarkeit
- Unvernetzte Polymere (Thermoplaste) sind mehrfach umformbar und recyclebar
- Eng vernetzte Polymere (Duroplaste) sind nach ihrer Ausbildung nur noch spanend bearbeitbar. Nur thermisches „Recycling“ möglich.
- Elastomere sind weitmaschig vernetzte Polymere, wobei die Vernetzungsstellen chemischer oder physikalischer Natur sein können.



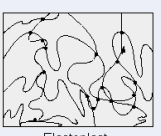
Duroplast

eng vernetzt, nicht wieder formbar



Thermoplast

recycle bar



Elastoplast

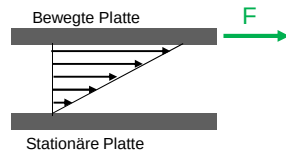
W

Quelle: <http://www.b-plastic.de/>

Rheologie von Polymeren



Rheologie: Verformungs- und Fließeigenschaften



Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = dv/dy$ [1/s]

Die Schubspannung τ in [N/m²] resultiert aus der bewirkenden Kraft und der Angriffsfläche, die sich mit Maximalgeschwindigkeit bewegt.

Viskosität η stellt Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit dar (Newtonsches Viskositätsgesetz):

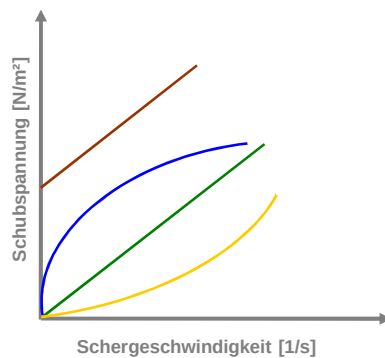
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{bzw.} \quad \eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Einheit der dynamischen Viskosität: N·s·m⁻² (= Pa·s)

Rheologie von Polymeren: Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten



Viskosität abhängig von Schergeschwindigkeit:



Bingham: Ketchup, Wandfarben

Strukturviskos: Polymere, Blut

Newtonisch: Wasser, viele Öle

Dilatant: Stärkebrei

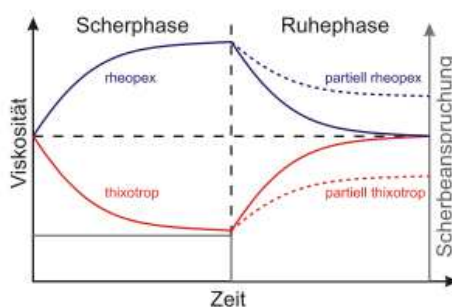
Bei Polymeren lösen sich die Kettenverschlaufungen und können bei hohen Scherraten nicht ausreichend schnell neu gebildet werden!

⇒ Viskosität sinkt

Rheologie von Polymeren: Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten



Viskosität abhängig von Zeit der mechanischen Belastung:



Rheopex: Solen, Gips-Wasser-Suspensionen, p-Methacrylsäure-Wasser-Lösungen

Thixotrop: Synovialflüssigkeit (Hyaluronsäure), Ketchup, Gelenke

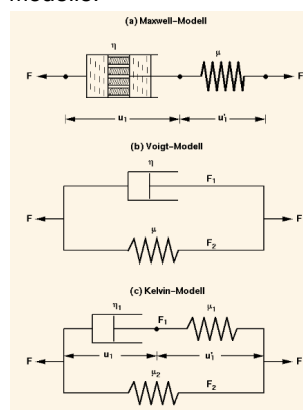
Rheologie von Polymeren:



Viskoelastizität von Polymerschmelzen

- Viskoelastizität basiert auf Verschlaufungen und Entropieeffekten
- Polymerschmelzen zeigen einen elastischen und einen viskosen Anteil
- Abhängig von Zeit, Frequenz und Temperatur

Modelle:



Quelle: Beuth-Hochschule f. Technik, Berlin

Rheologie von Polymeren:



Auswirkungen der Viskoelastizität

- Strangaufweitung (Barus- oder Memory-Effekt)



- Spannungsrelaxation (Spannungsverlust bei gleichbleibender Elongation)
- Kriechen (Längenänderung unter anhaltender Spannung)

Polyreaktionen



Verfahren:

- Massepolymerisation (in situ): Ohne Zusätze meist in eigener Schmelze
- Lösungspolymerisation: Monomer und Polymer in Lösemittel gelöst
- Fällungspolymerisation: Monomer gelöst, Polymer fällt aus
- Suspensionspolymerisation: Monomer durch Stabilisator in Wasser gelöst, Polymer fällt aus
- Emulsionspolymerisation: Monomer durch Emulgator in Wasser gelöst, Polymer fällt aus
- Gasphasenpolymerisation: Gasförmiges Monomer, Polymer als Partikel in Gas gehalten (Wirbelbett)

**Zum Teil stark exotherme und selbstbeschleunigende Verläufe.
Ohne entsprechende Wärmeabfuhr Explosionsgefahr!**

Polyreaktionen



Reaktionstypen zur Herstellung von Polymeren

- Polymerisation
 - Radikalische Polymerisation (PVC, PVAc, Polyolefine, PAN)
 - Anionische Polymerisation (Lebende Polymerisation)
 - Koordinationspolymerisation (resorbierbare Polymere, Polyolefine)
 - Ringöffnende Polymerisation (resorbierbare Polymere)
- Polykondensation (Polyamide, Polyester)
- Polyaddition (Polyurethane)
- Sondertypen (Hyperbranched Polymere)

Radikalische Polymerisation



- Ungesättigte Monomere (meist Doppelbindung) *z.B. Ethylen*
- Startreaktion durch Radikalstarter (AIBN oder Dibenzoylperoxid)

$$\text{R}-\text{R} \xrightarrow[\text{Temperaturerhöhung}]{\Delta T} 2 \text{R}^*$$

$$\text{R}^* + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2^*$$
- Wachstumsreaktion:

$$\text{R}-\text{M}_n^* + \text{M} \longrightarrow \text{R}-\text{M}_{n+1}^*$$

$$\text{R}-\left[\text{M}\right]_n^* + \text{M} \longrightarrow \text{R}-\left[\text{M}\right]_{n+1}^*$$
- Abbruchreaktion: Rekombination, Disproportionierung, Telomerisation

$$2 \text{R}-\left[\text{M}\right]_n^* \longrightarrow \text{R}-\left[\text{M}\right]_{2n}-\text{R}$$

Anionische Polymerisation



Anionische Polymerisation (Living polymerization):

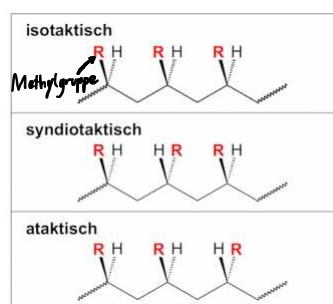
- Verläuft ohne Abbruchreaktion bis zum vollständigen Verbrauch des Monomeren
- Durch Zugabe von weiteren Monomeren anderen Typs Herstellung von Multiblock-Copolymeren (AAABBAAACCC) möglich.
- Metallorganische Verbindungen (BuLi) dienen als Starter
Butyllithium
- Gezielter Abbruch durch protonenaktive Substanzen (Wasser, Alkohol)
- Herstellung von Synthesekautschuk, Styrol-Butadien-Blockcopolymeren POM (Polyoxymethylen) sowie bei Aushärtung von Sekundenkleber (Cyanacrylat).

Koordinationspolymerisation (Insertionsmechanismus)



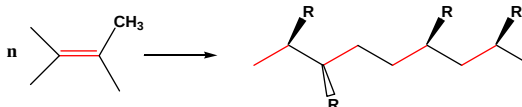
Probleme bei Polymerisation von PP:

- Taktizität: Nur isotaktisches PP kann zu Fasern verarbeitet werden, ataktisches PP ist völlig amorph.



Quelle: <http://www.studydroid.com>

- Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Anordnung

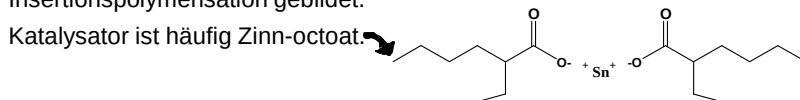
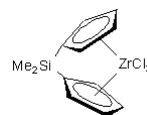


Koordinationspolymerisation (Insertionsmechanismus)



Abhilfe durch Koordinationspolymerisation:

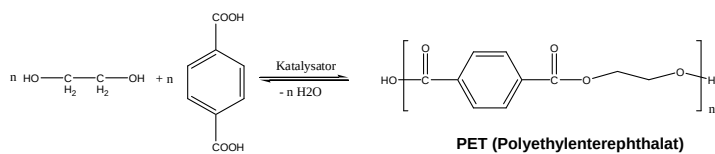
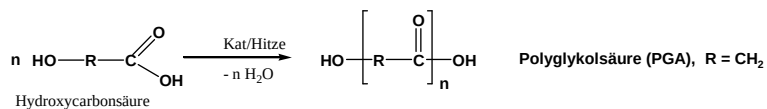
- Komplexe, sterisch anspruchsvolle Katalysatorsysteme
- Ziegler-Natta-Katalysator: TiCl_4 mit Triethylaluminium
- Metallocen-Katalysatoren haben Sandwich-Struktur
- Katalysator ist koordinativ am Ende der wachsenden Kette gebunden
- Monomer lagert sich sterisch spezifisch an und wird aktiviert
- Kettenwachstum durch Einlagerung des Monomeren zwischen dem Ende der Polymerkette und dem Katalysator (Insertion)
- Resorbierbare Polymere werden meist durch ringöffnende Insertionspolymerisation gebildet.



Polykondensation



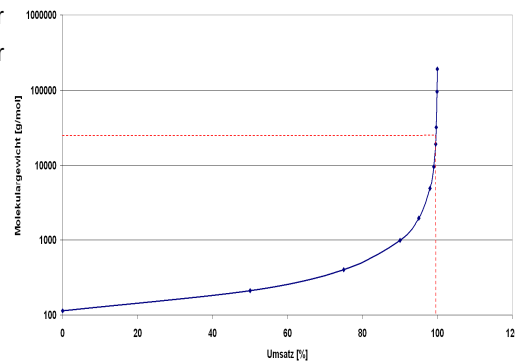
- Verläuft unter Abspaltung kleiner Moleküle (meist Wasser), die aus thermodynamischen Gründen abgeführt werden müssen
- Monomer muss mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen
- Entweder ein Monomer vom Typ A-B (z.B. Hydroxycarbonsäure) oder zwei Monomere vom Typ A-A und B-B (PET, PA 66)



Polykondensation



- Stöchiometrische Verhältnisse müssen exakt stimmen, sonst sind keine ausreichend hohen Molekulargewichte erzielbar
- Im Gegensatz zur Polymerisation ist die Polykondensation eine Stufenreaktion
- Zur Erzielung ausreichender Molekulargewichte sind sehr hohe Umsätze notwendig



Polykondensation



Typische Polykondensate:

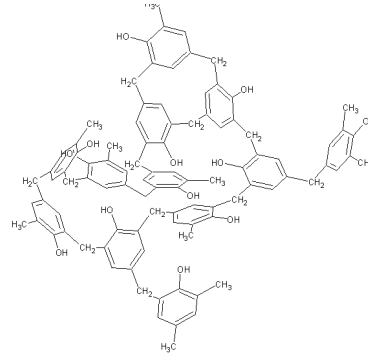
- Polyamide (PA 6.6 (Nylon), PA 6.10). PA 6 (Perlon) wird dagegen ringöffnend aus Caprolactam hergestellt.
- Polyester (PET, PBT)
- Bei Verwendung von Glycerin in Verbindung mit Dicarbonsäuren erhält man duroplastische (vernetzte) Polyesterharze
- Silikone (Bildung aus Silanolen)
- Technische Peptide sind Kondensationsprodukte der Aminosäuren (unter Einsatz von Schutzgruppen und Aktivatoren)
- Amylose (Bestandteil der Stärke) ist ein Kondensationsprodukt von Glukose

Polykondensation



Phenolharze

- Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd
- Dreidimensionales Netzwerk
- Duroplast
- Handelsname: Bakelit
- Einsatzgebiete:
 - Gehäuse
 - Isolatoren
 - Schleifscheiben (faserverstärkt)



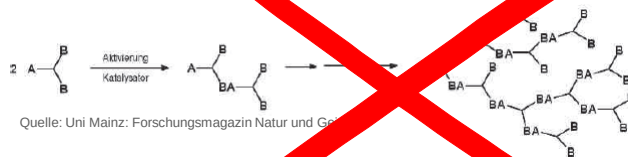
Quelle: wikipedia

Polykondensation



Hyperververzteigte Polymere mit baumartiger Struktur

- Kondensationsprodukt aus AB₂-Monomeren

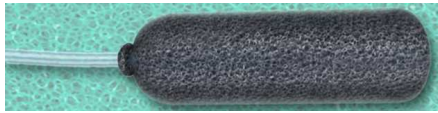


- Hyperververzteigte (nicht vernetzte) PEG, Polyglycerine
- Hervorragende Biokompatibilität, aber geringe Festigkeit und Viskosität, da keine Verschlingungen und Verhakungen möglich sind
- Potenzielle Einsatzgebiete:
 - Gewebekleber (Sealants)
 - Drug-delivery (Nano-Kapseln)

Polyaddition




- Nucleophile Addition von Monomeren unter Protonentransfer
- Monomere müssen mindestens zwei funktionelle Gruppen mit Doppelbindungen besitzen
- Im Gegensatz zur Polykondensation keine Abspaltung kleiner Moleküle
- Die Polyaddition ist wie die Polykondensation eine Stufenreaktion
- Die Polyaddition dient hauptsächlich der Herstellung von Polyurethanen
- Werden als Diolkomponente Polyester- oder Polyether-Polyole mit tiefem Tg verwendet, erhält man Polyurethane mit elastischen Eigenschaften
- Wasser zum Monomermix:
 - ⇒ CO₂
 - ⇒ PU-Schäume



PU-Schaum für endoluminale Vakuumtherapie
 Quelle: B.Braun/Aesculap
saugt in Wunden Flüssigkeit ab

Polyaddition am Beispiel Polyurethan (TPU)




$$\begin{array}{c}
 \text{OCN}-\text{R}-\text{NCO} + \text{HO}-\text{wavy}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}-\text{NCO} \\
 \text{Diisocyanat} \quad \quad \quad \text{Polyol} \quad \quad \quad \text{Diisocyanat} \\
 \downarrow \\
 \text{OCN}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{wavy}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}-\text{NCO} \\
 \text{Makrodiisocyanat (G = 1000 g/mol)} \\
 \downarrow \\
 \text{OCN}-\text{M}-\text{NCO} + \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{OCN}-\text{M}-\text{NCO} \\
 \downarrow \\
 \text{wavy}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{wavy} \\
 \text{langkettiges Weichsegment} \quad \quad \quad \text{kurzes Hartsegment}
 \end{array}$$

Polyol: Aliphatisches, amorphes Polyether- oder Polyesterdiol

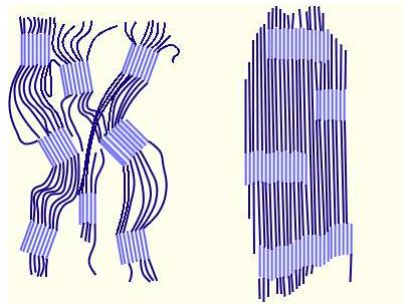
Diisocyanat: z.B. Diphenylmethandiisocyanat (MDI)

Produkte: Hirnhaut-Ersatz (Dura-Mater-Replacement), Katheterschläuche

Polyurethane: Elastizität



Entropie-Elastizität von thermoplastischen **Polyurethanen**:



Reversible Dehnung bis zum Sechsfachen der Ausgangslänge!

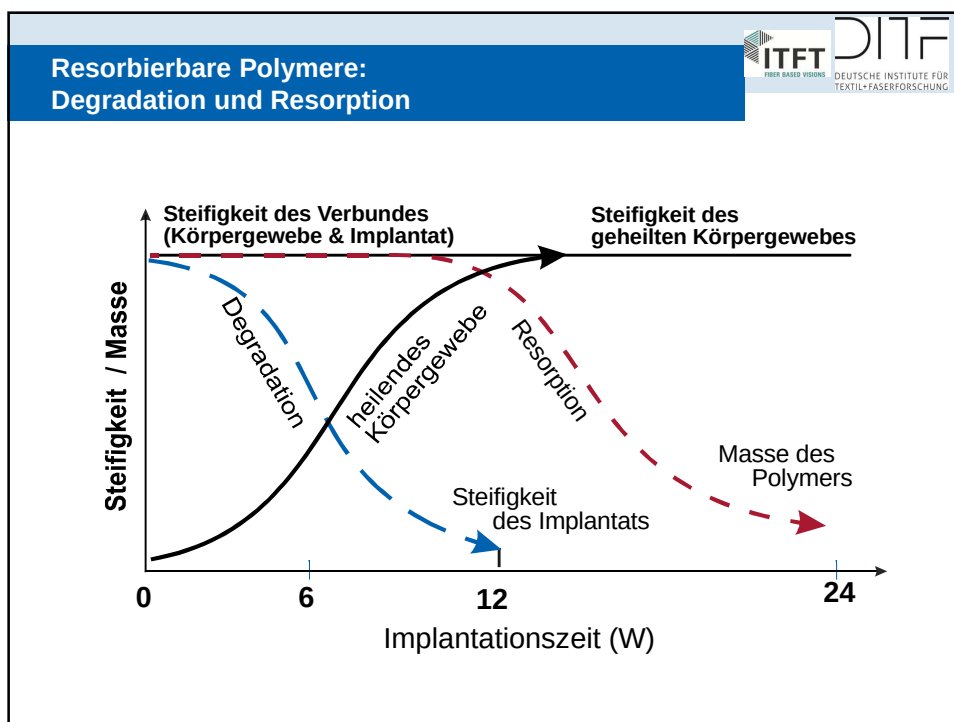
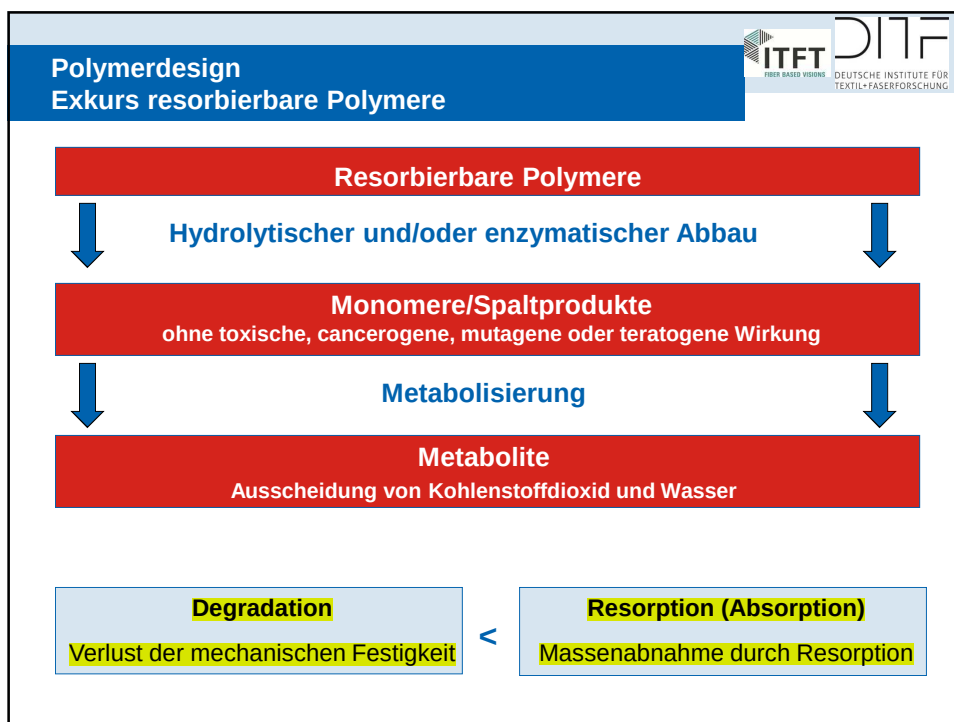
Quelle: www.chemgapedia.de

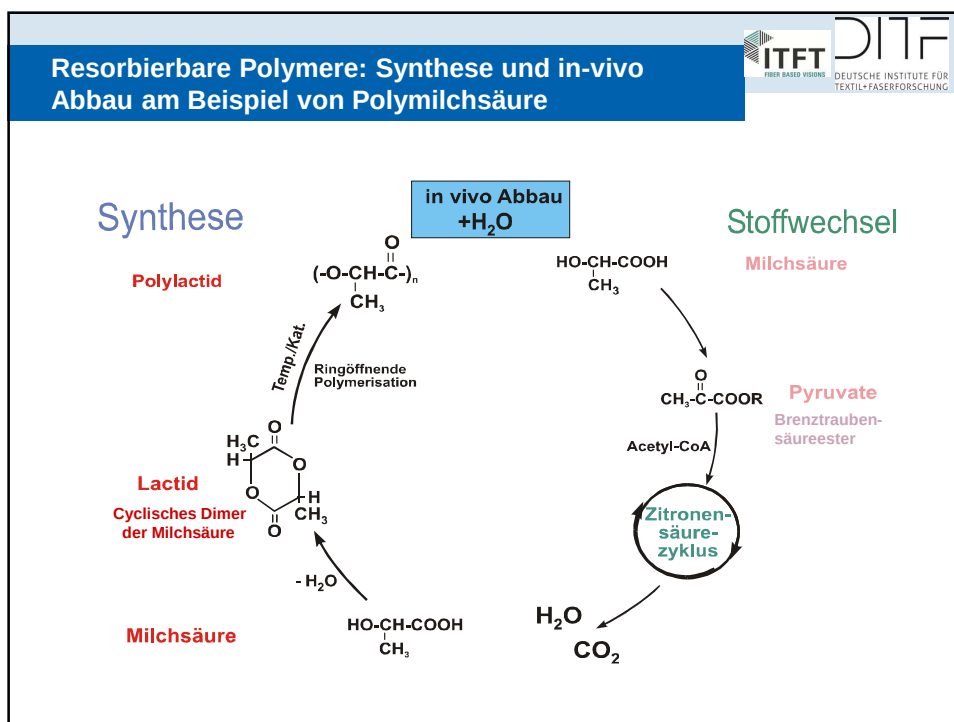
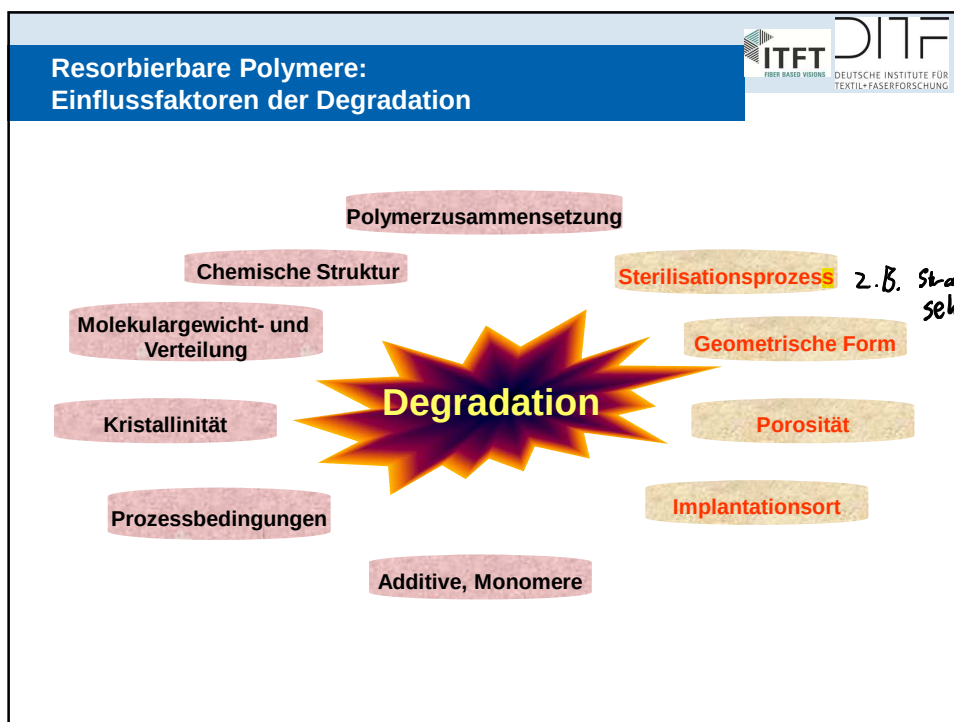
Modifizieren und Optimieren der Polymereigenschaften



Gezielte Eigenschaftsveränderung/Funktionalisierung durch:

- Polymerdesign
 - ⇒ Copolymerisation, Blockcopolymerisation
 - ⇒ Polymeranaloge Reaktionen
 - ⇒ Pfropfcopolymerisation (Grafting)
- Mischen von Polymeren (Polymerblends)
 - ⇒ Domänenbildung unverträglicher Polymere
 - ⇒ Weichmacher
- Einarbeiten von Additiven und Füllstoffen (Compounds, Composites)
 - ⇒ Verbundwerkstoffe
 - ⇒ Funktionalisierung (Antimikrobiell, Röntgenopak, Drug-delivery)
- Oberflächenmodifikation polymerbasierter Bauteile
 - ⇒ Plasma, PVD, CVD



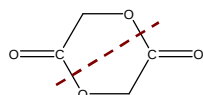


Resorbierbare Polymere: Grundbausteine

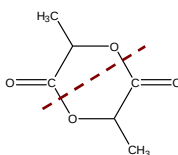


Monomere zur Synthese resorbierbarer Polymere:

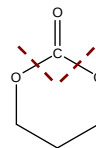
- Cyclische Ester (Lactone, Dimere der Säuren) und Carbonate
- Geeignet zur ringöffnenden Polymerisation (koordinativ) und Erzielung hoher Molekulargewichte



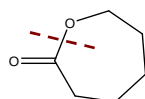
Glykolid



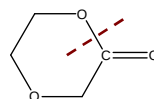
Laktid



Trimethylencarbonat



ε-Caprolacton

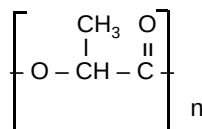


p-Dioxanon

Poly(lactid) (PLA) Homopolymer



Strukturformel:



Eigenschaften:

- sehr gute Gewebeverträglichkeit
- Biodegradation mit Gewichtsverlust nach 6 Monaten etwa 10 %
 - Degradationszeit ist abhängig von Molekülmasse (MW) und Kristallinität
 - höheres MW steigert Festigkeit und E-Modul und senkt die Bruchdehnung

Verarbeitung:

- Schmelzextrusion, Trockenspinnen → Fasern
- Spritzguss → kompakte Implantate

Anwendung:

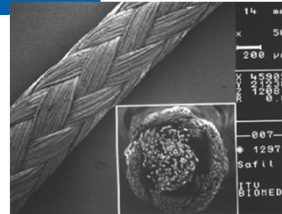
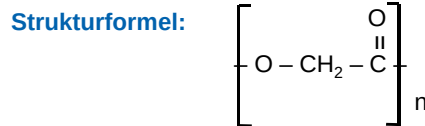
- Textile Implantate → Kreuzbandaugmentation, Gurtungen
- Faserverbundwerkstoffe → Osteosynthese (*Gesichtschirurgie*)
- kompakte Implantate → Anastomosenringe, Platten, Stifte



PLA-Pin

Quelle: <http://imperios-dental.de>

Polyglycolid (PGA) Homopolymer



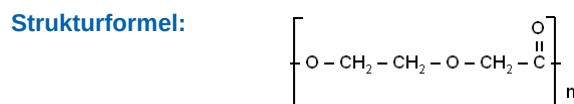
Eigenschaften:

- **schnelle Degradation**
 - ➔ nach 26 - 28 Tagen keine mechanische Festigkeit mehr vorhanden
 - ➔ abhängig von Verarbeitungs- und Lagerungsbedingungen (keine Feuchte)
- **langsamere Resorption durch steigende Kristallinität und zunehmendes MW**
 - ➔ kristalline Strukturen weisen in vivo längere Resorptionszeiten auf
- **Erhöhung der Kristallinität spritzgegossener Teile möglich**
 - ➔ durch Temperung oder definiert langsame Abkühlung
- **optimale Kristallinität nur bei Fasern erreichbar ➔ durch Verstreckung**

Verarbeitung: Schmelzextrusion

Anwendung: Nahtmaterial, Patches, Herniennetze, ...

Polydioxanon (PDO) Homopolymer



Eigenschaften:

- Degradationszeit (50 % nach 6-8 Wochen) zwischen PGA und PLLA
- stark elastisch dehnbar → relativ niedriger E-Modul und geringere Zugfestigkeit
- geringere mechanische Festigkeit als PGA

Verarbeitung: Schmelzextrusion, Lösung

Medizinische Produkte: Nahtmaterial, Patches, Kreuzbandaugmentation, Netze, Folien zur Nasen- und Orbitabodenrekonstruktion



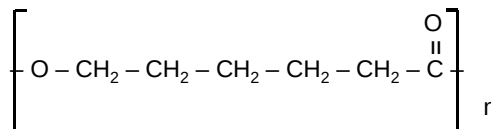
Nahtmaterial mit Widerhaken

- monofiles Nahtmaterial

Poly-ε-Caprolacton (PCL) Homopolymer



Strukturformel:



Eigenschaften:

- teilkristalliner Thermoplast (40 – 80%, je kleiner MW desto höher die Kristallinität)
- Glasübergangstemperatur – 60°C, **Schmelzpunkt 60 °C** Sterilisation problematisch
- sehr langsam degradierend (Abbau über mehrere Jahre)
- als Weichmacher bei PVC

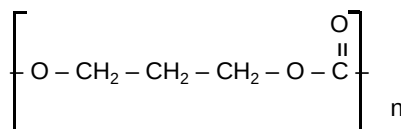
Verarbeitung: alle Arten der Kunststoffverarbeitung

Anwendung: Drug Delivery, Wurzelkanalfüller, Nahtmaterial, Tissue Engineering,
„innerer Weichmacher“ bei Copolymeren.

Polytrimethylencarbonat (PTMC) Homopolymer



Strukturformel:

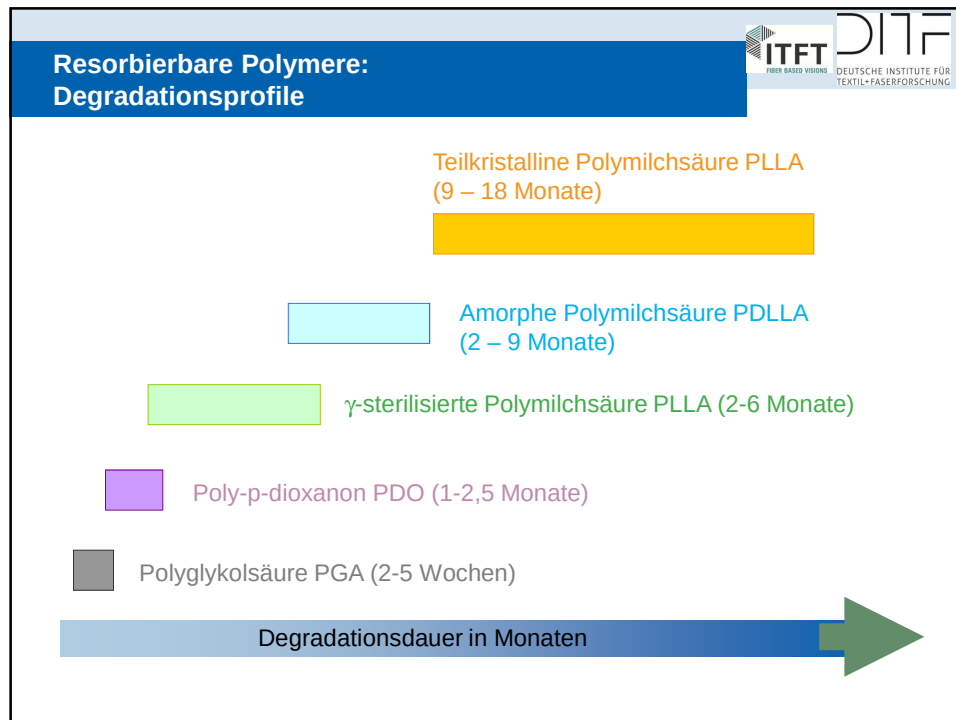


Eigenschaften:

- amorph, weich – *nicht teilkristallin*
- Glasübergangstemp. **–15° bis –20° C.**
- geringe mechanische Festigkeit
- langsame Degradation

Verarbeitung: alle Arten der Kunststoffverarbeitung

Anwendung: bisher keine Anwendung als reines Poly(TMC),
(in der Forschung als Adhäsionsprophylaxe, für Regenerationsmed.)
als ‚Weichmacher‘ in Blends und Copolymeren
z.B. in Kombination mit Glycolid in Nahtmaterial,
oder mit Lactid als Hautersatz.



Resorbierbare Polymere:

ITFT DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL-FASERFORSCHUNG

Nachteile der resorbierbaren Homopolymere:

PGA	Hohe Biegesteifigkeit, hohe Schmelztemperatur, sehr hydrolyseempfindlich
PLLA	Hohe Biegesteifigkeit, hochkristalline Bereiche degradieren sehr langsam. Geringe Querfestigkeit.
PDLLA	Da amorphe, nur bis ~ 40 °C mechanisch belastbar. Bei Anwesenheit von Monomer im Polymer Quellung.
PDO	Nur mäßige Querfestigkeit. Extrem sensibel bei thermoplastischer Verarbeitung. Degradationsprofil stark von Herstellprozess abhängig.
PCL	Extrem langsame Degradation und Resorption. Schmelzpunkt problematisch für EO-Sterilisation und Transport
PTMC	Da amorph und $T_g \sim -15$ °C keine mechanische Stabilität bei RT.

- Wunsch nach Kombination der Eigenschaften
- Lösung durch Copolymerisation (Polymerdesign)

Resorbierbare Polymere: Statistische Copolymere



- Im Monomermix werden zwei oder mehr unterschiedliche Monomere vorgelegt. Die Polyreaktion erfolgt einstufig.
- Das Einpolymerisieren der Monomere erfolgt entsprechend der Reaktivitäten und der Konzentration der Monomere
- Sequenz beispielsweise -A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-
- Glasumwandlungspunkt und Schmelzpunkt liegen entsprechend den Molenbrüchen zwischen denen der Homopolymere aus A und B
- Die Kristallinität wird mit steigendem Comonomeranteil erniedrigt. Bei Comonomeranteilen zwischen 80:20 und 20:80 meist nur noch amorphe Produkte.
- Kommerzielle **statistische** Copolymere:
G/L 90/10: Nahtmaterial Vicryl (teilkristallin)
G/L 28/72: Amorphes Beschichtungspolymer für Nahtmaterial *komplett amorph*
L/DL 70/30: Osteosyntheseplatten, Pins, Schrauben (amorph)

Resorbierbare Polymere: Blockcopolymerisation



Ziel: Hohe Festigkeit bei höchster Flexibilität

- Zwei- oder mehrstufige Polyreaktion
- 1. Stufe: Dihydroxyterminiertes Weichsegment (stat. Copolymer) mit $T_g \ll RT$. Funktion als innerer Weichmacher.
- 2. Stufe: Zugabe von Hartsegmentmonomer (Glykolid, Laktid) zur Polymerisation der kristallinen Hartsegmente



Anwendung:

- Monofiles, resorbierbares Nahtmaterial
- Nervenleitschiene, Gefäßverschluss



Resorbierbarer Gefäßverschluss nach Punktion

Polymeranaloge Reaktionen



Definition:

- Reaktionen an Makromolekülen, bei denen deren chemische Zusammensetzung und deren Eigenschaften **unter Beibehalt** des Polymerisationsgrades verändert werden
- Polymer backbone (Hauptkette) bleibt praktisch unverändert
- Erfolgen meist an funktionellen Gruppen (Carbonyl, Ester, Halogen...) der Polymerkette
- Können auch radikalisch initiiert sein $\Rightarrow$ Pfropfcopolymerisation

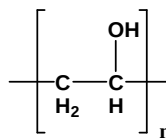
Einsatz polymeranaloger Reaktionen:

- Herstellung von (wasserlöslichem) Polyvinylalkohol (PVA)
- Celluloseacetat (Haemostyptika)
- Peptidsynthese nach Merrifield

Polymeranaloge Reaktionen: Polyvinylalkohol



Strukturformel:



Eigenschaften:

- Thermoplast, Wasserlöslichkeit abhängig von Hydrolysegrad und Taktizität
- Glasübergangstemperatur 70- 85°C, Schmelzpunkt 180 - 220 °C
- Schichtbildend, emulgierend
- Teilkristallin, bildet Wasserstoffbrücken aus

Anwendung:

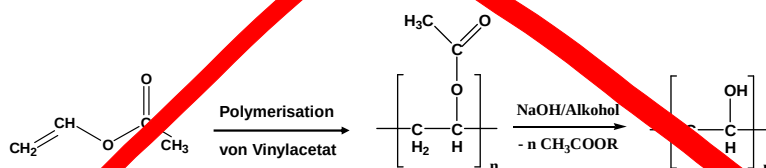
- Bestandteil von Klebern
- Als Hydrogel in Eintages-Kontaktlinsen
- Hygiene und Inkontinenzprodukte
- Bestandteil künstlicher Tränenflüssigkeit

~~Polymeranaloge Reaktionen:~~ Polyvinylalkohol (PVA)

- PVA nicht direkt aus Ethanol polymerisierbar: Tautomerie zu Acetaldehyd



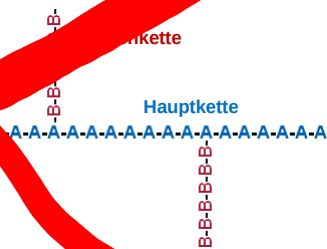
- Lösung: Polymeranaloge Umsetzung von Polyvinylacetat (PVAc), das leicht aus Vinylacetat herstellbar ist.



- Über den Hydrolysegrad und die Taktizität lassen sich Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit und Kristallinität in weiten Grenzen steuern

Polymeranaloge Reaktionen:
Pfropfpolymere (graft copolymers)

- Radikalische (β - oder γ -Strahlung) oder ionische Initiierung an vorgefertigtem Polymer (Makroinitiator)
- Umsetzung mit meist unpolaren Monomeren (B) unter Aushängen der aufgepfropften Seitenkette



Anwendung:

- Ionenaustauscherharze (perabsorber)
- amphiphile Harze (hydrophile und hydrophobe Bereiche)
- Komplexitätserhöhung (Verträglichkeit) zu anderen Polymeren
- Harze zur Anbindung von bioaktiven Verbindungen und Biologika

Polymermischungen Polymer blends



Warum Polymermischungen?

- Analog zu Copolymerisationen sind Eigenschaftskombinationen der beteiligten Polymere erwünscht (z.B. steif und schlagzäh)
- Neuentwicklung von Polymeren mit spezifischem Eigenschaftsprofil ist teurer als die Herstellung von Polymermischungen
- Prozessierbarkeit von Polymeren soll verbessert oder verbilligt werden

Schwierigkeiten bei Polymermischungen:

- Bis auf wenige Polymerkombinationen (z.B. PET/PBT und PPO/PS) sind Polymere nicht einphasig mischbar
- Die Eigenschaften von Mischungen nicht einphasig mischbarer (immiscible) Polymere sind schwierig vorhersagbar

Polymermischungen Polymer blends

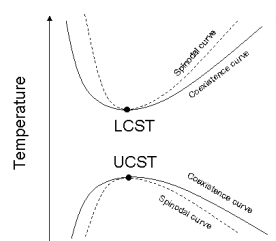


Klassifizierung von Polymermischungen

Einphasig (selten)

„miscible blends“

Singulärer Tg zwischen denen der Reinkomponenten



Quelle: <http://en.wikipedia.org/wiki/>

Phasenseparation

„Immiscible blends“

Separate Glasumwandlungspunkte der Komponenten detektierbar

Compatible blends
makroskopisch einheitlich

Incompatible blends
makroskopisch uneinheitlich

Grund für schlechte Mischbarkeit:

- Geringe Entropiezunahme: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Blends zeigen meist LCST und/oder UCST

Polymermischungen Polymer blends



Herstellen von Polymermischungen:

- Labor: Aus gemeinsamer Lösung durch Abziehen des Lösemittels
- Technik: Auf (Doppelschnecken-) Extrudern (Compoundern) unter intensiver mechanischer Vermischung
- Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern (Pfcopopolymere) bei nicht mischbaren Polymeren für bessere Grenzflächenhaftung

Anwendung unverträglicher Polymermischungen:

- High Impact Polystyrol (HIPS) durch Zumischung von Synthesekautschuk
- PET/PVA-Blends für Flaschen (CO₂-Barriere durch Schichtmorphologie)
- Durch uniaxiale Reckung Umformung der sphärischen zu stabartigen Domänen (ähnlich Faserverbundwerkstoffe)



Recken



ähnlich Faserverbund

Compounds und Additive: Definitionen



Compoundieren:

- Kunststoffveredlung unter möglichst homogener Einarbeitung von Füllstoffen und Additiven (Masterbatches) in Thermoplaste
- Erfolgt meist auf Doppelschneckenextrudern mit nachfolgender Granulation
- Die hohe Scherung in Doppelschneckenextrudern verhindert Bildung größerer Agglomerate des Füllstoffes/Additivs

Compounds:

- Verarbeitungsfertige Mischungen von Polymeren mit Additiven, die für die Herstellung der Endprodukte erforderlich sind

Compounds and Additive:



Technische Additive:

- Antioxidantien
- UV-Stabilisatoren
- Antistatika
- Flammenschutzmittel (phosphorhaltige Verbindungen)
- Schlagzähmodifikatoren
- Farbstoffe, Pigmente, Ruß (Farbmasterbatch)
- Füllstoffe (Ruß, Talkum...) zur Kostenersparnis
- Weichmacher
- Nukleierungsmittel (Kristallisationsbeschleuniger)
- Verstärkungsstoffe (Glasfaser, Kohlefaser)

Compounds and Additive:



Additive für medizinische Anwendungen:

- Bariumsulfat zur Röntgensichtbarkeit (Stents, Biopsie-Marker)
- Tricalciumphosphat oder Hydroxylapatit in resorbierbaren Polymeren als Knochenersatzmaterialien
- Nanosilber oder Triclosan für antibakterielle Ausrüstung
- Antibiotika zur nicht systemischen Therapie (lokale Freisetzung)
- Gestagen in EVA-Stäbchen als Langzeit-Kontrazeptivum (Implanon)
- FDA-zugelassene Farbstoffe für resorbierbare Implantate für bessere Sichtbarkeit im OP-Feld

Composites: Definition



Composites: *≠ Compounds*

- Composites sind Verbundwerkstoffe, die aus mindestens zwei miteinander verbundenen Materialien mit stark unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften bestehen.
- Sie bestehen aus einer Verstärkungskomponente (häufig Fasern) und einer Matrixkomponente *Matrix: entweder Duroplast oder Thermoplast*
- Die Materialien sind im Verbundwerkstoff auf makro- oder mikroskopischem Maßstab separiert und individuell wahrnehmbar.
- Im Gegensatz zu Compounds besteht die polymere Matrix häufig aus Duroplasten, gebildet durch Vernetzung niederviskoser Edukte.
- Eigenschaftsziele: Hohe Steifigkeit und Festigkeit bei geringem Gewicht (Leichtbau, **Osteosyntheseplatten**)

Composites:



Thermoplast-Matrix versus Duroplast-Matrix:

	Thermoplast	Duroplast
Viskosität	Hoch	Niedrig
Durchdringung Faserbündel	Schlecht	Gut
Faser-Matrix-Haftung	Mäßig	Gut
Kraftaufnahme über Tg	Gut (bei teilkristalliner Matrix)	Schlecht
Zykluszeiten	Kurz	Lang
Recyclebarkeit	Gut	Schlecht

Composites



Verstärkungsmaterialien:

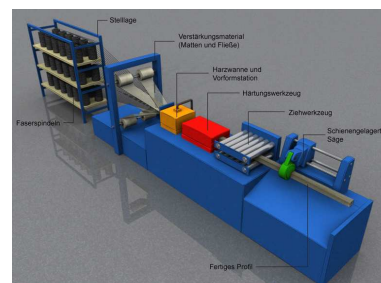
- Glasfasern (kostengünstig)
 - Kohlenstofffasern (Karbonfaser)
 - Keramikfasern
 - Aramidfasern (Nomex™, Kevlar™)
 - Nylonfasern
 - Naturfasern (Flachs, Hanf)
- Kommen bei Schichtverbunden in Form von Geweben, Gelegen, Matten und Geflechten zum Einsatz
- Glas- oder Keramikpartikel bei Teilchenverbundwerkstoffen wie Dentalcomposites oder Polymerbeton

Composites: Herstellungsverfahren



Pultrusion (Strangziehen)

- Thermoplast- und Duroplast-Matrix möglich
- Sowohl Fasern (Rovings) als auch Faserhalbzeuge (Gewebe, Geflechte etc.) sind einziehbar
- Zum Teil Verwendung von Hybridgarn, das sowohl die Matrix als auch die Faserkomponente enthält (Twintex: Glasfaser/PP)
- Preisgünstiges Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Kunststoffprofile
- Gekrümmte Profile sind ebenfalls herstellbar



Quelle: S. Demierre in <http://de.wikipedia.org/wiki/Strangziehen>

Composites: Herstellungsverfahren



Spritzguss mit Kurzfasern

- Analog Standardspritzguss
- Matrix thermoplastisch
- Kurzfasern sind isotrop im Bauteil angeordnet
- Kostengünstiges Verfahren, aber nicht optimale Verstärkung

Resin Transfer Moulding RTM (Spritzpressen)

- Fasern (Flächen) werden mehrschichtig in Form eingelegt
- Umspülung der Fasern mit dem Harz unter Druck
- Aushärten des Harzes unter Temperatureinwirkung

Composites: Herstellungsverfahren



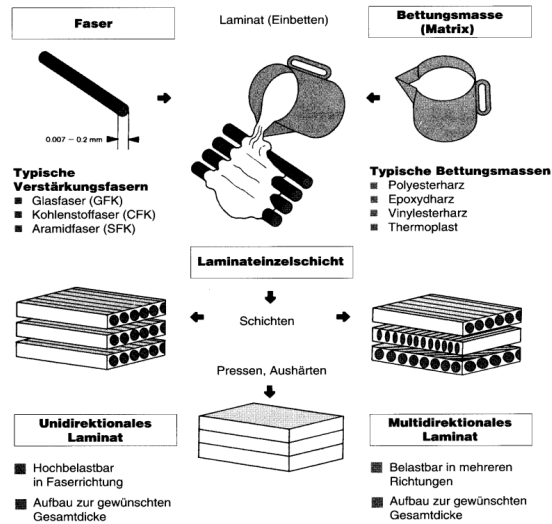
Laminatverfahren:

- Individuelle Faserausrichtung
- Fasern liegen in Form von Flächengebilden (Faserhalbzeuge) vor (Gelege, Matten, Gewebe, Geflechte....)
- Es werden Schichten der Faserhalbzeuge in der Form gebildet (unterschiedliche Ausrichtungen möglich)
- Schichten werden mit den Harzkomponenten getränkt, wobei überschüssiges Harz und Lufteinschlüsse entfernt werden (Handlege-, Prepreg-, Vakuuminfusions- und Wickelverfahren)
- Das Harz wird abschließend in einem Autoklaven ausgehärtet

Composites: Herstellungsprinzip der Lamine



Aufbau der Faserverbund- werkstoffe



Composites: Applikationen



Beispiele aus der Technik

- Flugzeugbau (Seitenleitwerk Airbus, Rotorblätter Hubschrauber)
- Fahrzeugbau (Reifen, Bremsbeläge)
- Schiffsbau (Bootskörper, Masten)
- Sportartikel (Tennisschläger)
- Energie (Rohre, Rotoren Windkraftanlagen)



Medizinische Anwendungen

- Kohlefaserkomposites als Ersatz für metallische Implantate
- Schienung und Aufbau von Zähnen (Stifte)
- Faserverstärkte, resorbierbare Osteosyntheseplatten
- Glas- und Keramikugeln in UV-härtender Matrix als Zahnfüllung mit Anpassungsmöglichkeit an die Farbe des Zahnes

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Verfahren

- Niederdruckplasma
- Atmosphärenplasma (Corona)
- Physical Vapor Deposition
- Chemical Vapor Deposition



Nordlicht: Natürliches Plasma
Quelle: Wikipedia

Ziele

- Oberflächenreinigung und –aktivierung
- Hydrophilierung/Hydrophobierung
- Chemische Funktionalisierung (z.B. Carboxyl- und Amingruppen)
- Organische Beschichtungen (Polymerbeschichtung)
- Erzeugung harter Schichten

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Grundlagen Plasma

- Plasma wird als vierter Aggregatzustand bezeichnet
- Plasma beschreibt ein Gas, dessen Atome vollständig in Ionen und Elektronen aufgeteilt sind (elektrisch leitendes Gas)
- Plasmen zeigen charakteristisches Leuchten. Blitze und Nordlicht sind in der Natur auftretende Plasmen.
- Technisch werden Plasmen durch das Anlegen elektrischer Felder, hochfrequenter Wechselspannungen und durch Mikrowelleneintrag erzeugt.
- Unterschieden wird zwischen Atmosphärenplasma (Corona) und Niederdruckplasma (Plasma enhanced CVD)

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Atmosphärendruckplasma (Corona)

- Erzeugung durch hochfrequente Wechselspannung (10 – 20 kV)
- Zu behandelndes Gut (meist Folie) läuft über geerdete Walze, auf der Gegenseite befindet sich die eng anliegende Elektrode
- Die Plasmabehandlung erfolgt auf der Seite der Elektrode
- Kein abgeschlossenes Reaktionsgefäß oder Vakuumschleusen-technik notwendig: Kostengünstiges Inline-Verfahren
- Schwierigkeit besteht in der Vermeidung von „Durchschlägen“, die Brandlöcher im behandelnden Gut erzeugen
- Dient der Reinigung und Oberflächenaktivierung von Kunststoffoberflächen zur Haftverbesserung von Beschichtungen und Lacken
- Oberflächenspannung nimmt nach Lagerung wieder ab.

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Niederdruckplasma

- Erfolgt im Hochvakuum in geschlossenem Reaktor. **Inline-Prozesse nur mit aufwändiger Schleusentechnik zu realisieren.**
- Plasmen werden durch Mikrowellen, Hochfrequenz oder elektrische Entladung nach Einleitung des Arbeitsgases (Argon) gezündet.
- Neben dem Arbeitsgas können weitere Gase eingeleitet werden

Prozeßvielfalt:

- Reinigung/Aktivierung
- Oberflächenfunktionalisierung (Gasmix)
- Plasmopolymerisation (Gasmix)
- Sputtern (Targetmaterial auf Substrat)



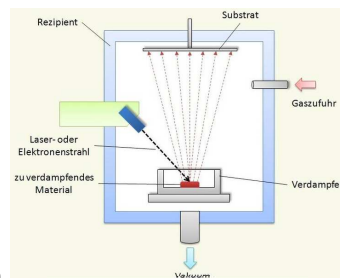
Niederdruckplasma
Quelle: pfmmmedical.de

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

- Erfolgt im Hochvakuum in geschlossenem Reaktor.
- Targetmaterial liegt in fester Form vor und wird verdampft (Ionenbeschuß, Laser- oder Elektronenstrahl, Lichtbogen)
- Verdampftes Targetmaterial wird durch elektrische Felder auf das Substrat geleitet und bildet dort Schichten aus
- Zur homogenen Beschichtung aller Flächen wird das Bauteil rotiert.
- Metall- und Kohlenstoffschichten
- Bei Verwendung von O_2 oder N_2 als Gas auch Metalloxid- und Metallnitrid-Schichten
- Schichtdicken: Nano- bis Mikrometerbereich



Aufbau PVD-Reaktor
Quelle: <http://de.wikipedia.org/>

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

- Erfolgt wie PVD im Hochvakuum in geschlossenem Reaktor.
- Am erhitzten Substrat wird durch Reaktion aus der Gasphase eine feste Schicht abgeschieden.
- Voraussetzung ist die Existenz flüchtiger Eduktverbindungen, die in einer chemischen Reaktion die gewünschte Schicht bilden können
- Im Gegensatz zur PVD ist auch die homogene Beschichtung geometrisch **komplexer Bauteile** möglich
- Diamantschichten können durch ein Volumenverhältnis von 99 % H_2 und nur 1 % Methan oder Acetylen hergestellt werden.

Oberflächenmodifizierung polymerbasierter Bauteile



Bedeutung von PVD, CVD und Plasma für die Medizintechnik

- Plasmasterilisation
- Hydrophilisierung zur Vermeidung von Biofilmen z.B. an Dauerkathetern
- Erhöhung der Biokompatibilität durch Titanisierung von Netzimplantaten:
Niedrige Entzündungsraten und reduzierte Fremdkörperreaktionen durch
30 – 50 nm Schicht aus Titanoxid auf Kunststoff (PVD)
- Erzeugung funktioneller Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl, Amin- und Imin-
Gruppen) zur Anbindung von Peptiden und Kohlenhydraten:
⇒ Biologisierung der Oberfläche
- Organische Beschichtungen durch Plasmapolymerisation
- Beschichtung von Instrumenten mit harten TiN oder Diamantschichten,
insbesondere bei Scheren und Skalpellen

DITF
DEUTSCHE INSTITUTE FÜR
TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Die Zukunft ist Textil

Kontakt: sven.oberhoffner@itvp-denkendorf.de
Tel.: 0711 / 9340-194
www.itvp-denkendorf.de