



Masterarbeit

Compoundierung von Filamenten für medizinische FFF-Anwendungen

verfasst von

Birgit Payr

eingereicht am

Leoben, 22. November 2016

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer für die hervorragende Betreuung der Masterarbeit und bei Herrn DDI Matthias Katschnig für seine schnellen, kompetenten Ratschläge und seine Ermutigung in schwierigen Situationen bedanken.

Dem Team des Projektes iPrint sowie den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung danke ich für ihre innovativen Ideen und Lösungsansätze sowie dafür, dass sie mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ich danke auch meinen Eltern, welche mir diese Ausbildung ermöglichten und mir stets Kraft und Rückhalt gaben. Ein ganz spezielles Dankeschön geht schließlich auch an Andreas für seine geduldige und allzeitige Hilfe und Unterstützung.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Im Projekt iPrint am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung sollten Kranialimplantate mit Hilfe des FFF (Fused Filament Fabrication)-Prozesses intraoperativ und direkt vor Ort im Operationssaal erzeugt werden. Als nötige Basis für einen reproduzierbaren FFF-Prozess waren Filamente mit definierten, reproduzierbaren Eigenschaften als Ausgangsmaterial erforderlich.

Eingebettet in diesem Projekt war es Ziel dieser Arbeit, hochqualitative Filamente qualitätsgesichert bereitzustellen. Durch eine geeignete Prozessführung in der Filamentproduktion sollten Vakuolenfreiheit, konstante Durchmesser ($1,75 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$) und geringe Ovalität ($\pm 0,05 \text{ mm}$) des Filamentes erzeugt werden, da sie für eine gute Druckführung und einen konstanten Volumenstrom nötig sind. Des Weiteren war durch Beimengung von Hydroxylapatit eine Bioaktivierung der Filamente geplant. Der Druck von Testimplantaten mit den neugewonnenen Filamenten sollte eine Evaluierung der Qualität sichern.

Aus einer Vielzahl von potentiellen Maschinen- und Prozessparametern wurden jene Faktoren sowie deren Einstellfenster gefunden, welche die Qualität des hergestellten Filamentes maßgeblich beeinflussten. So zeigte sich, dass maschinenseitig vor allem der Fokus auf die Einstellungen an der Schmelzepumpe gelegt werden muss. Ein drehzahl geregelter Zustand mit positivem Differenzdruck zwischen Ein- und Auslaufdruck führte zu ausreichend rundem Filament. Als zweiter wichtiger Faktor konnte eine gezielte Auslegung des Abkühlprozesses ausgemacht werden. Nur eine möglichst langsame und gleichzeitig gleichmäßige Abkühlung des Filamentes (geringer Temperaturgradient im Filament) kann die Bildung von Eigenspannungen im Filament unterbinden, welche sich ansonsten entweder in Form von Vakuolen bei bereits eingefrorener Randschicht oder in Form von erhöhter Ovalität, wenn die Randschicht noch verformbar ist, auswirkt. Dazu bedarf die Kühlstrecke einer möglichst langen Kühlung an Luft, realisiert durch einen großen Airgap inklusiver zusätzlicher Luftkühlung z.B. in Form eines Ventilators, gefolgt von einer Abkühlung im beheizten und sequentiell temperierbaren Wasserbad.

Anhand dieser Einstellungen war es möglich, medizinische Filamente mit guter Qualität aus ungefüllten Kunststoffen herzustellen. Auch die anschließende Produktion von Filamenten aus Polymer/Hydroxylapatit-Compounds wurde unter denselben Einstellungen durchgeführt. Zur Überprüfung der Druckbarkeit der bioaktivierten Filamente wurde als letzter Schritt ein Modell eines Implantates im FFF-Prozess gedruckt. Dieser Testdruck verlief erfolgreich.

Abstract

The goal of the project iPrint at the Chair of Polymer Processing was to manufacture cranial implants during an operation right in the surgical suite via the FFF (Fused Filament Fabrication)-process. Filaments with defined and reproducible properties were required as source material for a reproducible FFF-process.

The aim of this work, that was part of this project, was to provide filaments with high and assured quality. A good printability and a constant volume flow require absence of voids, a constant diameter ($1,75 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$) and a low ovality ($\pm 0,05 \text{ mm}$), which are achieved through proper process management of the filament fabrication. Furthermore a bioactivation of filaments was planned by adding hydroxyapatite. The printing of a model of the implant out of the newly acquired filaments should ensure the evaluation of the quality.

Those factors as well as their setting windows, that mostly influence the quality of the produced filament, had to be found in a variety of potential machine and process settings. Regarding the machine settings it was shown that the most important ones are the settings of the pumping gear. A speed-controlled status with a positive differential pressure between inlet and outlet pressure led to a round filament. The second important factor was a specific designing of the cooling process. Only a preferably slow and smooth cooling of the filament (low temperature gradient of the filament) could avoid internal stresses that arise otherwise either voids, if the surface layer is already frozen, or a higher ovality of the filament, if the surface layer still can be deformed. Therefore the cooling path had to be equipped with an airgap as long as possible and additional air cooling, e.g. a fan, followed by a heated and sequentially temperature controllable water bath.

Based on these settings it was possible to produce medical filaments with good quality out of unfilled polymers. Also a fabrication of filaments out of polymer/hydroxyapatite-compounds was feasible with these settings. As a last step a model of an implant was printed via the FFF-process to examine the printability of the bioactivated filaments. This test print was successful.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	9
2	STAND DER TECHNIK	10
2.1	FFF-PROZESS	10
2.2	FFF-MATERIAL	16
2.2.1	<i>Produktion der Filamente</i>	16
2.2.2	<i>Biologische, biologisierte und biofunktionalisierte Implantate</i>	17
2.2.3	<i>Biokompatible Materialien</i>	18
3	ANLAGENAUFBAU UND VERWENDETE MESSGERÄTE UND MATERIALIEN	23
3.1	ANLAGENAUFBAU	23
3.1.1	<i>Compounder</i>	24
3.1.1.1	Theysohn TSK30	24
3.1.1.2	Leistritz ZSE18MAXX-HP	25
3.1.2	<i>Kühlstrecke</i>	26
3.1.3	<i>Abzug und Wickler</i>	31
3.1.4	<i>Kneeter, Mühle und HKR</i>	32
3.1.5	<i>3D-Drucker Wanhao Duplicator i3</i>	33
3.2	MESSGERÄTE	34
3.2.1	<i>Dickenmessgerät Sikora Laser Series 2010 T</i>	34
3.2.2	<i>Rheometer Anton Paar MCR501</i>	37
3.2.3	<i>Dynamisches Differenzkalorimeter Mettler Toledo DSC1</i>	38
3.2.4	<i>Mikroskop Olympus BX51</i>	38
3.3	VERWENDETE MATERIALIEN	39
4	VERSUCHSPLANUNG	42
5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE	47
5.1	EVALUIERUNG DER MESSMETHODIK UND WIEDERHOLBARKEIT DER MESSUNGEN	47
5.1.1	<i>Einfluss des Dickenmessgerätes Sikora Laser Series 2010 T</i>	47
5.1.1.1	Einfluss der Position des Dickenmessgerätes zum Filament	47
5.1.1.2	Einfluss der Position des Dickenmessgerätes vor und nach dem Abzug	48
5.1.2	<i>Wiederholbarkeit der Versuche</i>	49
5.1.3	<i>Verweilzeit</i>	51
5.2	EVALUIERUNG DER HAUPTFAKTOREN UND DEREN EINSTELLFENSTER	52
5.2.1	<i>Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit (Verstreckung des Filamentes)</i>	52
5.2.2	<i>Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades</i>	53
5.2.3	<i>Einfluss der Temperaturerhöhung in den einzelnen Becken des Wasserbades</i>	56
5.2.4	<i>Einsatz zusätzlicher Luftkühlung im Airgap</i>	57
5.2.5	<i>Ermittlung der Position der Entstehung der Ovalität</i>	59
5.2.6	<i>Einfluss der Schmelzepumpe</i>	60
5.2.6.1	Variation des Differenzdruckes	60
5.2.6.2	Schmelzepumpe druck-/drehzahl geregelt	62
5.2.7	<i>Änderungen der Ovalität und des Durchmesser nach der Produktion</i>	63
5.2.7.1	Änderungen nach ΔT (Warmlagerung)	63

5.2.7.2	Änderungen nach Δt (Lagerung bei Raumtemperatur)	64
5.3	POLYPROPYLEN BA212E	66
5.3.1	<i>Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe</i>	66
5.3.2	<i>Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes</i>	67
5.3.2.1	Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades	67
5.3.2.2	Zusätzliche Luftkühlung im Airgap	71
5.4	POLYCARBONAT MAKROLON 3107	72
5.4.1	<i>Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes</i>	73
5.4.1.1	Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades	73
5.4.1.2	Zusätzliche Kühlung im Airgap	77
5.4.2	<i>Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe</i>	79
5.5	POLYPHENYLSULFON ULTRASON P 3010	80
5.6	POLYMER/HAP-FILAMENTE	81
5.6.1	<i>Herstellung mittels Knetter und HKR</i>	81
5.6.1.1	Knetprozess	82
5.6.1.2	Filamentproduktion am HKR	84
5.6.2	<i>Herstellung der Polymer/HAP-Filamente</i>	85
5.6.2.1	PP/HAP-Filament	85
5.6.2.2	PC/HAP-Filament	87
5.7	ERSTE ABSCHÄTZUNG DER DRUCKBARKEIT DER POLYMER/HAP-FILAMENTE	90
6	RESÜMEE UND AUSBLICK	91
7	LITERATURVERZEICHNIS	95
8	ANHANG	98
8.1	EVALUIERUNG DER MESSMETHODIK UND REPRODUZIERBARKEIT DER MESSUNGEN	98
8.1.1	<i>Einfluss des Dickenmessgerätes Sikora Laser Series 2010 T</i>	98
8.1.1.1	Einfluss der Position des Dickenmessgerätes zum Filament	98
8.1.1.2	Einfluss der Position des Dickenmessgerätes vor und nach dem Abzug	100
8.1.2	<i>Reproduzierbarkeit der Versuche</i>	101
8.2	EVALUIERUNG DER HAUPTFAKTOREN UND DEREN EINSTELLFENSTER	103
8.2.1	<i>Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades</i>	103
8.2.2	<i>Einsatz zusätzlicher Kühlung im Airgap</i>	111
8.2.3	<i>Ermittlung der Position der Entstehung der Ovalität</i>	112
8.2.4	<i>Einfluss der Schmelzepumpe</i>	114
8.2.4.1	Variation des Differenzdruckes	114
8.2.4.2	Schmelzepumpe druck-/drehzahl geregelt	117
8.2.5	<i>Änderungen der Ovalität und des Durchmessers 24 Stunden nach der Produktion</i>	118
8.3	POLYPROPYLEN BA212E	124
8.3.1	<i>Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe</i>	124
8.3.2	<i>Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes</i>	126
8.3.2.1	Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades	126
8.3.2.2	Zusätzliche Kühlung im Airgap	129
8.4	POLYCARBONAT MAKROLON 3107	130
8.4.1	<i>Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes</i>	130
8.4.1.1	Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades	130
8.4.1.2	Zusätzliche Kühlung im Airgap	135

8.4.2	<i>Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe</i>	138
8.5	POLYPHENYLSULFON ULTRASON P 3010	139
8.6	POLYMER/HAP-FILAMENTE.....	141
8.6.1	<i>PP/HAP-Filament</i>	141
8.6.2	<i>PC/HAP-Filament</i>	142

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es, hochqualitative Filamente qualitätsgesichert für einen 3D-Medizindrucker, der im Projekt iPrint konstruiert wurde, bereitzustellen. Mit Hilfe des FFF (Fused Filament Fabrication)-Prozesses sollten aus diesen Filamenten im Rahmen dieses Projektes Kranialimplantate erzeugt werden. Dadurch wird ein schneller Druck der Implantate ermöglicht, welcher eine intraoperative Herstellung erlaubt, die eine ansonsten weitere notwendige Operation erübrigen lässt. Da die Arbeit mit dem FFF-Druck außerdem sauber ist, d.h. ohne z.B. Pulverrückstände, kann eine kompakte Bauweise auch im Operationssaal eingesetzt werden. [13]

Diese Filamente können aus unterschiedlichen Materialien, wie beispielsweise den Hochleistungskunststoffen Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyphenylsulfon (PPSU), bestehen und durch die breite Auswahl patientenspezifisch angewendet werden. Ein Hinzufügen von Hydroxylapatit (HAP) ermöglicht außerdem eine bessere Osseointegration. Diese beschreibt die Interaktionen zwischen lebenden Knochen und dem Implantat, speziell in Bezug auf die Langzeitwirkung der Implantate [1]. Aufgrund dieser erwähnten unterschiedlichen, patientenspezifischen Materialien und der zusätzlichen Möglichkeit durch entsprechende Software die Geometrie von Implantaten dem Patienten genau anpassen zu können, ist FFF der favorisierte Prozess in der Herstellung von Kranialimplantaten.

Als nötige Basis für den reproduzierbaren FFF-Prozess sind Filamente mit entsprechenden Eigenschaften als Ausgangsmaterial erforderlich. Diese Eigenschaften sind sowohl eine ausreichend gute Oberflächenqualität als auch eine gute mechanische Festigkeit, welche durch eine geeignete Prozessführung in der Filamentproduktion erreicht werden.

Derzeit ist eine Herstellung von Filamenten aus biokompatiblen Materialien nur mit ungenügender Qualität möglich, da während des Compoundiervorganges diverse Probleme wie Durchmesserchwankungen, Sprödigkeit der Filamente und das Vorhandensein von Vakuolen auftreten. Letztere sind Hohlräume im Inneren der Filamente, die durch die Bildung von Eigenspannungen im Abkühlprozess entstehen.

In dieser Arbeit sollten diese Probleme beseitigt werden und Filamente auf Basis von Hydroxylapatit (HAP)-Compounds bzw. anderer, unmodifizierter, biokompatibler Polymere, wie Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC), am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung gefertigt werden.

2 Stand der Technik

2.1 FFF-Prozess

Additive Manufacturing (AM) bedeutet eine Reihe von Technologien, zu denen auch Fused Filament Fabrication (FFF) gehört, wobei alle zum Ziel haben, Komponenten unter Verwendung von digitalen 3D-Daten generativ herzustellen [11]. In den letzten Jahren zog AM mehr und mehr Aufmerksamkeit auf sich, da die Fähigkeiten dieser Technologien entdeckt und weiterentwickelt wurden [2]. AM-Prozesse kommen in den Bereichen Luftfahrt, Automotive, Biomedizintechnik, Energie und in anderen Bereichen mit außergewöhnlichem Technologiefortschritt zum Einsatz und gelten als der Beginn der nächsten industriellen Revolution. Prototypen und Funktionsteile werden aus Kunststoffen, Metallen, Keramiken oder Glas gefertigt, jedoch besteht noch immer ein Mangel an entsprechenden Materialien. Deshalb wird viel Energie in die Entwicklung von Materialien mit höherer Qualität eingebracht. [30]

Einer der ersten AM-Prozesse ist das oben erwähnte FFF, das in den 1990ern von der Firma Stratasys Inc. aus den USA, einem der großen Marktführer im Bereich der Additive Manufacturing-Technologie, entwickelt und unter der geschützten Marke Fused Deposition Modeling (FDM) vermarktet wurde. Diese Technologie wird gewöhnlich bei Form-, Fit- und Funktionsanalysen und bei Konzept-Visualisierungen angewendet. Neben dem Einsatz in der Prototypenherstellung wird der FFF-Prozess im Bereich Forschung und Entwicklung für die Verbesserung der Produktqualität und für die Entwicklung neuer Materialien angewendet. Einsatzgebiete liegen aber auch in der biomedizinischen Technik, in der biotechnologischen Gewebearbeitung und in der Werkzeugbereitstellung. Beim FFF-Prozess wird aus einem computer-aided design (CAD)-Modell durch die Aufeinanderschichtung von Kunststofffilamenten aus z.B. Acrylnitril-Budatien-Styrol-Copolymer (ABS), Polysulfonen, Polycarbonaten oder anderen Materialien ein 3D-Bauteil erzeugt. Dabei können sehr komplexe Bauteile in einem einzelnen Prozess mit großer Freiheit bezüglich der Geometrie gefertigt werden. [6; 9; 17; 30]

Gegenüber anderen AM-Prozessen hat FFF einige Vorteile, wie niedrigere Anschaffungskosten und einfachere Bedienung aufgrund der Form des verwendeten Materials (bei FFF in Form einer Spule mit dem Filament, beim Selektiven Lasersintern (SLS) in der schwerer handhabbarer Pulverform). Außerdem bietet es ein reduziertes Risiko einer Materialkontamination und/oder –degradierung. [9; 30]

Für die Herstellung des Bauteils muss zuerst ein virtuelles 3D-Modell mittels CAD erstellt werden. In einer STL-Datei, die das Modell in ein Netz aus Dreiecken aufsplittet, wodurch die Geometrie auf die wichtigsten Komponenten reduziert wird, werden die Daten an die FFF-Software übergeben. Dadurch, dass die Geometrie nun nur in Form von Dreiecken gegeben ist, die nicht den wirklichen Kurven entspricht, geht etwas an der Auflösung verloren. Solange diese Fehler kleiner als die Fehler sind, die im Herstellungsprozess entstehen, haben sie dennoch keinen Einfluss. Jetzt muss das Modell nur noch horizontal in einzelne dünne Schichten unterteilt werden. Durch Übereinanderstapeln dieser einzelnen Schichten entsteht während des FFF-Prozesses anschließend in folgenden Schritten wieder das originale Bauteil. [20]

Von einer Spule wird über Abzugsrollen das Ausgangsmaterial, ein Filament aus thermoplastischem Kunststoff, einem Schmelzkopf zugeführt (Abbildung 1). Dort wird es erhitzt und danach durch eine beheizte Düse, welche sich am unteren Ende des Kopfes befindet, extrudiert. Der Kunststoff wird sehr dünn entweder in Form von Bahnen oder Tröpfchen auf eine Plattform in einem temperaturkontrollierten Raum aufgebracht um eine Lage des Produktes zu bilden. Typischerweise bewegt sich der computerkontrollierte Kopf in der X-Y-Ebene um das Material auf der Herstellungsplatte abzulegen. Nachdem die ganze Schicht erstellt wurde, bewegt sich die Plattform entsprechend der ausgewählten Schichtdicke in Z-Richtung, damit eine neue Schicht auf die vorherige aufgebracht werden kann. So wird das Bauteil schichtweise nach dem Bottom-Up-Ansatz kreiert und das Material verbindet sich nach Verlassen der Düse mit der vorigen Schicht. Der Bauraum kann auf eine Temperatur unter dem Schmelzpunkt des extrudierten Kunststoffes eingestellt werden, um so den Konstruktionsprozess zu unterstützen. [17; 30]

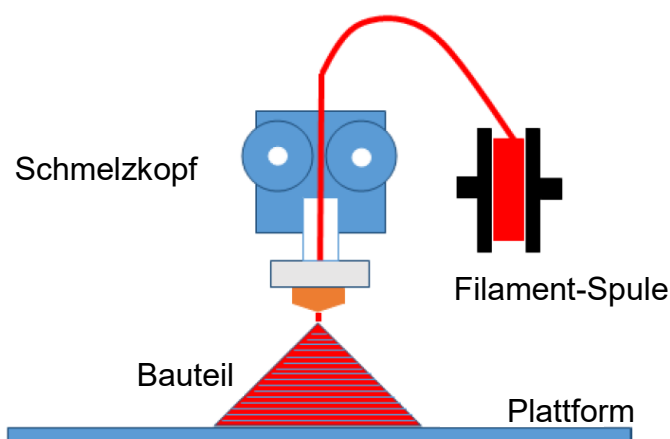


Abbildung 1: Schematische Darstellung des FFF-Prozesses [30].

Innerhalb der einzelnen Schichten wird, wie in Abbildung 2 dargestellt, zuerst der Umfang der Schicht aufgebracht und anschließend je nach gewünschtem Muster der massive innere Bereich in jeder Schicht hergestellt. Der Füllweg ergibt sich aus den möglichen Typen von Füllmustern, welche Raster, Kontur oder eine Kombination von beiden, sind. [18]

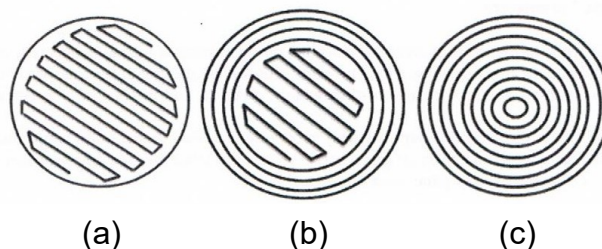


Abbildung 2: Mögliche Arten des Füllweges: (a) Raster, (b) Kombination aus Raster und Kontur, (c) Kontur [17].

Beim FFF-Prozess müssen überhängende Teile von einer Supportstruktur unterstützt werden. Der Support kann z.B. durch eine zweite Düse extrudiert werden, nachdem er ebenfalls als Filament von einer anderen Spule dem Schmelzkopf zugeführt wird. Nachdem das fertige Bauteil aus der FFF-Maschine entnommen wird, ist es notwendig, unterstützende Strukturen manuell durch Abbrechen vom Bauteil oder durch Eintauchen des gesamten Bauteils in ein wässriges Lösungsmittel, welches nicht mit dem Material des Bauteils selbst reagiert, zu entfernen. Die wasserlöslichen Unterstützungsstrukturen bringen, im Gegensatz zu den abzubrechenden Strukturen, den Vorteil, dass sie auch in manuell schwer erreichbaren, inneren Bauteilräumen platziert werden können. [5; 9; 17]

Die Genauigkeit und Präzision des gefertigten Bauteils hängt von verschiedenen Prozessparametern ab. Parameter, welche die geometrische Struktur bestimmen, sind der Rasterwinkel, die Rasterbreite, der Luftspalt zwischen den einzelnen Bahnen, die Schichtdicke und die Aufbauorientierung. [31]

FFF ist ein sehr zuverlässiger Prozess mit einem sicheren und effizienten Arbeitsablauf, mit Hilfe dessen Konzeptmodelle oder Produktdesigns innerhalb eines normalen Bürourmfeldes in entsprechende physische Modelle umgesetzt werden können. Gründe dafür sind, dass weder mit toxischem Material oder Material in Pulverform, noch mit extremer Hitze oder Laser gearbeitet werden muss. Der FFF-Prozess wurde aufgrund seiner langen Lebensdauer mit geringem Wartungsaufwand, der niedrigen Investitionskosten und der Möglichkeit hochwertige Thermoplast-Bauteile zu produzieren, eines der am meisten eingesetzten AM-

Prozesse in der Industrie für Prototypen und Produktionen mit kleinem Volumen. Auch die sogenannte Makerszene baut größtenteils auf FFF. [5; 17]

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Herstellungsgeschwindigkeit v_{Druck} mit ca. 100 mm/s langsam ist. Ein einflussreicher Faktor dafür ist die hohe Viskosität des Materials, welche die Durchflussrate des Materials durch die Düse und dadurch die Herstellungsgeschwindigkeit einschränkt. Sollten die Bauteile jedoch dünnwandig sein, verkürzt sich auch die Bauzeit. In jedem Fall gilt, dass aufgrund des extrusionsbasierten Prozesses nur wenig Materialabfall entsteht, mit Ausnahme des Materialverbrauchs der Unterstützungsstruktur, und der Materialbedarf mittels der Software bereits im Vorhinein abgeschätzt werden kann. Die Software bietet auch die Möglichkeit, dass der Werkzeugweg in jeder Schicht mit entsprechenden Prozessparametern wie Rasterweite, Füllmuster, Rasterwinkel und Luftspalt zwischen den Bahnen individuell gestaltet werden kann. Dadurch können Bauteile mit unterschiedlicher Architektur im Inneren, die komplett gefüllt oder nur teilweise gefüllt und bei Bedarf auch poröse sind, realisiert werden. Dabei kann eine große Anzahl von technischen Kunststoffen mit hohen Festigkeiten und guten mechanischen Eigenschaften zum Einsatz kommen. Die Einfachheit des FFF-Prozesses ermöglicht es aber auch, dass neue Materialien, Polymere wie auch Composite, für den Prozess eingesetzt werden können, solange das Material mit den geforderten Prozesseigenschaften in Form von Filamenten zugeführt werden kann. Und genau diese Form von Filamenten führt dazu, dass nur minimaler Aufwand betrieben werden muss, um das Material in der FFF-Maschine zu wechseln. So können unterschiedliche Materialien oder Farben für das Bauteil verwendet werden. Es ist jedoch notwendig, dass die Filamente mit einem bestimmten erforderlichen Durchmesser (z.B. 1,75 mm) bereitgestellt werden und sie die erforderlichen mechanischen und rheologischen Eigenschaften aufweisen. Jedes neue Material, das eingeführt werden soll, muss diesen Anforderungen entsprechen. Dabei gilt zu beachten, dass die mechanischen Eigenschaften der Bauteile nicht in alle Richtungen dieselben sind. Diese anisotropen Eigenschaften entstehen durch das Auftragen des Materials in Form von Bahnen, wodurch Orientierungen im Bauteil entstehen. So unterscheidet sich z.B. auch die mechanische Festigkeit in den verschiedenen Herstellungsrichtungen. [5; 17]

Wenn die Bauteile schlussendlich aus dem Bauraum entnommen werden, ist die Fertigstellung, ausgenommen der Entfernung der Unterstützungsstruktur, beinahe ohne Nachbearbeitung abgeschlossen. Da das Bauteil schichtweise hergestellt wird, kann bei schiefen oder gekrümmten Oberflächen aufgrund des Treppeneffektes (siehe Abbildung 3) eine körnige Oberfläche entstehen. Trotzdem können FFF-Systeme eine

gute, akzeptable Genauigkeit und Oberflächenbeschaffenheit in geforderter Qualität anbieten, um den meisten Bauteildesigns zu entsprechen. [5; 17]

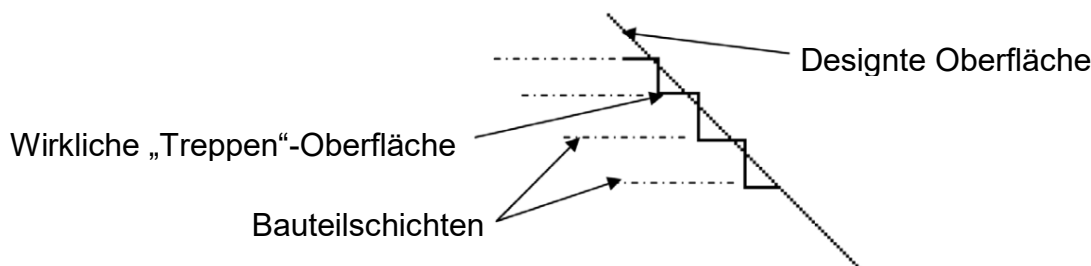


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Treppeneffektes [21].

Im Bereich Forschung und Entwicklung gab es in den letzten Jahren weitreichende Anstrengungen hinsichtlich Verbesserung des FFF-Prozesses. So lagen die Hauptaugenmerke einerseits auf der Erhöhung der Bauteilqualität und andererseits auf einer Vergrößerung der Materialpalette um diese Technologie in verschiedenen Bereichen der Technik einsetzen zu können. [17; 30]

Anwendung in der Medizintechnik

Die Medizintechnik wurde durch Fortschritte sowohl in der medizinischen Bildverarbeitung und Bilddatenverarbeitung als auch in der AM-Technologie und durch die Einführung einer größeren Auswahl an biokompatiblen Materialien bedeutend geändert. So können durch die geometrische Gestaltungsfreiheit verschiedene patientenspezifische Produkte, wie Modelle und Simulationsvorlagen für die Operationsplanung, chirurgische Führungsschablonen, die für die richtige Positionierung von Knochen als auch im Dentalbereich als Bohrungsschablone eingesetzt werden, und Implantate gefertigt werden. Hergestellt werden können die Modelle ohne Einschränkung in jeder beliebigen Form, was vor allem beim Nachbau der Porosität von Knochenstrukturen mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften ein großer Vorteil gegenüber konventionellen Herstellungsprozessen ist, die an der Reproduzierbarkeit solcher Strukturen scheitern. Speziell Implantate können durch den AM-Prozess entsprechend den individuellen Anforderungen und dem Bereich, wo das Implantat zum Einsatz kommt, angepasst werden. Fachrichtungen, in denen sie Verwendung finden, sind z. B. Kieferchirurgie, dentale Implantologie, Neurochirurgie und Orthopädie. Die Implantate weisen eine bessere Performance und höhere Präzision auf und können so die Operationszeiten verkürzen. Bei allen rekonstruierenden Operationen, z.B. nach einem Trauma oder einer Tumorentfernung, stehen bei der Rekonstruktion die Ästhetik und die Funktion im

Vordergrund, weshalb präzise präoperative Planung und Durchführung erforderlich sind. Der AM-Prozess bietet eine gute Übereinstimmung des Implantates mit der Form des Teiles, das ersetzt wird. Grundvoraussetzung dafür ist, dass Implantate aus patientenspezifischen Daten hergestellt werden können. Nur so können durch Entwicklungen der Herstellungstechnologie und Werkstoffkunde aus virtuellen Modellen physische Modelle nachgebaut werden. [22; 35]

Patientenspezifische Daten werden z.B. mittels Computertomographie (CT) oder Magnetresonanztomographie (MRT) generiert. Aus diesen Daten werden für die bestimmte Region zweidimensionale Bilder erstellt, welche mittels Software in ein 3D-Modell umgewandelt werden, die als virtuelle, lebensgrote Modelle für bessere Diagnosen und einfachere Operationsplanung zur Verfügung stehen. Die Qualität und die Präzision der 3D-Modelle lassen sich durch die Schichtdicke bestimmen. Je größer die Anzahl der Schichten und dadurch je dünner die Schichtdicken, desto genauer wird das Resultat sein. Die medizinische Bildverarbeitungssoftware kann schließlich die Daten mittels STL-Datei an die AM-Maschine übergeben, wo daraus ein physisches Bauteil realisiert wird. Da AM und die bildgebenden Verfahren CT und MRT schichtbasierte Technologien sind, kann der Datentransfer von Scans für die Herstellung mit guter Präzision erreicht werden. Weil die möglichen minimalen Schichtdicken von CT und MRT jedoch größer als jene der Fertigungstechnologien sind, gilt zu erwähnen, dass die Genauigkeit des gefertigten Modells vom bildgebenden Verfahren abhängt, dessen Auflösung auf einen Millimeter begrenzt ist. Über den ganzen Prozess gesehen, hängt die Erstellung des Modells aufgrund der einzelnen Prozessschritte von mehreren Faktoren ab. Von den mit möglichst hoher Qualität erfassten Bilddaten der nachzubildenden Anatomie, der 3D-Bildverarbeitung um die bestimmte Region von umliegendem Gewebe abzugrenzen, der mathematischen Oberflächenmodellierung, über die Umformung der Daten für den Herstellungsprozess, welche auch den Herstellungsprozess für die Unterstützungsstruktur enthalten, bis zum Herstellungsprozess selbst, dessen Produkt mit entsprechender Qualität und Genauigkeit gefordert wird – all diese Einflüsse müssen mit ihren Einwirkungen berücksichtigt werden. [22; 35]

Welche Materialien für die jeweiligen Modelle verwendet werden, hängt vom Verwendungszweck und Einsatzgebiet ab. Generell gilt, dass bei Technologien, die auf Extrusion basieren, all jene Materialien zur Auswahl kommen, die in einen flüssigen Zustand gebracht und anschließend verfestigt werden können. Bei Implantaten ist es zusätzlich erforderlich, dass sie dieselben mechanischen Eigenschaften wie das, je nach Bedarf, umliegende oder zu ersetzende Gewebe im Implantationsbereich besitzen. Im Bereich der Bioextrusion können für Implantate sowohl inert bleibende als

auch resorbierbare Materialien, also solche, die im Körpersystem aufgenommen werden, zum Einsatz kommen. Beispiele für letztere sind in FFF eingesetzte Polymere mit niedrigen Schmelztemperaturen, wie Polylactid (PLA) und Polycaprolacton (PCL), die Verwendung finden, um resorbierbare Implantate herzustellen. Das Material degradiert im Körper langsam, während es durch Knochenheilung ersetzt wird. Besondere Anwendung finden resorbierbare Materialien in der Tissue Engineering-Technologie, bei der daraus Gerüste, so genannte Scaffolds, gefertigt werden, auf denen körpereigene Zellen kultiviert werden können. Die porösen Scaffolds, die als Träger für Körperzellen dienen, besitzen Mikroporen, um eine Zelladhäsion zu ermöglichen und um genug Platz für das Zellwachstum bereitzustellen. Im Bereich Tissue Engineering wird viel Aufwand im Bereich der Forschung für die Verbesserung vieler Aspekte des Prozesses, inklusive Materialauswahl, strukturelle Festigkeit der Scaffolds, Biokompatibilität und Effekte innerhalb verschiedener klinischer Szenarien, betrieben. [7; 8; 22]

Hochleistungskunststoffe wie PEEK, sind nicht-resorbierbare Kunststoffe, die biokompatibel und für Langzeitimplantationen im Körper geeignet sind. Im Vergleich zu resorbierbaren Kunststoffen besitzen sie höhere Festigkeiten, im Vergleich zu Metallen sind sie leicht und sie haben einen E-Modul, der am ehesten jenem von Knochen entspricht. [22]

Metallische Materialien wie Titan, Titanlegierungen, Kobaltchrom und Edelstahl werden seit vielen Jahren eingesetzt. Titan und seine Legierungen wurden am häufigsten verwendet, haben aber, wie später genauer erwähnt, auch Nachteile, weshalb sie jetzt mehr und mehr durch Kunststoffe ersetzt werden. [22]

Unabhängig davon, welche Art von Material schlussendlich ausgewählt wird, in jedem Fall muss einfaches Handling und Modifizierung während der Operation gewährleistet sein. Es darf auch nicht außer Acht gelassen werden, dass das Material einer Sterilisation unterzogen werden muss. [22]

2.2 FFF-Material

2.2.1 Produktion der Filamente

Das im FFF-Prozess verwendete Filamentmaterial muss einen, in Abhängigkeit von der verwendeten Maschine, bestimmten Durchmesser (in unserem Fall 1,75 mm \pm 0,05 mm), ausreichend Biegefestigkeit etc. aufweisen können. [6]

Einen extrusionsbasierten Herstellungsprozess verwendeten Carneiro, Silva und Gomes bei ihrer Arbeit [5], in der sie die mechanischen Eigenschaften von Prüfkörpern

aus reinem und glasfaserverstärktem Polypropylen (PP) untersuchten, wobei sie die Herstellung vom Granulat weg selbst durchführten. Wie Abbildung 4 zeigt, bestand der Filament-Herstellungsprozess aus einem Extruder, einem anschließenden Kühlreservoir und einem Ofen mit ca. 30 °C, bevor der Durchmesser von einem entsprechenden Abziehsystem über Rollen eingestellt wurde. Das Kühlreservoir wurde dabei mit Luftkühlung ausgeführt um die bei Wasserkühlung (starke Abkühlung schon zu Beginn) mögliche Bildung von Vakuolen im Inneren der Filamente zu verhindern. [5]

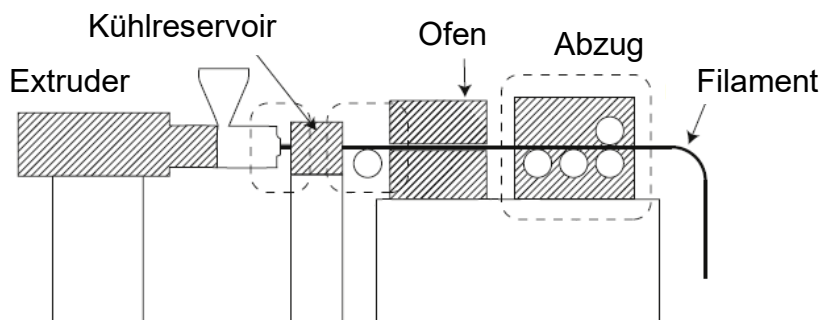


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Filament-Herstellungsprozesses [5].

2.2.2 Biologische, biologisierte und biofunktionalisierte Implantate

In der Medizintechnik wird seit einigen Jahren vermehrt auf Regenerative Medizin gesetzt, wobei so genannte „Bioimplantate“ zum Einsatz kommen. Diese umfassen biologische, biologisierte und biofunktionalisierte Implantate, wobei diese unter anderem den Zweck haben, schadhafte Gewebe wiederherzustellen oder neuzubilden, Knochen zu ersetzen oder sogar Organe zu formen. Dazu sind sie aus einem biokompatiblen Trägermaterial und biologisch wirksamen Mitteln und/oder Zellen aufgebaut. [10]

Biologische Implantate

Biologische Implantate bestehen im Idealfall aus körpereigenen oder ansonsten aus körperfremden Zellen in Kombination mit Trägerstrukturen, welche als vorübergehendes Gerüst für die Zellvermehrung vor der Implantation oder zum Schutz der Zellen dienen. Die Implantate können dann als Gewebe oder anstelle von Haut, Knorpeln oder Knochen eingesetzt werden. [10; 32]

Biologisierte Implantate

Während bei biologischen Implantaten die Trägerstruktur nur vorübergehend zum Einsatz kommt, werden sie bei biologisierten Implantaten als permanenter Träger

verwendet. Auf diesem werden wieder *in vitro* Zellen gebildet, wodurch Biokompatibilität gewährt wird. [10; 32]

Biofunktionalisierte Implantate

Sowohl biologische als auch biologisierte Implantate enthalten eine zelluläre Komponente, wie Abbildung 5 zeigt, was bei biofunktionalisierten Implantaten nicht der Fall ist. Hier wird die Oberfläche der Implantate entsprechend den Anforderungen so modifiziert, dass sie, unter Erhalt der Materialeigenschaften der Biomaterialien hinsichtlich Mechanik, Elektrik und Optik, die direkte Umgebung des Implantates beeinflussen. Diese Modifikation kann eine antibakterielle Oberfläche oder eine Beschichtung, die anziehend oder sogar wachstumsfördernd wirkt, bedeuten. [10; 32]

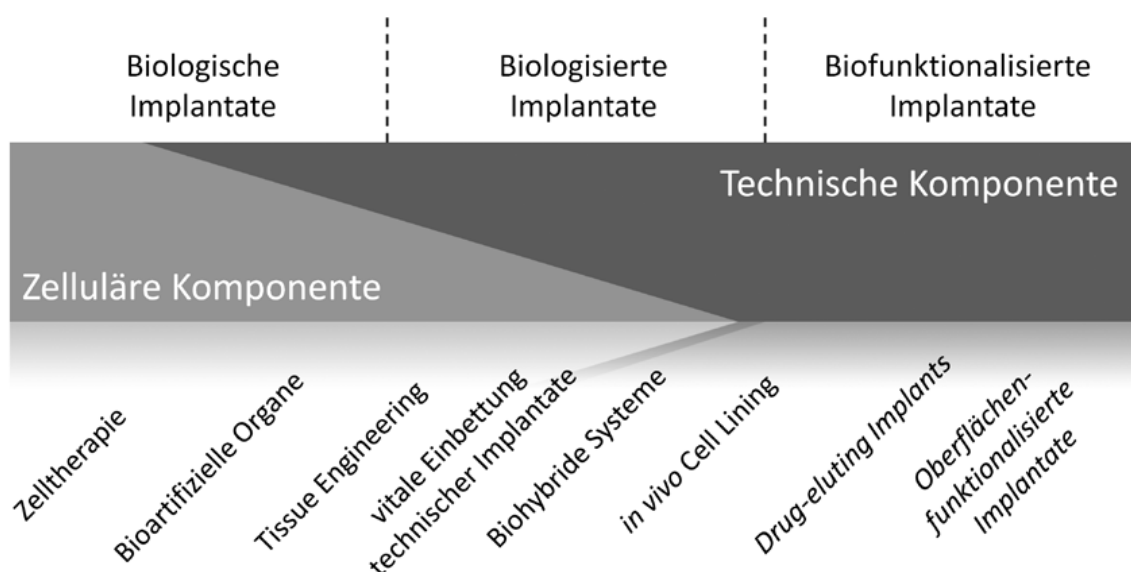


Abbildung 5: Bandbreite der Bioimplantate [32].

2.2.3 Biokompatible Materialien

Biokompatibilität müssen die Materialien deshalb vorweisen, da sie keinen negativen Einfluss auf die Lebewesen in der Umgebung haben dürfen, speziell da Implantate in langfristigen, direkten Kontakt mit z.B. Haut, Blut oder Fettgewebe kommen. [14]

Als biokompatibel werden Materialien zuallererst dann bezeichnet, wenn sie u.a. weder toxisch oder krebserregend sind, noch eine erhöhte Gerinnungsaktivität aufweisen. Jedoch sollen sie in gewünschten Fällen mit dem umliegenden Gewebe interagieren und bei Bedarf biologisch abbaubar sein und ersetzt werden können. Biokompatibilität ist lt. Williams wie folgt definiert: [34]

„Biokompatibilität bezieht sich auf die Fähigkeit eines Materials eine entsprechende Reaktion des Patientenorganismus in einer speziellen Situation zu ermöglichen.“ [33]

Um die Verträglichkeit im menschlichen wie auch im tierischen Körper zu gewähren und die Biokompatibilität nachzuweisen, müssen Implantate einer Reihe von Versuchen unterzogen werden. Die dazugehörige Norm heißt ISO 10993, bei der es sich um eine Auflistung notwendiger Tests für die Bewertung von Medizinprodukten und deren Ausgangsstoffen handelt. Für das Erreichen der weltweit strengen Zulassungen für Implantate und Medikamente ist eine Durchführung dieser Testreihen erforderlich. Eine etwas weniger rigorose Beurteilung findet seitens der U.S. Pharmacopeial Convention (USP) statt, die Polymere in sechs Klassen einteilt. Die Klasse VI ist dabei jene Klasse mit der höchsten Verträglichkeit, also Polymere, die am wenigsten bedenklich sind. [14]

Biokompatible Materialien, die für die Erzeugung von Implantaten verwendet werden können, inkludieren Biokeramiken, Metalle und Metalllegierungen und Polymere. [22]

Biokeramiken

Für Implantate werden, wie es in den Bereichen Orthopädie und Dentalanwendungen schon seit Jahren üblich ist, aus dem Gebiet Biokeramiken Kalziumphosphate, zu denen Hydroxylapatit (HAP) und Trikalziumphosphat (TCP) gehören, eingesetzt. Beide werden als Knochenersatz verwendet. Der Unterschied zwischen beiden ist, das TCP leicht resorbiert wird, während es sich bei HAP um ein permanentes Material handelt. [14; 22]

Aluminiumoxid-Keramiken sind sehr hart und haben im Vergleich zu Metalllegierungen einen fast doppelt so hohen E-Modul. Beim Einsatz als tragende Implantate kann das allerdings zu einer Änderung der Spannungen im Knochen führen, was wiederum eine Änderung der mechanischen Eigenschaften des Knochens in der Nähe des Implantates hervorruft. Das Verhältnis der E-Moduln weist auf das Ausmaß dieser Änderung hin – je größer der E-Modul des Implantates im Vergleich zum E-Modul des Knochens, desto größer die Abnahme der Spannungen im Knochen und desto größer die Abnahme dessen Dichte. Abbildung 6 zeigt genau diesen sogenannten Stress-Shielding-Effekt auf, wobei sehr gut ersichtlich ist, dass der rechte, mit einem Implantat versehene Hüftknochen deutlich mehr blaue und somit niedrigere Spannungswerte aufweist. Durch diesen Effekt kann schlussendlich Knochenabbau entstehen. [19; 22]

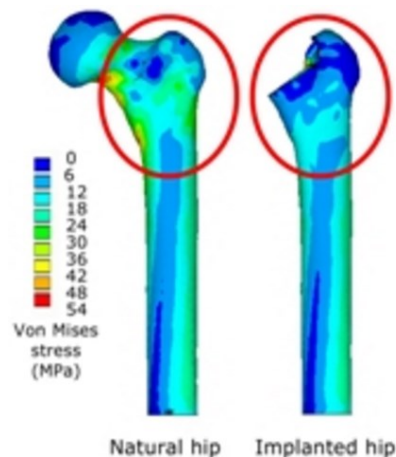


Abbildung 6: Stress-Shielding-Effekt [19].

Metalle und Metalllegierungen

Metalle und Metalllegierungen wie Edelstahl, Kobaltchrom und Titan und Titanlegierungen werden erfolgreich zur Fixierung von Knochenbrüchen und als Material für den Gelenkersatz eingesetzt. Edelstahl kann aufgrund seines hohen E-Moduls allerdings nicht dort, wo es dauerhaft im Körper verbleiben soll, wie z. B. für Rekonstruktionsprothesen, verwendet werden. Auch Kobaltchrom kann mit seinem hohen E-Modul den Stress-Shielding-Effekt hervorrufen und ist daher als Implantat ungeeignet. Aufgrund seiner hohen Festigkeit bei geringem Gewicht werden Titan und seine Legierungen im medizinischen Bereich auch für Implantate, wenn auch nicht mit dem FFF-Prozess, sondern mittels Umformtechnik, Gießen oder im Walzwerk hergestellt, eingesetzt. Außerdem sind sie aufgrund der Oxidschicht an der Oberfläche korrosionsbeständig und dadurch auch biokompatibel, und sie besitzen Osseointegration-Eigenschaften, was bedeutet, dass Knochenzellen an das Implantat anwachsen. Der E-Modul von Titan ist dem von Knochen zwar viel ähnlicher, Stress-Shielding kann aber dennoch, wenn auch seltener, auftreten. [22]

Polymere

Einige Polymere, die in biomedizinischen Anwendungen eingesetzt werden, werden hier genauer betrachtet.

Acrylnitril-Butadien-Styrol – ABS

Spezifische Typen von ABS sind ein ideales Material für den medizinischen, pharmazeutischen und Lebensmittelverpackungsbereich. Es ist biokompatibel, nach ISO 10993 zertifiziert, ein USP Class VI-Kunststoff und kann mittels Gammastrahlung oder Ethylenoxid (EtO) sterilisiert werden. Es ist sehr gut passend für Anwendungen,

die hohe Festigkeiten und Sterilisation benötigen. Außerdem besitzt es gute Beständigkeiten gegenüber Korrosion, Hitze und Chemikalien und die Modelle sind bei Raumtemperatur dimensionsstabil und absorbieren kein Wasser. [9; 17; 22]

Polylactid – PLA, Polylactid-co-Glycolid – PLGA, Polyethylenglycol – PEG, Polycaprolacton – PCL

Diese Polymere werden aufgrund ihrer Resorbierbarkeit vor allem im Bereich Tissue Engineering eingesetzt. Diese Eigenschaft kann durch Änderung der Molekularstruktur, der Kristallinität und des Copolymer-Verhältnisses beeinflusst werden. Implantate aus diesen Materialien können sogar für kleine Schädeldefekte eingesetzt werden. [22]

Polycarbonat – PC

Neben hoher Lebensdauer und Stabilität bietet PC bessere mechanische Eigenschaften als ABS und eine Anzahl anderer Thermoplaste. Es kann auch mittels Gammastrahlung oder EtO sterilisiert werden und erfüllt ISO 10993 und USP Class IV. PC wird aufgrund seiner Festigkeit und medizinischen Kompatibilität häufig in der Medizinprodukte-Herstellung und für Lebensmittel- und Medikamentenverpackungen eingesetzt. [17]

Polyphenylsulfon – PPSU

Polyphenylsulfon ist sehr beständig gegenüber Chemikalien und Hitze – die höchste Hitzeresistenz von allen FFF-Thermoplasten – und bietet eine hohe Festigkeit und Steifigkeit. Es ist ideal für Luftfahrt, Automotive und medizinische Anwendungen und Anwendungen in ätzender Umgebung. Außerdem kann es durch Gammastrahlung, EtO und im Autoklaven sterilisiert werden. [9; 17]

Polymethylmethacrylat – PMMA

Medizinisches PMMA kann im FFF-Prozess eingesetzt werden um kundenspezifisch poröse Strukturen für verschiedene Anwendungen wie Gesichtsschädelrekonstruktion und orthopädische Zwischenstücke herzustellen. [4]

Polyetheretherketon – PEEK

Implantate aus PEEK sind biokompatibel, haben eine hohe Festigkeit, wenig Gewicht und einen E-Modul ähnlich dem von Knochen, wodurch sie eine Konkurrenz zu Titan sind. Die Biokompatibilität ist durch die Zertifizierung nach EN ISO 10993 und durch die Deklaration von USP als Class VI-Material bestätigt. Auch ist eine Sterilisation (z.B. mittels Gamma-Strahlung) der Implantate für medizinische Anwendungen möglich. Selbst bei hohen Temperaturen verfügt PEEK über eine hohe Festigkeit, Steifigkeit

und Dimensionsstabilität. Des Weiteren besitzt es eine hohe Abriebfestigkeit und eine gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien. [14; 22; 30]

3 Anlagenaufbau und verwendete Messgeräte und Materialien

3.1 Anlagenaufbau

Die folgende Abbildung 7 soll einen Überblick über den Aufbau der gesamten Anlage zur Produktion von Filamenten gewähren. Der Prozess beginnt mit der gravimetrischen Dosierstation (1) auf der Empore. Über den Trichter gelangt das Polymer in den darunter platzierten Compounder (2) mit einer anschließenden Schmelzpumpe am vorderen Ende. Anschließend gelangt das produzierte Filament über die Kühlstrecke (3) zum Abzug (4) mitsamt der Dickenmessung (5). An letzter Stelle in der Prozesskette befindet sich der Wickler (6), wo das Filament auf eine Spule aufgewickelt wird.



Abbildung 7: Aufbau der Anlage zur Filamentproduktion.

1: Dosierstation der Firma Scholz

2: Compounder der Firma Theysohn mit Schmelzpumpe der Firma Maag

3: Kühlstrecke (Konstruktion am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung)

4: Abzug (Konstruktion am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung)

5: Dickenmessgerät der Firma Sikora

6: Wickler (Konstruktion am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung)

3.1.1 Compounder

3.1.1.1 Theysohn TSK30

Da in die Filamente HAP eingearbeitet werden sollte, wurde anstelle eines herkömmlichen Extruders ein Compounder verwendet. Aufgrund der nachgestellten Schmelzpumpe (Fa. Maag) und der dadurch konstanteren Förderung des Materials wurde der Compounder Theysohn TSK30 ausgesucht. Dieser ist ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einer Schneckenlänge von 1240 mm, einer maximalen Schneckendrehzahl von 300 rpm und einem maximalen Drehmoment von 190 Nm. Die neun Regelzonen können auf maximal 300 °C temperiert werden.

Die Schnecke wurde so ausgelegt, dass sie möglichst wenig Scherung generiert, um das Material nicht zu zerstören. Deshalb besteht sie, wie Abbildung 8 zeigt, zum Großteil aus Förderelementen (FE), unterbrochen durch ein paar Knetblöcke (KB), um doch ein gewisses Maß an Mischwirkung zu erzielen. Die ersten Knetblöcke befinden sich deshalb direkt nach der Seitendosierung, um eine bessere Einmischung des Hydroxylapatits zu gewähren. Weitere Knetblöcke befinden sich nach der atmosphärischen Entgasung. Um einen in diesem Bereich notwendigen, größeren Gegendruck zu erzielen, kommen davor rückfördernde Elemente (RE) zum Einsatz. Im Schneckenbereich der Vakuumentgasung werden Förderelemente mit höherer Steigung eingesetzt, um den Druck abzubauen und eventuell entstandenen Gasen die Diffusion an die Oberfläche des Materials zu ermöglichen.

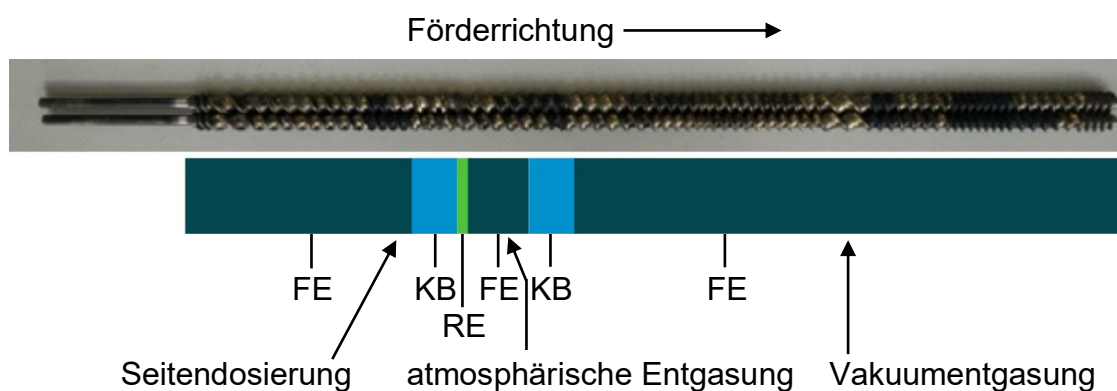


Abbildung 8: Aufbau der neudesignten Schnecke.

Zu Beginn der Versuche wurde die Düse nicht separat beheizt, wodurch teilweise Schmelzebruch an den Filamenten, wie in Abbildung 9 zu sehen ist, entstanden ist.

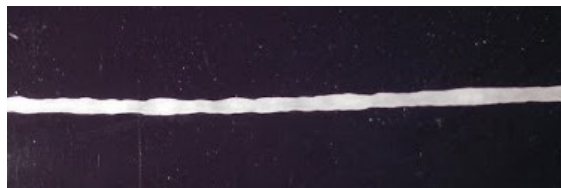


Abbildung 9: Schmelzebruch am Filament aus PP BA212E, da die Temperatur in der Düse zu kalt war.

Deshalb wurde, bis schließlich ein eigenes Heizband für die Düse eingebaut wurde (in Abbildung 10 dargestellt), die erforderliche Düsentemperatur durch höhere Temperaturen in den dahinter liegenden Zonen, z.B. dem Flansch, erreicht.



Abbildung 10: Hinzugefügtes Heizband auf der Düse.

3.1.1.2 Leistritz ZSE18MAXX-HP

Für Polymere, die bei höheren Temperaturen als 300 °C verarbeitet werden müssen, musste ein Ersatz für den Theysohn TSK30 gefunden werden. Für diese Fälle wurde der hochtemperaturbeständige Compounder Leistritz ZSE18MAXX-HP ausgewählt. Er ist ebenfalls ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder, jedoch besitzen die Schnecken nur einen Durchmesser von 18,5 mm und eine Länge von 48 D. Der Compounder ist mit den zahlreichen Knet- und Mischteilen und der niedrigen Gangtiefe außerdem speziell für hochgefüllte Metallcompounds designt. Die maximale Schneckendrehzahl beträgt 1200 rpm und das Schneckendrehmoment ist mit 2 x 35,3 Nm begrenzt. Die elf Heizzonen können bis 450 °C temperiert werden.

Dem Compounder ist ein Abziehband nachgeschaltet, an dem von oben mittels Luftstrom und das Band von unten mit einer Wasserkühlung gekühlt werden kann.

3.1.2 Kühlstrecke

Die Kühlstrecke besteht zum einen aus einer ersten Kühlung an Luft, wobei der Abstand zwischen Düsenaustritt und Eintritt ins Wasserbad als Airgap bezeichnet wird, und zum anderen aus einem Wasserbad.

Der Airgap kann in der Länge variiert werden und es können zusätzliche Kühlungen, z. B. in Form eines Ventilators, hinzugefügt werden. Das Wasserbad verfügt über eine Länge von drei Metern und kann in mehrere Zonen unterteilt werden. Wie in Abbildung 11 dargestellt, wurden in dieser Arbeit drei Unterteilungen verwendet, wobei das Becken 1 (B1) über eine Länge von 80 cm, das Becken 2 (B2) über 50 cm und das Becken 3 (B3) über 170 cm verfügt, wodurch unterschiedliche Temperaturen in den einzelnen Becken möglich sind. Alleine durch den Wärmeeintrag des noch heißen Filamentes erhitzt sich B1 nahe dem Extruder im Schnitt um 6 K mehr als B3 nahe dem Abzug.

Eine später hinzugefügte Temperierung des Wasserbades ermöglichte eine kontrollierte Aufheizung des Wasserbades. Zuerst wurde die Temperierung als offener Kreislauf geführt, wodurch das Aufheizen zwar sehr schnell stattfand, jedoch das Temperiergerät (HB-Therm Series 3) sehr genau auf die richtige Durchflussmenge eingestellt werden musste. Da dies nicht leicht zu erreichen war, wurde das Temperiergerät schließlich an ein neu konstruiertes Rohrsystem (siehe Abbildung 12) im Wasserbad angeschlossen, über welches das Wasser nun beheizt wurde. Das Temperiergerät ermöglichte eine genaue Temperierung des Wassers ab 40 °C, darunter war keine konstante Temperierung möglich.

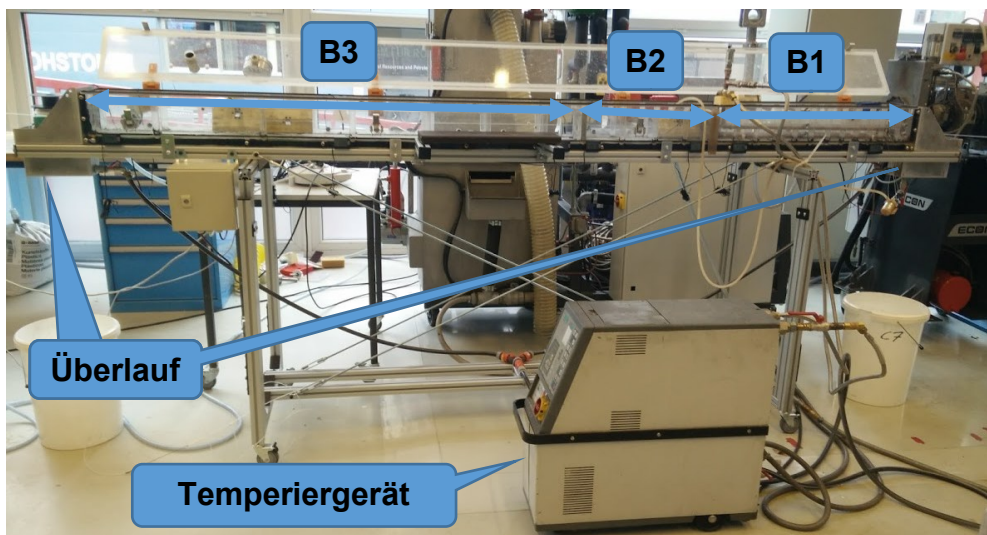


Abbildung 11: Wasserbad mit später installierter Temperierung.

B1: Becken 1 (nahe dem Extruder)

B2: Becken 2

B3: Becken 3 (nahe dem Abzug)



Abbildung 12: Neues Rohrsystem zur Temperierung des Wasserbades.

Das Wasser, das im Bereich des Filamentein- und auslaufes aus dem Wasserbad tritt, wird in den in der obigen Abbildung 11 gezeigten Überläufen aufgefangen und über Pumpen ins Wasserbad zurückgepumpt. In den ersten Versuchen wurde festgestellt,

dass dieser Rückstrom die Rundheit des Filamentes sehr stark negativ beeinflusste. Deshalb wurden diese Stellen im Wasserbad mit Metallplatten abgedeckt. Die späteren Versuche zeigten auch, dass eine ausgeklügelte Konstruktion des Filamentein- und auslaufes maßgebend erforderlich für die Rundheit des Filamentes ist. Das Filament darf weder an einer Stelle reiben, noch soll es zu viel Spiel haben um dadurch in Schwingung zu geraten.

Generell sollen Ein- und Auslauf so gestaltet sein, dass sie maximal so viel Wasser durchlassen, wie es die Pumpen im Überlauf bewältigen können und andererseits dennoch so viel Wasser, dass das Filament gleichmäßig mit Wasser umschlossen ist. Anfangs wurde an den Öffnungen zwischen Wasserbad und Ein- bzw. Auslauf je mit einem Schwamm, der über ein entsprechend großes Loch für die richtige Wassermenge verfügte, gearbeitet. Da sich diese Löcher durch die Reibung des (heißen) Filamentes mit der Zeit aber vergrößerten, konnte kein dauerhaft gleichmäßiger Wasserstrom garantiert werden und ein regelmäßiger Austausch der Schwämme war erforderlich. Aus diesem Grund wurde der Auslauf mittels 3D-Drucker so neu geformt, dass der Übergang zwischen Wasserbad und Auslauf bis auf ein kleines, konisch zusammenlaufendes Loch, verkleinert wurde. Um eine vollständige Füllung des anschließenden Kanals zu garantieren, wurde der Auslauf zum Schluss hin noch stärker verengt (siehe Abbildung 13).

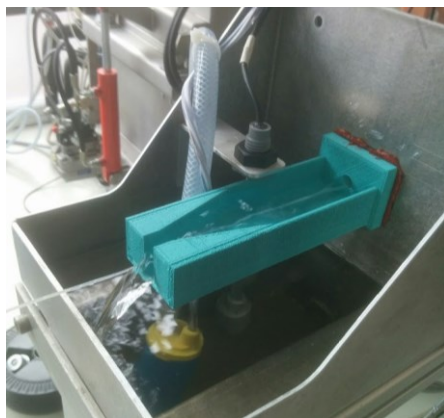


Abbildung 13: Neu konstruierter Auslauf, darunter Überlaufbecken mit Pumpe.

Da die Pumpen an den Überläufen nur für eine Gebrauchstemperatur von 60 °C ausgelegt sind und diese in B1 und somit auch am dortigen Überlauf mit Einführung des Temperiergerätes überschritten wurde, musste die bestehende Pumpe gegen eine neue getauscht werden. Da die neue Pumpe zwar den höheren Temperaturen standhält, jedoch über eine geringere Förderleistung verfügt, musste für den Einlauf eine andere Lösung gefunden werden (Eine neue Pumpe mit höherer Gebrauchstemperatur und gleicher Förderleistung war nicht lieferbar.). Die erste Idee

führte zu einem Rohr mit 10 mm Innendurchmesser, das durchgesteckt durch eine Platte am Wasserbad fixiert wurde. Abbildung 14 zeigt, dass sich nach gewisser Zeit jedoch eine Luftblase bildete, wodurch die gemessene Ovalität des Filamentes zu schwanken begann. Versuche mit diesem Einlauf mussten daher verworfen werden. Als zielführende Lösung wurden sehr kleine Löcher an die Oberseite des Rohres gebohrt, um die Luft entweichen zu lassen. Da dadurch das Rohr vollständig gefüllt war, konnte die Pumpe im Überlauf das zusätzliche Wasser nicht mehr bewältigen. Somit musste eine zusätzliche Platte mit kleinerem Durchmesser vor die bereits vorhandene Platte geklebt werden. Dies führte allerdings wieder zu zu wenig Wasser im Rohr, wodurch es nicht mehr vollständig gefüllt war und eine komplette Umschließung des Filamentes mit Wasser nicht gewährleistet war.

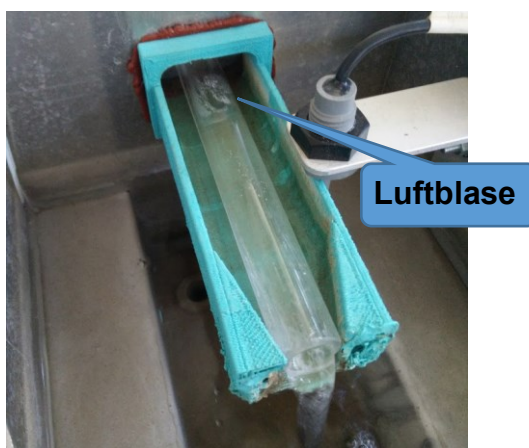


Abbildung 14: Rohr mit 10 mm Durchmesser.

Deshalb wurde das vorhandene Rohr gegen ein Rohr mit einem geringeren Innendurchmesser von 7,5 mm ausgetauscht. Hier war der Wasserstrahl allerdings so stark, dass er zuerst waagrecht aus dem Rohr schoss und das Filament aufgrund der Turbulenzen im Rohr auf und ab bewegt wurde. Somit kam es nicht immer zum gleichen Zeitpunkt in Kontakt mit dem Wasser, was einer Änderung des Airgaps entsprach und der Durchmesser somit stark schwankte. Die folgende Abbildung 15 zeigt in Bild a) wenn das Filament am Rohr aufliegt und früher mit dem Wasser in Kontakt kommt und in Bild b) wenn es zentrisch im Rohr verläuft und später in Kontakt mit dem Wasser kommt.

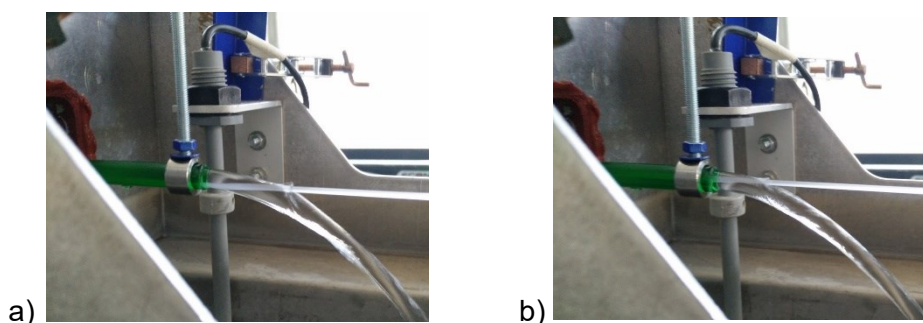


Abbildung 15: Filament trifft nicht immer zum selben Zeitpunkt auf das Wasser.

Um die Geschwindigkeit des Wasserstrahls am Austritt zu verringern, wurde das zuvor verwendete, durchsichtige Rohr an dieses (verkürzte) grüne Rohr geklebt (siehe Abbildung 16).



Abbildung 16: Konstruktion mit einem Rohr mit größerem Durchmesser um die Geschwindigkeit des Wasserstrahles am Austritt zu verringern.

Hier lag das Filament am Übergang vom großen zum kleinen Durchmesser jedoch auf und das führte schlussendlich zur finalen Idee, den Einlauf als konisches Rohr am 3D-Drucker zu drucken, was in Abbildung 17 dargestellt ist. Es ist so gestaltet, dass es von einem Innendurchmesser von 7,5 auf 10 mm zusammenläuft. Durch diese Lösung ist das Filament vom ersten Auftreffen auf das Wasser bis ins Wasserbad gleichmäßig mit Wasser umschlossen, wodurch darauf zurückführende Durchmesser- und Ovalitätsschwankungen in den Messungen verhindert werden und die geförderte Wassermenge von der Pumpe aus dem Überlauf zurück in das Wasserbad gepumpt werden kann.

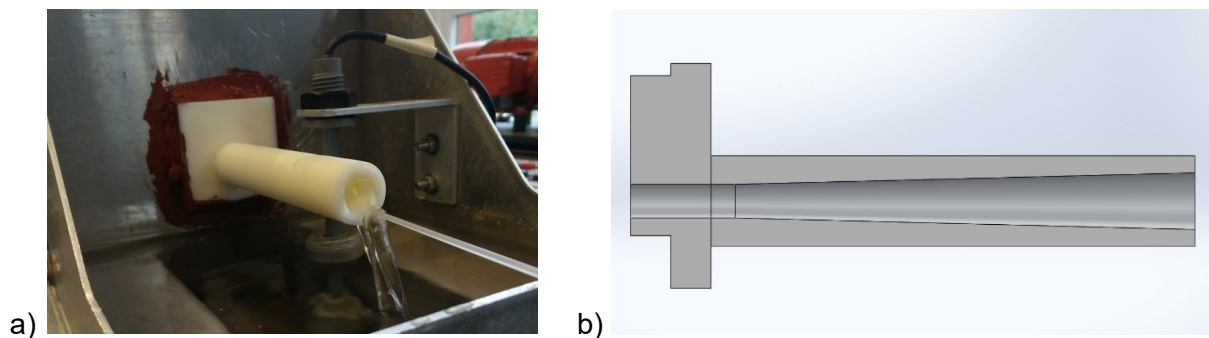


Abbildung 17: Finale Lösung des Filamenteinlaufes in das Wasserbad, links im Einsatz, rechts als Schnitt der Bauteilzeichnung.

3.1.3 Abzug und Wickler

Die Abzug/Wickler-Einheit wurde für diese Arbeit im Rahmen des Projektes iPrint konstruiert. In den ersten Versuchen wurde die Einheit so eingerichtet, dass ein gleichmäßiger Abzug und eine anschließende Aufwicklung des Filamentes auf eine Spule gegeben sind. Dazu wurden weitere Anpassungen getroffen, u.a. wurde der Motor umgehängt, um beide Walzenpaare, von denen ursprünglich nur das hintere mittels Motor angetrieben wurde, anzutreiben. Außerdem wurde jeweils die obere Walze von der Position direkt darüber auf leicht nach vorne versetzt geändert, um einen größeren Umschließungswinkel des Filamentes um die Walzen zu erhalten. Damit das Filament von den Walzen nicht seitwärts abrollt, wurden vor beiden Walzenpaaren Führungsstifte angebracht. In Abbildung 18 ist der endgültige Aufbau dargestellt. Die Abzugsrollen und die Spule können von einem separaten Motor angetrieben werden, wobei der Motor für den Wickler drehzahl- und drehmomentgesteuert ist.

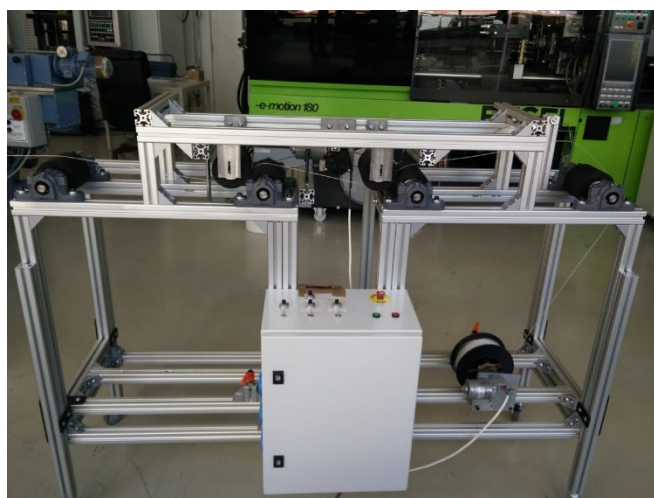


Abbildung 18: Neu konstruierter Abzug und Wickleinheit.

3.1.4 Knetter, Mühle und HKR

Um kleine Mengen Polymer/HAP-Compound und daraus Filamente herzustellen, kamen der Knetter Haake PolyLab System, die Mühle Retsch SM200 und das Hochdruckkapillarrheometer Göttfert Rheograph 2002 (HKR) zum Einsatz. Im Knetter, der mit den Rotoren Roller Rotors 3000 ausgestattet ist (siehe Abbildung 19), kann ein maximales Volumen von 217 cm³ in einem Knetvorgang produziert werden.

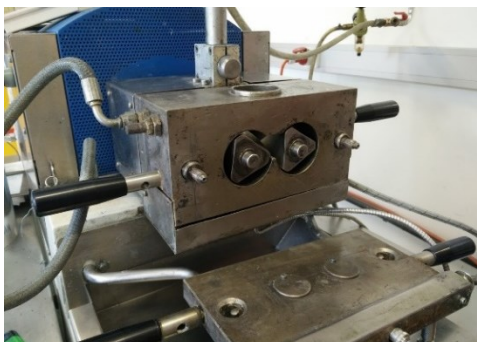


Abbildung 19: Offener Knetter Haake PolyLab System mit Blick auf die Rotoren Roller Rotors 3000.

Das Material wurde hinterher in der Mühle (Abbildung 20) zerkleinert, da der Zylinder am HKR nur über eine Öffnung von 12 mm verfügt. Mittels HKR und anschließendem Förderband GAL-25 der Firma Geppert, die in Abbildung 21 dargestellt sind, werden schlussendlich Filamente gefertigt. Das HKR wurde dafür mit einer Düse mit einem Durchmesser von 1,75 mm ausgestattet. Diese Prozessschritte ermöglichen eine einfache Weise, wie kleine Mengen an Polymer und HAP zu einem Filament verarbeitet werden, um erste Verarbeitungshinweise zu geben, ohne der Notwendigkeit sofort große Mengen an teuren Materialien zu verbrauchen.



Abbildung 20: Mühle Retsch SM200.

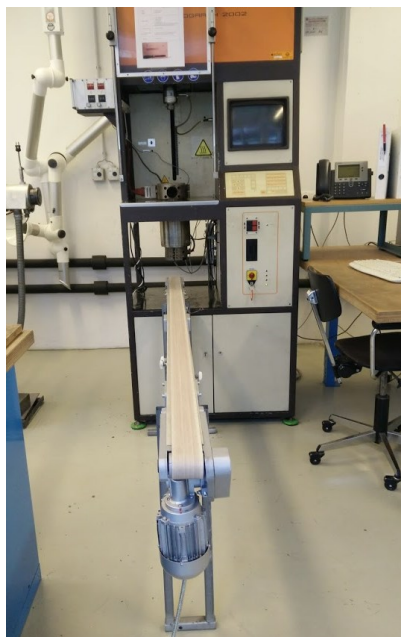


Abbildung 21: HKR Göttfert Rheograph 2002 mit davorstehendem Förderband Geppert GAL-25.

3.1.5 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3

Für den Testdruck des Implantates erfolgte am, in Abbildung 22 gezeigten, 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3, welcher ein Filament mit dem Durchmesser von 1,75 mm benötigt.



Abbildung 22: 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3.

3.2 Messgeräte

3.2.1 Dickenmessgerät Sikora Laser Series 2010 T

Das in dieser Arbeit wichtigste Messgerät stellte das Dickenmessgerät Laser Series 2010 T der Firma Sikora dar. Es diente, neben dem menschlichen Auge, das die Oberflächenqualität des Filamentes beurteilte, als wesentliche Maßnahme, die Qualität des Filamentes zu bestimmen und ist in folgender Abbildung mit der davor platzierten Luftdusche zum Abblasen des Wassers aus der Kühlstrecke dargestellt.

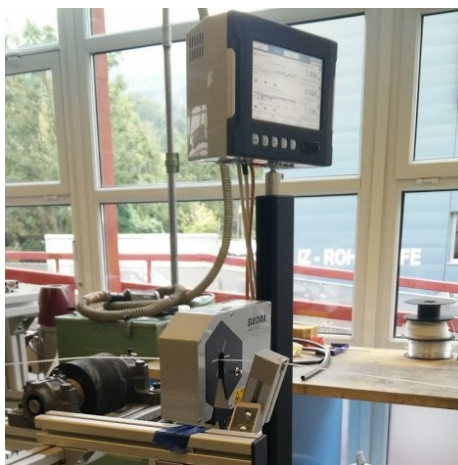


Abbildung 23: Dickenmessgerät Sikora Laser Series 2010 T mit davor montierter Luftdusche.

Der Laser-Messkopf wird in der Produktion von Produkten wie z.B. Drähten und Kabeln als ein Präzisionsgerät zur Überwachung des Durchmessers eingesetzt. Das Messgerät arbeitet nach dem Schattenprojektionsverfahren, das in Abbildung 24 dargestellt ist. Als Lichtquelle auf das Messgut dienen drei, im Winkel von 60° versetzte Laserdioden, die jeweils kohärentes, einfarbiges Licht ausstrahlen. Das resultierende Schattenbild wird über lichtempfindliche Sensorzeilen aufgenommen. Diese Schatteninformationen wird durch die sechs Tangenten, die von den drei Laserioden ausgehend als berührungslose Linien die Produktoberfläche abtasten, konstruiert. In dieser Betriebsart wird von einem ellipsenförmigen Produktquerschnitt ausgegangen, nur eine einzige geometrische Ellipsenform passt in diese sechs Tangenten. Mittels integrierter Signalprozessur werden die gemessenen Daten ausgewertet und der Durchmesser des Messobjektes ermittelt, wobei nur der kleinste und der größte Wert des Wertetripels ausgegeben werden. Die Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Durchmesser gibt die Produktovalität an. Auf diese Weise können die Messwerte mit höchster Genauigkeit berührungslos erfasst werden. Aufgrund der

extrem kurzen Belichtungszeit können auch vibrierende Messgute sehr exakt gemessen werden. [3]

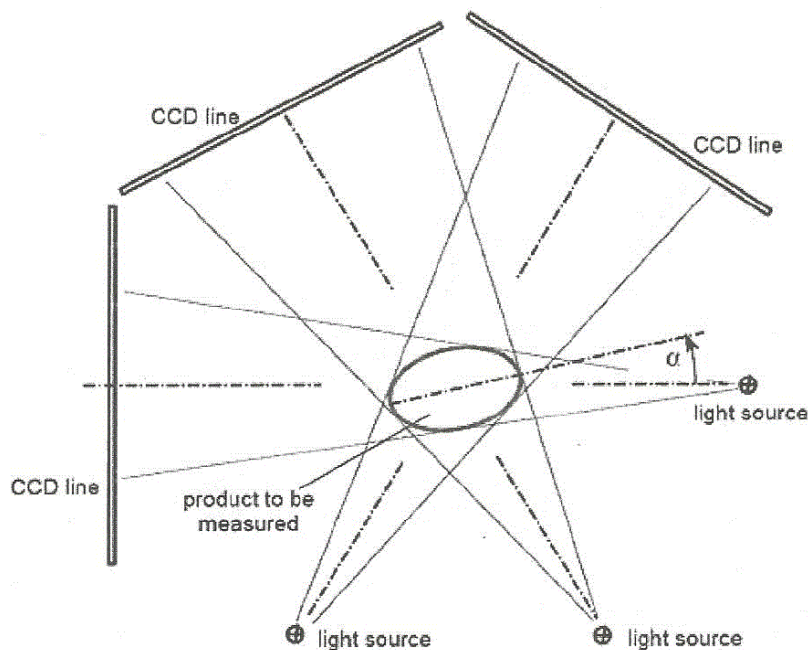


Abbildung 24: Messverfahren des Dickenmessgerätes Sikora Laser Series 2010 T. [3]

Das Prüfgerät verfügt über die in folgender Tabelle 1 angeführten technischen Daten und Prüfungen am Dickenmessgerät werden für Prüfobjekte im folgenden Durchmesserbereich durchgeführt.

Tabelle 1: Angabe der Toleranz der Größe der Prüfobjekte und technische Daten des Prüfgerätes. [3]

Durchmesser Prüfgut	0,1 – 10 mm
Messgenauigkeit	+/- 0,05 μm
Belichtungszeit	0,2 μs
Messrate	500 Hz

Messauswertung

Das Dickenmessgerät gibt für jeden Messpunkt zwei Durchmesserwerte an, der größte der drei gemessenen Werte wird als X-Durchmesser und der kleinste wird als Y-Durchmesser angegeben. Außerdem bildet das Messgerät einen mittleren Durchmesser zwischen dem X- und Y-Durchmesser, der auch ausgelesen werden

kann. Schlussendlich berechnet das Messgerät noch die Differenz aus dem X- und Y-Durchmesser und gibt den Wert als Ovalität aus. Die gemessenen Werte werden im Millimeterbereich auf drei Dezimalstellen genau angegeben. Abbildung 25 zeigt die schematische Darstellung der gemessenen Werte für ein ovales Filament (blau).

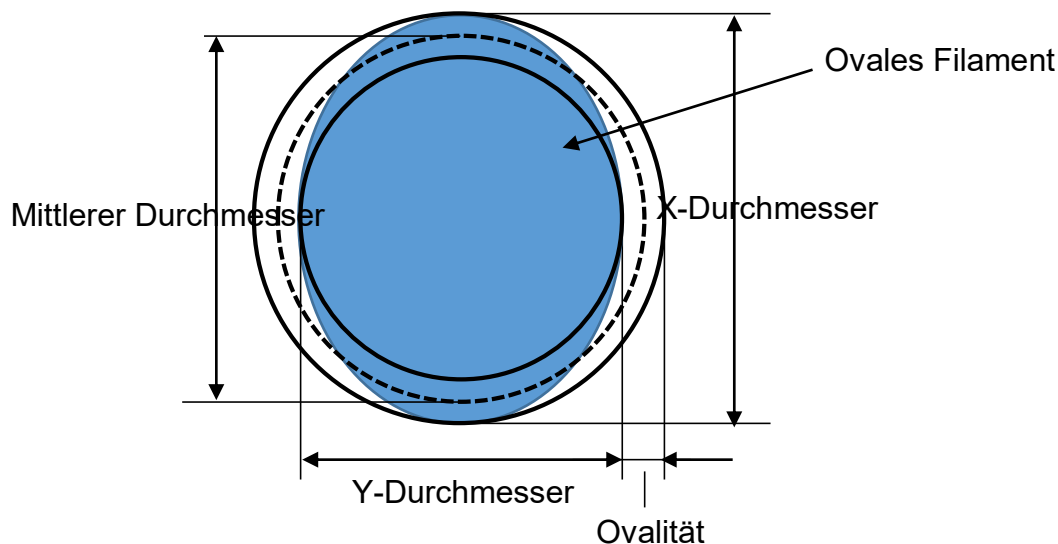


Abbildung 25: Schematische Darstellung der gemessenen Werte des Dickenmessgerätes.

Auswertung in Bildform:

Da bei den ersten Versuchen noch keine Auswertung der Messwerte möglich ist, werden die angezeigten Verläufe der Ovalitäts- und Durchmesserwerte als Bild gespeichert. Um dennoch nicht auf einen nominellen Vergleich zu verzichten, kann in Bereichen mit stationärem Zustand aus der Differenz des maximalen und des minimalen gemessenen Wertes die Spanne (SP) berechnet werden. Sie gibt an, in welchem Bereich sich die aufgezeichneten Werte für diesen stationären Zustand befinden. Wird der Durchschnitt aus dem maximalen und minimalen Wert der Spanne gebildet, erhält man die Spannenmitte (SPM), die in grober Annäherung einem Mittelwert der Werte entspricht.

$$SP = X_{\max} - X_{\min} \quad (1)$$

SP ... Spanne

X_{\max} ... maximaler gemessener Wert

X_{\min} ... minimaler gemessener Wert

$$SPM = \frac{SP_{\max} - SP_{\min}}{2} \quad (2)$$

SPM ... Spannenmitte

Auswertung der Messwerte:

Für Versuche, bei denen die Werte aufgezeichnet werden können, können sowohl der Mittelwert (\bar{x}) als auch die Standardabweichung (S) innerhalb eines stationären Zustandes berechnet werden.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (3)$$

\bar{x} ... arithmetischer Mittelwert

x_i ... Einzelwert

n ... Anzahl aller Einzelwerte

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

S ... Standardabweichung für eine Stichprobe

x_i ... Einzelwert der Stichprobe

\bar{x} ... Mittelwert der Stichprobe

n ... Anzahl aller Einzelwerte

3.2.2 Rheometer Anton Paar MCR501

Im Kapitel 5.6.1 sollte für ein am Knetter Haake PolyLab System hergestelltes Compound von einer Mitarbeiterin des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung die Viskosität gemessen werden. Dazu wurde das Rotationsrheometer Anton Paar MCR501 (Abbildung 26) mit dem Kegel-Platte-Messsystem mit dem Stempel PP25-SN23745, der über einen Durchmesser von 25 mm verfügt, verwendet. Die 25 Messpunkte wurden unter Einsatz von Stickstoff für Schergeschwindigkeiten von 0,1 bis 500 s⁻¹ aufgetragen.



Abbildung 26: Rheometer Anton Paar MCR501.

3.2.3 Dynamisches Differenzkalorimeter Mettler Toledo DSC1

Das Dynamische Differenzkalorimeter Mettler Toledo DSC1 wurde zur genauen Untersuchung des Abkühlvorganges von Filament-Proben eingesetzt. Dabei wurden eine Abkühlrate von -20 K/min und, da es sich bei den Proben um PE und PP handelte, ein zu untersuchender Temperaturbereich von 25 bis 250 °C festgelegt.



Abbildung 27: Dynamisches Differenzkalorimeter Mettler Toledo DSC1.

3.2.4 Mikroskop Olympus BX51

Zur Kontrolle der homogenen Einmischung des HAPs im Polymer wurden Schnitte des Filamentes unter dem Mikroskop Olympus BX51 untersucht.



Abbildung 28: Mikroskop Olympus BX51.

3.3 Verwendete Materialien

- **Polyethylen (PE) [26]**

Type: HE3366

Hersteller: Borealis AG

HE3366 ist ein HDPE-Compound, welches für die Isolation von Telefonkabeln oder als äußere Schicht in geschäumten Kabelkonstruktionen eingesetzt wird.

Vorgeschlagene Verarbeitungstemperaturen laut Datenblatt:

Zylindertemperaturen: 165 - 230 °C

Kopf- und Düsentemperatur: 230 °C

Schmelzetemperatur: 220 - 250 °C

- **Polypropylen (PP)**

Type: BorECO™ BA212E [28]

Hersteller: Borealis AG

BorECO™ BA212E ist ein PP-Blockcopolymer für nicht druckbeaufschlagte Rohre. Es verfügt über ein hohes Molekulargewicht und hohe Steifigkeit und Schlagzähigkeit.

Vorgeschlagene Verarbeitungstemperaturen laut Datenblatt:

Zylindertemperatur: 200 – 220 °C

Kopftemperatur: 210 – 220 °C

Düsentemperatur: 210 – 220 °C

Schmelzetemperatur: 210 – 230 °C

Type: Purell RP270G [29]

Hersteller: LyondellBasell Industries N.V.

Purell RP270G ist ein mäßig modifiziertes Randomcopolymer für Extrusionsanwendungen und besitzt eine hohe chemische Beständigkeit. Es verfügt über eine hohe Durchsichtigkeit, eine gute Schlagzähigkeit und eine exzellente Verarbeitbarkeit. Purell RP270G wird im Extrusionsblasformprozess, in der Folienherstellung und im Spritzguss für medizinische Anwendungen verwendet.

Da im Datenblatt keine Verarbeitungstemperaturen angegeben sind, wurde die Temperatur an jene des PP BorECO BA212E angelehnt.

• Polycarbonat (PC) [25]

Type: Makrolon 3107

Hersteller: Covestro Deutschland AG

Makrolon 3107 ist hochviskos und UV-stabilisiert und eignet sich zum Einsatz im Spritzguss, beim Blasformen und sonstigen Extrusionsprozessen. Die Glasübergangstemperatur liegt laut ISO-11357-1/-2 bei 145 °C. Vor der Verarbeitung ist eine Vortrocknung bei 120 °C für zwei bis drei Stunden im Trockenlufttrockner notwendig.

Vorgeschlagene Verarbeitungstemperaturen laut Datenblatt:

Massetemperatur: 280 – 320 °C

• Polyphenylsulfon (PPSU) [27]

Type: Ultrason P 3010

Hersteller: BASF SE

Ultrason P 3010 ist eine ungefüllte, flammgeschützte Spritzgusstype mit hoher Viskosität und einer verbesserten chemischen Beständigkeit.

Da im Datenblatt keine Verarbeitungstemperaturen angegeben sind, wurde die Temperatur von 350 °C aus dem Simulationsprogramm Autodesk Simulation Moldflow Insight der Firma Autodesk Inc. übernommen.

- **Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)**

Type: nanoXIM HAp202 [24]

Hersteller: Fluidinova S.A.

Das nanostrukturierte Hydroxylapatit verfügt über eine Reinheit von über 95 % und eine Partikelgrößen von $5,0 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$.

Type: Medipure 20-15/006 [23]

Hersteller: Medicoat France

Das Hydroxylapatit ist gesintert und zerkleinert mit einer Reinheit von über 95 % und besitzt einen Partikelgrößenbereich von 15 bis $45 \mu\text{m}$.

4 Versuchsplanung

Für den FFF-Prozess ist es erforderlich, dass die Druckbarkeit des Filamentes gegeben ist. Dazu sind folgende Qualitätskriterien wichtig:

- Abwesenheit von Vakuolen
- Rundheit des Filamentes (maximale Ovalität: 0,05 mm)
- Konstanter Durchmesser des Filamentes (für den Drucker Wanhao Duplicator i3: 1,75 mm \pm 0,05 mm)
- Störstellenfreie Oberfläche

Es ist notwendig, jene Maschinen- und Prozessparameter zu finden, die auf diese Kriterien einen Einfluss üben können. Diese potentiellen Faktoren sind in nachstehender Abbildung 29 aufgelistet.

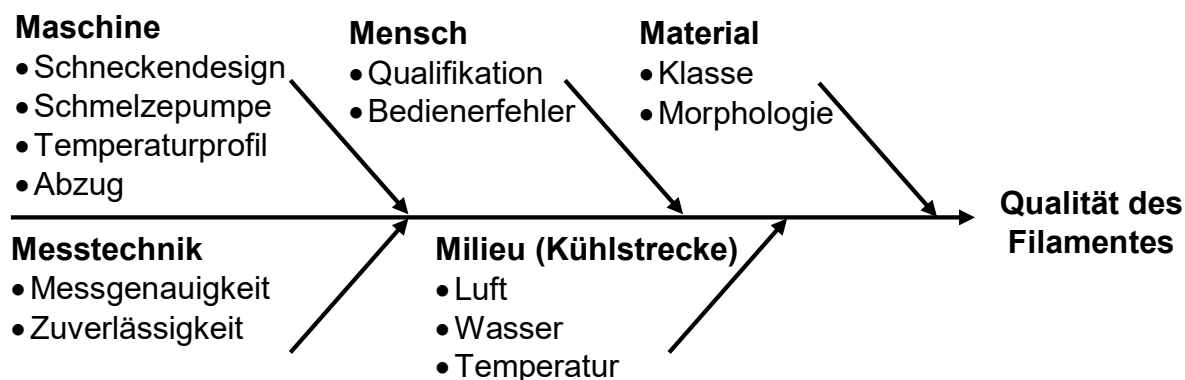


Abbildung 29: Ishikawa-Diagramm: Mögliche Einflussparameter auf die Qualität des Filamentes.

Mensch

Für die Bedienung der Anlage ist es erforderlich, dass das Personal qualifiziert und entsprechend eingeschult ist. Um den Einfluss etwaiger Bedienerfehler und somit den Faktor Mensch möglichst gering zu halten, ist es notwendig, dass immer ein fixes Team die Versuche durchführt, das bereits einmal die Lernkurve durchlaufen hat.

Messtechnik

Neben der Oberfläche und der Anzahl der Vakuolen, die zuerst mittels freiem Auge und anschließend genauer mittels Mikroskop überprüft werden, dient als wichtigstes Messmittel zur Kontrolle der Qualität des Filamentes das Dickenmessgerät Sikora Laser Series 2010 T. Um ein exaktes Messen von Durchmesser und Rundheit des Filamentes zu garantieren, sollte der Einfluss der korrekten Position des

Dickenmessengerätes überprüft werden. Es wurde davon ausgegangen, dass, sollte das Dickenmessgerät nicht senkrecht auf das Filament platziert sein, der runde Durchmesser durch den schrägen Blickwinkel des Messgerätes ovaler erscheint (Haupthypothese 1). Dazu sollten die Ovalitäts- und Durchmesserwerte, gemessen bei einer schrägen Position mit jener normal auf das Filament, verglichen werden.

Als weiteren Faktor, den es zu überprüfen galt, sollte die Wiederholbarkeit eines Versuches und die Übereinstimmung der gemessenen Werte bewiesen werden.

Material

In dieser Arbeit sollten Filamente auf Basis eines Kunststoff/Hydroxylapatit-Compounds für den medizinischen FFF-Fertigungsprozess von Kranialimplantaten hergestellt werden. Als Polymermatrix kamen die in Kapitel 3.3 angeführten Kunststoffe zum Einsatz. Es sollten sowohl teilkristalline als auch amorphe Kunststoffe getestet werden, wobei erwartet wurde, dass hinsichtlich Ovalität des Filamentes amorphen Kunststoffen den Vorzug gegeben werden kann, da bei teilkristallinen Kunststoffen die Kristallinität zu lokal unterschiedlicher Volumenkontraktion und Verzug führen kann (Haupthypothese 2).

Die Polymere PE, PP und PC konnten am Compounder Theysohn TSK30 verarbeitet werden und jene Polymere (PPSU und PEEK), die höhere Aufschmelztemperaturen besitzen, mussten am Compounder Leistritz ZSE18MAXX-HP untersucht werden.

Maschine

Die Schnecke des Compounders Leistritz ist, wie in Kapitel 3.1.1.2 erwähnt, speziell für metallgefüllte Compounds ausgelegt, trotzdem sollte die Verwendung für reine Kunststoffe getestet werden. Im Gegensatz dazu kann, da ausreichend verschiedene Schneckenelemente vorhanden sind, die Schnecke am Compounder Theysohn TSK30 nach dem gewünschten Bedarf ausgelegt werden. Es wurde erwartet, dass ein möglichst scherarmes Design den Abbau des Materials vermeidet und die eingesetzten Knetblöcke trotzdem die Aufschmelzung des Materials und eine homogene Einmischung des HAPs ermöglichen (Haupthypothese 3).

Die Einstellungen an der Schmelzepumpe des Compounders Theysohn TSK30 müssen so getroffen werden, dass ein Pulsieren in der Pumpe, das einen nicht konstanten Volumenstrom an der Düse zur Folge hätte, verhindert wird. Neben der Untersuchung der Grundeinstellung, nämlich drehzahl- oder druckgeregelt, sollte besondere Beachtung auf die Unterschiede im Differenzdruck zwischen Ein- und Auslaufdruck gelegt werden.

Für die Versuche an den Compoundern galt es für alle verwendeten Materialien zu Beginn das passende Temperaturprofil im Extruder und in der Schmelzepumpe (beim Theysohn TSK30) zu finden. Dabei war es notwendig, die Temperatur so hoch wie notwendig anzusetzen um eine homogene Aufschmelzung des Polymers zu gewährleisten und gleichzeitig eine möglichst niedrige Temperatur auszuwählen um ein möglichst schmelzesteifes Material am Düsenaustritt zu erhalten, welches das Handling in der Kühlstrecke wesentlich erleichtert.

Generell galt es Einflüsse von außen, bei denen die Möglichkeit der Minderung der Qualität des Filamentes besteht, zu eruieren. Zu diesen Fällen gehörte der Nachweis, dass eine Verstreckung des Filamentes, die von einem großen Durchmesser aufgrund eines dementsprechend großen Düsendurchmessers auf den Zieldurchmesser von 1,75 mm herrührt, keinen Einfluss auf die Ovalität hat (Haupthypothese 4). Ebenso sollte gezeigt werden, dass der Abzug zu keiner Verformung des Filamentes im weichen Zustand führt (Haupthypothese 5).

Milieu der Kühlstrecke

Da bei der Herstellung der Filamente in diesen Versuchen die Produktionsgeschwindigkeit mit abgeschätzten 0,50 m/s sehr schnell war, musste viel Wert auf einen genau abgestimmten Abkühlprozess gelegt werden. Generell wird der Prozess als Kühlung im Wasserbad ausgeführt, zusätzlich kann der Airgap zwischen Düse des Extruders und Filamenteinlauf in das Wasserbad, unter Voraussetzung einer hohen Viskosität des Materials, die ein Abreißen des Filamentes verhindert, variiert werden. Auf diese Weise können die unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten (α_K) Kunststoff – Kühlmedium (Luft und Wasser), der für freie Konvektion für Luft 3 – 20 W/(m²K) und für Wasser 100 – 600 W/(m²K) beträgt, ausgenützt werden. Es wurde davon ausgegangen, dass ein Abschrecken des Filamentes und dadurch eine Entstehung von z.B. Vakuolen durch einen großen Airgap oder sehr hohe Temperaturen im Wasserbad (bis über 70 °C) gemindert werden kann (Haupthypothese 6). Es sollte dabei bewiesen werden, dass den Idealfall des Abkühlprozesses ein langer Airgap und ein anschließend heißes Wasserbad bilden. Und es wurde erwartet, dass hier weitere Optimierungsschritte, wie der Einsatz einer zusätzlichen Luftkühlung im Airgap, z.B. in Form eines Ventilators, die Kühlung des Filamentes kontrollierter gestalten und große Temperaturgradienten im Abkühlprozess vermieden werden (Haupthypothese 7). Die dadurch hervorgerufene erzwungene Konvektion erhöht α_K von Luft auf 10 – 100 W/(m²K). [16]

So sollte daher belegt werden, dass der langsamste und homogenste Abkühlvorgang, der im Prozess realisierbar ist, nämlich ein großer Airgap inklusiver zusätzlicher

Luftkühlung gefolgt von einem Wasserbad mit hoher Temperatur, zur besten Rundheit der Filamente führt und gleichzeitig das Auftauchen von Vakuolen verhindert. Das Filament sollte dadurch mehr Zeit im heißen Milieu für den Streckprozess, den es durch den Abzug vom Durchmesser am Düsenaustritt auf den Zieldurchmesser von 1,75 mm erfährt, erhalten. Somit sollten sich weniger Eigenspannungen im Inneren des Filamentes bilden, wodurch sich keine Vakuolen bilden. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 30 gezeigt.

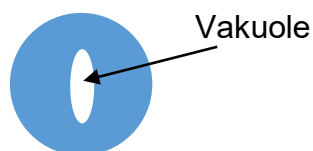


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer Vakuole im Querschnitt des Filamentes.

Im Zuge eines Workshops wurde die Vorgehensweise besprochen und die Versuchsplanübersicht laut Abbildung 31 aufgestellt. Die in Abbildung 29 enthaltenen Parameter sollten zuerst mit dem kostengünstigen Material PE HE3366 untersucht und entweder, im Falle des Einflusses, ihre Einstellfenster festgelegt oder ansonsten ausgeschlossen werden. Mittels Überprüfung jener gefundenen Faktoren, die einen Einfluss auf die Qualität des Filamentes ausüben, sollten für alle Materialien aus Kapitel 3.3 im zweiten Schritt die für das jeweilige Material erforderlichen, genauen Einstellungen getroffen werden. Erst durch Optimierung dieser Einstellungen am ungefüllten Kunststoff kann eine Prozesssicherheit und Prozesskontrolle gewährleistet werden, bevor schließlich das HAP im Schritt 3 hinzugefügt wird. Um den Umfang der Versuche in einem vernünftigen Zeitrahmen zu halten, sollten aus jenen in Schritt 2 erzeugten Filamenten je ein teilkristalliner und ein amorpher Kunststoff mit den besten Qualitäten ausgewählt werden und das HAP eincompoundiert werden. Den ausgewählten Kunststoffen (ein teilkristalliner sowie ein amorpher) sollte das HAP vorab im kleinen Rahmen im Knetter Haake PolyLab System beigemischt werden, um das grundsätzliche Verhalten von HAP im Polymer, wie z.B. Viskositätserhöhung oder -erniedrigung, vor dem Einsatz im Compounder zu überprüfen. Anschließend wurden diese beiden ausgesuchten Kunststoffe bei der Herstellung von Compounds mit 10 vol% HAP (Vgl. [15]) eingesetzt und folgende Matrix an medizinischen Filamenten erstellt.

Tabelle 2: In Schritt 3 produzierte Matrix an medizinischen Filamenten.

Teilkristalliner Kunststoff, ungefüllt	Amorpher Kunststoff, ungefüllt
Teilkristalliner Kunststoff mit 10 vol% HAP	Amorpher Kunststoff mit 10 vol% HAP

Für diese medizinischen Filamente in ausgezeichneter Qualität waren die besten Einstellungen der Parameter notwendig. Im letzten Schritt sollte das im Compounder produzierte medizinische Filament am 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3 zu einem Modell eines Kranialimplantates gedruckt werden, um erste Abschätzungen der Druckbarkeit treffen zu können.

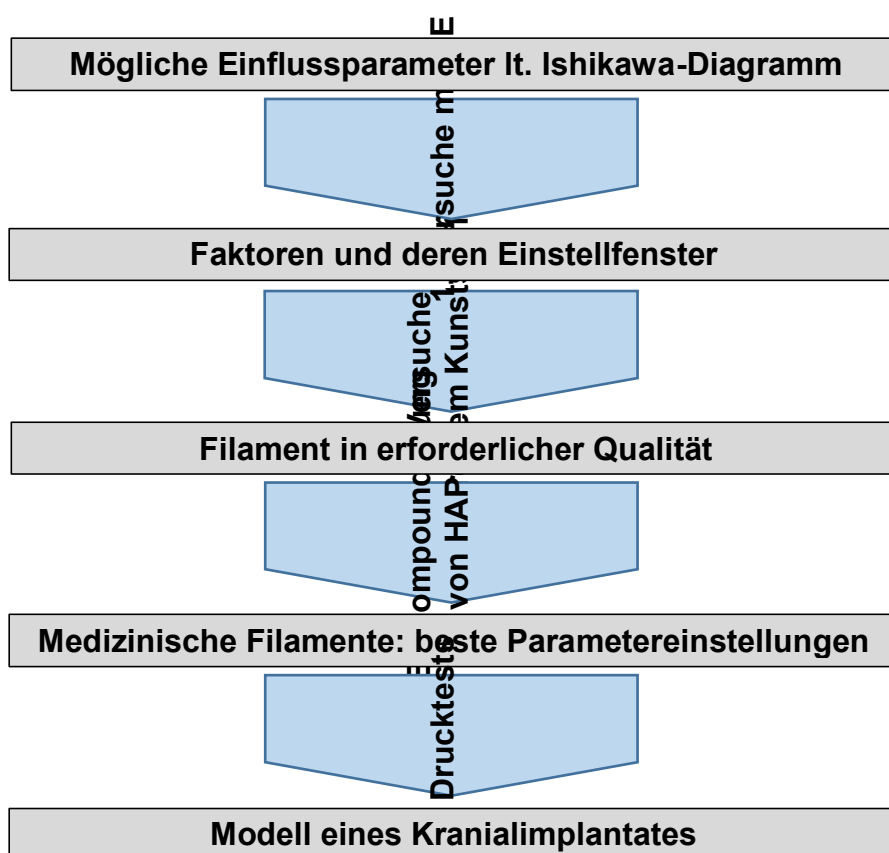


Abbildung 31: Versuchsplanung für die Herstellung von Filamenten für den medizinischen FFF-Prozess.

5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

5.1 Evaluierung der Messmethodik und Wiederholbarkeit der Messungen

5.1.1 Einfluss des Dickenmessgerätes Sikora Laser Series 2010 T

5.1.1.1 Einfluss der Position des Dickenmessgerätes zum Filament

Da das Dickenmessgerät freistehend und nicht fest in der Anlage positioniert ist und somit bei Positionsänderungen immer wieder neu eingerichtet wird, wurde hier geklärt, wie weit eine Abweichung von der Position senkrecht auf das Filament einen Einfluss auf die gemessenen Werte hat. Dazu wurde die Position um 15° schräg nach rechts (*I*) und links (*l*) mit der genau senkrecht zum Filament (*I*) verglichen (siehe Abbildung 32). Bei den schrägen Positionen wurde darauf geachtet, dass das Filament dennoch an keiner Stelle das Dickenmessgerät berührt.

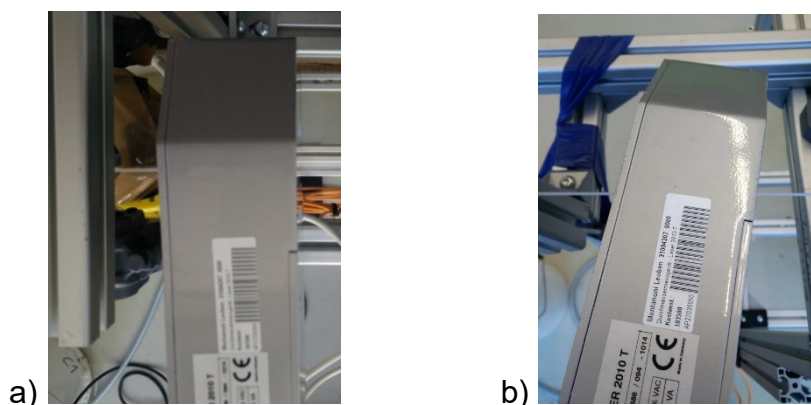


Abbildung 32: Position des Dickenmessgerätes senkrecht zum Filament (a) und schräg nach rechts (b).

Abbildung 33 legt dar, dass sich die gemessene Ovalität bei schrägen Positionen um bis zu 60 % erhöht. Auch die beiden gemessenen Durchmesserwerte erhöhen sich, der X-Durchmesser entsprechend der höheren Ovalität etwas mehr. Die Standardabweichungen der Durchmesserwerte bleiben bei allen Positionen dieselben und liegen bei 0,033 mm.

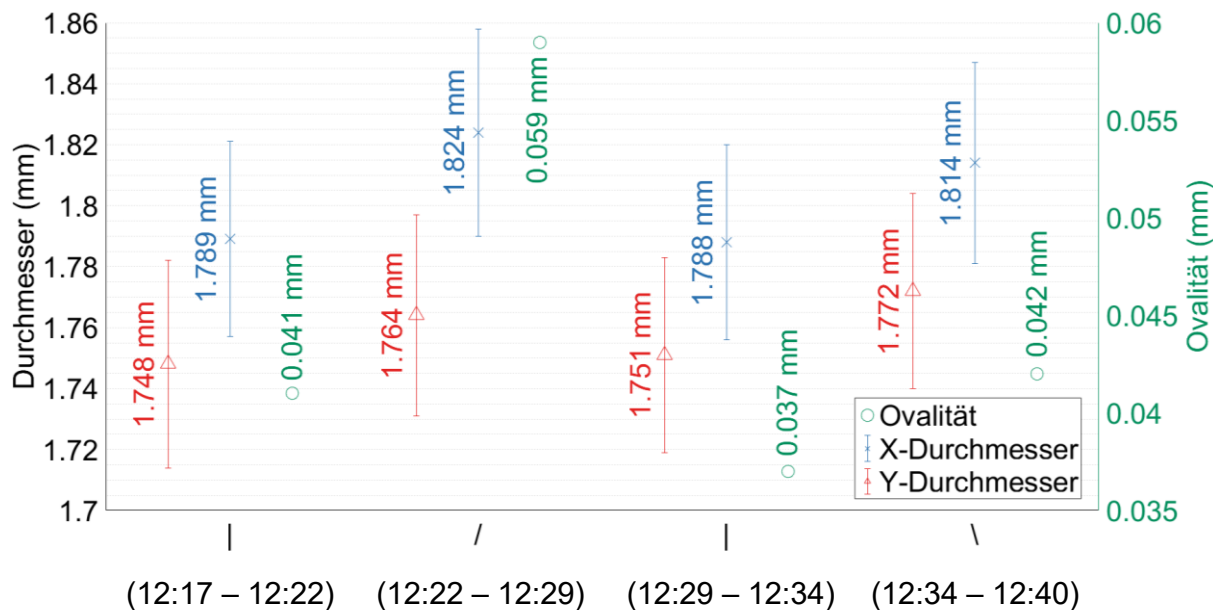


Abbildung 33: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Position (angegeben laut Untersuchungszeit im Versuch) bezogen auf das Filament.

Auch wenn derart schräge Positionen des Dickenmessgerätes während der Produktion sofort ins Auge stechen würden und hier nur zur Demonstration auf das Maximale ausgelenkt wurden, wird klar, dass auf eine genaue Position des Messgerätes hohen Wert gelegt werden muss.

Die genauen Verläufe der Ovalitäts- und Durchmesserkurven für diesen und die folgenden Versuche finden sich im Anhang.

5.1.1.2 Einfluss der Position des Dickenmessgerätes vor und nach dem Abzug

Bei hohen Temperaturen im Wasserbad war das Filament im Bereich des Abzuges noch sehr warm. Um zu garantieren, dass es nicht durch die Abzugsrollen gequetscht wurde und sich somit die Ovalität erhöhte, wurde das Dickenmessgerät zuerst vor und anschließend nach dem Abzug positioniert. Zum Zeitpunkt des Versuches lag die Temperatur in B1 bei 74 °C und in B3 bei 40 °C. In Abbildung 34 ist dargestellt, dass die Ovalitäts- und Durchmesserwerte, sowohl im Bereich 1, vor dem Abzug gemessen, als auch im Bereich 2, nach dem Abzug gemessen, die gleichen Werte einnehmen. Nur der Y-Durchmesser nimmt um lediglich 0,002 mm ab. Auch die Standardabweichungen unterscheiden sich nur um 0,001 mm. Da die Ovalitäts- und Durchmesserwerte sich nach Änderung der Position nicht oder nur kaum verändern, konnte damit

festgestellt werden, dass das Filament zu dem Zeitpunkt schon abgekühlt ist und es zu keiner Deformation kommt. Die Ovalität des Filamentes stellt sich somit schon zu einem früheren Zeitpunkt des Prozesses ein.

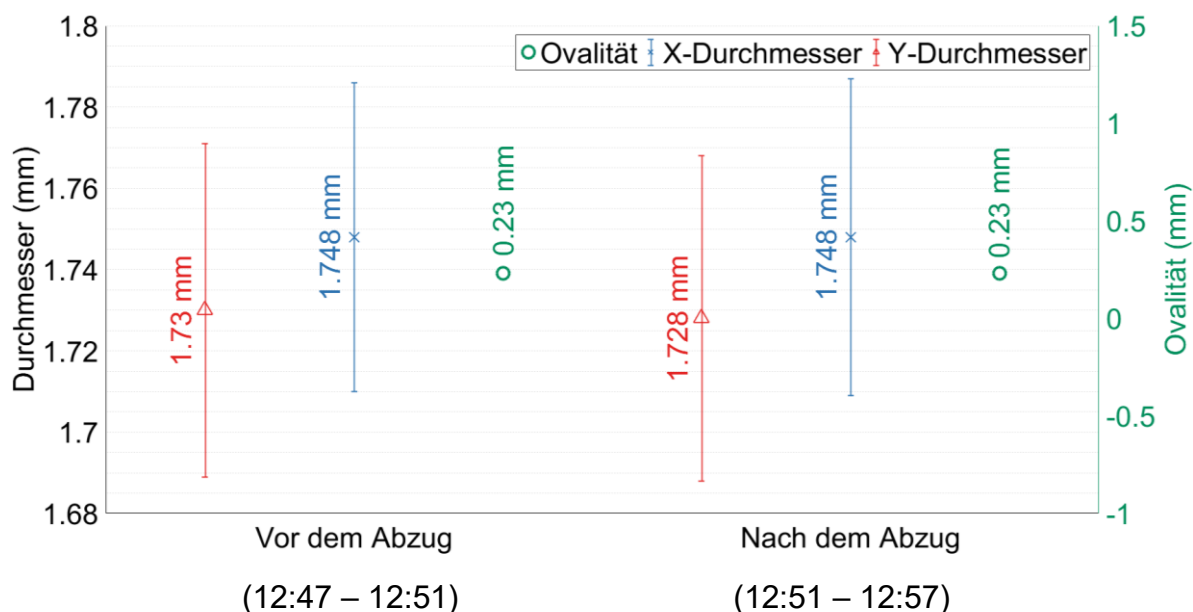


Abbildung 34: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei Position des Dickenmessgerätes vor und nach dem Abzug.

5.1.2 Wiederholbarkeit der Versuche

Da eine Versuchsreihe zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit (minimale Anzahl der Versuche: 5) zu zeitaufwändig gewesen wäre, wurde die Wiederholbarkeit der Versuche (Anzahl der Versuche: 2) getestet. Dazu wurde ein Versuch mit PP BA212E am nächsten Tag bei denselben Einstellungen wiederholt und die Unterschiede wurden aufgezeigt. Es wurden eine Parametereinstellung mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,63 m/s und eine mit der Abzugsgeschwindigkeit von 0,36 m/s jeweils einmal wiederholt.

Bei genauem Vergleich der Messwerte über die absoluten Mittelwerte in Abbildung 35 für eine Geschwindigkeit von 0,63 m/s und in Abbildung 36 für eine Geschwindigkeit von 0,36 m/s kann gesehen werden, dass die Unterschiede zwischen dem Versuch (Versuch 1) und seiner Wiederholung (Versuch 2) unter der gegebenen Toleranzgrenze von $\pm 0,05$ mm liegen. Innerhalb einer konstanten Geschwindigkeit ist der Versuch somit wiederholbar.

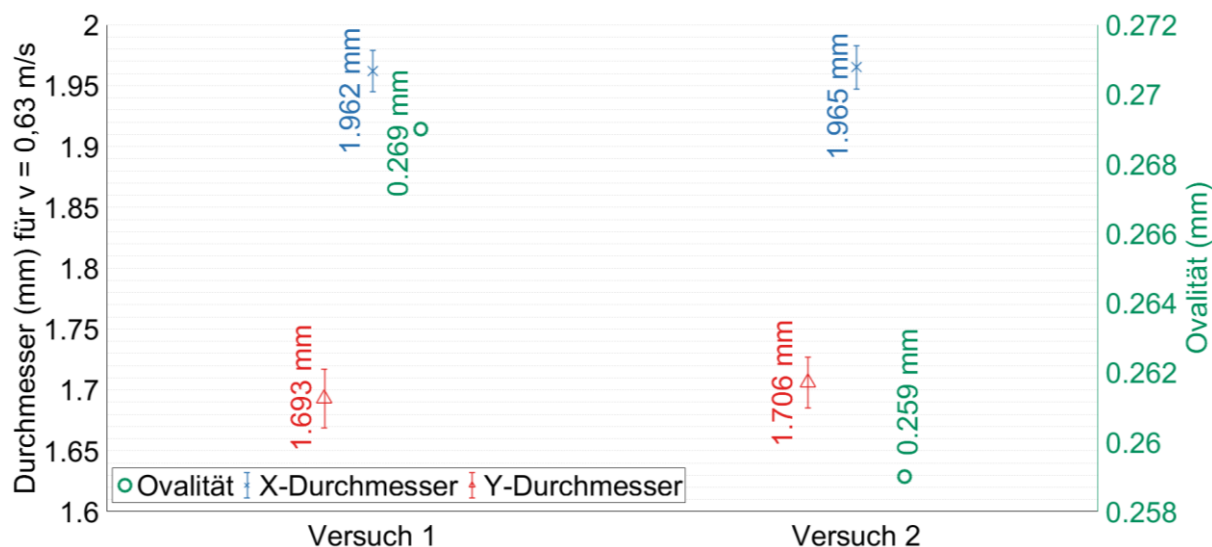


Abbildung 35: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei einer Geschwindigkeit von 0,63 m/s, Versuch wurde einmal wiederholt.

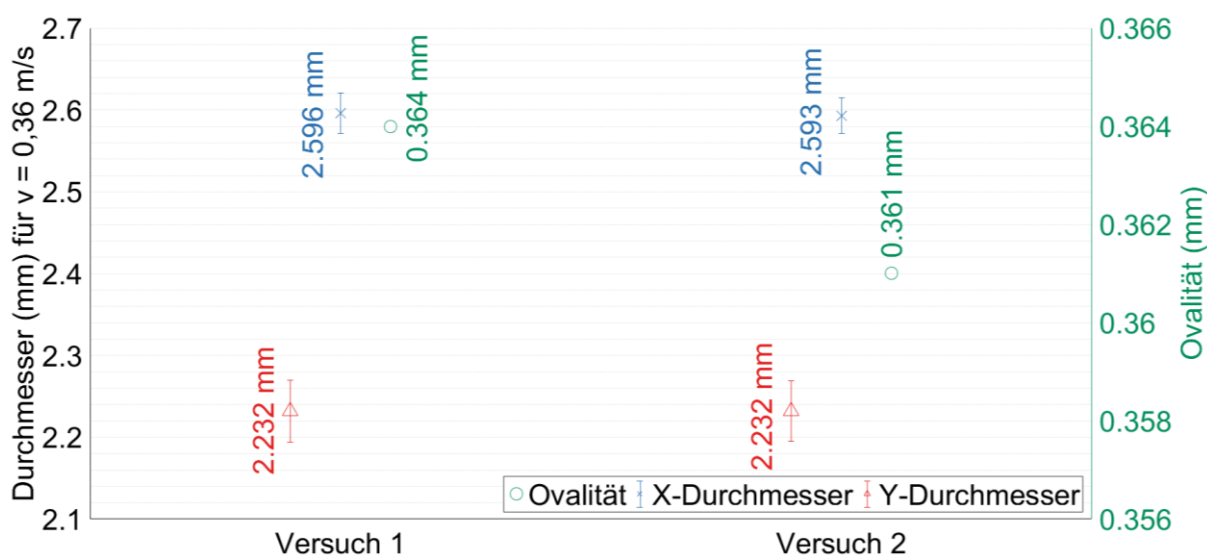


Abbildung 36: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei einer Geschwindigkeit von 0,36 m/s, Versuch wurde einmal wiederholt.

5.1.3 Verweilzeit

Änderungen an Parametereinstellungen am Extruder wirken sich aufgrund des Einschwingvorganges erst zeitverzögert auf das Produkt am Düsenaustritt aus. Um eine Abschätzung darüber treffen zu können, wann sich diese Änderungen einstellen und die gemessenen Werte zur Auswertung herangezogen werden können, ist es neben dem Abwarten des thermischen Gleichgewichtes notwendig, die Verweilzeit im Compounder zu kennen. Am Compounder Theysohn TSK30 wurde dazu das Material PP BA212E bei verschiedenen Durchsätzen gemessen. Die untere Grenze dieser Durchsätze ist durch Erreichen der Förderstabilität gegeben und die obere Grenze basiert auf der vorhandenen Materialmenge, weshalb Durchsätze von 3, 5 und 7 kg/h getestet wurden. Für die einzelnen Zonen im Extruder und im Kopf, inklusive Temperatur in der Schmelzpumpe in der Zone 2 im Kopf, wurden folgende Einstellungen festgelegt:

- Temperaturprofil: Extruder: 180/190/190/200/200/200/200/200/200 °C
Kopf: 210/210/220/220/220 °C
- Schneckendrehzahl: 102 – 104 rpm
- Schmelzpumpe: Drehzahl: 2,2 – 2,5 rpm
Drücke: Einlaufdruck: 112 – 113 bar, Auslaufdruck: 51 bar,
Differenzdruck: -63 – -64 bar

Für den Versuch wurden ein paar Körner blaues Masterbatch in den Trichter geworfen und die Zeitdauer gemessen, bis das eingefärbte Material an der Düse austrat. Danach wurde die Zeit weitergemessen, bis sich das Hauptmaterial wieder entfärbte. Die nachstehende Tabelle 3 gibt die gemessenen Verweilzeiten für Durchsätze von 3, 5 und 7 kg/h an.

Tabelle 3: Verweilzeiten bei verschiedenen Durchsätzen des Compounders Theysohn TSK30.

Durchsatz (kg/h)	Zeit bis gefärbtes PP aus der Düse (mm:ss)	Zeit bis entfärbtes PP aus der Düse (mm:ss)
3	6:53	14:00
5	4:17	8:00
7	2:33	6:30

Folglich muss mit einem Durchsatz von z.B. 5 kg/h nach einer Umstellung der Parameter, wie der Drehzahl der Schnecke oder der Schmelzepumpe, zumindest acht Minuten gewartet werden, um die Werte zu erfassen. Dies ist später vor allem beim Eincompoundieren von HAP wichtig.

5.2 Evaluierung der Hauptfaktoren und deren Einstellfenster

Wie in Kapitel 4 beschrieben, wurde in der ersten Versuchsreihe der Fokus auf den Einfluss verschiedener Parameter auf die Qualitätskriterien des Filamentes anhand des kostengünstigen und in ausreichender Menge (>50 kg) vorhandenen PE HE3366 gerichtet. Die Versuche wurden mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

- Materialförderung Trichter: 5 kg/h
- Schneckendrehzahl: 100 rpm
- Temperaturprofil: Extruder: 160/170/180/190/190/200/200/210/210 °C
Kopf 215/215/235/255 °C
- Abzugsgeschwindigkeit: 0,65 m/s

Die zweite Temperatur im Kopf entspricht jener in der Schmelzepumpe. Die vorderste Temperatur im Kopf (255 °C) wurde auf einen so hohen Wert gesetzt, um dadurch auch ein Beheizen der Düse zu gewährleisten, welche zu diesem Zeitpunkt noch über kein Heizband verfügte. Mit Heizband wurde die ursprünglich letzte Zone, wie auch die Zone an der Düse, auf 235 °C geregelt.

Diese Einstellung des Temperaturprofils ist auch die Basis für eine glatte Oberfläche, da ein Mangel an einer guten Oberflächenqualität direkt nach der Düse zu einer Vervielfachung der Unebenheiten im anschließenden Streck- und Abkühlprozess des Filamentes führt.

5.2.1 Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit (Verstreckung des Filamentes)

In diesem Versuch sollte nachgewiesen werden, dass eine Verstreckung des Filamentes von einem großen Durchmesser, welcher durch den Durchmesser der Düse von 3 mm und der darauffolgenden Strangaufweitung entsteht, auf den Zieldurchmesser von 1,75 mm keinen Einfluss auf die Ovalität hat. Dazu wurden für zwei verschiedenen große Durchmesser die Messwerte aufgezeichnet und die relativen Ovalitäten laut folgender Formel 5 verglichen.

$$\text{relative Ovalität (\%)} = \frac{\text{Mittelwert der Ovalität (mm)}}{\text{Mittelwert des mittleren Durchmessers (mm)}} \times 100 \quad (5)$$

Die verschiedenen Enddurchmesser wurden durch Änderung der Geschwindigkeit am Abzug erreicht, welche von 0,63 auf 0,36 m/s verlangsamt wurde. Dieser Versuch entspricht jenem, der in Kapitel 5.1.2 bereits erwähnt wurde und dort dem Nachweis der Wiederholbarkeit dient. Für beide Versuche sind die relativen Ovalitäten, die auf den Mittelwert des mittleren Durchmessers bezogen sind, in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Relative Ovalität bei verschiedenen Geschwindigkeiten am Abzug.

Geschwindigkeit (m/s)		Versuch 1	Versuch 2
0,63	Mittelwert der Ovalität (mm)	0,269	0,259
	Mittelwert des mittleren Durchmessers (mm)	1,828	1,836
	Relative Ovalität (%)	14,72	14,13
0,36	Mittelwert der Ovalität (mm)	0,364	0,361
	Mittelwert des mittleren Durchmessers (mm)	2,414	2,412
	Relative Ovalität (%)	15,08	14,95

Da sich die durchschnittliche relative Ovalität von 14,42 % bei einer Geschwindigkeit von 0,63 m/s nicht signifikant von jener mit 15,02 % bei einer Geschwindigkeit von 0,36 m/s unterscheidet, kann hierdurch bewiesen werden, dass sich eine Änderung der Abzugsspannung nicht auf die Ovalität des Filamentes auswirkt. Somit kann auch ein Einfluss des Durchmessers der verwendeten Düse ausgeschlossen werden.

5.2.2 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

Um den Einfluss des Abkühlvorganges auf die Qualität des Filamentes zu untersuchen, wurden verschiedene Längen des Airgaps (100, 75, 50, 25 und 5 cm) eingestellt und, da zu dem Zeitpunkt noch keine Temperierung des Wasserbades möglich war, für jede dieser Längen die Wassertemperatur kontinuierlich, rein durch Wärmeeintrag des heißen Filamentes, erhöht. Die Hypothese 7 war, dass die Kombination größter Airgap und höchste Wassertemperatur zu einem runden Filament ohne Vakuolen führt. Folgende zusätzliche Einstellungen wurden festgelegt:

- Einsatz eines Ventilators im Airgap (Erklärung in Kapitel 5.2.4)
- Schmelzpumpe: druckregelt auf einen Differenzdruck von -20 bar
(Einlaufdruck: 80 bar, Auslaufdruck: 58 – 60 bar)

Die Geschwindigkeit am Abzug wurde so eingestellt, dass der größere Durchmesser bei ca. 1,75 mm lag.

Bei jeder Einstellung der Länge des Airgaps fiel die Ovalität mit steigenden Temperaturen ab und die Durchmesserwerte nahmen Richtung Zieldurchmesser von 1,75 mm ab (der größere X-Durchmesser) bzw. zu (der kleinere Y-Durchmesser). Die Werte am Ende des Versuches, also zum Zeitpunkt an dem sich mit gleichbleibender Wassertemperatur im B1 von ca. 41 bis 42 °C ein thermisches Gleichgewicht einstellte und an dem die Werte zeitgleich auch jene mit der geringsten Ovalität sind, sind in Abbildung 37 dargestellt. Es zeigt eine Zunahme der Ovalitätswerte bei abnehmendem Airgap, zwischen 100 und 5 cm vervierfacht sich die Ovalität beinahe. Das ist sehr gut an den Werten der X- und Y-Durchmesser erkennbar – mit kleinerem Airgap entfernen sie sich mehr und mehr vom Zieldurchmesser (1,75 mm). Auch die Spanne um die Spannenmitte nimmt mit kleinerem Airgap von 0,290 auf 0,360 mm beim X-Durchmesser und von 0,270 auf 0,290 mm beim Y-Durchmesser zu.

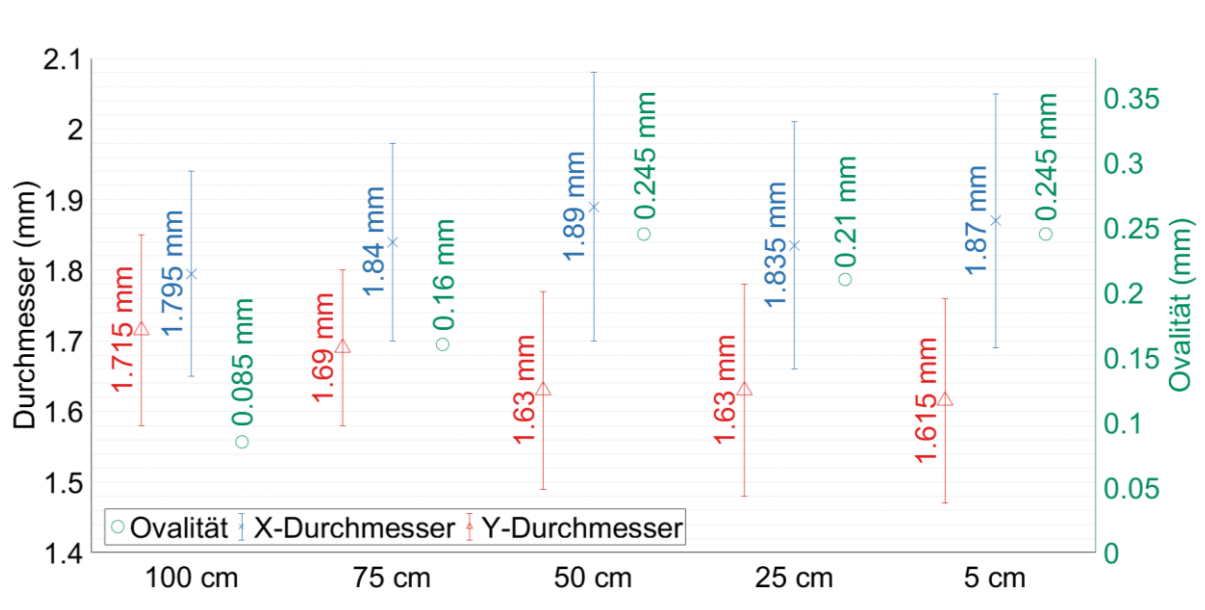


Abbildung 37: Spannenmitten der Ovalität und der Durchmesser sowie deren Spannen bei unterschiedlichen Längen des Airgaps und ca. 42 °C in B1.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass höhere Temperaturen im Wasserbad und ein größerer Airgap zu besserer Rundheit des Filamentes führen.

Aufgrund dieser Tatsache wurde eine Temperierung des Wasserbades in B1 (Extruderseite) angeschlossen, wodurch eine Wassertemperatur in B1 bis auf 75 °C ermöglicht wurde. Von einer noch höheren Temperatur wurde abgesehen, da die Gefahr einer Beschädigung des Wasserbades mit einer maximalen Gebrauchstemperatur von 80 °C und der Pumpe im Überlauf mit einer maximalen Gebrauchstemperatur von 90 °C vermieden werden sollte. Um nicht erneut Versuche über eine Temperaturerhöhung im Wasserbad bei den einzelnen Längen des Airgaps durchzuführen, wurde der Einfluss der erhöhten Temperatur stellvertretend bei einem Airgap von 25 cm aufgezeigt. Dieser kleine Airgap wurde ausgewählt, um das Filament vor dem Eintritt ins Wasserbad nicht zu sehr abzukühlen. Dadurch war die finale Geometrie des Filamentes noch nicht ausgeprägt und der alleinige Einfluss der Erhöhung der Wassertemperatur konnte aufgezeigt werden. Die sonstigen Einstellungen aus den vorigen Versuchen wurden beibehalten, mit der Ausnahme, dass die Zone 3 im Kopf nur mehr auf 235 °C geregelt wurde, da jetzt auch schon das Düsenheizband zur Stabilisierung der Oberflächenqualität zur Verfügung stand, welches auch auf 235 °C eingestellt wurde. Die Schmelzepumpe wurde drehzahl geregelt (Erklärung Kapitel 5.2.6):

- Drehzahl: 2,8-3,1 rpm
- Drücke: Einlaufdruck: 99 – 105 bar; Auslaufdruck: 56 – 58 bar;
Differenzdruck: -45 – -50 bar

Abbildung 38 zeigt im blau hinterlegten Bereich die drastische Abnahme der Ovalität während des Aufheizens des Wasserbades (Temperatur in B1 ist angegeben), wobei die Spannenmitte von 0,22 auf 0,03 mm abnimmt.

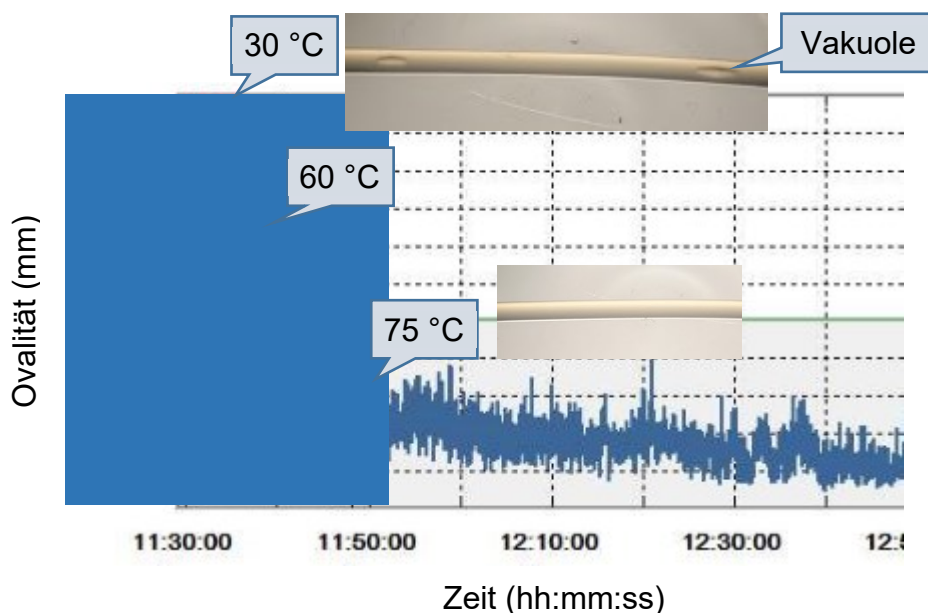


Abbildung 38: Ovalitätsänderung während des Aufheizens des Wasserbades.

Neben dem positiven Einfluss auf die Rundheit des Filamentes, bewirkt eine höhere Temperatur im Wasserbad auch eine Abnahme der Vakuolen. So waren bei einer Temperatur von 30 °C in B1, wie im zusätzlichen Foto in Abbildung 38 abgebildet, noch einige Vakuolen enthalten. Diese, im Vergleich zu später verwendeten Materialien nur wenige Vakuolen, verschwanden bei höheren Temperaturen vollständig. Somit konnte mittels des Nachweises, dass sich im Filament im Wasserbad mit zunehmenden Temperaturen weniger Eigenspannungen ausbilden und es dadurch zu keiner Bildung von Vakuolen kommt, Hypothese 7 bewiesen werden.

5.2.3 Einfluss der Temperaturerhöhung in den einzelnen Becken des Wasserbades

Da bei den Versuchen unter dem vorigen Kapitel 5.2.2 seitens der Temperatur im Wasserbad immer die Temperatur in B1 angesprochen wurde, sollte hier bewiesen werden, dass die Ovalität des Filamentes auch tatsächlich in erster Linie von der dort vorherrschenden Temperatur abhängig ist und die nachgelagerten Becken von geringerer Bedeutung sind. Dazu wurde, im Anschluss an den oben erwähnten Versuch zur Aufzeigung des Einflusses eines heißen Wasserbades, der Versuch bei gleichbleibenden Einstellungen, inklusiver auf ca. 74 °C geregelter Temperatur in B1, fortgeführt. Dadurch erhöhte sich ab 11:55 nur noch die Temperatur in den hinteren Bereichen des Wasserbades durch Wärmeeintrag des heißen Filamentes bzw. durch Mitschleppen von heißem Wasser aus den vorhergehenden Zonen. Folgende Abbildung 39 entspricht Abbildung 38 (s.o.), ergänzt um die Temperaturen in B1 und B3. Kleine Änderungen der Temperatur in B1 bildeten sich eindeutig in der Ovalitätskurve ab. So bewirkte eine Abnahme von nur 2,2 °C zwischen 11:50 und 11:55 (aufgrund des Senkens der Einstelltemperatur im Temperiergerät, um ein weiteres Erhitzen der Temperatur im Wasserbad zu unterbinden) eine Zunahme der Spannenmitte der Ovalität um 0,015 mm. Hingegen führte eine Steigerung der Temperatur in B3 um 12,3 °C (von 30,6 auf 42,9 °C) innerhalb einer knappen Stunde (blau hinterlegter Bereich der Abbildung) nur zu einem Absinken der Spannenmitte der Ovalität um 0,023 mm.

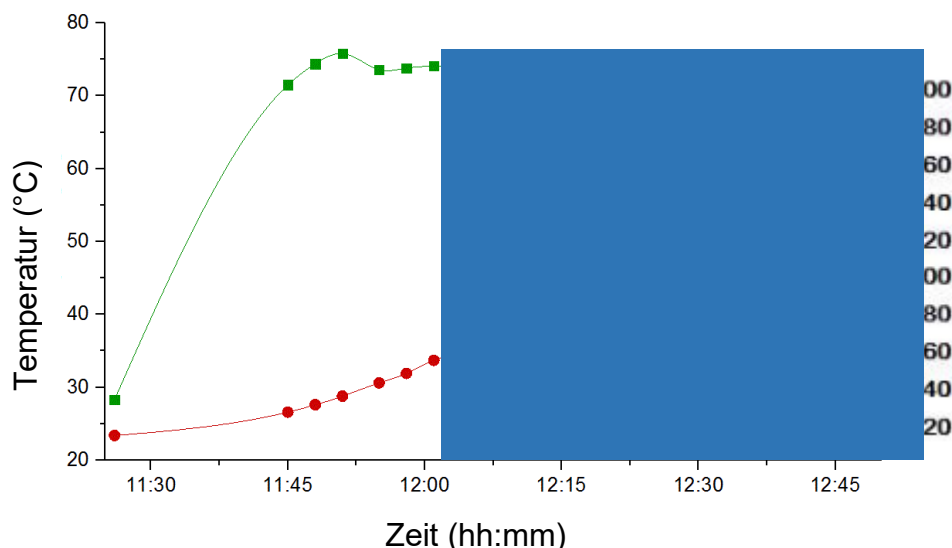


Abbildung 39: Änderung der Ovalität bei Zunahme der Temperaturen im Wasserbad.

Somit kann bestätigt werden, dass die Qualität des Filamentes hauptsächlich von den Bedingungen in B1 und nur in einem geringeren Ausmaß von B3 abhängig ist.

5.2.4 Einsatz zusätzlicher Luftkühlung im Airgap

Der Einfluss einer rascheren Kühlung im Airgap zwischen Düse und Eintritt ins Wasserbad sollte untersucht werden, weshalb hier der Einsatz einer zusätzlichen Luftkühlung in Form eines Ventilators getestet wurde. Dadurch sollte die Temperatur im Filament so weit abgekühlt und in Folge die Differenz zur Wassertemperatur so weit erniedrigt werden, dass das Filament nicht abgeschreckt wird und somit eine möglichst niedrige Ovalität aufweist. Im ersten Schritt wurde dazu ein Ventilator eingesetzt und folgende Einstellungen festgelegt:

- Schmelzepumpe: druckgeregelt; Differenzdruck: 0 – -4 bar
- Airgap: 100 cm
- Wasserbad: unbeheizt

Beim Airgap wurde eine große Länge ausgewählt, um den Ventilator, der keine punktuelle Kühlung darstellt, in voller Länge ausnützen zu können. Das Wasserbad wurde nicht beheizt, damit der alleinige Einfluss der zusätzlichen Luftkühlung des Ventilators dargestellt werden konnte. Die Wassertemperatur stieg während des Versuches durch Wärmeeintrag durch das Filament von 28 auf 34 °C in B1 und die Temperatur in B3 war jeweils um ca. 6 °C kühler.

Abbildung 40 stellt die gemessenen Werte ohne Einsatz des Ventilators den Werten mit Einsatz von zusätzlicher Luftkühlung gegenüber. Es konnte festgestellt werden, dass der Einsatz eines Ventilators eine Verbesserung der Rundheit bewirkt, da die

Spannenmitte der Ovalität von 0,183 auf 0,160 mm sank. Die Spannenbreite des Y-Durchmessers nahm radikal von 0,31 auf 0,24 mm ab, die Spannenmitte des Y-Durchmessers des Filamentes änderte sich dabei nicht. Bezüglich des Levels des Durchmessers ist zu erwähnen, dass die Geschwindigkeit am Abzug so eingestellt wurde, dass der größere (X-) Durchmesser bei ca. 1,75 mm lag. Entsprechend der Ovalität lag der Y-Durchmesser daher in einem niedrigeren Bereich.

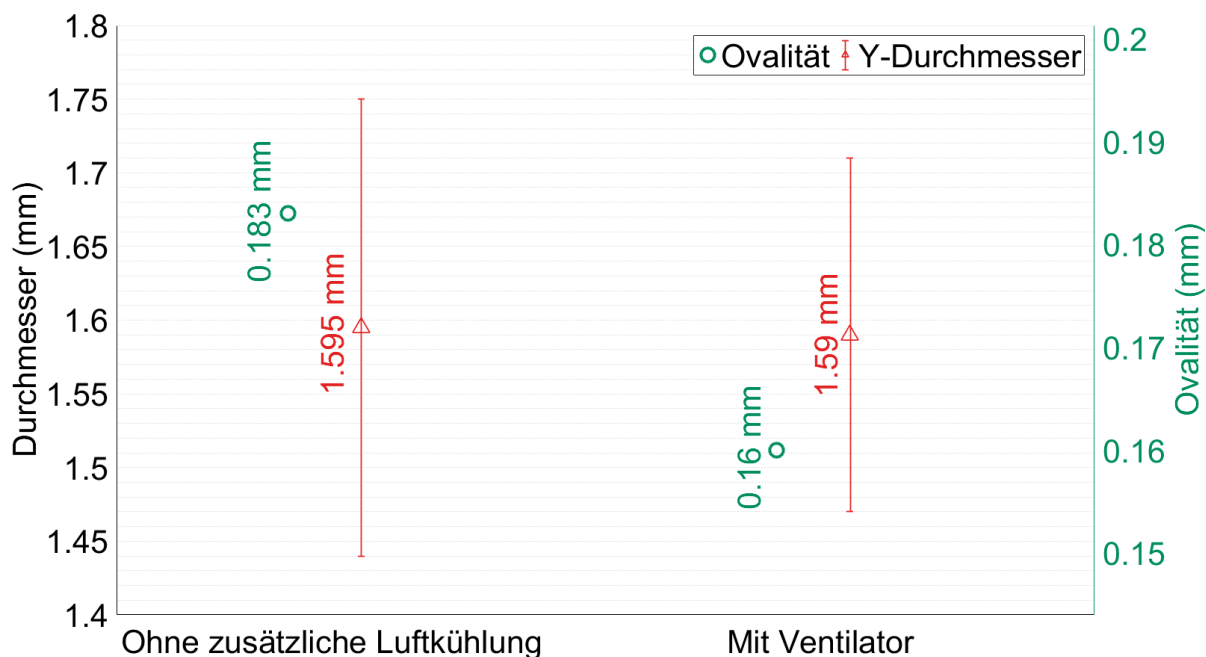


Abbildung 40: Spannenmitten der Ovalität und des Y-Durchmessers sowie dessen Spannen bei unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap.

Diese Absenkung führte zu dem in Kapitel 5.2.2 erwähnten Einsatz des Ventilators in den Versuchen zur Austestung der Länge des Airgaps und der Wassertemperatur. Während des Versuches mit einem Airgap von 50 cm wurde der Einfluss einer weiteren Kühlung in Form der direkt über dem Filament platzierten Absaugung untersucht. Die Absaugung soll durch den erzeugten Luftsoog die Wärme des Filamentes abziehen. Der zusätzliche Einsatz der Absaugung führte dabei zu einer starken Absenkung der Spannenmitte der Ovalität von 0,245 auf 0,175 mm.

Aus diesen beiden Versuchen kann gezeigt werden, dass, je mehr (dynamische) Luftkühlung im Bereich des Airgaps, desto besser ist die Rundheit des Filamentes. Begrenzt ist der Vorteil der zusätzlichen Luftkühlung darin, dass ein zu Viel (z.B. Ventilator, Absaugung und Druckluft) zu starken Verwirbelungen in der Luft und dadurch zu

einem Schwingen des Filamentes führt. Dadurch kommt es am Einlauf in das Wasserbad mal früher, mal später in Kontakt mit dem Wasser, was schlussendlich Schwankungen in den gemessenen Werten hervorruft.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass ein niedriger und noch wichtiger ein möglichst konstanter Temperaturgradient im Filament während der Abkühlung die Rundheit des Filamentes garantiert. Dazu soll der Airgap auf die größte Länge eingestellt werden, die das Filament erlaubt, ohne zuvor zu reißen, das Wasserbad sollte beheizt werden und eine zusätzliche Luftkühlung im Airgap soll eingesetzt werden. Durch Letztere wird zwar die Kühlung im Airgap erhöht, jedoch die Differenz zum vergleichsweise trotzdem noch kalten Wasserbad erniedrigt.

5.2.5 Ermittlung der Position der Entstehung der Ovalität

Die Hypothese, dass die Ovalität aufgrund des höheren Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Kunststoff und Wasser erst im Wasserbad entsteht, konnte bis jetzt durch die positiven Auswirkungen von vermehrter Abkühlung des Filamentes vor dem Eintritt ins Wasserbad, sei es durch einen großen Airgap oder durch eine zusätzliche Luftkühlung, indirekt gezeigt werden. Dieser Versuch sollte nun auch direkt beweisen, dass die Ovalität tatsächlich erst im Wasserbad, bzw. genauer beim Eintritt des Filamentes ins Wasserbad entsteht bzw. welchen Einfluss zusätzliche Kühlmedien auf das Filament noch vor dem Wasserbad haben.

Dazu wurde das Dickenmessgerät vor das Wasserbad in einem Abstand von 85 cm nach der Düse platziert und die gleichen Einstellungen (an Schmelzepumpe und Airgap) wie im Versuch unter Kapitel 5.2.4 festgelegt. Der Einfluss der unterschiedlichen, zusätzlichen Luftkühlungen im Airgap wurde beobachtet.

Man kann anhand Abbildung 41 erkennen, dass ein zusätzlicher Einsatz von Kühlung im Airgap (mittels Druckluft oder Ventilator) keinen Einfluss auf die Ovalität vor dem Wasserbad hatte. Nur im Falle eines zu starken Schwingens des Filamentes, was dann der Fall war, wenn zu viele Medien auf das Filament einwirkten, wie im Beispiel Ventilator und die sehr stark wirkende Druckluft, nimmt die Ovalität um 0,008 mm zu. Die Spanne des Durchmessers ohne zusätzliche Kühlung ist mit 0,017 mm für den X-Durchmesser und 0,018 mm für den Y-Durchmesser am geringsten. Je mehr Kühlung eingebracht wurde, desto höher ist die Spanne, wo sie Werte um 0,025 mm einnimmt. Aufgrund der sehr starken Kühlung beim Einsatz von Ventilator und Druckluft kann außerdem erkannt werden, dass der Durchmesser leicht abnimmt, da das Filament schon früher kalt wurde und sich zusammenzog.

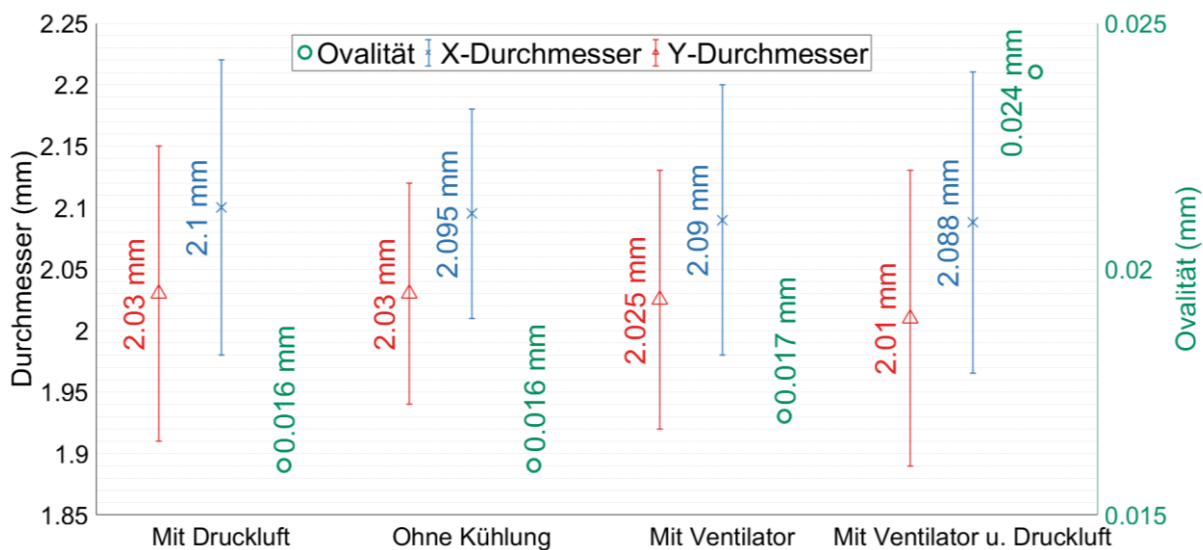


Abbildung 41: Spannenmitte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Spannen der Durchmesser, vor dem Wasserbad gemessen, bei unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap.

Für dieselben Einstellungen wurde im Vergleich dazu die Ovalität nach dem Wasserbad gemessen. Die zeitweise Verwendung von Druckluft im Airgap führte zu Bereichen mit niedriger Ovalität. Die Ovalität war generell wesentlich höher, als vor dem Wasserbad gemessen, was beweist, dass die Ovalität erst im Wasserbad entsteht. Außerdem zeigte dieser Versuch, dass zusätzliche Kühlmedien im Airgap zwar keinen Einfluss auf die Ovalität gemessen vor dem Wasserbad haben, sehr wohl aber nach dem Wasserbad. Durch die Kühlung nimmt die Formstabilität des Filamentes vor dem Eintritt ins Wasserbad zu und es kommt zu einer geringeren Ausbildung der Ovalität. Nur wenn, wie gesagt, die Kühlung zu starkem Schwingen des Filamentes führt, bewirkt das in jedem Fall ein Schwanken der gemessenen Werte.

5.2.6 Einfluss der Schmelzpumpe

5.2.6.1 Variation des Differenzdruckes

Hier wurde der Einfluss der Schmelzpumpe auf die Förderqualität untersucht. Generell ist eine druckgeregelte oder eine drehzahlgeregelte Steuerung möglich. Obwohl die druckgeregelte Einstellung bedeutet, dass Druckschwankungen des Extruders leichter an das ausgestoßene Material übertragen werden, wurde diese zuerst gewählt, da die Hypothese bestand, dass bei Einstellung eines Staudruckes an der Schmelzpumpe und somit der Wirkung als Drossel eine konstante Förderung des

Materials gegeben ist (Füllung der Schneckengänge). Der Staudruck ist dann erreichbar, wenn der Auslaufdruck an der Schmelzepumpe kleiner ist als der Einlaufdruck und die Schmelzepumpe dadurch als Drossel wirkt.

Im druckgeregelten Zustand ist der Soll-Einlaufdruck der Einstellparameter, der im Versuch so variiert wurde, dass der Differenzdruck in der Schmelzepumpe einen Wert um Null sowie je einen positiven und einen negativen Wert annahm. Der Versuch wurde bei einem Airgap von 100 cm durchgeführt. In Abbildung 42 sind drei Bereiche gekennzeichnet:

Bereich 1: neutral: 0 bis -4 bar Differenzdruck

Bereich 2: als Drossel: Einlaufdruck: 77 bar, Auslaufdruck: 54 bar,
Differenzdruck: ca. -20 bar

Bereich 3: als Pumpe: Einlaufdruck: 42 bar, Auslaufdruck 59 bar,
Differenzdruck: ca. 18 bar

Die Einschwingphasen bei der Umstellung wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Eine Umstellung auf Drosselwirkung der Schmelzepumpe führte zu einer Abnahme der Spannenmitte der Ovalität um 0,017 mm, wie Abbildung 42 zeigt. Beide aufgezeichneten Durchmesserwerte, stellvertretend sind die Werte des Y-Durchmessers abgebildet, änderten sich nur entsprechend der Ovalitätsänderung in der Spannenmitte, wobei der Y-Durchmesser von 1,59 auf 1,61 mm zunahm. Die Werte des X-Durchmessers entsprachen über den ganzen Versuch jenen des Y-Durchmessers, lagen allerdings im Bereich von ca. 1,75 mm. Im Bereich 3, wo die Schmelzepumpe als Pumpe wirkte, nahm die Spannenmitte der Ovalität zwar gering von 0,143 auf 0,138 mm ab, jedoch zeigt die Abbildung, dass die Spanne des Y-Durchmessers des Filamentes, bei gleichbleibender Spannenmitte, extrem zunahm. Sowohl bei neutraler Einstellung als auch als Drossel lag die Spanne bei 0,22 mm und schnellte bei der Einstellung als Drossel auf 0,39 mm. Das spricht für eine Einstellung der Schmelzepumpe als Drossel.



Abbildung 42: Spannenmitte der Ovalität und des Y-Durchmessers sowie dessen Spannen bei unterschiedlichem Differenzdruck in der Schmelzpumpe und einem Airgap von 100 cm.

Der Versuch zeigte, dass bei druckgeregelter Einstellung der Schmelzpumpe ein negativer Differenzdruck oder ein Wert um 0 zu einer geringen Spanne der Durchmesserwerte und somit zu einem kontinuierlichen Output führen.

5.2.6.2 Schmelzpumpe druck-/drehzahl geregelt

In diesem Versuch wurde die Einstellung von druck- auf drehzahl geregelt verändert. Dadurch sollte untersucht werden, wie weit eine drehzahl geregelte Einstellung, die auch eine konstante Förderung des Materials bedeutet, sich von der druckzahl geregelten Einstellung unterscheidet. Zu Beginn lagen die Druckwerte an der (druck geregelten) Schmelzpumpe bei:

- Einlaufdruck: 35 bar (soll) bzw. 31 – 38 bar (ist)
- Auslaufdruck: 50 – 58 bar
- Differenzdruck: 19 – 26 bar (Pumpe)

Nach dem Umschalten auf eine Drehzahl von 2,8 – 3,1 rpm um 16:39 nahmen die Drücke die nachstehenden Werte ein:

- Einlaufdruck: 58 bar (soll) bzw. 104 – 109 (ist)
- Auslaufdruck: 56 – 58 bar
- Differenzdruck: -46 – -52 bar (Drossel)

Dabei kam es zu einem radikalen Absinken der Spanne der Durchmesserwerte. Bei der druckgeregelten Einstellung beträgt diese noch 0,500 mm beim X-Durchmesser und 0,440 mm beim Y-Durchmesser und sank bei der drehzahlgeregelten Einstellung auf grob 0,060 mm beim X-Durchmesser und 0,080 mm beim Y-Durchmesser ab. Dieser Versuch beweist, dass eine Umstellung von druck- auf drehzahlgeregelt einen viel größeren, positiven Einfluss auf die gemessenen Durchmesserwerte hat, als die unter Kapitel 8.2.4.1 untersuchten, verschiedenen Einstellungen der Druckverhältnisse in der Schmelzepumpe im druckgeregelten Zustand.

5.2.7 Änderungen der Ovalität und des Durchmessers nach der Produktion

5.2.7.1 Änderungen nach ΔT (Warmlagerung)

In allen Versuchen wurde immer wieder deutlich, dass die Bildung von Eigenspannungen im Abkühlvorgang Qualitätsminderungen wie eine erhöhte Ovalität des Filamentes bewirkt. Dieser Effekt sollte bewiesen werden, indem in diesem Versuch davon ausgegangen wurde, dass ein Abbau von Eigenspannungen durch Warmlagerung des Filamentes knapp unterhalb der Kristallitschmelztemperatur zu einer Verringerung der Ovalität führt.

Dazu wurde ein produziertes, ovales Filament für drei Stunden bei 120 °C im Trockenschrank Heraeus thermicon P warmgelagert. Es wurde eine Probe aus den Versuchen in Kapitel 5.2.2 mit einem Airgap von 5 cm ausgewählt, da diese Probe die stärkste Ovalität aufwies und hier dadurch eine Veränderung am deutlichsten erkennbar war. Bei dieser Probe wurden die Ovalität und die Durchmesser vor und nach der Warmlagerung mehrmals auf verschiedene Weisen gemessen, um möglichst viele Messpunkte aufzuzeichnen. Dazu wurde das Filament einerseits mittels des Abzugs durch das Dickenmessgerät gezogen und andererseits an vier markierten Stellen am Filament durch fixes Halten des Filamentes im Dickenmessgerät gemessen. Aus allen erhaltenen Werten wurden Mittelwerte und die Standardabweichungen gebildet, welche in der nachfolgenden Abbildung 43 dargestellt sind.

Die Abnahme der Ovalität um 0,021 mm lässt auf den erwarteten Abbau der Eigenspannungen schließen. Somit wird umso deutlicher, dass bei der Herstellung von Filamenten darauf geachtet werden muss, die Entstehung von Eigenspannungen während des Abkühlprozesses zu vermeiden. Die Zunahme der Durchmesserwerte, beim X-Durchmesser stieg der Mittelwert um 0,017 mm und beim Y-Durchmesser um

0,040 mm, bedeutet, gemäß der Volumenkonstanz, eine entsprechende Längenverkürzung des Filamentes.

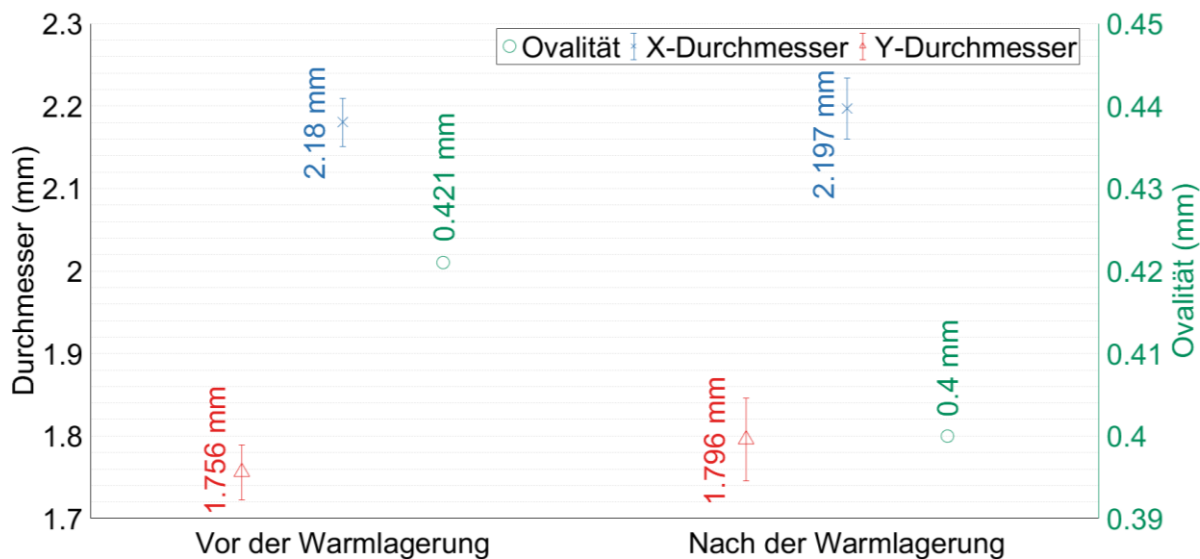


Abbildung 43: Durchschnitt der gemessenen Ovalitäts- und Durchmesserwerte und der Standardabweichung der Durchmesser vor und nach der Warmlagerung.

5.2.7.2 Änderungen nach Δt (Lagerung bei Raumtemperatur)

In diesem Versuch sollte getestet werden, wie weit sich die gemessenen Werte des Filamentes bei einer Lagerung von 24 Stunden bei Raumtemperatur verändern, speziell da das Filament teilweise noch im warmen Zustand aufgewickelt wurde.

Dazu wurden die Ovalitäts- und Durchmesserwerte an zwei Spulen während der Produktion aufgezeichnet und dann am nächsten Tag erneut gemessen. Bei der Produktion der Spulen wurden dieselben Einstellungen wie bei allen Versuchen in diesem Kapitel verwendet.

Abbildung 44 zeigt, dass sich die Ovalitäten nach einer Lagerung von 24 Stunden nicht verändern. Nur die Spannenmitten der Durchmesser nehmen ab, bei Spule 1 um rund 0,010 mm und bei Spule 2 um rund 0,007 mm.

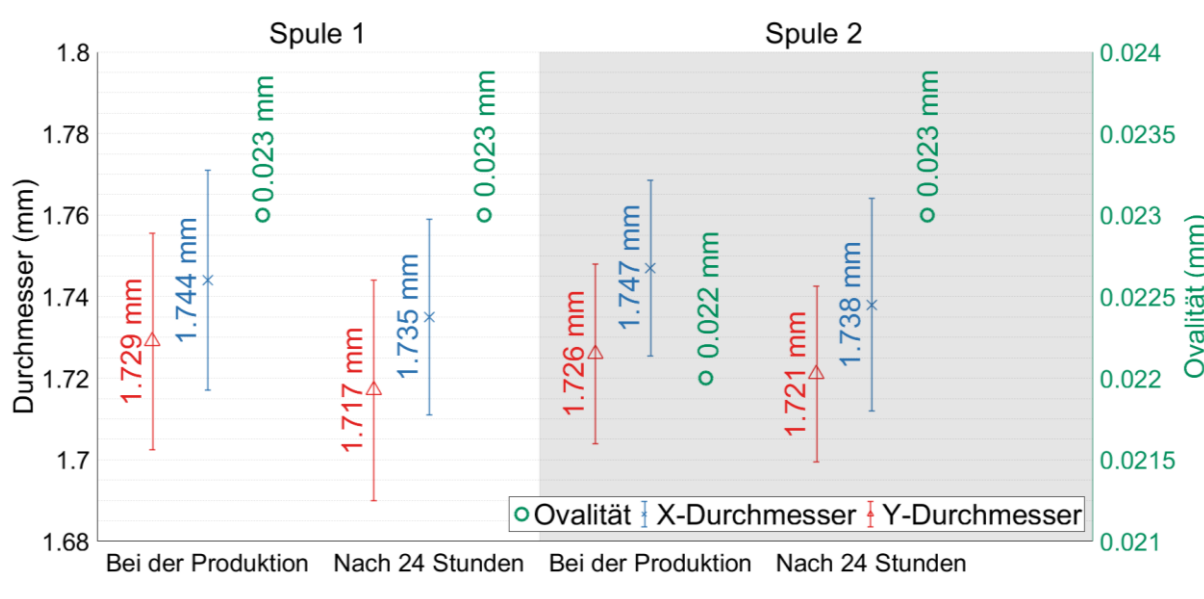


Abbildung 44: Spannen der Ovalität und der Durchmesser sowie die Spannenmitten der Durchmesser bei der Produktion und 24 Stunden später, an zwei Spulen gemessen.

Aus all den in diesem Kapitel untersuchten Maschinen- und Prozessparameter haben nun folgende einen tatsächlichen Einfluss auf die Qualität des Filamentes:

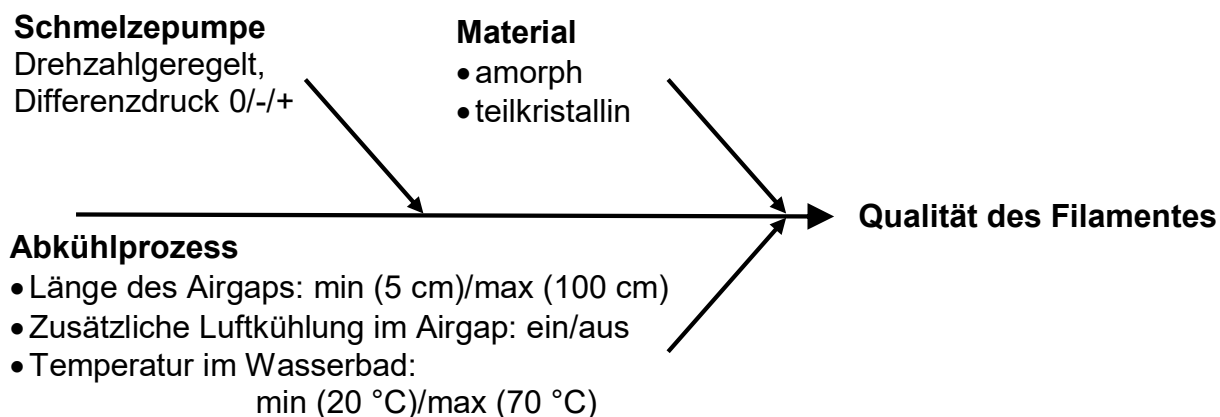


Abbildung 45: Faktoren und deren Einstellfenster mit Einfluss auf die Qualität des Filamentes.

Für die weiteren Kunststoffe (PP, PC, PPSU und PEEK) sollten in den nächsten Versuchen die Einstellfenster dieser Faktoren überprüft werden und ideale Einstellungen gefunden werden, um Filamente mit den geforderten Qualitätskriterien herstellen zu können.

5.3 Polypropylen BA212E

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Vorversuchen sollten anschließend endgültige Einstellungen der ausgewählten Parameter für das Polypropylen gefunden werden. Da vom medizinischen Typ Purell RP270G nur 25 kg vorhanden waren, wurden die Versuche am Compounder zuerst mit PP BA212E durchgeführt.

- Temperaturprofil: Extruder: 180/190/190/200/200/200/200/200 °C
Kopf: 210/220/220/240/240 °C
- Materialförderung Trichter: 5 kg/h
- Schneckendrehzahl: 100 rpm

5.3.1 Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe

In den Vorversuchen wurde festgestellt, dass eine drehzahlgeregelte der druckgeregelten Einstellung der Schmelzepumpe vorzuziehen ist. Der Einfluss der Höhe des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe auf die Ovalität und den Durchmesser des Filamentes sollte nun in diesem Versuch aufgezeigt werden. Dazu wurde die Drehzahl der Schmelzepumpe kontinuierlich von 2,9 bis 3,2 rpm auf 4,3 bis 4,5 rpm erhöht. Es ergaben sich für jede Einstellung andere Druckniveaus in der Schmelzepumpe und andere Drehmomente, welche in Tabelle 5 aufgelistet sind. Der Versuch wurde ohne zusätzliche Kühlung im Airgap und bei kalten Wassertemperaturen durchgeführt, wobei diese sich über die Dauer des Versuches durch Wärmeeintrag des Filamentes in B1 von 21 auf 31 °C erhöhten. Um den Einfluss dieser Temperaturerhöhung auszuschließen, wurde nach Erreichung der höchsten Schmelzepumpendrehzahl diese erneut auf den niedrigsten Wert gesetzt. Es stellten sich dieselben Werte wie zu Beginn ein und die Änderungen in Ovalität und Durchmesser sind in diesem Versuch eindeutig drehzahlabhängig.

Tabelle 5: Änderung der Druckniveaus bei unterschiedlichen Drehzahlen der Schmelzepumpe.

Drehzahl (rpm)	Einlaufdruck (bar)	Auslaufdruck (bar)	Differenzdruck (bar)	Drehmoment (%)
2,9 – 3,2	125 - 127	67 - 68	-57 – -59	52
3,4 – 3,6	90 - 93	67 – 68	-20 – -26	47
3,9 – 4,2	54 - 59	68 - 70	11 - 15	44
4,3 – 4,5	31 - 35	69 - 70	36 - 39	42

Abbildung 46 legt dar, dass mit höherer Schmelzepumpendrehzahl und somit höherem Differenzdruck die Ovalität eindeutig von einem Maximalwert von 0,09 mm auf einen minimalen Wert von 0,042 mm abnahm und sich die Durchmesser daher in Richtung 1,75 mm Zieldurchmesser bewegten. Gleichzeitig nahmen jedoch die Standardabweichungen der Durchmesser zu, die Standardabweichung des X-Durchmessers nahm während des ganzen Versuches um 0,008 mm zu und die Standardabweichung des Y-Durchmessers stieg alleine bei der letzten Änderung der Drehzahl auf die höchste Einstellung (Schmelzepumpe wirkt als Pumpe) um 0,004 mm. Deshalb wurde als ideale Einstellung ein Kompromiss zwischen möglichst niedriger Ovalität und gleichzeitig niedrigen Standardabweichungen der Durchmesserwerte gesucht und die Drehzahl von 3,9 bis 4,2 rpm gewählt, die zum Schluss für weitere Versuche eingestellt wurde.

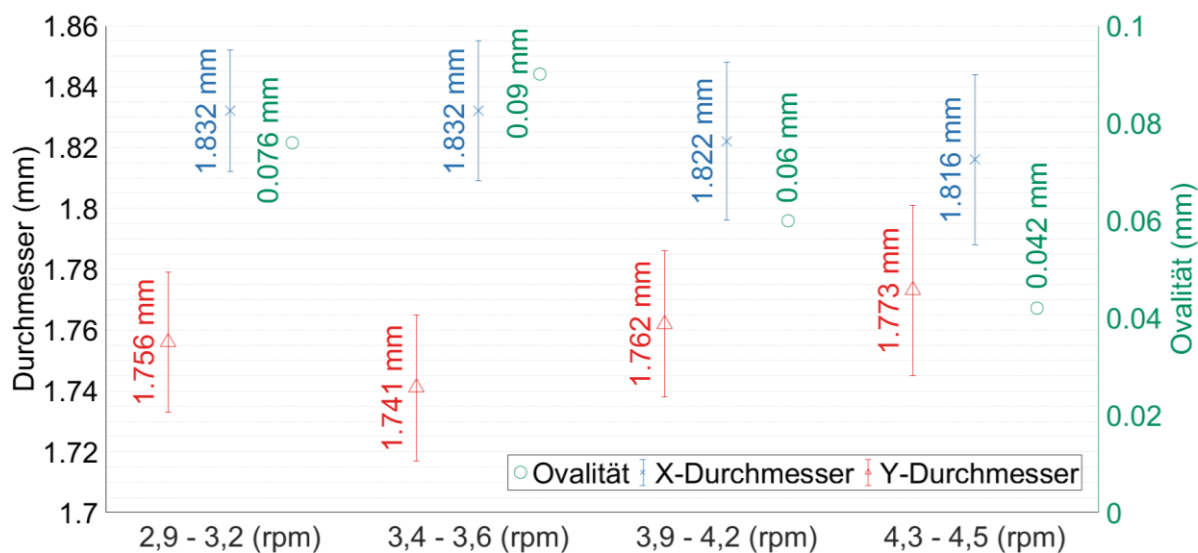


Abbildung 46: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Drehzahl der Schmelzepumpe.

5.3.2 Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes

5.3.2.1 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

Es wurden sowohl für einen kleinen Airgap (10 cm) als auch für den größtmöglichen, durch die Schmelzesteifigkeit des Materials begrenzten Airgap (103 cm) die Verläufe von Ovalität und Durchmesser während des Aufheizens des Wasserbades aufgezeichnet. Die weiteren Einstellungen lauteten wie folgt:

Schmelzepumpe:

- Drehzahl: 3,9 – 4,2 rpm
- Druck: Einlaufdruck: 51 – 56 bar; Auslaufdruck: 69 – 70 bar;
Differenzdruck: 13 – 18 bar

Absaugung und Ventilator waren eingeschaltet. Die Temperierung des Wasserbades wurde als geschlossener Kreislauf ausgeführt, wobei die technischen Limits bei der Erwärmung nur eine Temperatur von 63 °C im B1 des Wasserbades zuließen.

Abbildung 47 legt dar, dass bei einem kleinen Airgap von 10 cm bei steigender Wassertemperatur (von 28 auf 63 °C) die Ovalität von durchschnittlich 0,12 auf 0,19 mm zunahm. Bei einem größeren Airgap hatte die Wassertemperatur dann keinen Einfluss mehr, denn die Ovalität blieb auch bei höheren Temperaturen auf dem gleichen Niveau von rund 0,024 mm. Somit hat eine Vergrößerung des Airgaps einen viel größeren, positiven Einfluss auf die Rundheit des Filamentes als die Temperatur im Wasserbad. Ein größerer Airgap führte auch zu geringeren Standardabweichungen der Durchmesserwerte, welche von durchschnittlichen 0,039 auf 0,028 mm abnahmen.

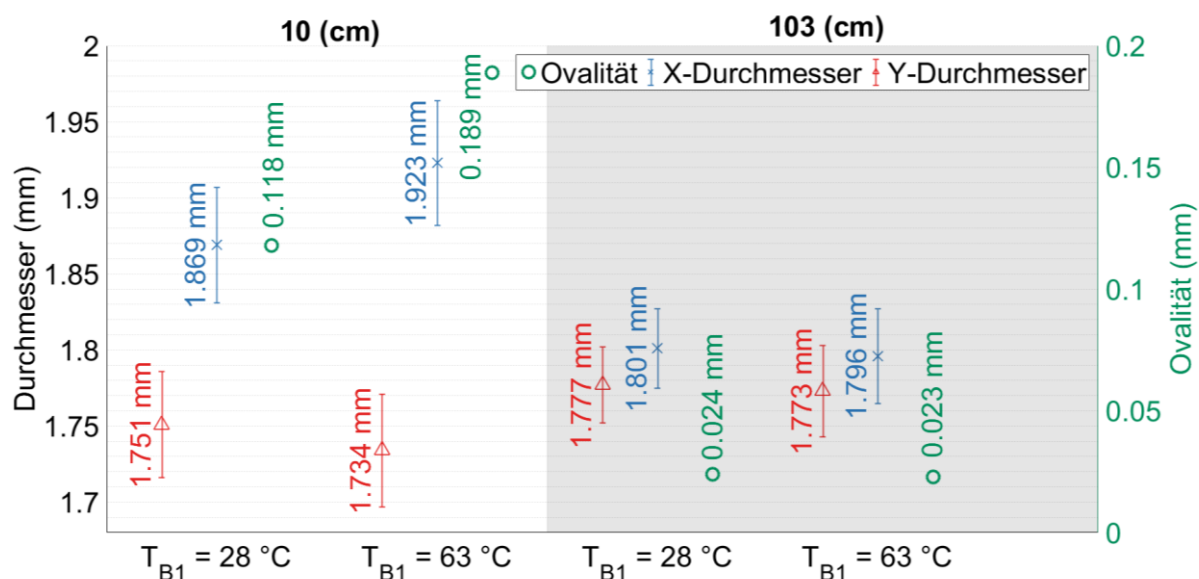


Abbildung 47: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Temperatur im B1 (T_{B1}) im Wasserbecken bei kleinem und großem Airgap.

In diesen beiden Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Temperatur im Wasserbad nicht bei allen Längen des Airgaps den gleichen Einfluss auf die Ovalität des

Filamentes hat. Bei einem großen Airgap lässt sich kein Einfluss einer höheren Temperatur im Wasserbad ableiten. Das liegt daran, dass eine höhere Erstarrungstemperatur des PP im Vergleich zum PE schon früher und vermutlich schon im Airgap erreicht wird. Die nachfolgende Bildung von Eigenspannungen im Wasserbad führt zu keiner Änderung der Ovalität, sondern die Materialentlastung kann sich nur mehr in Form von Vakuolen ausbilden. Jedoch konnte bei heißeren Temperaturen erreicht werden, dass die Anzahl der Vakuolen von ca. 320 Stück pro Meter auf ca. 280 absank, da die im Wasser entstehenden Eigenspannungen durch die hohe Temperatur abnehmen. Ein Bild der trotzdem enormen Anzahl an Vakuolen im Filament ist in Abbildung 48 dargestellt.

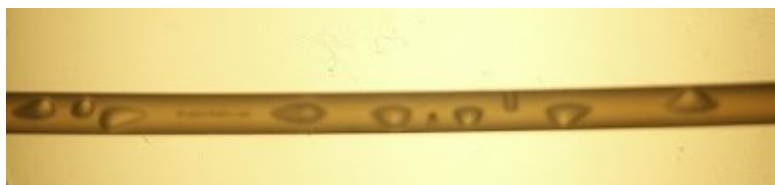


Abbildung 48: Filament aus PP BA212E mit einer Länge von 34 mm und mit ca. 300 Vakuolen pro Meter.

Bei einem kleineren Airgap ist die Randschicht des Filamentes beim Eintreffen in das Wasserbad noch nicht eingefroren. Erfolgt die Abkühlung im Wasserbad rasch, friert auch die Oberfläche schnell ein und die Eigenspannungen führen, wie bei einem großen Airgap, vorwiegend zu Vakuolen. Ist die Temperatur im Wasserbad jedoch höher und friert die Randschicht somit langsamer ein, können sich Eigenspannungen leichter zusätzlich auch in Form von erhöhter Ovalität zeigen. Generell sind die Eigenspannungen bei kurzem Airgap größer, weshalb die Ovalität hier auf einem etwas höheren Niveau liegt.

Um mittels genauer Abkühlraten der Polymere PE und PP diese Hypothese zu unterstreichen, sollte im folgenden Versuch eine DSC-Auswertung am Dynamischen Differenzkalorimeter Mettler Toledo DSC1 durchgeführt werden. Von beiden Polymeren wurden Filamente bei einer Abkühlrate von -20 K/min getestet.

In Abbildung 49 und Abbildung 50 ist dargestellt, dass Onset und Endset der Abkühlkurve (blaue Linie) von PP BA212E über jenen von PE HE3366 liegen und die freigesetzte Enthalpie von PP kleiner ist. PP friert somit bei höheren Temperaturen und schneller ein und, wie im Versuch mit großem Airgap gezeigt, bereits innerhalb des Airgaps. PE friert hingegen erst bei niedrigeren Temperaturen ein, weshalb eine erhöhte Temperatur im Wasserbad hier auch bei größeren Längen des Airgaps einen Einfluss hat. Anhand des dort erzielten runden Filamentes ohne Vakuolen ist eine hohe

Wassertemperatur sogar so weit ausreichend, als dass die Abkühlung des Filamentes so langsam erfolgt, dass sich kaum Eigenspannungen bilden können.

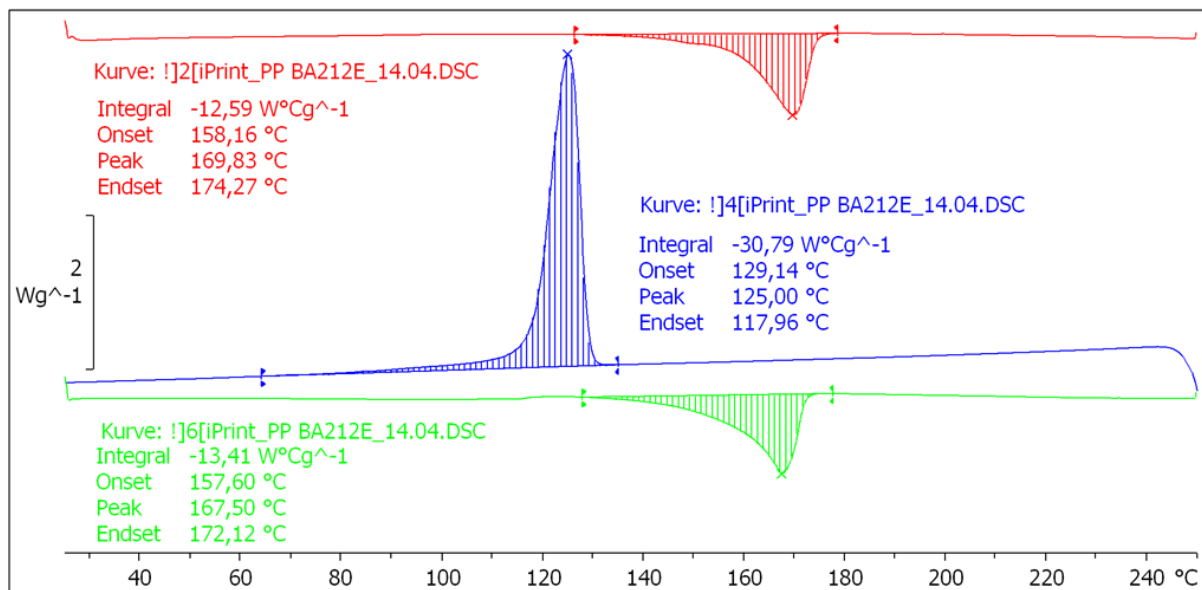


Abbildung 49: Abkühlkurve (blaue Linie) für das Material **PP BA212E**.

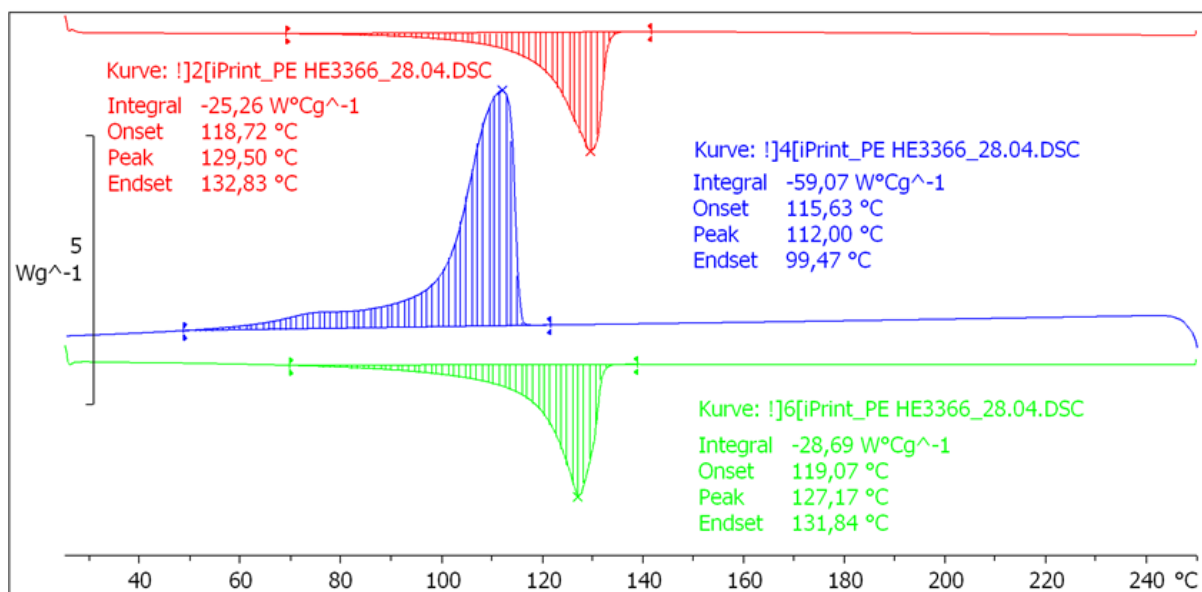


Abbildung 50: Abkühlkurve (blaue Linie) für das Material **PE HE3366**.

Bei amorphen Kunststoffen ist mit dem Glasübergangsbereich ein noch breiterer Bereich gegeben, in dem Änderungen in der Kühlstrecke den Abkühlvorgang besser beeinflussen können. Somit ergibt sich die Hypothese, dass amorphe Kunststofffilamente auf Temperaturänderungen im Wasserbad beeinflussbarer reagieren.

5.3.2.2 Zusätzliche Luftkühlung im Airgap

Es sollte gezeigt werden, dass auch bei PP eine zusätzliche Luftkühlung im Airgap eine Verminderung der Ovalität bewirkt. Die nachstehenden Einstellungen wurden für den Versuch getroffen.

- Airgap: 103 cm
- Schmelzepumpe: Drehzahl: 3,9 – 4,2 rpm
Drücke: Einlaufdruck: 49 – 50 bar; Auslaufdruck: 69 – 70 bar;
Differenzdruck: 19 – 21 bar

Da gesehen wurde, dass bei großem Airgap die Temperatur im Wasserbad keinen Einfluss hat, wurde der Versuch bei kalter Wassertemperatur, zu Beginn ca. 28 °C in B1 und 24 °C in B3, durchgeführt. Bis zum Ende des Versuches stiegen die Temperaturen in allen Zonen um ca. 2 °C.

Folgende zusätzliche Luftkühlung wurde hier getestet:

Bereich 1: ohne zusätzliche Luftkühlung

Bereich 2: mit Ventilator

Bereich 3: mit Ventilator und Absaugung

Die Abbildung 51 zeigt, dass der Ventilator (Bereich 2) zu einem leichten Absenken der Ovalität um 0,005 mm im Vergleich zu Bereich 1 ohne zusätzliche Kühlung führte. Eine weitere Kühlung in Form der Absaugung in Bereich 3 bewirkte ein zusätzliches Absinken um 0,012 mm. Das geschah durch Zunahme des Y-Durchmessers und Abnahme des X-Durchmessers Richtung 1,75 mm Zieldurchmesser.

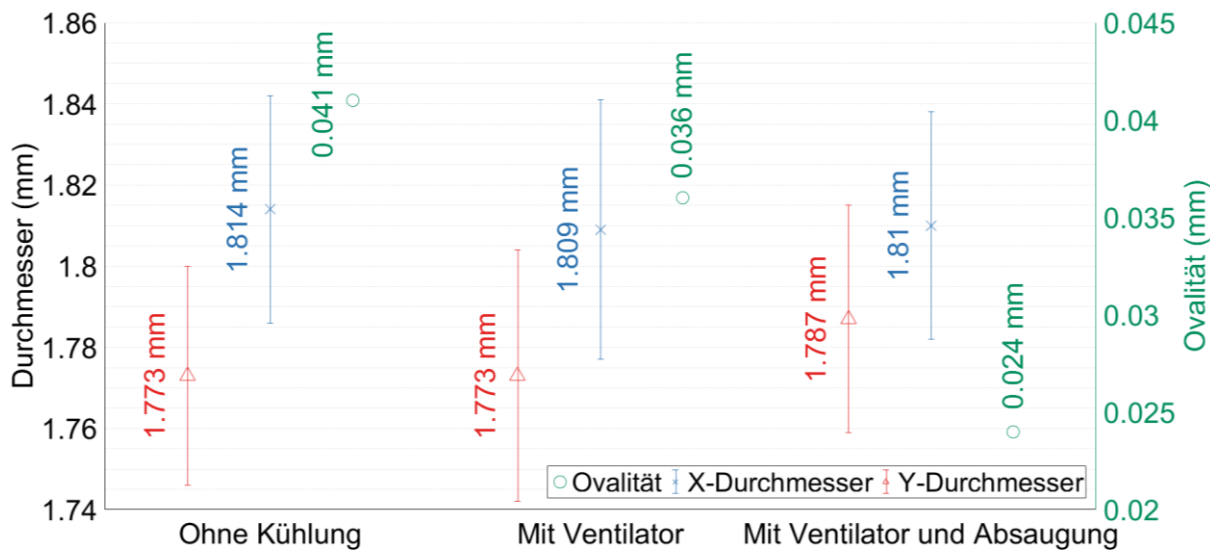


Abbildung 51: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap.

Dieser Versuch zeigte, dass je mehr zusätzliche Luftkühlung, desto geringer die Ovalität des Filamentes. Dabei stellen der Ventilator und die Absaugung eine sanfte und gleichmäßige Kühlung über eine größere Länge dar, während der Einsatz von z.B. Druckluft turbulenter und auf eine kürzere Länge bezogen ist und daher eher zum Schwingen des Filamentes und somit zu Schwankungen der gemessenen Werte führt.

5.4 Polycarbonat Makrolon 3107

Die Abhängigkeit der Ovalität und des Durchmessers des Filamentes sowie die Anzahl der darin enthaltenen Vakuolen von den Parametern Schmelzepumpe, Abkühlprozess und Material sollte in diesen Versuchen für das PC Makrolon 3107 untersucht werden. Diese Type wurde aufgrund der höheren Schmelzesteifigkeit und daher der besseren Eignung zur Produktion von Filamenten ausgewählt. Folgende Einstellungen wurden für die Versuche festgelegt:

- Temperaturprofil: Extruder: 190/230/250/230/220/220/220/220/230 °C
Kopf: 220/220/220/220/220 °C
- Materialförderung Trichter: 5 kg/h
- Schneckendrehzahl: 150 rpm

Das Finden einer richtigen Temperatureinstellung gestaltete sich beim PC im Vergleich zu dem zuvor verwendeten PE und PP als schwieriger. Ein Grund liegt in der erforderlichen höheren Aufschmelztemperatur von PC (vorgeschlagene Schmelztemperatur laut Datenblatt liegt mit 280 bis 320 °C mehr als 70 °C über jener von PP), wobei eine zu hoch gewählte Temperatur jedoch eine zu niedrige Viskosität des Materials am Düsenaustritt bewirkte. Für das Handling im Abkühlprozess ist jedoch ein schmelzesteifes Material am Düsenaustritt erforderlich. Aus diesem Grund musste die Temperatur im Extruder auf das Minimale gesenkt werden. Gleichzeitig musste beachtet werden, dass die Drücke an der Schmelzepumpe und das Drehmoment am Extruder nicht überschritten wurden. Eine höhere Drehzahl der Schnecke senkte den Differenzdruck der Schmelzepumpe durch Erhöhung des Einlaufdruckes. Höhere Temperaturen in den Zonen 2 bis 4, die durch die höhere Scherung in diesem Bereich selbst auf diese Werte anstiegen, da die Regeltechnik nicht fähig war, die Anlage zu kühlen, erniedrigten jedoch das Drehmoment und führten trotzdem noch zu einem ausreichend schmelzesteifen Material, welches in die Form eines Filamentes gebracht werden konnte. Speziell für die Ermöglichung eines großen Airgaps ist eine hohe Schmelzesteifigkeit des Materials notwendig.

5.4.1 Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes

5.4.1.1 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

Auch hier wurden sowohl für einen kleinen Airgap (10 cm) als auch für den größtmöglichen (38 cm) die Verläufe von Ovalität und Durchmesser während des Aufheizens des Wasserbades (von 20 auf 65 °C in B1) aufgezeichnet. Die vergleichsweise niedrige Viskosität des Materials begrenzte die Länge des Airgaps für dieses Material. Außerdem bewirkten zusätzliche Kühlungen ein Schwingen des Filamentes, so dass es immer wieder am Überlauf anstieß und ein Abreißen des Filamentes drohte. Aus diesem Grund wurde der größte Airgap mit 38 cm festgelegt und hier keine zusätzliche Luftkühlung eingesetzt. Auch beim kleinen Airgap von 10 cm wurden nur die gemächlichen Luftkühlungen in Form von beiden Absaugungen gewählt. Die sonstigen Einstellungen lauteten wie folgt:

- Airgap von 10 cm: beide Absaugungen ein
- Airgap von 38 cm: ohne zusätzliche Luftkühlung
- Schmelzepumpe:
 - Drehzahl: 2,3 – 2,5 rpm
 - Druck: Einlaufdruck: 130 bar (Spanne: 113 – 147 bar);

Auslaufdruck: 219 bar (Spanne: 214 – 223 bar);

Differenzdruck: 93 (Spanne: 73 – 103 bar)

Die Drücke an der Schmelzepumpe schwankten während der Versuche über die angegebenen weiten Bereiche. Die Temperaturen im Extruder stiegen (laut Anzeige) über die Soll-Werte an:

Ist-Temperatur: Extruder: 191/230/254/236/229/221/224/224/240 °C

Kopf: 219,5/220/211,3/220,4/220,0 °C

Aufgrund der Justierung des Einlaufes, der zum Zeitpunkt des Versuches noch nicht über sein endgültiges Design verfügte, erfolgte die Rückführung des Kühlmedium händisch, was wiederum Schwankungen in den gemessenen Verläufen der Ovalität und der Durchmesser hervorrief.

Bei beiden Airgaps zeigte die Ovalität des Filamentes einen ähnlichen Verlauf. Bei tiefen Temperaturen lag sie auf einem Minimum und mit Erhöhung der Temperatur im Wasserbad stieg sie. Abbildung 53 gibt an, dass die Ovalität bei beiden Airgaps von kalter zu warmer Temperatur um 0,015 mm zunahm. Mit zunehmender Ovalität nahmen die X-Durchmesser zu bzw. die Y-Durchmesser ab. Bei allen Einstellungen betrugen die Standardabweichungen der Durchmesser rund 0,012 mm. Einen positiven Einfluss einer höheren Temperatur zeigte sich jedoch in der Abnahme der Anzahl der Vakuolen im Filament. Bei beiden Airgaps betrug die Anzahl bei kalten Temperaturen in B1 (ca. 20 °C) ca. 75 Stück/m und fiel auf ca. 15 Stück/m bei 65 °C in B1. In Abbildung 52 ist ein Beispiel für ein Filament mit ca. 75 Stück/m abgebildet.

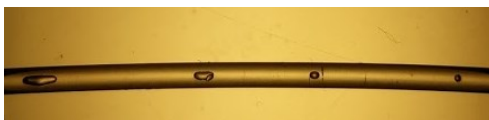


Abbildung 52: Zahlreiche Vakuolen im Filament aus Makrolon 3107 (Länge: 36 mm).

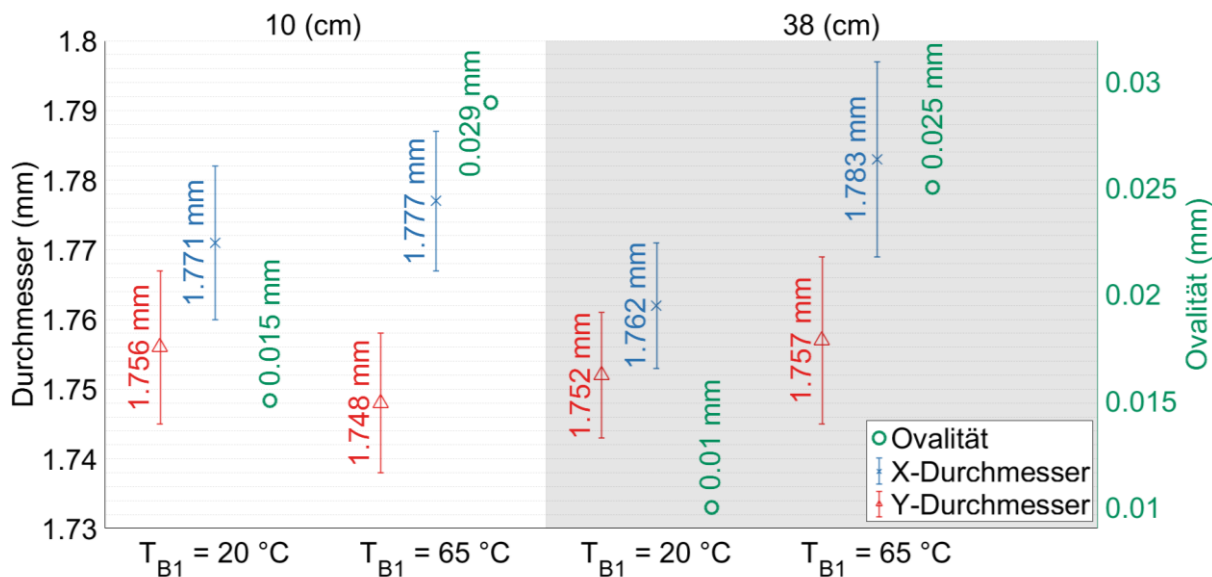


Abbildung 53: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Temperatur im B1 (T_{B1}) des Wasserbades bei kleinem und großem Airgap.

Den erwarteten Vorteil eines größeren Airgaps konnte man in diesem Versuch nur bei niedrigen Temperaturen sehen, wo die Ovalität bei einem Airgap von 10 cm bei ca. 0,015 mm und bei einem Airgap von 38 cm mit 0,01 mm etwas darunterlag. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass beim großen Airgap keine zusätzliche Kühlung eingesetzt wurde, um ein Schwingen des Filamentes und ein damit einhergehendes Anstoßen am Überlauf zu vermeiden. Mit zusätzlicher Kühlung würden die Werte dementsprechend dann in einem noch niedrigeren Bereich liegen. Bei höheren Temperaturen verschwand der Unterschied in den Ovalitätswerten zwischen den beiden Kurven.

Die Verlaufskurven der gemessenen Ovalitätswerte verhielten sich bei beiden Längen des Airgaps (da auch der große Airgap im Vergleich klein ist) wie bei dem Versuch mit kleinem Airgap mit dem PP BA212E. Die Oberfläche des Filamentes friert bei niedrigen Wassertemperaturen rasch im Wasserbad ein und die entstehenden Eigenspannungen bewirken eine große Anzahl an Vakuolen. Bei höheren Temperaturen im Wasserbad kann die Randschicht des Filamentes noch leicht verformt werden, weshalb sich die Eigenspannungen in Form von erhöhter Ovalität und somit weniger Vakuolen zeigen.

Die in Kapitel 5.3.2.1 aufgestellte Hypothese, dass, wie alle amorphen Kunststoffe, auch PC aufgrund des breiteren Glasübergangsbereiches leichter durch die Einstellungen im Abkühlprozess beeinflussbar ist und somit bei entsprechender Einstellung Eigenspannungen im Filament vermieden werden können, muss für PC verworfen werden. Die Temperaturen des Überganges liegen mit 145 °C, ähnlich der Erstarrungstemperatur von PP, so weit über der Temperatur des Wasserbades, dass hier kein Einfluss erkannt werden kann. Nur eine Temperierung eines Umgebungsmediums auf solch hohe Temperaturen könnte einen Einfluss ausüben.

Um den positiven Einfluss eines größeren Airgaps auf die Filamentqualität aufzuzeigen, sollte im Anschluss an den Versuch mit einem Airgap von 38 cm die Länge des Airgaps noch weiter ausgereizt werden. Es konnte ein maximaler Airgap von 55 cm erreicht werden, bei dem das Filament (ohne zusätzliche Luftkühlung und daher wenn das Filament nicht schwingt) gerade noch nicht am Überlauf aufliegt (siehe Abbildung 54).

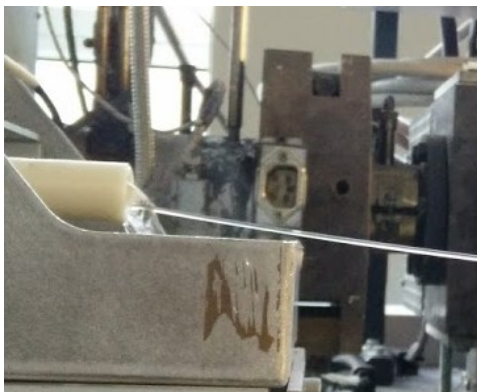


Abbildung 54: Filament aus Makrolon 3107 am Filamenteinlauf ins Wasserbad bei einem maximalen Airgap von 55 cm.

Der Versuch wurde bei hohen Wassertemperaturen (B1 ca. 64 °C und B3 ca. 44 °C) und ohne zusätzliche Kühlung durchgeführt, wodurch das Grundniveau der Ovalitätswerte ein höheres war und zu Beginn der Mittelwert beim Airgap von 38 cm bei 0,026 mm lag. In Abbildung 55 ist dargestellt, dass die Ovalität nach Umstellung auf den größeren Airgap auf einen Mittelwert von 0,016 mm sank. Die Standardabweichungen der Durchmesser nahmen gleichzeitig gering um 0,002 mm auf 0,016 mm zu.

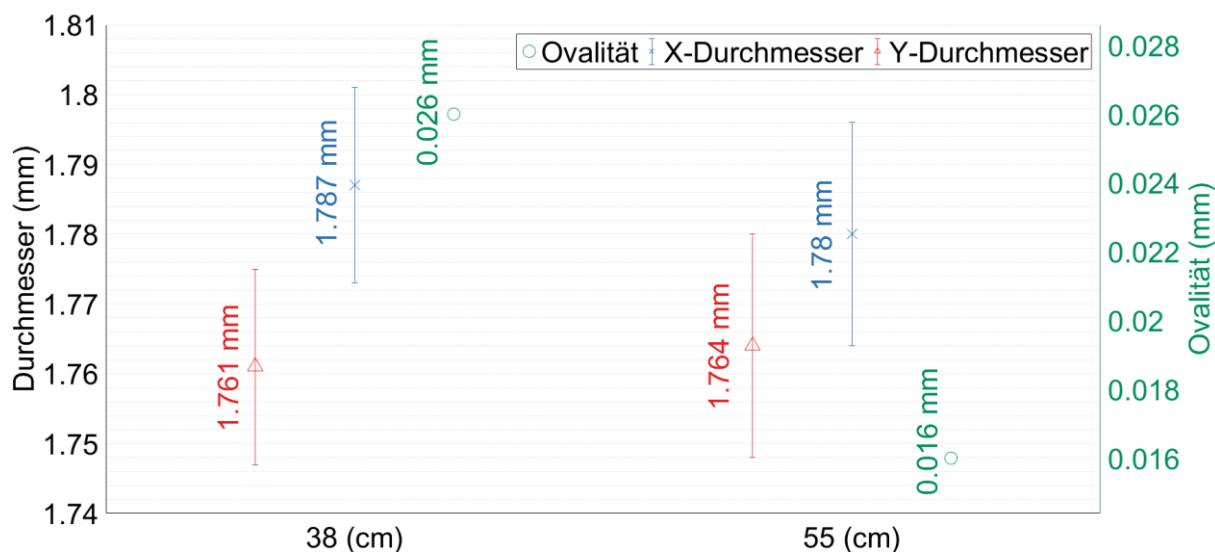


Abbildung 55: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Länge des Airgaps.

Es kann somit bewiesen werden, dass auch bei PC eine langsamere Abkühlung in Form eines größeren Airgaps geringere Eigenspannungen im Filament bewirkt. Zusätzlich kann die Randschicht eher im großen Airgap einfrieren, wodurch die Eigenspannungen Vakuolen und weniger eine Ovalität des Filamentes verursachen.

Wie bei PP kann nur eine große Länge des Airgaps die Qualität positiv beeinflussen, da dadurch weniger Eigenspannungen im Filament entstehen, welche entweder Vakuolen oder ovale Filamente provozieren. Die Wassertemperatur kann jedoch nicht so hoch eingestellt werden, dass es nicht zur Ausbildung beider Kriterien kommt.

5.4.1.2 Zusätzliche Kühlung im Airgap

Bei denselben Einstellungen wie beim Versuch mit dem Airgap von 38 cm wurde getestet, ob eine zusätzliche Kühlung im Airgap die Ovalität und den Durchmesser positiv beeinflusst. An der Schmelzepumpe wurden folgende Werte eingestellt.

- Drehzahl: 2,3 – 2,5 rpm
- Druck: Einlaufdruck: 113 – 122 bar; Auslaufdruck: 217 – 221 bar;
Differenzdruck: 95 – 103 bar

Die Temperaturen im Extruder stiegen über die Soll-Werte an:

Ist-Temperatur: Extruder: 191/230/254/236/229/221/224/224/240 °C

Kopf: 219,5/220/211,3/220,4/220,0 °C

Das Wasserbad war zu Beginn dieses Versuches schon aufgeheizt und die Temperatur in B1 lag bei ca. 63 °C und in B3 bei ca. 38 °C.

Folgende zusätzliche Luftkühlung wurde hier getestet:

Bereich 1: ohne zusätzliche Luftkühlung

Bereich 2: mit Ventilator und den zwei Absaugungen

Die Abbildung 56 zeigt, dass der Einsatz von Ventilator und der Absaugungen die Ovalität von 0,028 auf 0,021 mm verringert. Der Mittelwert des X-Durchmessers bleibt auch bei zusätzlicher Luftkühlung konstant, nur der Y-Durchmesser steigt, entsprechend der niedrigeren Ovalität, um 0,008 mm und auch die Standardabweichungen beider Durchmesser nehmen um 0,003 mm zu.

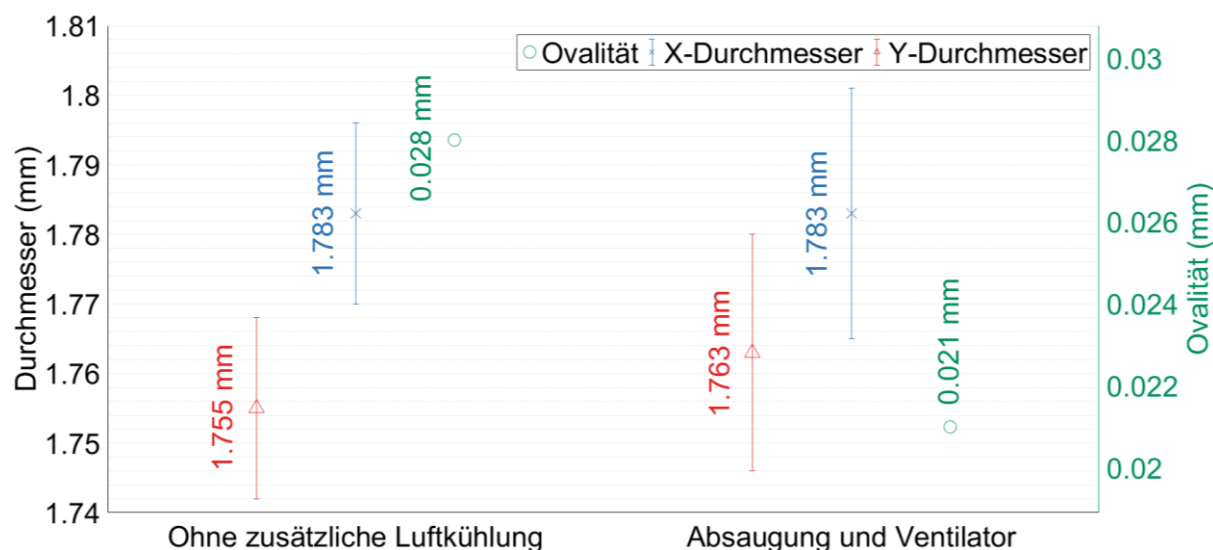


Abbildung 56: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei zusätzlicher Luftkühlung im Airgap von 38 cm.

Für einen Airgap von 55 cm wurden mit denselben Einstellungen wieder der Einfluss von zusätzlicher Luftkühlung überprüft und die Werte in der Abbildung 57 dargestellt. Die Temperatur in B1 lag wieder bei rund 63 °C und nur die Temperatur in B3 stieg mittlerweile auf ca. 47 °C.

Folgende zusätzliche Luftkühlung wurde hier getestet:

Bereich 1: ohne zusätzliche Luftkühlung

Bereich 2: mit Ventilator und den zwei Absaugungen

Bereich 3: mit Ventilator

Auf Zuschalten von weiterer zusätzlicher Kühlung wurde verzichtet, da selbst bei diesen Einstellungen schon ein starkes Schwingen des Filamentes zu erkennen war. Wieder kam es zu den gleichen Ergebnissen: Die Ovalität nahm vom Bereich 1 (ohne zusätzliche Luftkühlung) zum Bereich 2 mit Ventilator und Absaugung von 0,016 auf 0,013 mm ab, wie Abbildung 57 zeigt. Das Ausschalten der Absaugung im Bereich 3 führte zu keiner Änderung des Mittelwertes der Ovalität. Daraus kann, wie auch schon bei anderen Materialien, geschlossen werden, dass je mehr zusätzliche Kühlung im Airgap, desto besser die Rundheit des Filamentes, jedoch die Absaugung hier im Vergleich zum Ventilator nur eine untergeordnete Rolle spielt.

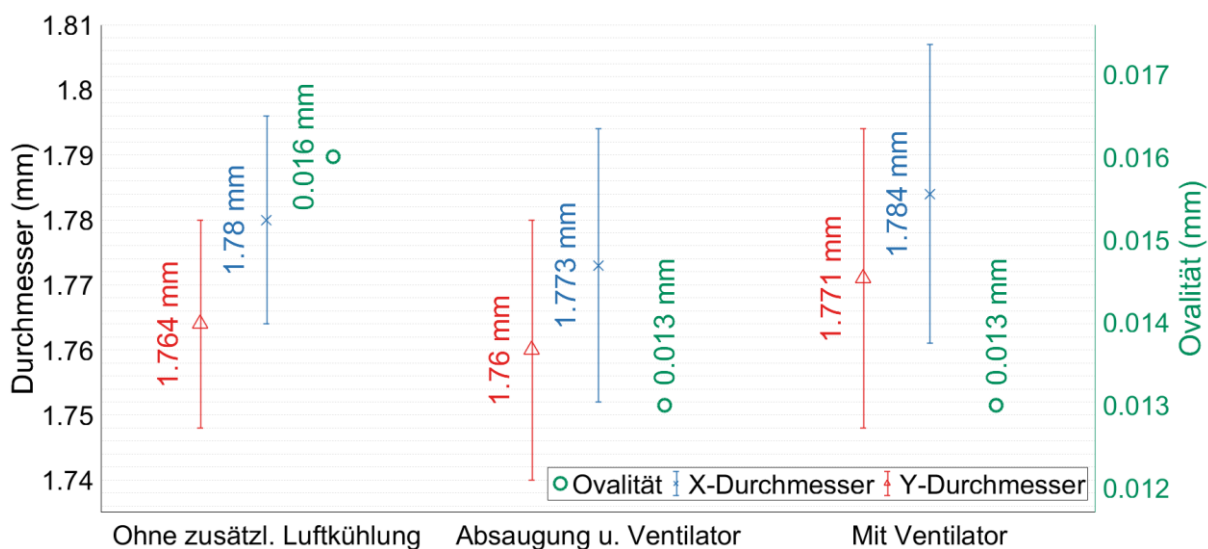


Abbildung 57: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei zusätzlicher Luftkühlung im Airgap von 55 cm.

5.4.2 Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe

Da bei diesem Material selbst bei der minimal einstellbaren Drehzahl der Schmelzepumpe von 2,3 bis 2,5 rpm nur ein positiver Differenzdruck (ca. 80 bar) einstellbar war, sollte, um dennoch eine Variation des Differenzdruckes auszutesten, ein noch höherer Differenzdruck auf seinen Einfluss auf die Ovalität und den Durchmesser getestet werden. Dazu wurde bei einem Airgap von 55 cm im Anschluss an den unter 5.4.1.2 beschriebenen Versuch und somit bei dessen Einstellungen die Drehzahl der Schmelzepumpe auf 2,8 bis 3,1 rpm eingestellt. Hier stieg der Differenzdruck von ca. 130 bar direkt nach der Umstellung auf schlussendliche 165 bar.

Sobald sich die Werte nach der Drehzahlerhöhung wieder einpendelten, erreichten sie dasselbe Niveau wie zuvor bei der niedrigeren Drehzahl von 2,3 bis 2,5 rpm. Diese Änderung in der Drehzahl hatte somit keine Auswirkungen auf die Ovalität, wie auch Abbildung 58 zeigt. Nur die Mittelwerte der Durchmesser nahmen, mit gleichbleibender Standardabweichung von 0,015 mm, um 0,003 mm zu.

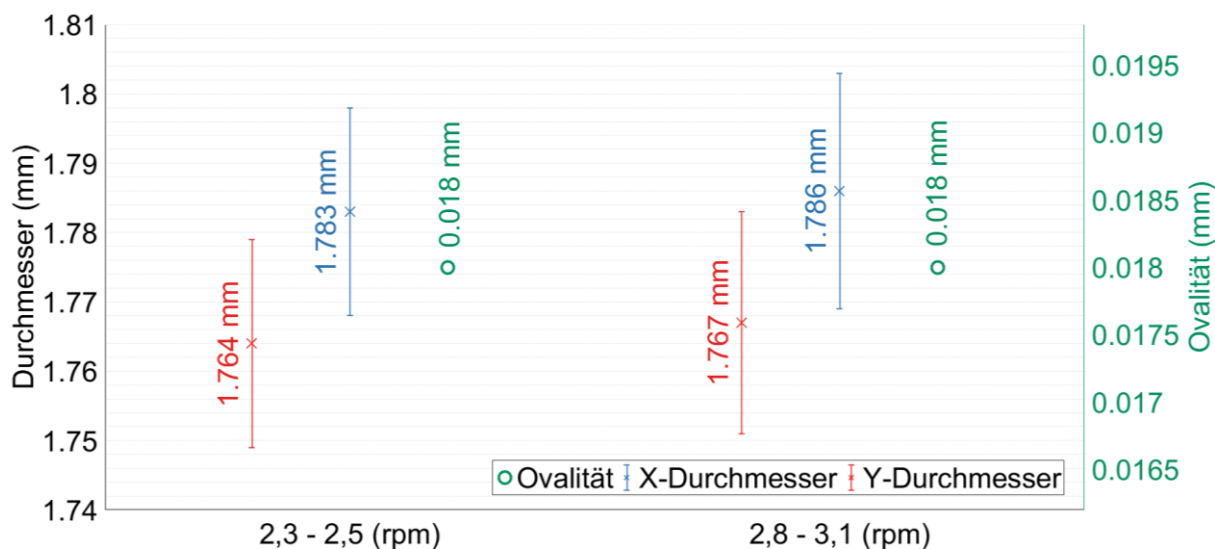


Abbildung 58: Mittelwerte der Ovalität und der Durchmesser sowie die Standardabweichungen der Durchmesser bei unterschiedlicher Drehzahl der Schmelzepumpe und bei einem Airgap von 55 cm.

5.5 Polyphenylsulfon Ultrason P 3010

Da Polyphenylsulfon Ultrason P 3010 laut dem Softwareprogramm Autodesk Simulation Moldflow Insight eine Verarbeitungstemperatur von 350 °C besitzt, war eine Verarbeitung am Compounder Theysohn TSK30 unmöglich, da dieser nur auf 300 °C temperiert werden kann. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit diesem Material am Compounder Leistritz ZSE18MAXX-HP durchgeführt, der bis 450 °C temperiert werden kann. In diesem Versuch sollte getestet werden, ob mit einer Schnecke, die für bis zu 90 vol% metallgefüllte Polymere ausgelegt ist, auch PPSU in purer Form sinnvoll verarbeitet werden kann. Dazu wurde folgendes Temperaturprofil gewählt:

25/200/350/350/350/350/350/350/350/350/350/350 °C

Die Massetemperatur betrug laut Anzeige an der Steuerung 353 °C. Nun wurden verschiedene Schneckendrehzahlen (von 200 bis 800 rpm) sowie verschiedene Durchsätze (von 0,5 bis 1 kg/h) eingestellt und das produzierte Filament als erste Einschätzung mittels optischer Betrachtung beurteilt.

Jegliche Einstellungen führten zu thermischen Abbau des PPSUs (dunkelbraune Färbung des Filamentes) und selbst weniger Scherung durch geringere Drehzahlen führte zu keiner Verbesserung, nur der bereits zu dünne Durchmesser nahm bei geringeren Drehzahlen noch weiter ab. Der Zieldurchmesser von 1,75 mm konnte für dieses Material aufgrund eines Durchmessers der vorhandenen Düse von 1,75 mm auch bei hohem Durchsatz nicht erreicht werden. Ein nicht konstanter Einzug durch die zu niedrige Gangtiefe der Schnecke führte zu Teilfüllung der Schnecke sowie einer nicht konstanten Förderwirkung. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes war aufgrund der Überschreitung des maximalen Schneckendrehmomentes im Extruder nicht möglich. Außerdem wurde das Filament am Kühlabzug wellig (siehe Abbildung 59), was auch beim Abschalten der Kühlung (Luftkühlung von oben und Bandkühlung mittels Wasser) nicht verschwand. Lediglich die Oberfläche und die Rundheit der Filamente waren gut. Die Ovalität wurde jedoch nur bei höherer Geschwindigkeit und somit viel zu kleinem Durchmesser (ca. 0,85 mm) gemessen und betrug rund 0,02 mm.



Abbildung 59: Durch die Abkühlung wellig werdendes Filament aus PPSU Ultrason P 3010.

Die hohe Scherung in der Schnecke aufgrund der vielen Knet- und Mischblöcke in der Schneckenkonfiguration führte zu einem Abbau des Polymers. Mit der vorhandenen Schnecke und dem zu kleinen Düsendurchmesser war kein vernünftiges Ergebnis erzielbar, daher wurde von weiteren Versuchen am Compounder Leistritz ZSE18MAXX-HP, auch mit PEEK, abgesehen.

5.6 Polymer/HAP-Filamente

5.6.1 Herstellung mittels Knetter und HKR

Wie in Kapitel 4 beschrieben, wurden aufgrund des hohen Preises des HAP für den Compoundierprozess Vorversuche im kleinen Rahmen durchgeführt. Es sollten die

generelle Einmischbarkeit von HAP in ein Polymer überprüft und die anschließende Verarbeitung in Filamentform mit Kleinstmengen am HKR Haake PolyLab System getestet werden.

5.6.1.1 Knetprozess

Als erstes sollte das PP Purell RP270G, eine medizinische Type der Firma Lyondell-Basell, mit 10 vol% HAP nanoXIM HAp202 geknetet werden. Die dazu notwendigen Mengen sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Einzuknetende Masse bei einem Compound mit 10 vol% HAP.

	Volumenanteil (%)	Dichte (g/cm ³)	Gesamtmasse (g)
PP Purell	90	0,9	109,46
HAP	10	3,0	40,54
		Summe:	150,00

Zuerst wurde das Polymer ca. sechs Minuten bei 155 °C und einer Drehzahl von 60 rpm bis zum homogenen Schmelzzustand geknetet und anschließend das HAP hinzugefügt. Im ersten Versuch wurde die Mischdauer auf zwei Minuten und als Vergleich dazu einmal auf acht Minuten festgelegt. Bereits nach einer sehr knappen Mischdauer von zwei Minuten verfärbte sich das Material gelb und nach acht Minuten sogar braun. In Platten gepresster Form sind beide Compounds sowie zum Vergleich das reine PP in Abbildung 60 gezeigt.

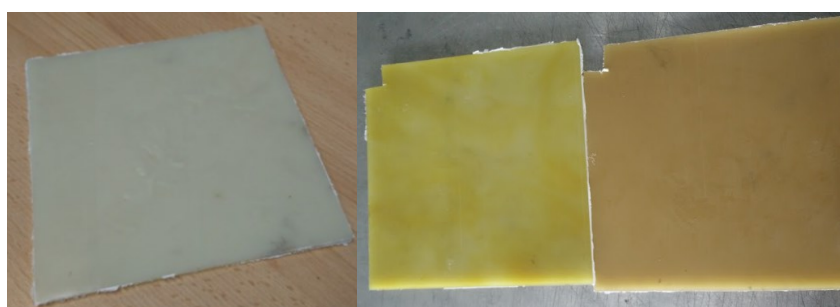


Abbildung 60: In Platten gepresstes reines Granulat (links) und PP/HAP-Compound nach einem zweiminütigen (Mitte) und nach einem achtminütigen (rechts) Knetvorgang.

Da ein Abbau des Polypropylens die erste Vermutung war, was einer Abnahme der Viskosität durch den Abbau der Ketten entspricht, wurde eine rheologische Untersuchung am Rheometer Anton Paar MCR501 bei 200 °C und einer Spalthöhe von 1 mm durchgeführt. Als Referenzmaterial wurde reines PP in Granulatform getestet. Da die Kurven in Abbildung 61 einen beinahe identen Verlauf aufweisen, wurde bewiesen, dass während des Knetprozesses auch tatsächlich kein Abbau des Materials stattgefunden hat.

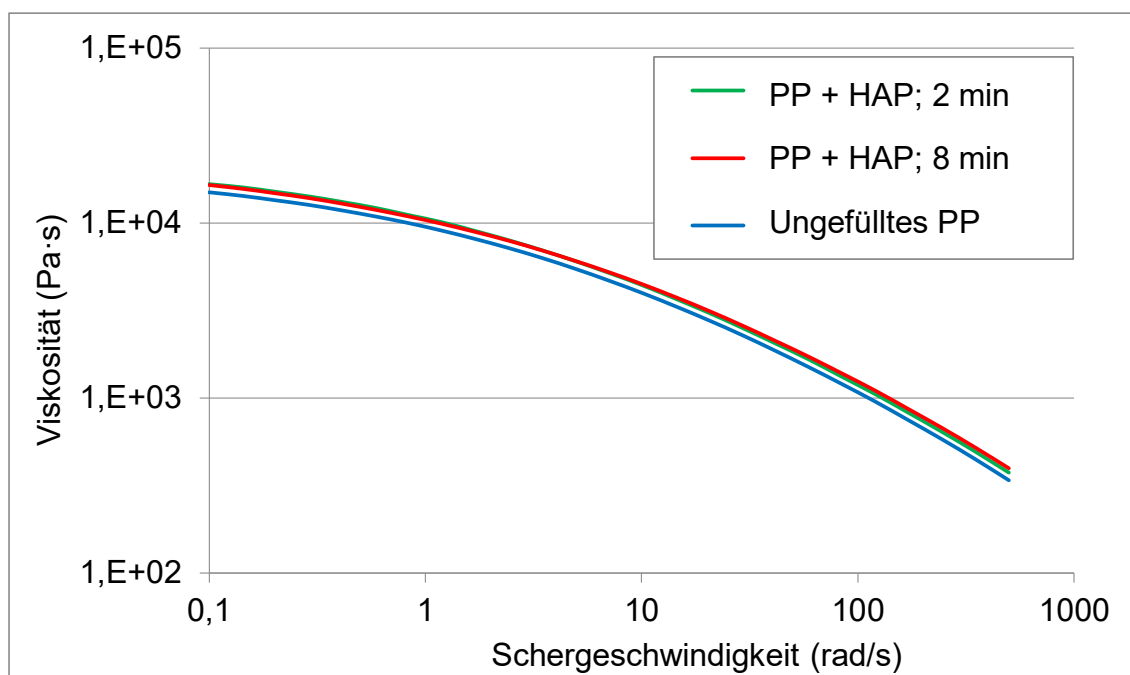


Abbildung 61: Rheologische Untersuchung von reinem PP und der beiden Compounds.

Es wurde somit angenommen, dass diese Färbung durch Lichtbrechung und -streuung des HAP im Material entsteht.

Da ein Abbau des Kunststoffes bei einem längeren Knetvorgang widerlegt werden konnte, sollte die Dauer für die weiteren Versuche einerseits möglichst hoch angesetzt werden, um eine möglichst gute Mischwirkung zu erzielen. Andererseits sollte das Material durch zu langes Kneten dennoch nicht geschädigt werden. Deshalb wurde für die weiteren Versuche als Kompromiss eine Mischdauer von fünf Minuten festgelegt und in vier Einheiten eine Gesamtmasse von ca. 450 g geknetet.

5.6.1.2 Filamentproduktion am HKR

Da die aus dem Knetter erhaltenen Materialklumpen zu groß für die Zylinderöffnung (Durchmesser 12 mm) des HKR waren, wurden sie zuerst in der Mühle Retsch SM200 vermahlen.

Am HKR wurde eine Rundlochkapillare mit einer Länge von 30 mm und einem Durchmesser von 1,75 mm und eine Kolbengeschwindigkeit von 0,5 mm/s gewählt. Die Parameter leiten sich von einem Standardsatz für wenig gefülltes PP ab. Die Temperatur wurde auf 160 °C eingestellt. Das Filament wurde nach dem Düsenaustritt auf einem Förderband, das mit der geringstmöglichen Geschwindigkeit betrieben wurde, abgelegt. Diese Geschwindigkeit ist größer als die am HKR eingestellte Extrusionsgeschwindigkeit, wodurch ein Abziehen des Materials möglich ist. Bei einer Temperatur von 160 °C war das jedoch nicht möglich, sondern das Filament riss sofort, da die Massetemperatur zu kalt war. Außerdem zeigte eine Betrachtung unter dem Mikroskop später, dass sich mit dem Auge nicht sichtbare Poren im Material bildeten. Nach Erhöhung der Temperatur auf 175 °C entstanden zahlreiche, feine, aber nun deutlich sichtbare Luftbläschen im Material, welches noch immer nicht abzugsfähig war. Ohne Abzug wurde das Filament auf einen Durchmesser von ca. 2,6 mm aufgeschäumt. Ein mikroskopischer Vergleich (20-fache Vergrößerung) der Schaumstruktur in den Materialien, bei 160 °C und bei 175 °C im HKR verarbeitet, findet sich in Abbildung 62. In beiden Filamentquerschnitten sind zahlreiche, sehr feine Luftbläschen enthalten. Im rechten Bild, das das Filament bei einer Produktionstemperatur von 175 °C zeigt, ist auch eine große Luftblase abgebildet.

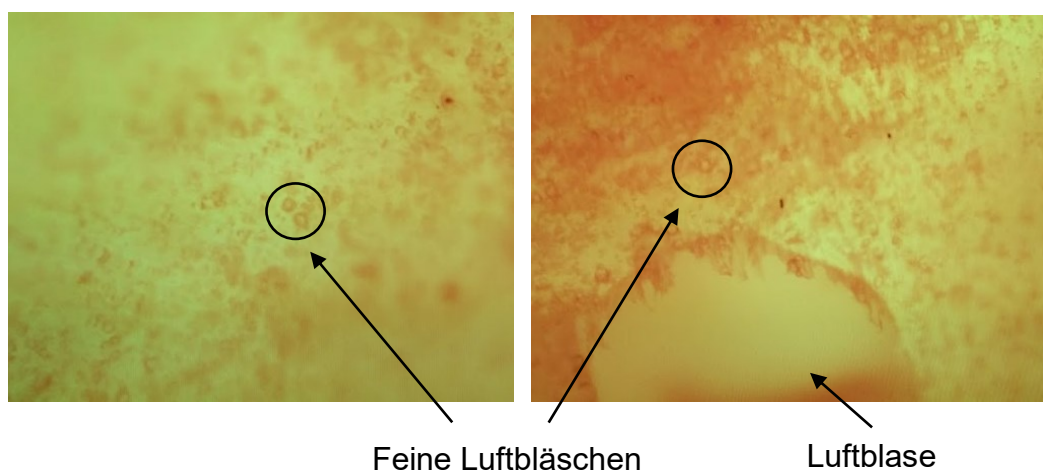


Abbildung 62: Luftblasen in Filamenten, die mittels HKR produziert wurden, links bei 160 °C, rechts bei 175 °C.

Um eventuelle Feuchtigkeit als Ursache für die Luftblasen auszuschließen, wurde weiteres, vermahlendes Compound über Nacht bei 80 °C getrocknet. Ein erneuter Versuch bei tieferen Temperaturen führte bei 155 °C zu einem Überschreiten der Last im HKR, wonach dieser Versuchsdurchgang sofort abgebrochen wurde und die Temperatur wieder auf 160 °C erhöht wurde. Aber auch das vorgetrocknete Material führte hier wiederum zu einem Aufschäumen.

Es wurde angenommen, dass die Ursache auf das enthaltene Kristallwasser im HAP, welches beim Erhitzen Luftblasen bildet, zurückzuführen war. Aus diesem Grund wurde für weitere Versuche die neue Type Medipure 20-15/006, speziell geeignet für den Gebrauch im Bereich Extrusion, ausgewählt. Diese weiteren Versuche sollten, aufgrund der Möglichkeit der Vakuumentgasung, direkt am Compounder Theysohn TSK30 durchgeführt werden.

5.6.2 Herstellung der Polymer/HAP-Filamente

In diesem Kapitel ist die Herstellung der Filamente aus Compounds der finalen Polymere, PP Purell RP270G und PC Makrolon 3107, mit 10 vol% HAP Medipure 20-15/006 beschrieben. Letzteres wurde über die Seitendosierung zum bereits aufgeschmolzenen Polymer hinzugefügt. Da die Waage an der Seitendosierung nicht für sehr kleine Fördermengen ausgelegt ist, sollte in einem Vorversuch die minimale Fördermenge ausgetestet werden, bei der an der Waage eine konstante Förderung des HAP garantiert werden kann. Erkennbar ist eine solche Förderung am Wert des Stellbefehls, der den Prozent der maximalen Schneckendrehzahl der Schnecke in der Waage entspricht. Ein erforderlicher Stellbefehl von mindestens 5 % ist beim HAP erst ab einem Durchsatz von 2,8 kg/h gegeben. Da für ein Compound mit 10 vol% HAP jedoch nur eine Fördermenge von 1,09 kg/h beim Compound mit PC sowie 1,35 kg/h beim Compound mit PP erforderlich ist und diese Mengen nicht für eine stabile Filamentproduktion ausreichen, wurden im ersten Durchgang Masterbatches mit höheren Gewichtsanteilen von HAP erzeugt, aus welchen anschließend in einem erneuten Verarbeitungsschritt am Compounder durch Zugabe von weiterem Polymer ein Filament mit 10 vol% HAP prozesssicher erstellt wurde.

5.6.2.1 PP/HAP-Filament

Mittels jener Einstellungen, die in Kapitel 5.3 für das PP BA212E gefunden wurden, sollte in diesem Versuch ein Filament aus einem Compound mit der Matrix PP Purell RP270G, einer medizinischen Type, hergestellt werden. Dazu wurde zuerst ein Batch mit 50 gew% HAP erstellt. Im zweiten Schritt wurde aus diesem Compound ein

Filament mit dem Volumenverhältnis von PP zu HAP von 90 zu 10 produziert. In Tabelle 7 ist die Umrechnung von Volums- auf Gewichtsprozent, welche an der Dosiereinheit eingestellt wurden, abgebildet.

Tabelle 7: Ermittlung der gew% des Compounds für die Einstellung an der Dosiereinheit.

Material	Vol%	Dichte (kg/m ³)	Gewicht (kg) pro m ³ Compound	Gewicht (kg) pro 1 kg Compound	Gew%
PP	90	900	810	0,730	72,97
HAP	10	3000	300	0,270	27,03
Compound	100		1.110	1,000	100,00

Folgende Einstellungen wurden aus den Versuchen mit PP BA212E übernommen:

- Temperaturprofil: Extruder: 180/185/190/200/200/200/200/200/200
Kopf: 210/220/220/240/240
- Schneckendrehzahl: 150 rpm
- Schmelzepumpe: Drehzahl: 3,9 – 4,2 rpm
Drücke: Einlaufdruck: 2 – 4 bar; Auslaufdruck: 58 – 59 bar;
Differenzdruck: 54 – 55 bar
- Materialförderung Trichter: 5 kg/h
- Einsatz von zusätzlicher Luftkühlung in Form eines Ventilators und zwei Absaugungen
- Erwärmung des Wasserbades auf ca. 63 °C in B1
- Airgap = 72 cm

Da die Zugabe von HAP die Schmelzesteifigkeit des Materials nach dem Austritt aus der Düse senkte, musste der Airgap von den 103 cm, die bei der Produktion von purem BA212E verwendet wurden, auf 72 cm verkürzt werden. Nur so konnte ein Streifen des Filamentes über den Überlauf des Wasserbeckens verhindert werden.

Abbildung 63 zeigt, dass die Ovalität mit 0,068 mm über der Toleranz von 0,05 mm lag. Auch die Durchmesserwerte sanken zeitweise unter die minimale Grenze von 1,7 mm und überstiegen die maximale Grenze von 1,8 mm. Auch wenn die gemessenen Werte außerhalb der Toleranzen lagen, die einen konstanten Volumenstrom im FFF-Prozess garantieren, war ein Druck am 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3 dennoch möglich, da hier ein Einzug des Filamentes mit einem Durchmesser zwischen 1,6 und 1,95 mm möglich ist.

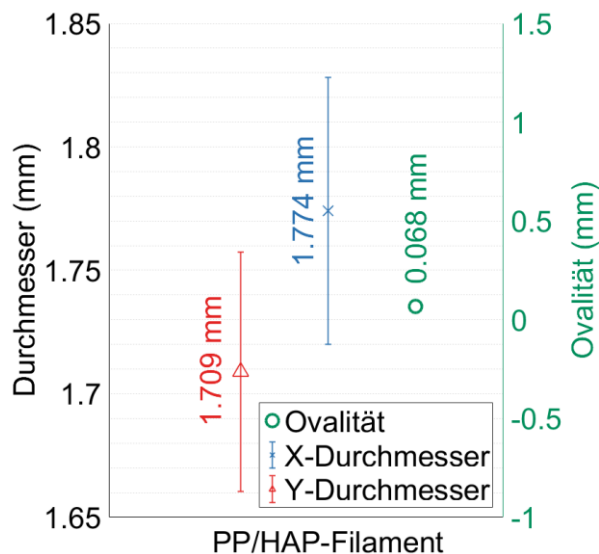


Abbildung 63: Spannenmitten der Ovalität und der Durchmesser sowie die Spanne der Durchmesser während der Produktion des PP/HAP-Filamentes.

Abbildung 64 zeigt den Schnitt des PP/HAP-Filamentes, unter dem Mikroskop Olympus BX51 betrachtet. Es kann erkannt werden, dass das HAP (dunkle Stellen) homogen im Filament verteilt wurde und, dass sich HAP-Partikel auch an der Oberfläche befanden, die dort eine leichte Rauigkeit ausbilden.

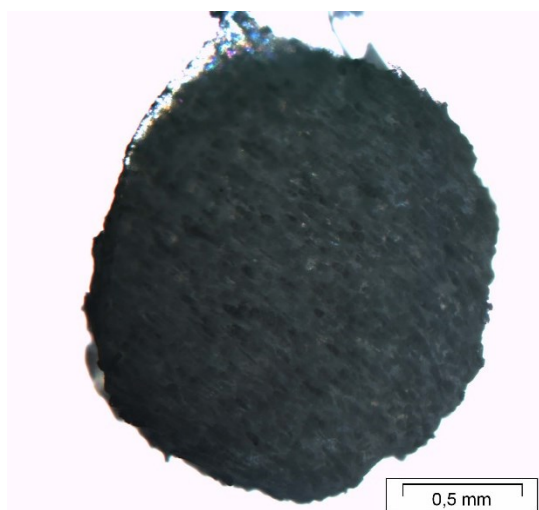


Abbildung 64: Homogene Verteilung des HAP im Filament mit der PP-Matrix.

5.6.2.2 PC/HAP-Filament

Auch für die Herstellung des Makrolon 3107/HAP-Filamentes wurden die Einstellungen aus den Versuchen mit ungefülltem PC Makrolon 3107 übernommen.

Dazu wurde wieder zuerst ein Batch mit möglichst hohem Anteil an HAP (41 gew%) erstellt und anschließend das Filament mit 10 vol% HAP erzeugt. In Tabelle 8 ist die Umrechnung von Volums- auf Gewichtsprozent, welche an der Dosiereinheit eingestellt wurden, abgebildet.

Tabelle 8: Ermittlung der gew% des Compounds für die Einstellung an der Dosiereinheit.

Material	Vol%	Dichte (kg/m ³)	Gewicht (kg) pro m ³ Compound	Gewicht (kg) pro 1 kg Compound	Gew%
PC	90	1200	1080	0,783	78,26
HAP	10	3000	300	0,217	21,74
Compound	100		1.380	1,000	100,00

Folgende Einstellungen wurden aus den Versuchen mit reinem PC Makrolon 3107 übernommen:

- Temperaturprofil: Extruder: 190/230/250/265/240/240/240/250/250
Kopf: 220/220/220/220/230
- Schneckendrehzahl: 150 rpm
- Schmelzepumpe: Drehzahl: 2,4 – 2,6 rpm
Drücke: Einlaufdruck: 47 – 49 bar; Auslaufdruck: 194 – 196 bar;
Differenzdruck: 146 – 148 bar
- Materialförderung Trichter: 5 kg/h
- Einsatz von zusätzlicher Luftkühlung in Form eines Ventilators und zwei Absaugungen
- Erwärmung des Wasserbades auf ca. 63 °C in B1
- Airgap = 36 cm

Die maximale Länge des Airgaps musste auch bei der Herstellung des PC/HAP-Filamentes verkürzt werden, da das Material an der Düse eine zu geringe Schmelzsteifigkeit aufwies.

Abbildung 65 zeigt, dass die Ovalität innerhalb des Toleranzbereiches lag, die Durchmesser jedoch auch Werte über 1,8 mm und unter 1,7 mm annahmen.

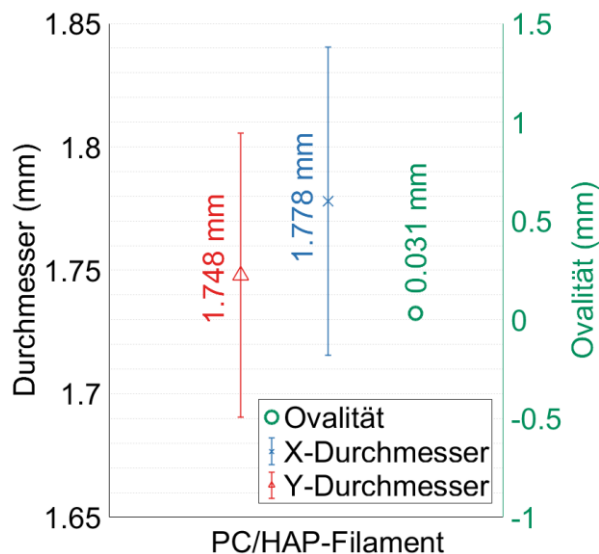


Abbildung 65: Spannenmitten der Ovalität und der Durchmesser sowie die Spannen der Durchmesser während der Produktion des PC/HAP-Filamentes.

Das Filament wies eine homogene Verteilung des HAPs im Filament auf, wie in Abbildung 66, Bild a) dargestellt ist. Dort sind die HAP-Partikel als dunkle Stellen zu erkennen, auch an der Oberfläche des Filamentes. Abbildung 66, Bild b) zeigt, dass sich einzelne Vakuolen im Material bildeten, die jedoch keinen Einfluss auf die Druckbarkeit des Filamentes hatten.

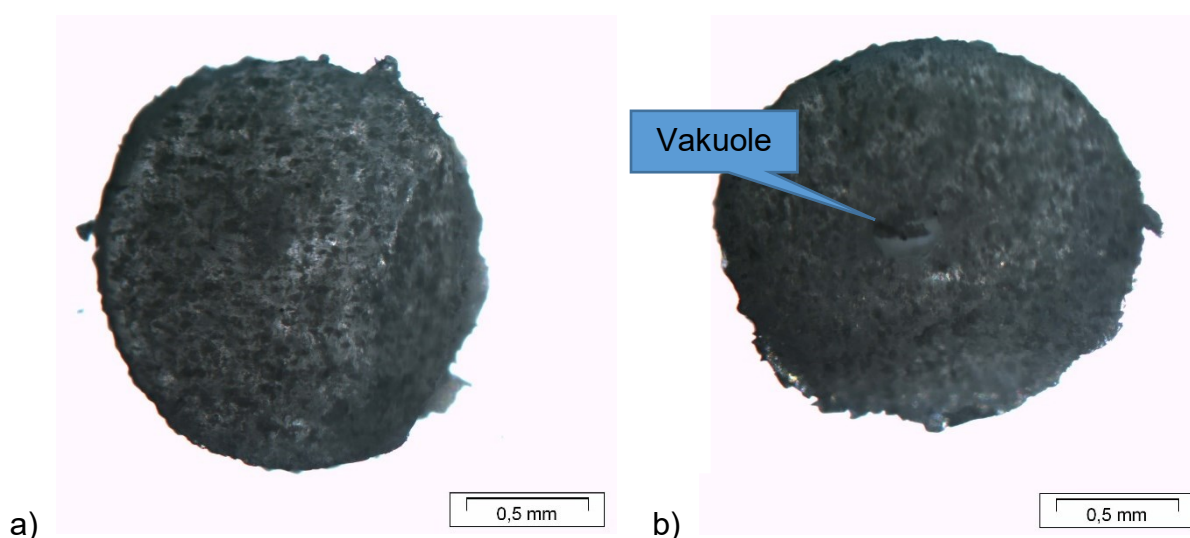


Abbildung 66: Homogene Verteilung des HAP im Filament mit der PC-Matrix (a) sowie die Bildung einiger Vakuolen (b).

5.7 Erste Abschätzung der Druckbarkeit der Polymer/HAP-Filamente

Als letzter Schritt im Versuchsplan wurde bei beiden mit HAP versetzten Filamenten die Druckbarkeit am 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3 getestet. Diese ist generell möglich, jedoch kam es bei beiden Werkstoffen zum Verzug des Implantates (keine ebene Grundfläche), wie Abbildung 67, ein PC/HAP-Implantat, stellvertretend zeigt.

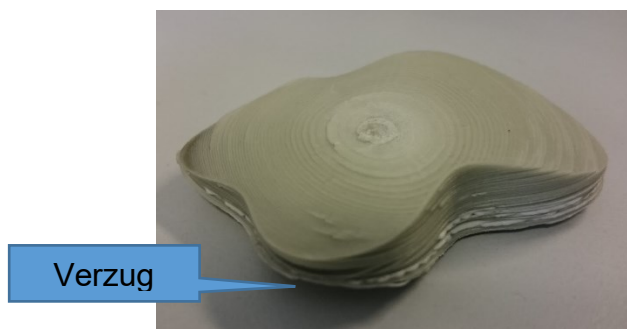


Abbildung 67: Erster Drucktest des Modells eines Implantates aus dem PC/HAP-Compound.

Eine Möglichkeit der Abhilfe bezüglich der fehlenden Formbeständigkeit besteht in der Verwendung eines 3D-Druckers mit Bauraumheizung. Dadurch können bereits aufgetragene Schichten bis zur nächsten nachfolgenden Schicht nicht zu stark auskühlen und kontrahieren, wodurch starke Interlayer-Spannungen bzw. ein resultierender Verzug vermieden werden.

6 Resümee und Ausblick

In diesem Kapitel soll ein Resümee über die Versuche zur Erzeugung von qualitativ hochwertigen Filamenten für medizinische FFF-Anwendungen und ein Ausblick auf weitere (empfohlene) Untersuchungen gegeben werden.

Tabelle 9 zeigt in einer Übersicht jene Faktoren, die einen tatsächlichen Einfluss auf die Qualität des Filamentes ausüben. Ihre Parameter müssen so eingestellt sein, dass sie eine konstante Förderung des Materials aus der Düse und eine anschließende gleichmäßige und gleichzeitig möglichst langsame Abkühlung bewirken. In diesem Fall führen sie zu einem qualitativ hochwertigen Filament. Diese Einstellungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 9: Einflussfaktoren und ihre Auswirkungen auf die Filamentqualität.

Material	Parameter	Parameter-änderung	Ovalität	Durchm.	St.abw. Durchm.	Vakuolen	
PE HE3366	Airgap	↑	↓	Richtung 1,75		↓	
	Temp. Wasserbad	↑					
	Kühlung im AG	↑ (so, dass Filament nicht schwankt)	↓	Richtung 1,75			
	Schmelzepumpe	druckeregelt; Diffdruck: 0					
		druckeregelt; Diffdruck: 0				↑↑	
		druckeregelt; Diffdruck: 0		↓ (gering)		↓↓↓	↓
		Drehzahleregelt; Diffdruck: -	↓	Richtung 1,75			
PP BA212E	Airgap	↑	↓		↓		
	Temp. Wasserbad	↑	↑ (AG klein)				
	Kühlung im AG	↑	↓	Y-Durchm.: Richtung 1,75			
	Schmelzepumpendrehzahl	↑	↓		↑ (bei 4,3 – 4,5 rpm)		
	Airgap	↑	↓	X-Durchm.: Richtung 1,75			
PC Makrolon 3107	Temp. Wasserbad	↑	↑	X-Durchm.: ↑		↓	
	Kühlung im AG	↑	↓		↑		

Tabelle 10: Beste Einstellungen für die verschiedenen Kunststoffe.

	PE HE3366	PP BA212E	PC Makrolon 3107
Airgap (cm)	100	103	55
Temperatur im Wasserbad (°C)	75	Niedrig: eher Vakuolen Hoch: eher Ovalität	Niedrig: eher Vakuolen Hoch: eher Ovalität
Ventilator und Absaugung	ein	ein	ein
Schmelzepumpe	drehzahlregelt; positiver Differenzdruck (Pumpe)		

Für eine konstante, pulsationsfreie Förderung sind in erster Linie die Schmelzepumpe bzw. deren Einstellungen verantwortlich. In der druckgeregelten Einstellung ist dafür ein Massepolster vor der Schmelzepumpe, der durch Einstellung der Schmelzepumpe als Drossel möglich ist, notwendig. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die drehzahlregelte Einstellung zu wesentlich geringeren Standardabweichungen der Durchmesserwerte führte. Bei dieser Einstellung stellte sich heraus, dass die besten Ovalitätswerte mit einem hohen Differenzdruck erreichbar sind, aufgrund der hier erhöhten Standardabweichung der mittleren Durchmesser allerdings ein Kompromiss gefunden werden musste und die Schmelzepumpe somit mit einem etwas niedrigeren, aber dennoch positiven Differenzdruck betrieben wurde.

Im Abkühlprozess ist es wichtig, dass dieser nicht zu rasch (steile Abkühlkurve über die Zeit für das Filament) oder stufenförmig (Stufen in der Abkühlkurve) erfolgt. Beide Fälle führen zu Eigenspannungen im Filament, die sich entweder in Form von Vakuolen (bei bereits eingefrorener Randschicht) oder in Form von erhöhter Ovalität (wenn Randschicht noch verformbar ist) auswirkt. Deshalb ist für alle ein möglichst großer Airgap empfehlenswert, da die Abkühlung aufgrund des niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten Filament – Luft ($3 - 20 \text{ W/m}^2\text{K}$) langsamer erfolgt. Selbst heiße Temperaturen des Wasserbades haben eine höhere Abkühlwirkung als der Airgap, da diese nach oben hin mit 63 °C begrenzt ist.

Bei PE hatte zusätzlich auch eine erhöhte Temperatur im Wasserbad einen positiven Einfluss auf die Rundheit des Filamentes. Das ist auf die im Vergleich zu PP geringere Erstarrungstemperatur, die sich aufgrund der Breite des Erstarrungsbereiches im Bereich der Wassertemperatur befindet, zurückzuführen. Das führte auch zu einer geringeren Bildung von Eigenspannungen. Da das Filament aufgrund der geringeren Erstarrungstemperatur und des breiten Abkühlbereiches im Abkühlprozess erst spät unter den Erstarrungsbereich kommt, bildet sich hier durch die noch vorhandene Verformbarkeit erhöhte Ovalität anstelle von Vakuolen aus.

Da bei PP der Erstarrungsbereich bei höheren Temperaturwerten liegt, friert die Randschicht des Filamentes in Luft im Vergleich zu PE schneller ein. Bei einem großen Airgap ist die Randschicht schon so weit eingefroren, dass selbst höhere Temperaturen im Wasserbad keinen Einfluss mehr auf die Ovalität des Filamentes haben. Die im Abkühlprozess im Wasser entstehenden Eigenspannungen bilden Vakuolen aus. Bei einem kurzen Airgap erkennt man bei kalten Wassertemperaturen keinen Einfluss auf die Ovalität des Filamentes. Die Oberfläche friert so schnell ein, dass eine Verformung des Filamentes nicht möglich ist und sich Vakuolen bilden. Bei hohen Temperaturen ist die Randschicht noch verformbar und die Eigenspannungen führen teilweise zu Ovalität, teilweise zu Vakuolen.

Bei PC kann der Airgap aufgrund der niedrigen Schmelzsteifigkeit nicht so große Längen einnehmen wie bei den Polyolefinen. Im kurzen Airgap ist eine Abkühlung der Randschicht des Filamentes nicht möglich, weshalb die Eigenspannungen bei heißen Wassertemperaturen eine höhere Ovalität bewirken. Bei kalten Wassertemperaturen erfolgt die Abkühlung der Oberfläche sehr rasch, das Filament hat keine Zeit sich zu verformen und es bilden sich Vakuolen.

In folgender Tabelle 11 sind jene Filamentwerte aufgelistet, die bei idealen Produktionseinstellungen erzielt werden konnten.

Tabelle 11: Qualitätswerte bei den beste Einstellungen für die verschiedenen Kunststoffe.

	PE HE3366	PP BA212E	PC Makrolon 3107
Ovalität (mm)	0,022	0,023	0,025
X-Durchmesser (mm)	1,747	1,796	1,783
Spanne (bei PE) oder Standardabweichung (PP und PC) (mm)	0,043	0,031	0,014
Y-Durchmesser (mm)	1,726	1,773	1,757
Spanne (bei PE) oder Standardabweichung (PP und PC) (mm)	0,044	0,030	0,012
Vakuolen (Anzahl/m)	nein	ca. 280	ca. 15

Die Ovalitäten liegen allesamt deutlich unterhalb der vorgegebenen Grenze von 0,05 mm. Die Durchmesserwerte liegen im Mittel im Toleranzbereich von $1,75 \pm 0,05$ mm und bei PE und PC können auch unter Berücksichtigung der Spanne bzw. Standardabweichung die obere Grenze von 1,8 mm und die untere Grenze von 1,7 eingehalten werden. Lediglich der X-Durchmesser bei PP kann die Grenze von 1,8 mm

übersteigen. Da der Durchmesser bei PP aber generell etwas höher ist, kann dem mit höherer Abzugsgeschwindigkeit und dadurch etwas kleineren Durchmessern einfach entgegengewirkt werden.

Lediglich Vakuolen konnten nicht vollständig verhindert werden. Hier kann für zukünftige Versuche eine neue Auslegung des Wasserbades für heißere Wassertemperaturen bzw. eine geringere Produktionsgeschwindigkeit vorgeschlagen werden. Eine andere Möglichkeit, die Eigenspannungen im Filament auf ein Minimum zu bringen, wäre, den Airgap durch stützende Förderbänder noch weiter zu vergrößern.

Bei der Einmischung des HAPs im kleinen Rahmen am Knetter und HKR zeigte es sich für sinnvoll, mit Vakuumentgasung zu arbeiten, was am Compounder Theysohn TSK30 möglich war. Die Compoundierung wurde unter denselben Einstellungen wie in der Produktion der ungefüllten Filamente durchgeführt. Es konnten runde Filamente mit homogener Verteilung des HAPs erstellt werden. Nur die Werte der Durchmesser waren zu manchen Messpunkten geringfügig außerhalb der Toleranz, das jedoch keinen Einfluss auf die Druckbarkeit der Filamente ausübte.

In ersten Druckversuchen am 3D-Drucker Wanhao Duplicator i3 konnte schlussendlich gezeigt werden, dass die HAP-Filamente für die Verwendung im FFF-Prozess geeignet sind. Der Verhinderung des aufgetretenen Verzuges kann in einem 3D-Drucker mit Bauraumheizung getestet werden. Dazu werden zukünftig Parameterstudien für bessere Druckbarkeit im Rahmen der Dissertation von DDI Katschnig am 3D-Drucker HAGE Med-Drucker Prototyp durchgeführt, um die Produktqualität weiter zu erhöhen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] *Albrektsson T., Brånemark P.-I., Hansson H.-A., Lindström J.*: Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man, *Acta Orthopaedica* 52 (2), 1981, 155–170.
- [2] *Babu S. S., Goodridge R.*: Additive manufacturing, *Materials Science and Technology* 31 (8), 2015, 881–883.
- [3] Betriebsanleitung Sikora Laser Series 2000, Version 6.21, 2015.
- [4] *Bourell D., Espalin D., Arcaute K., Rodriguez D., Medina F., Posner M., Wicker R.*: Fused deposition modeling of patient-specific polymethylmethacrylate implants, *Rapid Prototyping Journal* 16 (3), 2010, 164–173.
- [5] *Carneiro O. S., Silva A. F., Gomes R.*: Fused deposition modeling with polypropylene, *Materials & Design* 83, 2015, 768–776.
- [6] *Dudek P.*: FDM 3D Printing Technology in Manufacturing Composite Elements, *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (4), 2013, 1415–1418.
- [7] *Fastermann P.*: 3D-Druck/Rapid Prototyping: Eine Zukunftstechnologie - kompakt erklärt, 1., neue Ausg, Springer Berlin, Berlin, 2012.
- [8] *Gibson I., Rosen D., Stucker B.*: Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, 2nd ed. 2015, Springer New York, New York, NY, s.l., 2015.
- [9] *Grimm T.*: Fused Deposition Modelling: A Technology Evaluation, *Time-Compression Technologies* 11 (2), 2003.
- [10] *Hämmerle H.*: Biologische, biologisierte und biofunktionalisierte Implantate, VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., Deutsche Gesellschaft für Biomedizinische Technik im VDE (DGBMT), Frankfurt, 2015.
- [11] *Herderick E. D.*: Progress in Additive Manufacturing, *JOM* 67 (3), 2015, 580–581.
- [12] *Kallage I.*: Bewertung des Belastungs- und Verformungsverhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendungen, Berlin, 2015.
- [13] *Katschnig M., Holzer C., Zefferer U., Schäfer U.*: iPrint - Implantate aus dem 3D-Drucker, *Jahresmagazin Kunststofftechnik*, 2016, 70–79.
- [14] *Krenkel W.*: Verbundwerkstoffe: 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wiley, 2009.

- [15] *Liu Y., Wang M.*: Fabrication and Characteristics of Hydroxapatite Reinforced Polypropylene as a Bone Analogue Biomaterial, *Journal of Applied Polymer Science* 106, 2007, 2780–2790.
- [16] *Marek R., Nitsche K.*: *Praxis der Wärmeübertragung*, Fachbuchverlag Leipzig, 2007.
- [17] *Masood S. H.*: *Comprehensive Materials Processing: Advances in Fused Deposition Modeling*, Hashmi, Saleem, Oxford, 2014.
- [18] *Masood S. H., Rattanawong W., Iovenitti P.*: Part Build Orientations Based on Volumetric Error in Fused Deposition Modelling, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 16 (3), 2000, 162–168.
- [19] *New A.*: Virtual Prototyping for Orthopaedic Design, *Med-Tech Innovation* (3), 2011, 26–28.
- [20] *Novakova-Marcincinova L., Novak-Marcincin J.*: *Applications of Rapid Prototyping Fused Deposition Modeling Materials*, *Intelligent Manufacturing & Automation: Focus on Sustainability*, Katalinic, Branko, Zadar, Kroatien, 2012.
- [21] *Ollison T., Berisso K.*: Three-Dimensional Printing Build Variables That Impact Cylindricity, *Journal of Industrial Technology* 26 (1), 2010, 1–10.
- [22] *Parthasarathy J.*: *Additive Manufacturing: Additive Manufacturing of Medical Devices*, Srivatsan T.S., Sudarshan T.S., Boca Raton, 2016.
- [23] Produktdatenblatt Hydroxylapatit Medipure 20-15/006, Medicoat France.
- [24] Produktdatenblatt Hydroxylapatit Medipure 20-15/006, Medicoat France.
- [25] Produktdatenblatt Polycarbonat nanoXIM HAp202, Fluidinova S.A.
- [26] Produktdatenblatt Polyethylen HE3366, Borealis AG.
- [27] Produktdatenblatt Polyphenylsulfon Ultrason P 3010, BASF SE.
- [28] Produktdatenblatt Polypropylen BorECO BA212E, Borealis AG.
- [29] Produktdatenblatt Polypropylen Purell RP270G, LyondellBasell Industries N.V.
- [30] *Rahman K. M., Reese R., Letcher T.*: Mechanical Properties of Additively Manufactured PEEK Components Using Fused Filament Fabrication, *ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2015*, Houston, Texas, 2015.

-
- [31] *Rezayat H., Zhou W., Siriruk A., Penumadu D., Babu S. S.:* Structure–mechanical property relationship in fused deposition modelling, *Materials Science and Technology* 31 (8), 2015, 895–903.
- [32] *Schmitz-Rode T.:* Bioimplantate: Biologische, biologisierte und biofunktionalisierte Implantate, DGBMT – Deutsche Gesellschaft für Biomedizinische Technik im VDE e.V.; acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, München, 2011.
- [33] *Williams D. F.:* Definitions in biomaterials: Proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3. - 5. 1986, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [34] *Williams D. F.:* On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials* 29 (20), 2008, 2941–2953.
- [35] *Winder J., Bibb R.:* Medical Rapid Prototyping Technologies: State of the Art and Current Limitations for Application in Oral and Maxillofacial Surgery, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* 63 (7), 2005, 1006–1015.

8 Anhang

8.1 Evaluierung der Messmethodik und Reproduzierbarkeit der Messungen

8.1.1 Einfluss des Dickenmessgerätes Sikora Laser Series 2010 T

8.1.1.1 Einfluss der Position des Dickenmessgerätes zum Filament

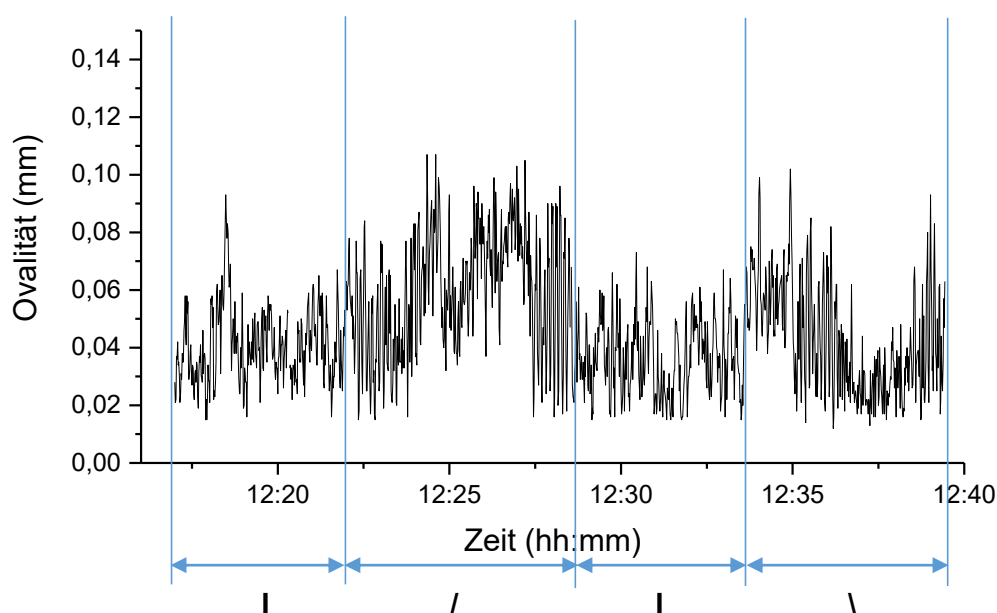


Abbildung 68: Ovalität über die Zeit bei unterschiedlicher Position des Dickenmessgerätes in Bezug auf das Filament (Richtung schematisch dargestellt).

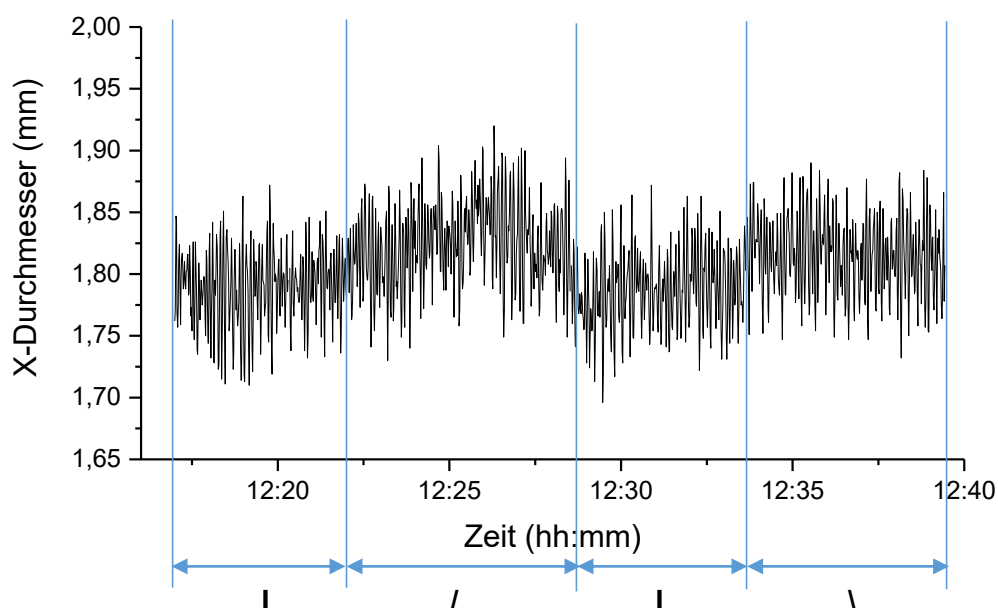


Abbildung 69: X-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlicher Position des Dickenmessgerätes in Bezug auf das Filament (Richtung schematisch dargestellt).

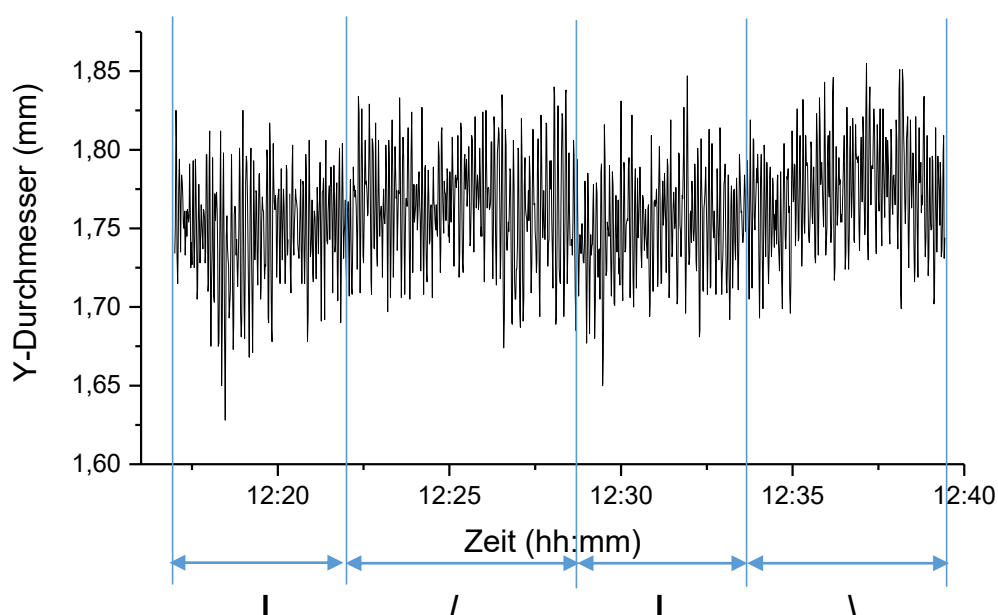


Abbildung 70: Y-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlicher Position des Dickenmessgerätes in Bezug auf das Filament (Richtung schematisch dargestellt).

8.1.1.2 Einfluss der Position des Dickenmessgerätes vor und nach dem Abzug

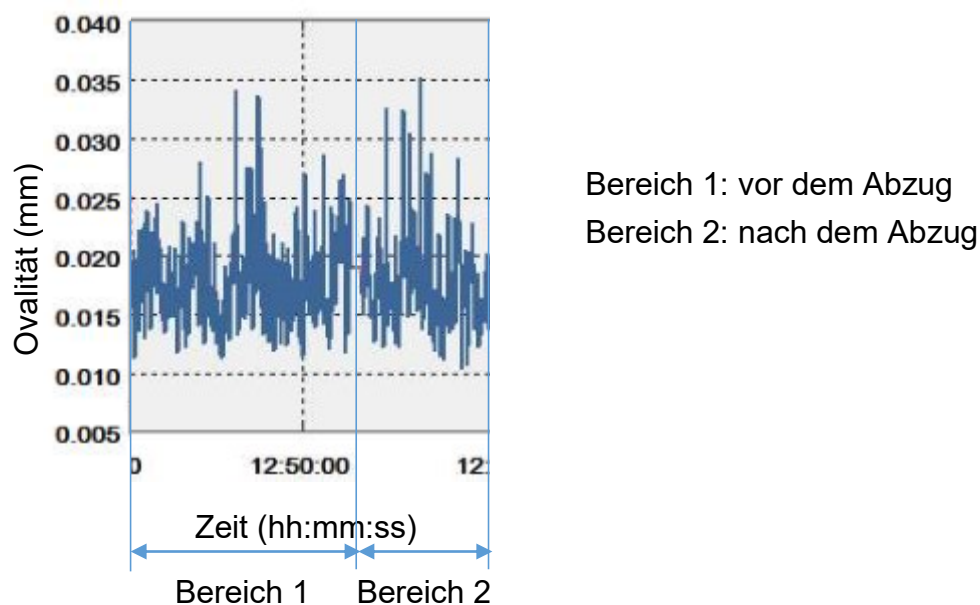


Abbildung 71: Ovalität über die Zeit, gemessen vor und nach dem Abzug.

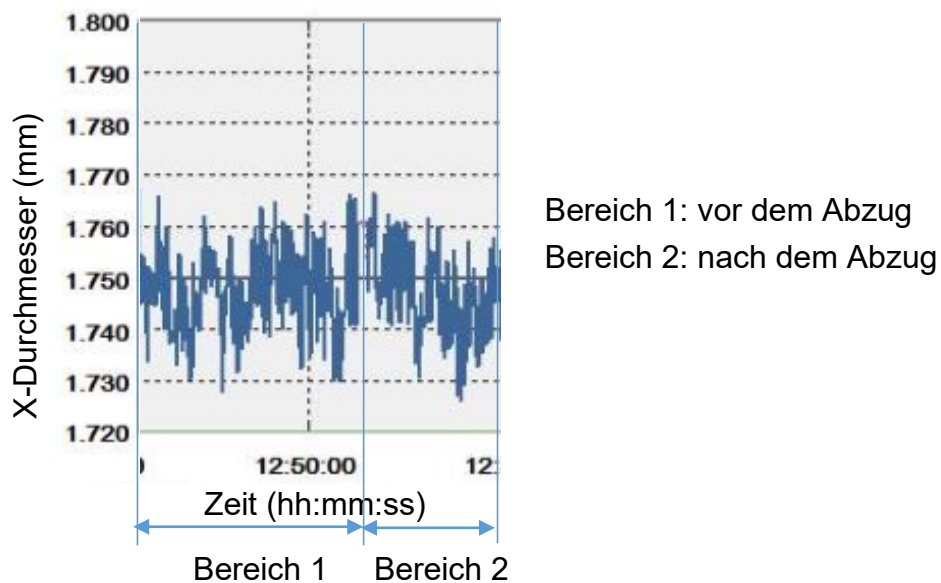


Abbildung 72: X-Durchmesser über die Zeit, gemessen vor und nach dem Abzug.

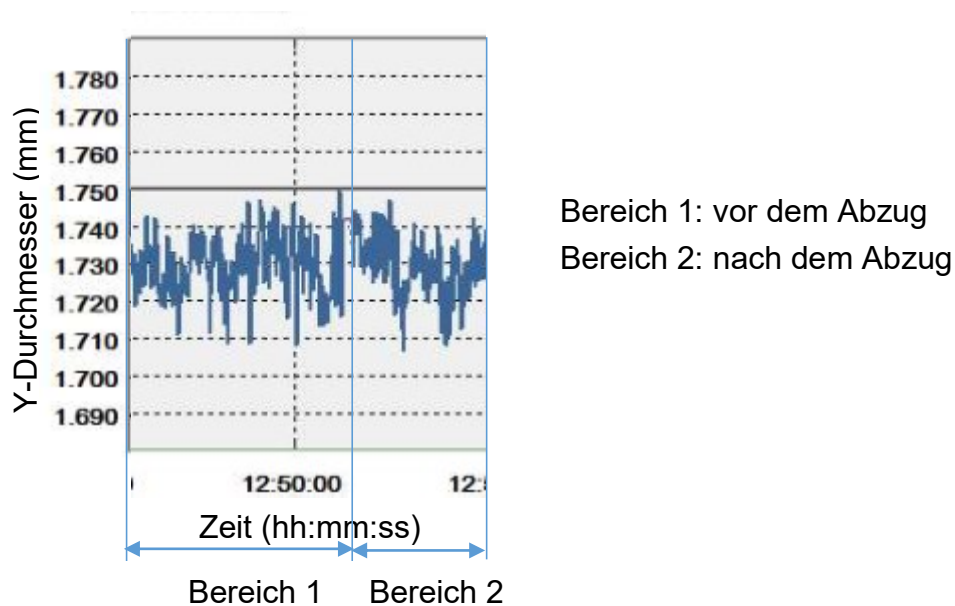


Abbildung 73: Y-Durchmesser über die Zeit, gemessen vor und nach dem Abzug.

8.1.2 Reproduzierbarkeit der Versuche

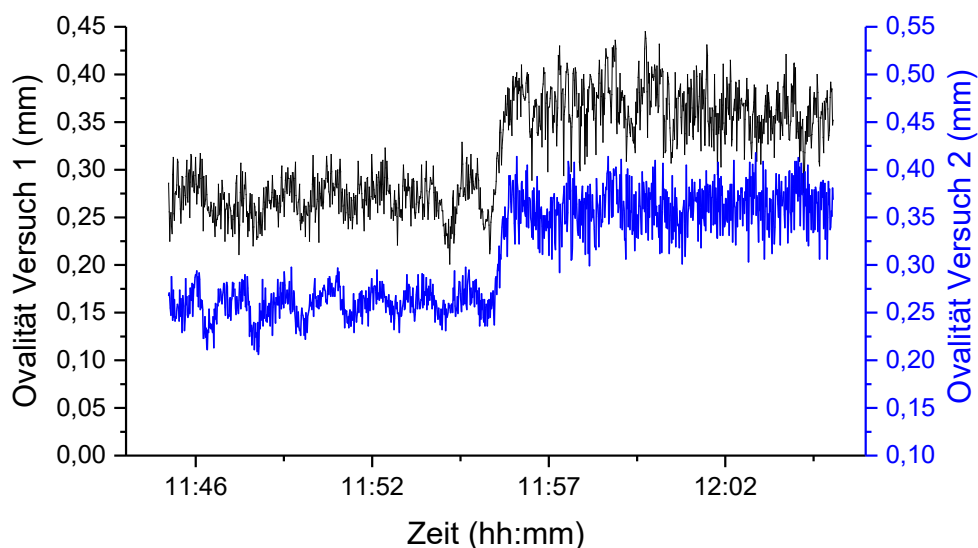


Abbildung 74: Ovalität über die Zeit, zwei Mal unter denselben Bedingungen gemessen.

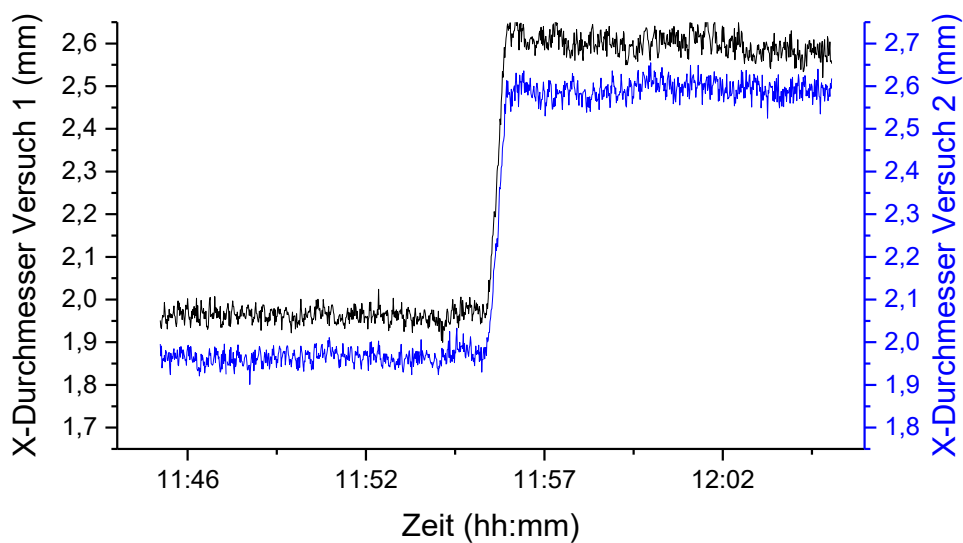


Abbildung 75: X-Durchmesser über die Zeit, zwei Mal unter denselben Bedingungen gemessen.

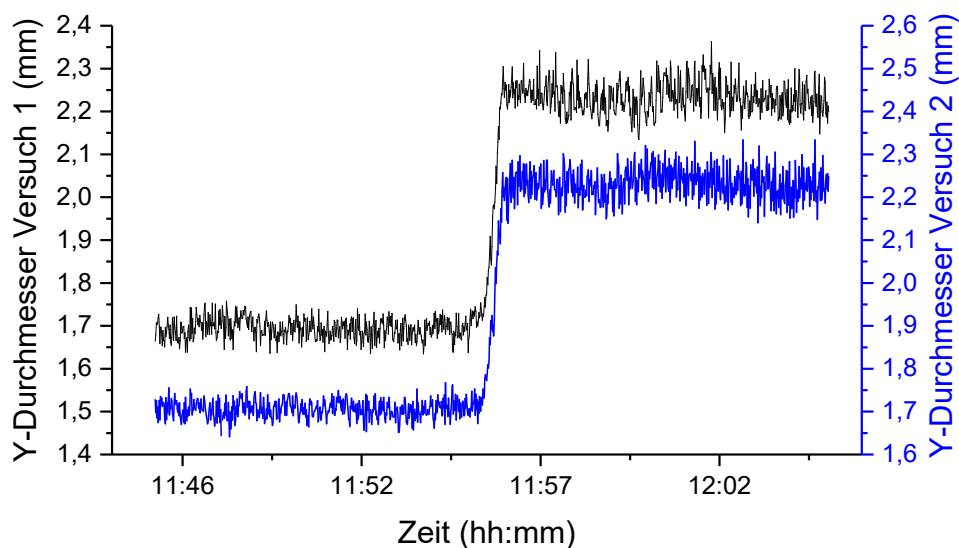


Abbildung 76: Y-Durchmesser über die Zeit, zwei Mal unter denselben Bedingungen gemessen.

8.2 Evaluierung der Hauptfaktoren und deren Einstellfenster

8.2.1 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

Airgap: 100 cm → Das Filament hängt zwischen Düse und Wasserbad durch.

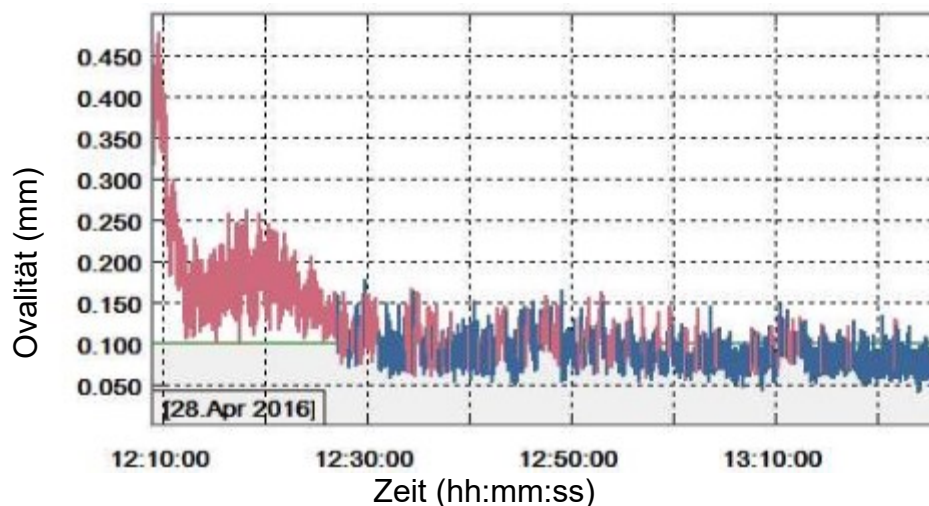


Abbildung 77: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 100 cm.

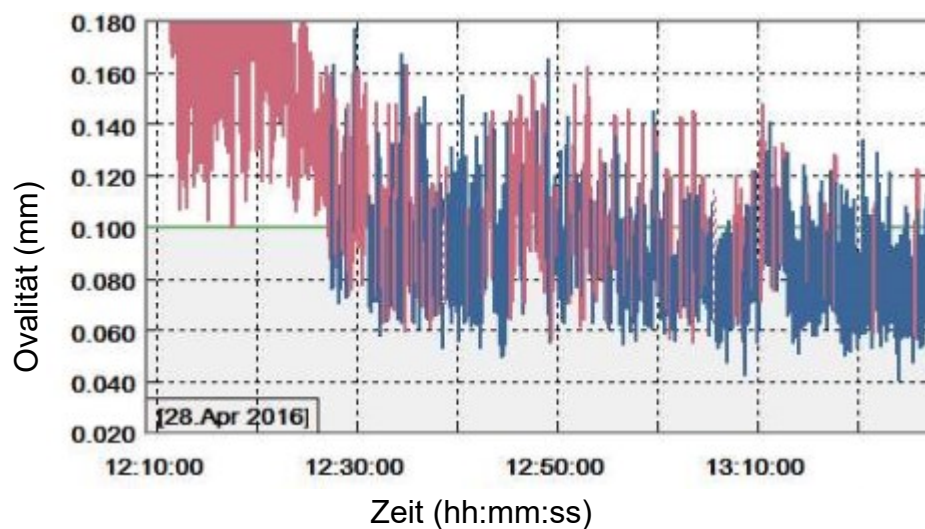


Abbildung 78: Ovalität (Zoom) bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 100 cm.

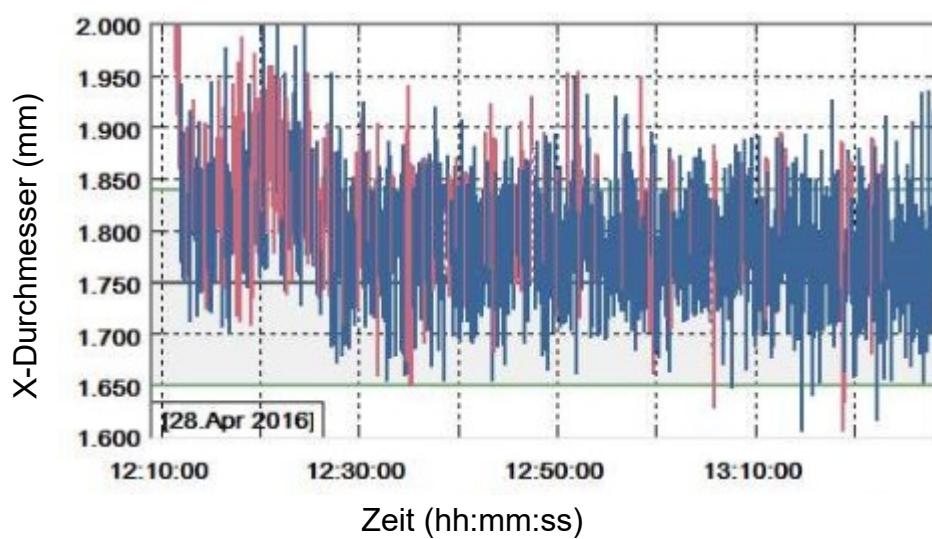


Abbildung 79: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 100 cm.

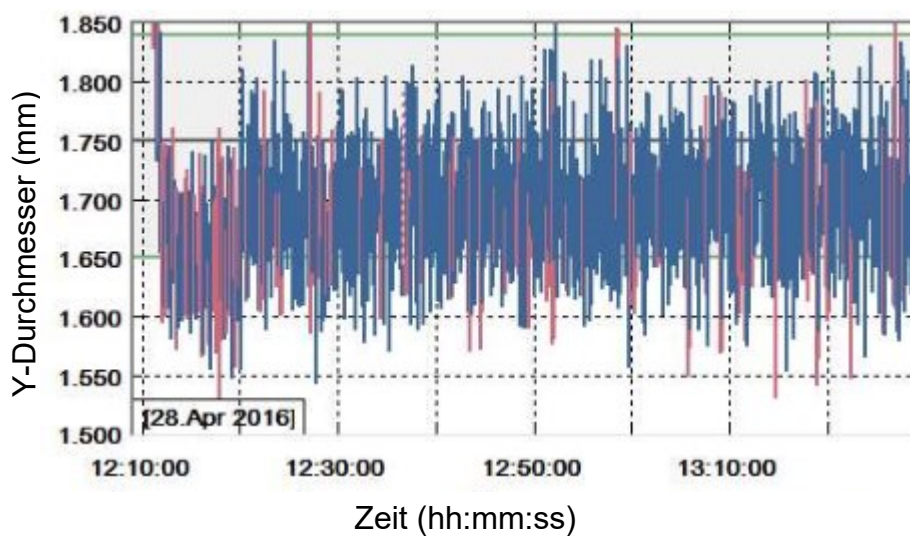


Abbildung 80: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 100 cm.

Airgap: 75 cm → Das Filament hängt zwischen Düse und Wasserbad durch.

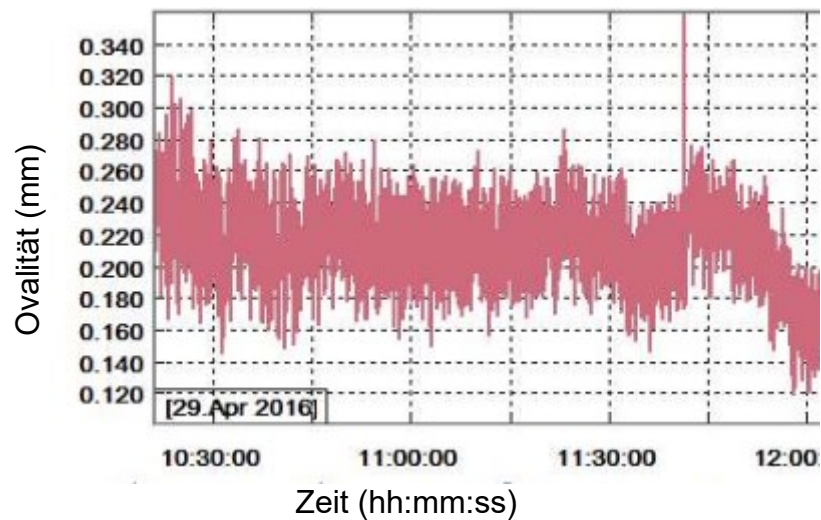


Abbildung 81: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 75 cm.

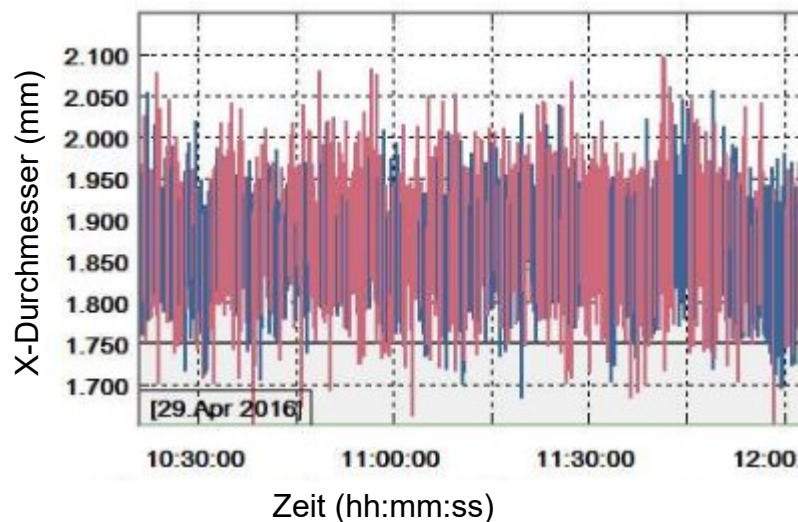


Abbildung 82: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 75 cm.

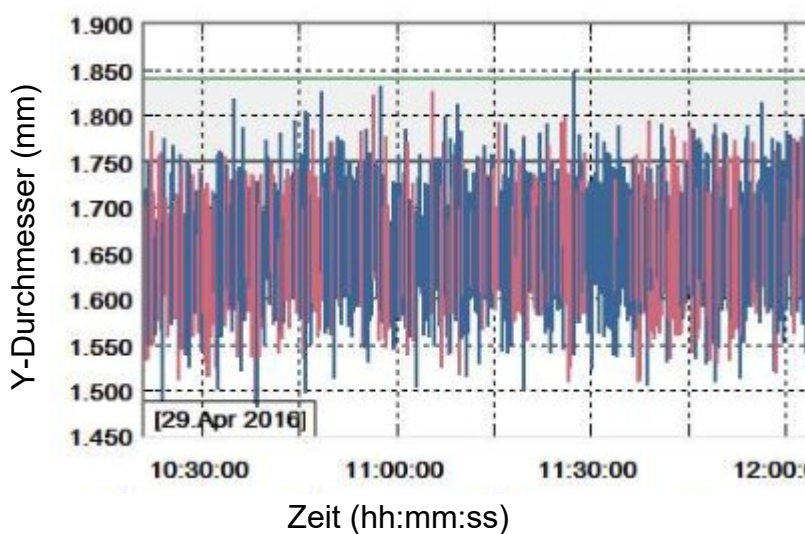


Abbildung 83: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 75 cm.

Airgap: 50 cm → Das Filament hängt zwischen Düse und Wasserbad minimal durch.

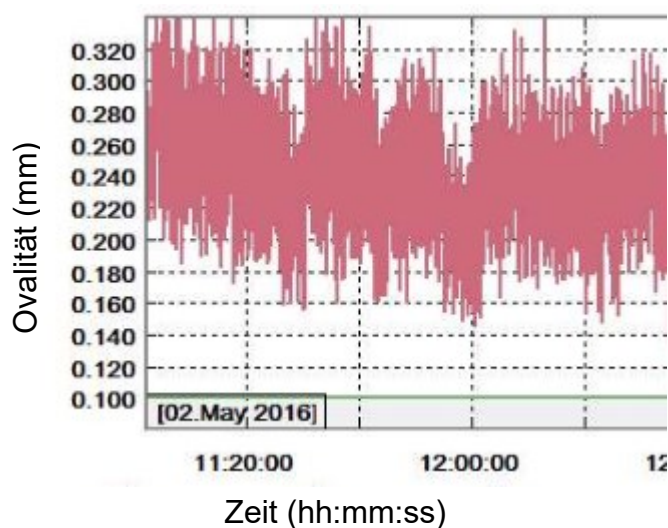


Abbildung 84: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 50 cm.

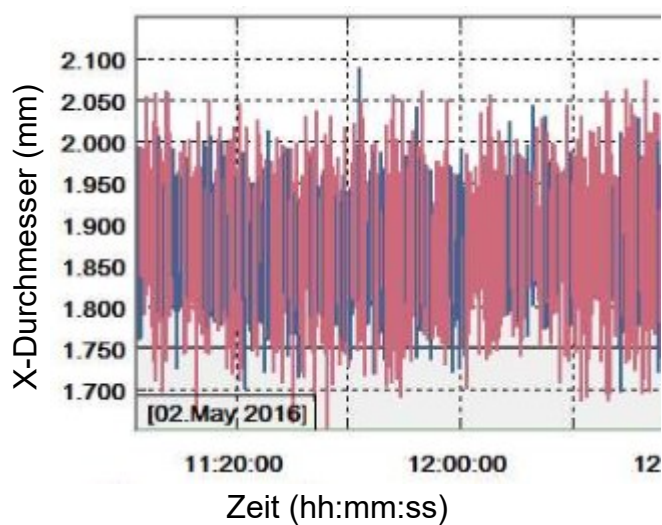


Abbildung 85: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 50 cm.

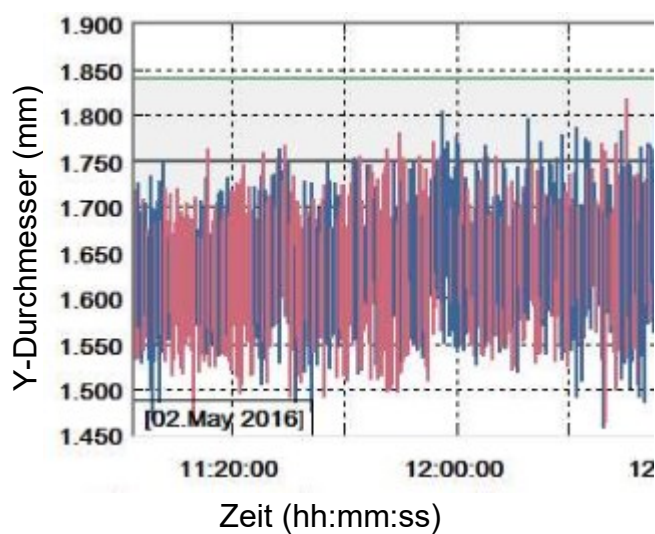


Abbildung 86: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 50 cm.

Airgap: 25 cm → Das Filament hängt nicht zwischen Düse und Wasserbad durch.

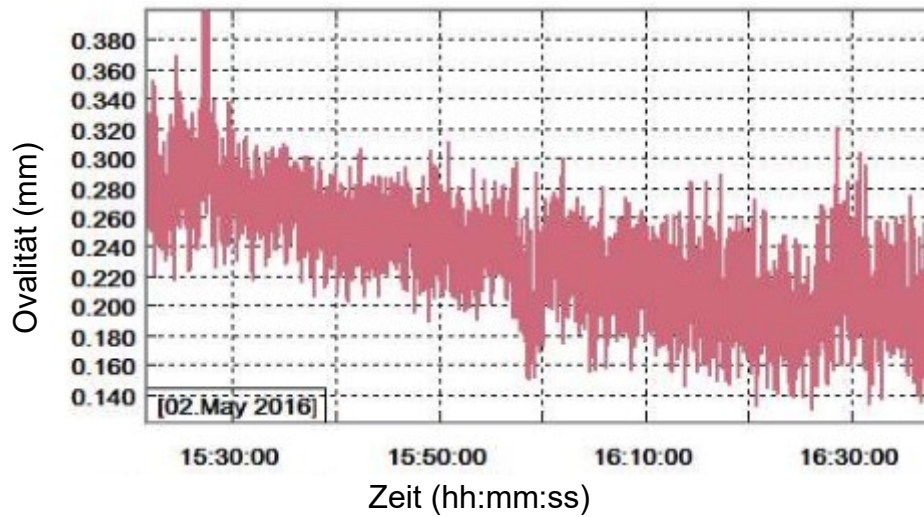


Abbildung 87: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 25 cm.

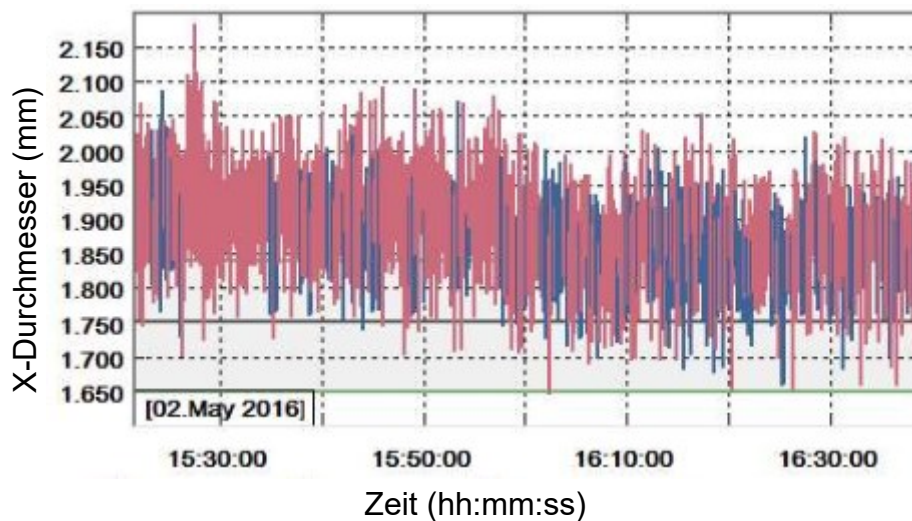


Abbildung 88: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 25 cm.

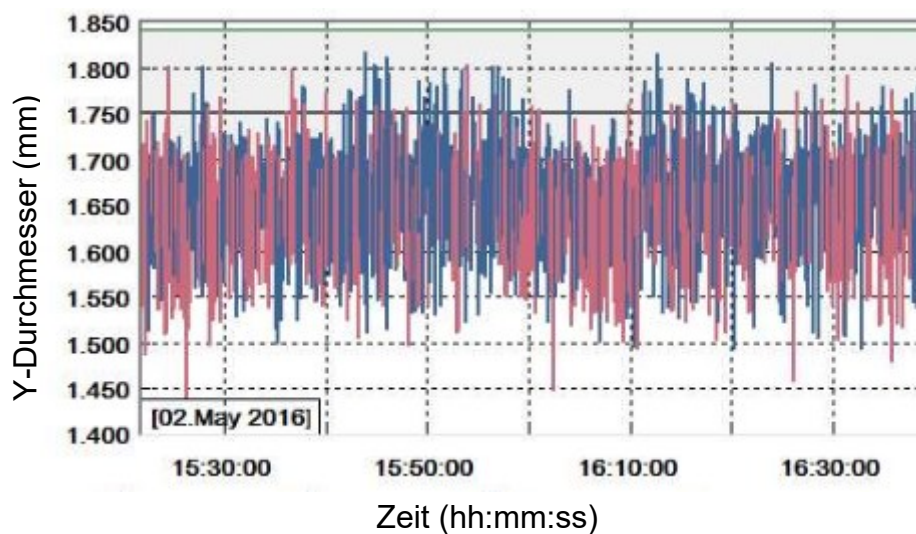


Abbildung 89: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 25 cm.

Airgap: 5 cm → Das Filament hängt nicht zwischen Düse und Wasserbad durch.

Bei den folgenden drei Diagrammen ist anzumerken, dass die zwischenzeitlichen Ausreißer (ca. 10:30, 10:43 und 10:56) aus den Zwischenmessungen eines Kollegen stammen und keine Ausreißer in diesem Prozess darstellen.

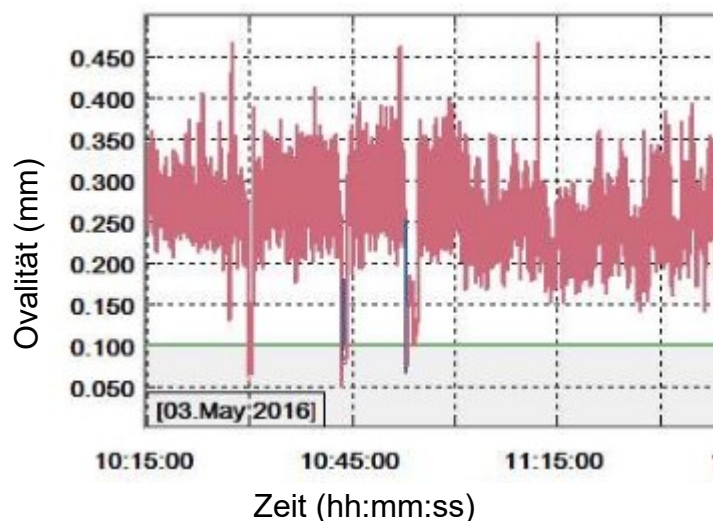


Abbildung 90: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 5 cm.

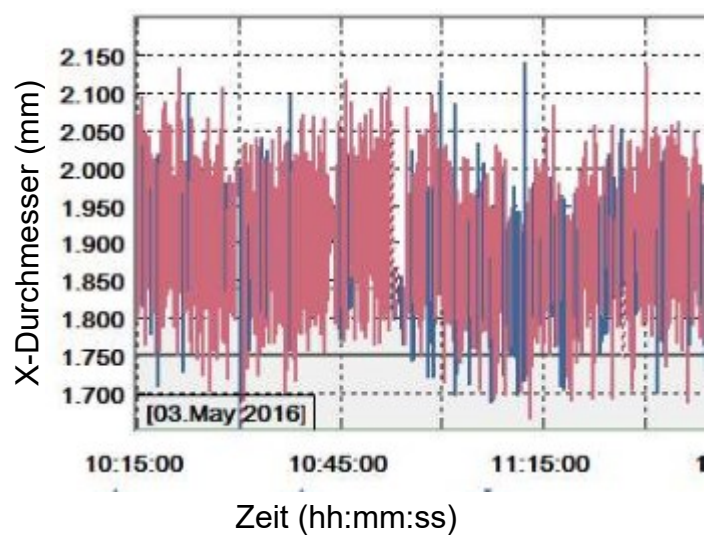


Abbildung 91: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 5 cm.

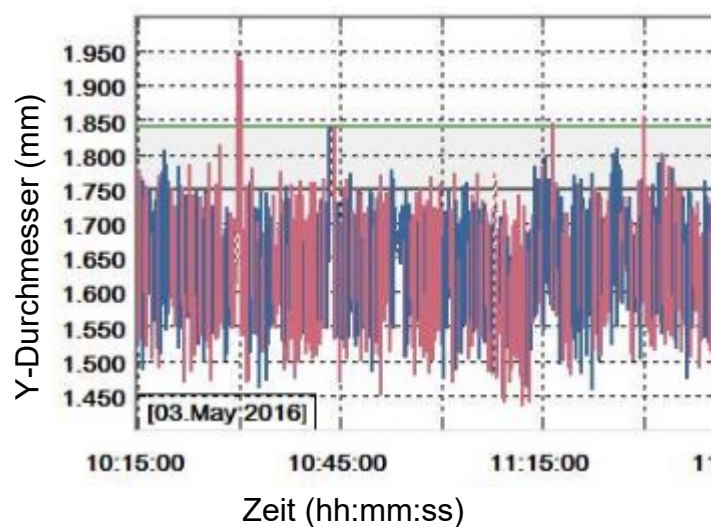


Abbildung 92: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 5 cm.

8.2.2 Einsatz zusätzlicher Kühlung im Airgap

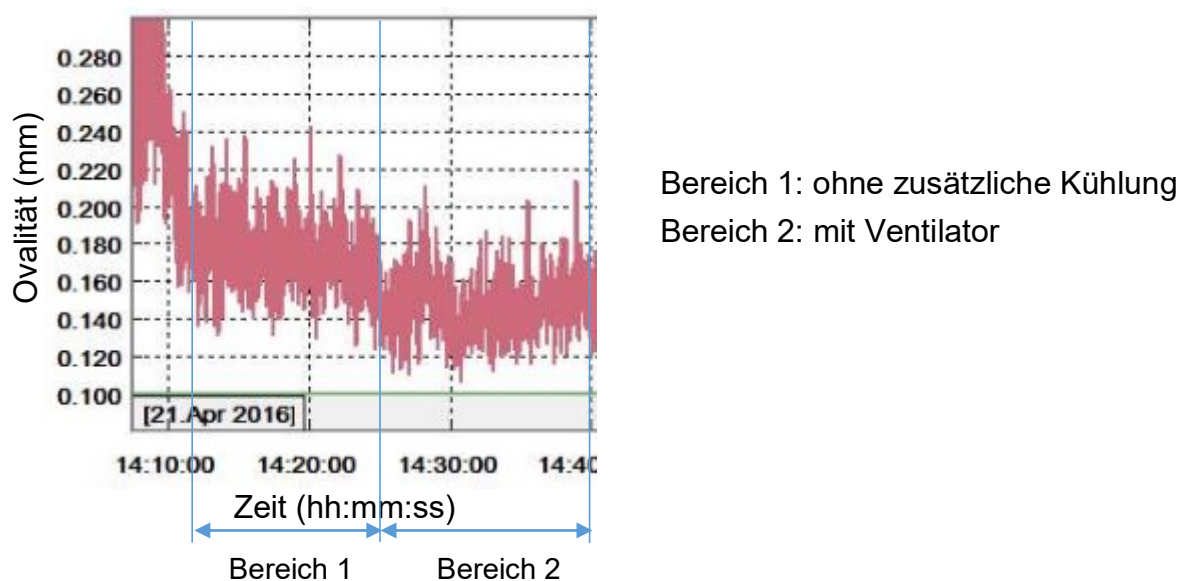


Abbildung 93: Ovalität bei einem Airgap von 100 cm mit und ohne Ventilator.

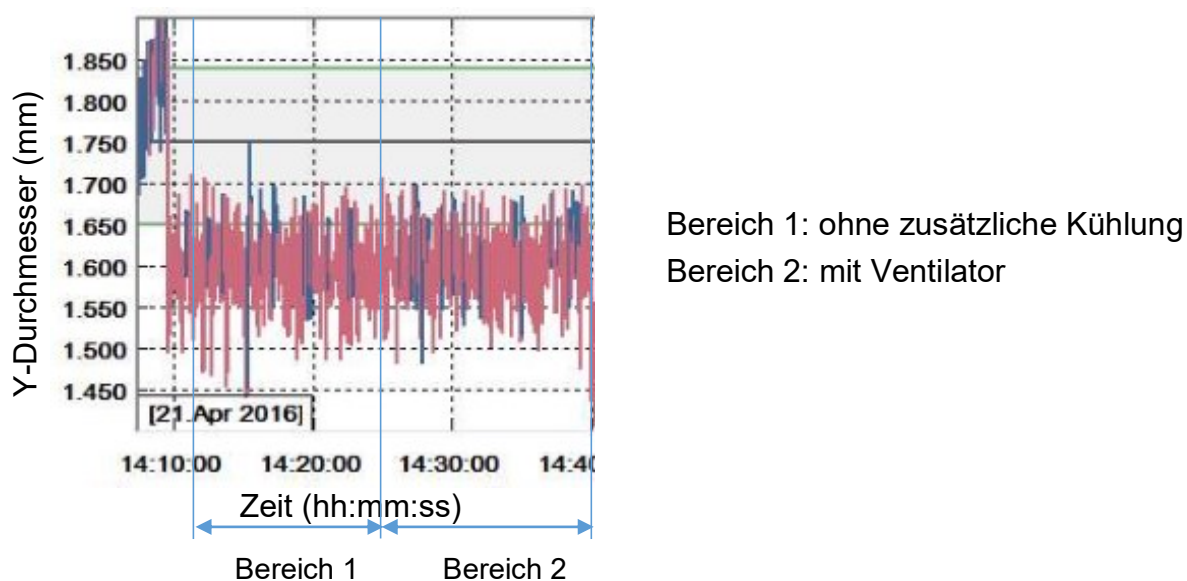


Abbildung 94: Y-Durchmesser bei einem Airgap von 100 cm mit und ohne Ventilator.

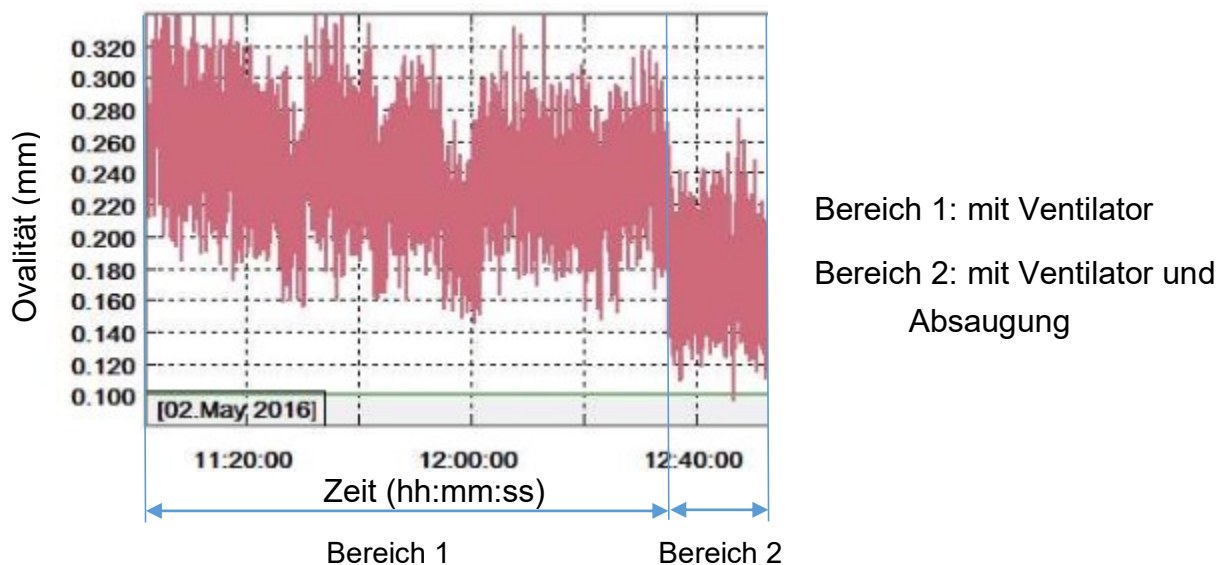


Abbildung 95: Ovalität bei einem Airgap von 50 cm mit Ventilator im Bereich 1 und mit zusätzlicher Absaugung im Bereich 2.

8.2.3 Ermittlung der Position der Entstehung der Ovalität

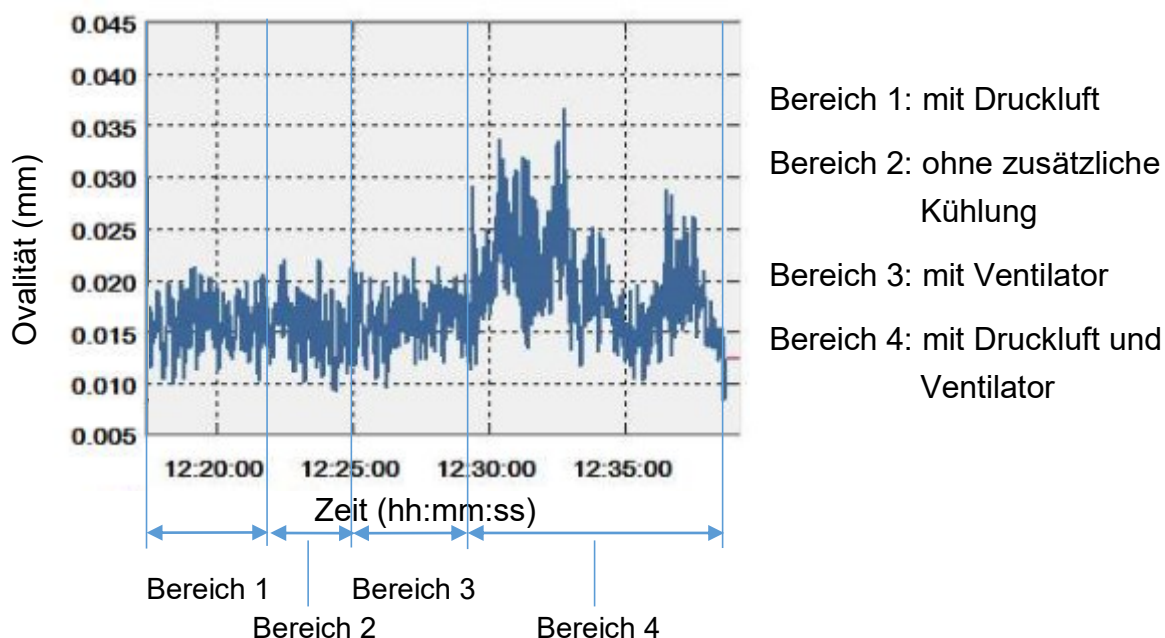


Abbildung 96: Ovalität im Airgap gemessen und mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung.

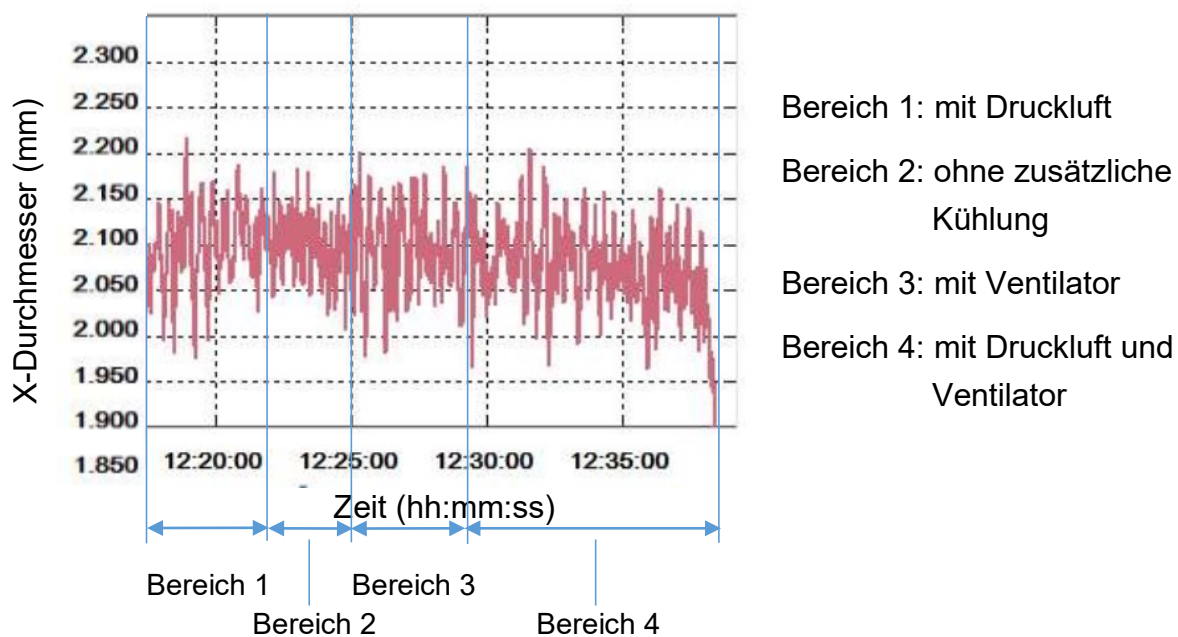


Abbildung 97: X-Durchmesser im Airgap gemessen und mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung.

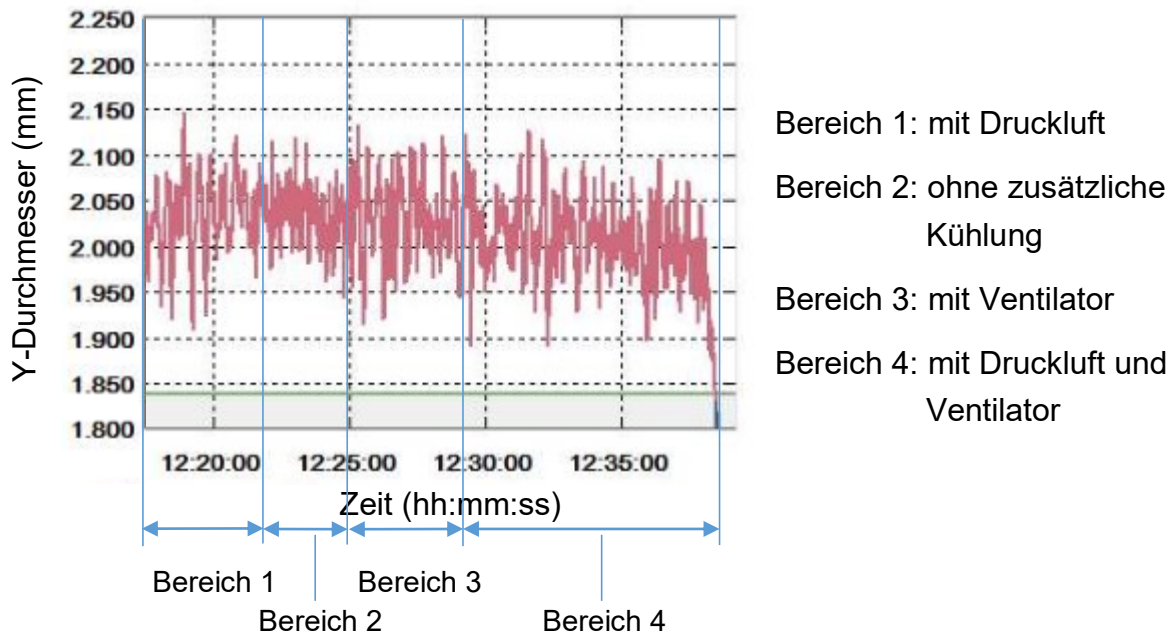


Abbildung 98: Y-Durchmesser im Airgap gemessen und mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung.

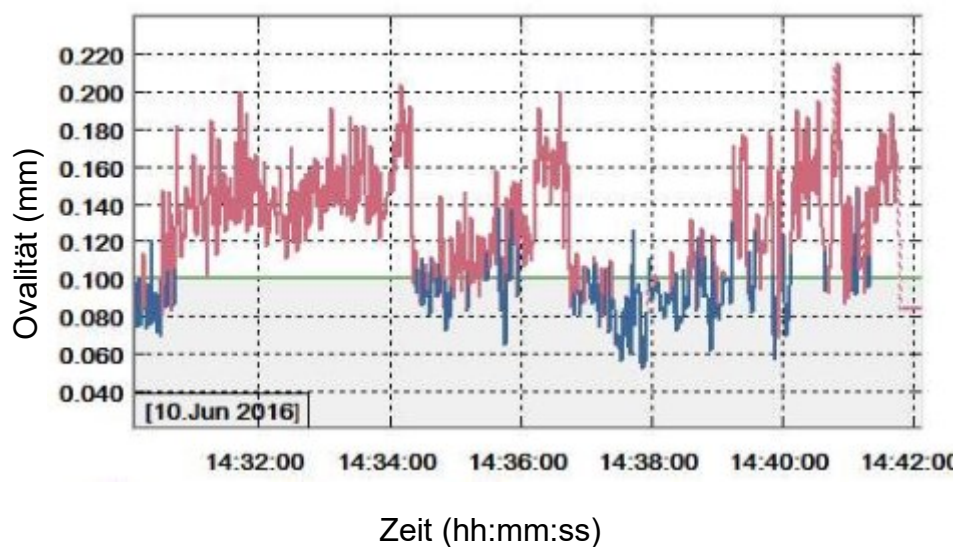


Abbildung 99: Ovalität, nach dem Wasserbad gemessen, nimmt beim Einsatz von Druckluft ab.

8.2.4 Einfluss der Schmelzepumpe

8.2.4.1 Variation des Differenzdruckes

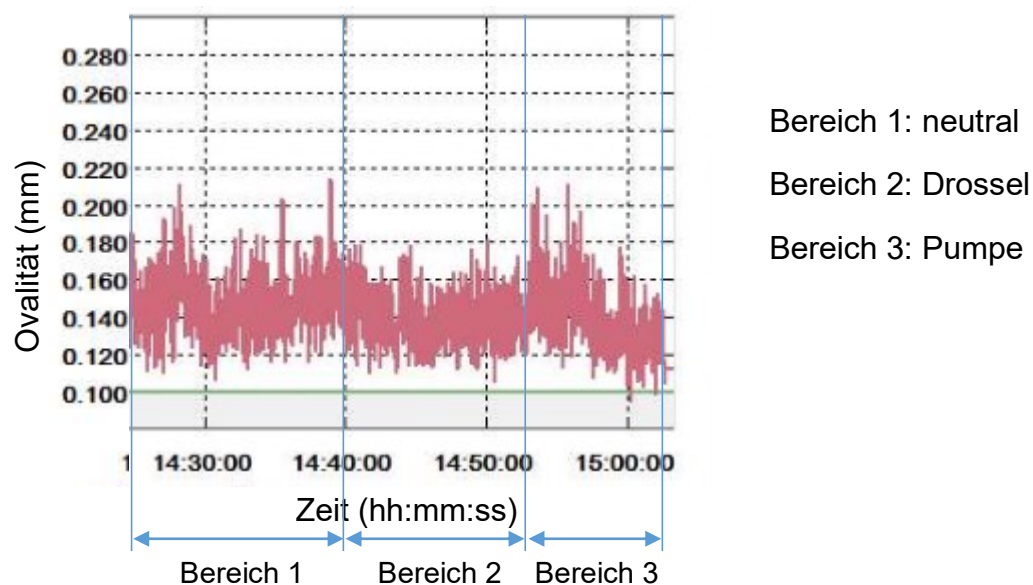


Abbildung 100: Ovalität über die Zeit bei unterschiedlichen Einstellungen der druckgeregelten Schmelzepumpe.

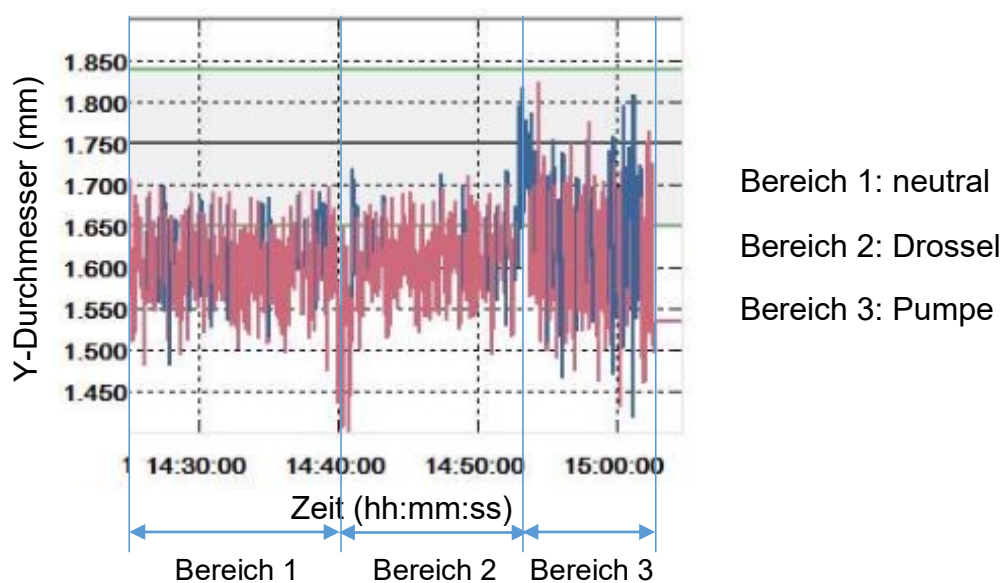


Abbildung 101: Y-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlichen Einstellungen der druckgeregelten Schmelzepumpe.

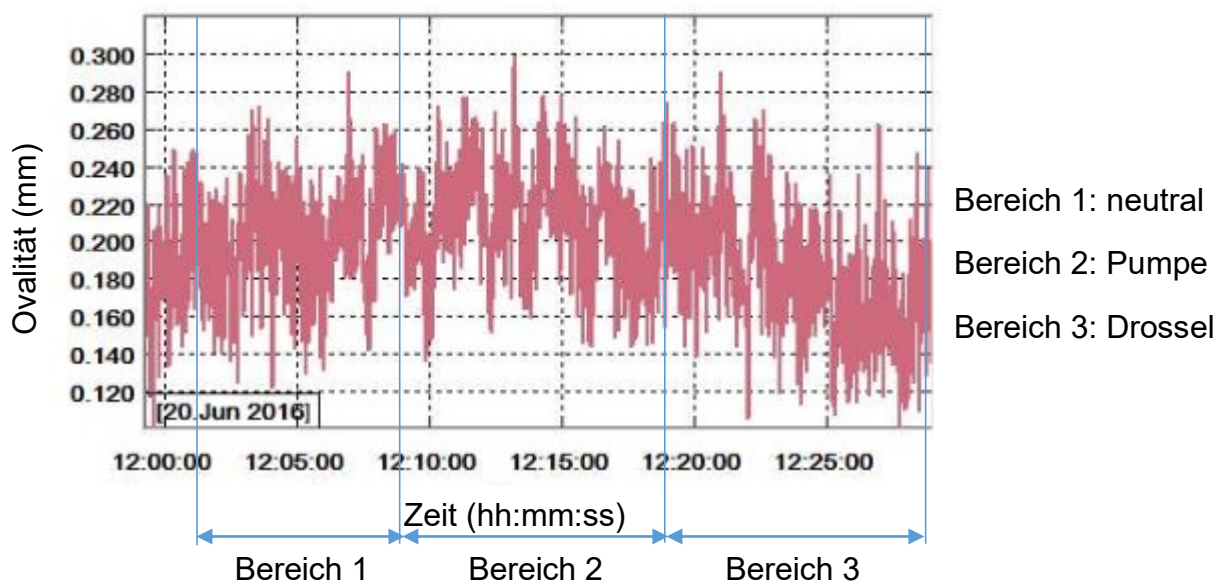


Abbildung 102: Ovalität über die Zeit bei unterschiedlichen Einstellungen der druckgeregelten Schmelzepumpe und einem Airgap von 25 cm.

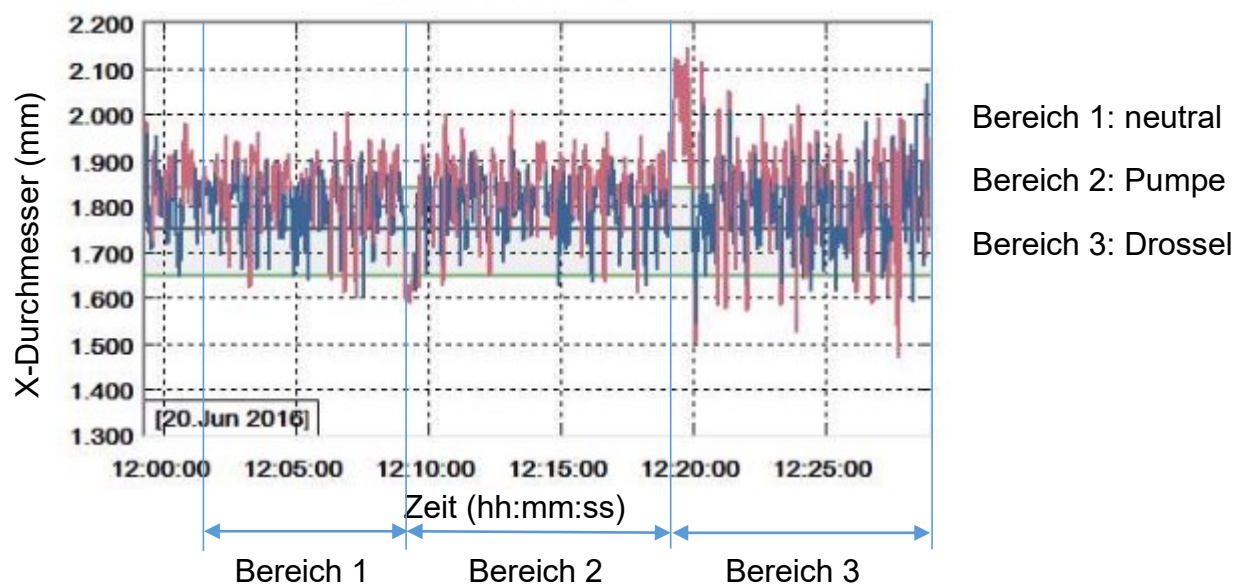


Abbildung 103: X-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlichen Einstellungen der druckgeregelten Schmelzepumpe und einem Airgap von 25 cm.

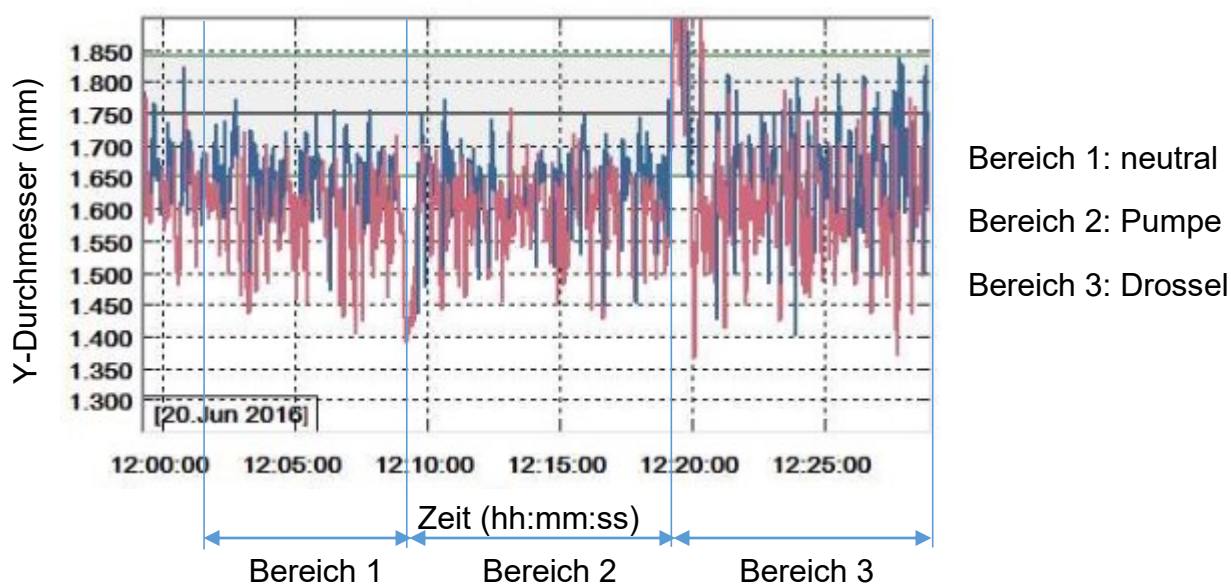


Abbildung 104: Y-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlichen Einstellungen der druckgeregelten Schmelzepumpe und einem Airgap von 25 cm.

8.2.4.2 Schmelzepumpe druck-/drehzahl geregelt

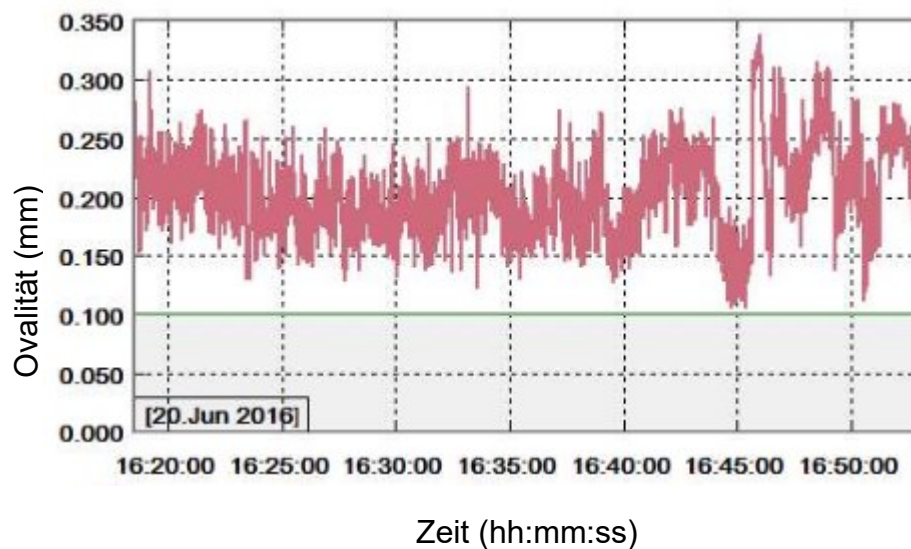


Abbildung 105: Ovalität bei Umstellung der Schmelzepumpe von druck- auf drehzahl geregelt um 16:39.

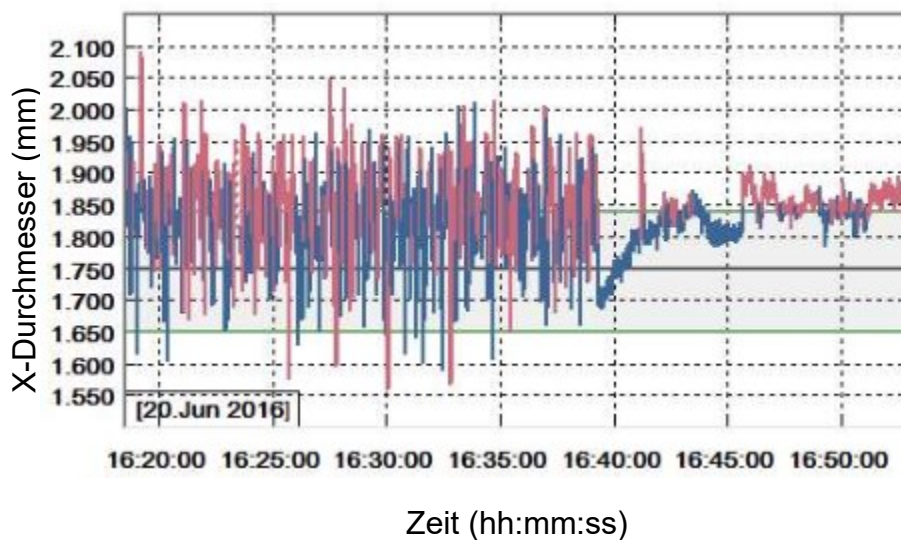


Abbildung 106: X-Durchmesser bei Umstellung der Schmelzepumpe von druck- auf drehzahl geregelt um 16:39.

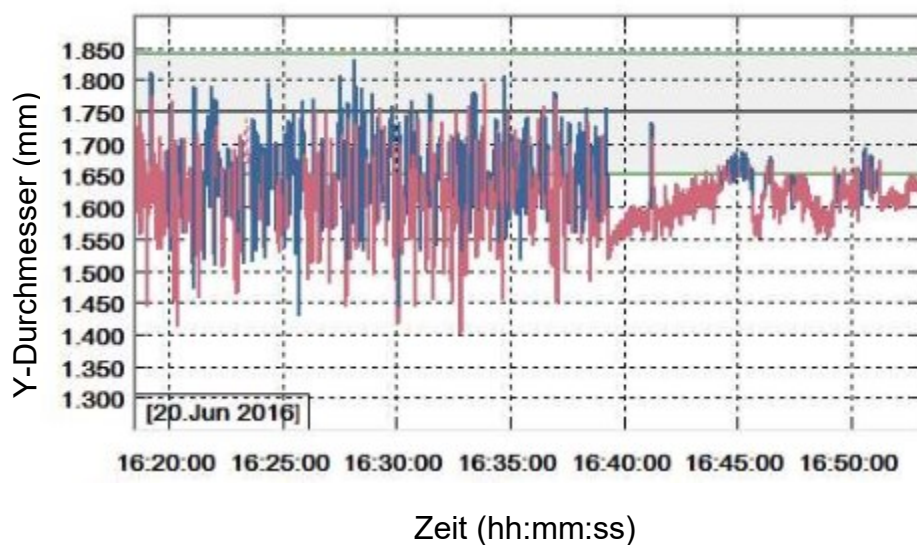


Abbildung 107: Y-Durchmesser bei Umstellung der Schmelzepumpe von druck- auf drehzahl geregelt um 16:39.

8.2.5 Änderungen der Ovalität und des Durchmessers 24 Stunden nach der Produktion

Werte der Spule 1

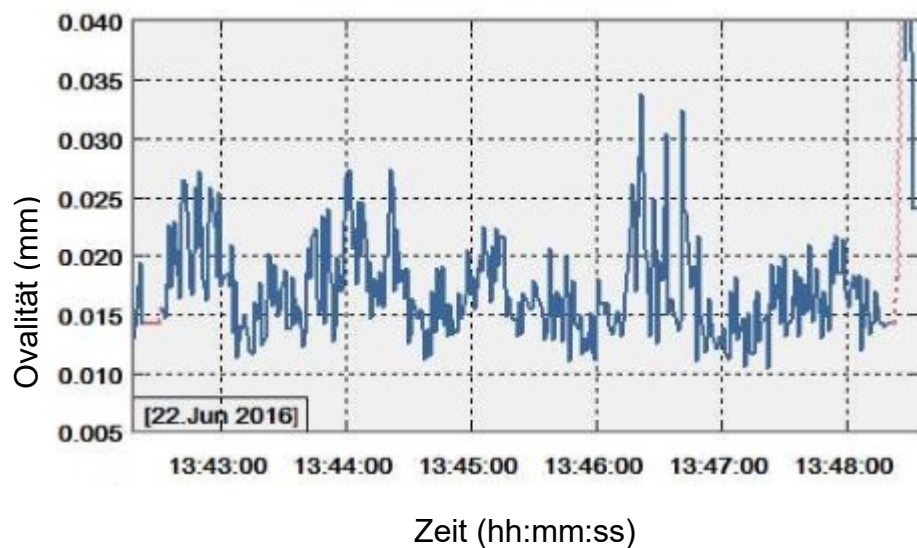


Abbildung 108: Ovalität der Spule 1 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

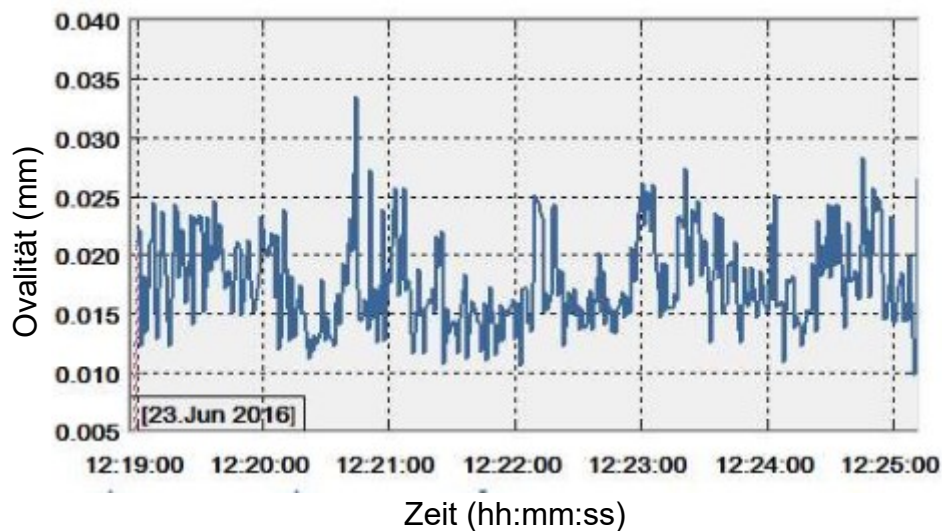


Abbildung 109: Ovalität der Spule 1 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

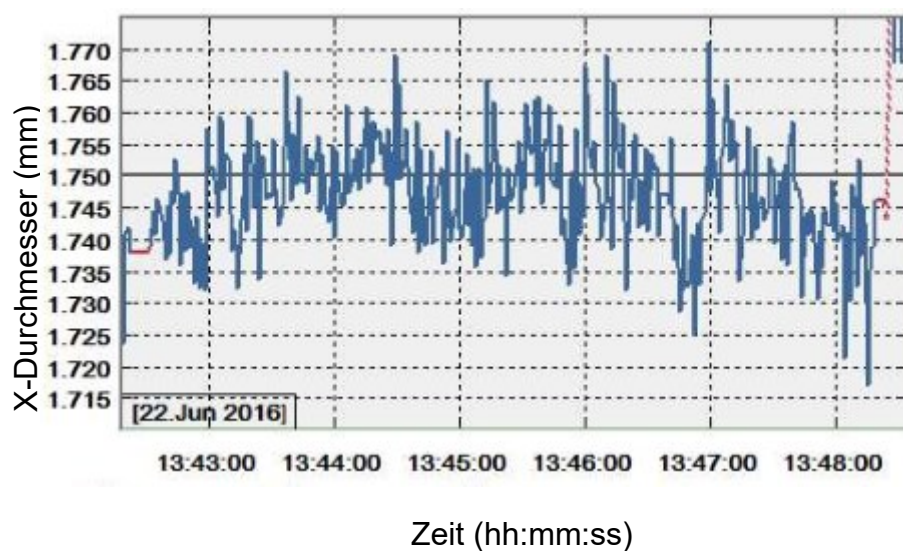


Abbildung 110: X-Durchmesser der Spule 1 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

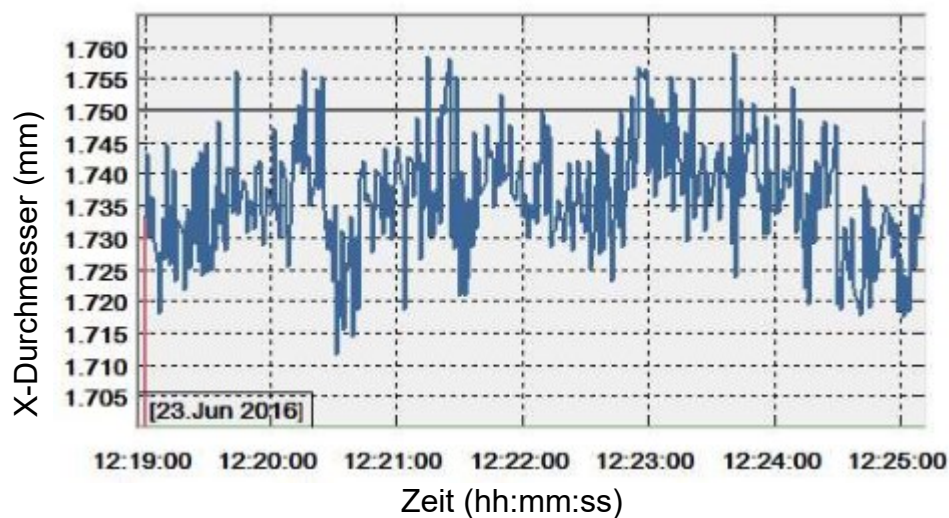


Abbildung 111: X-Durchmesser der Spule 1 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

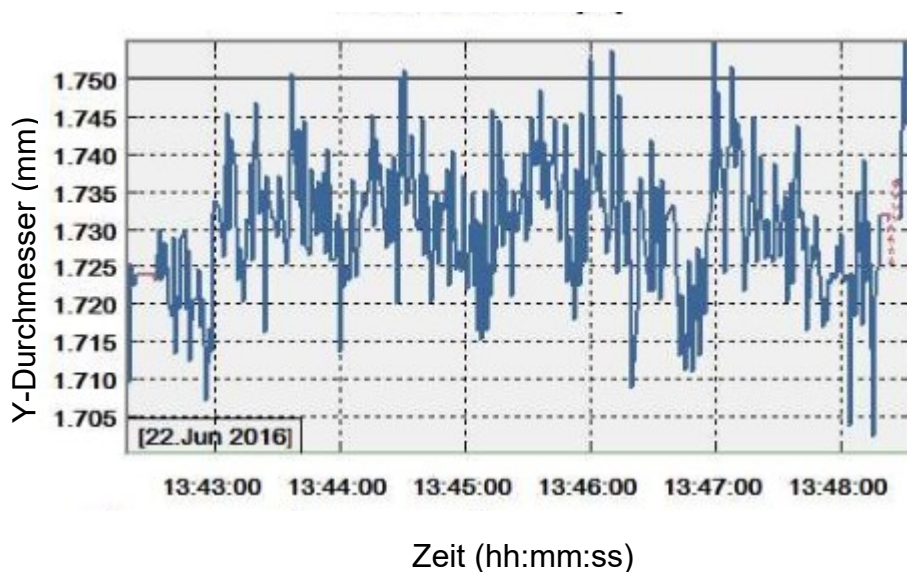


Abbildung 112: Y-Durchmesser der Spule 1 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

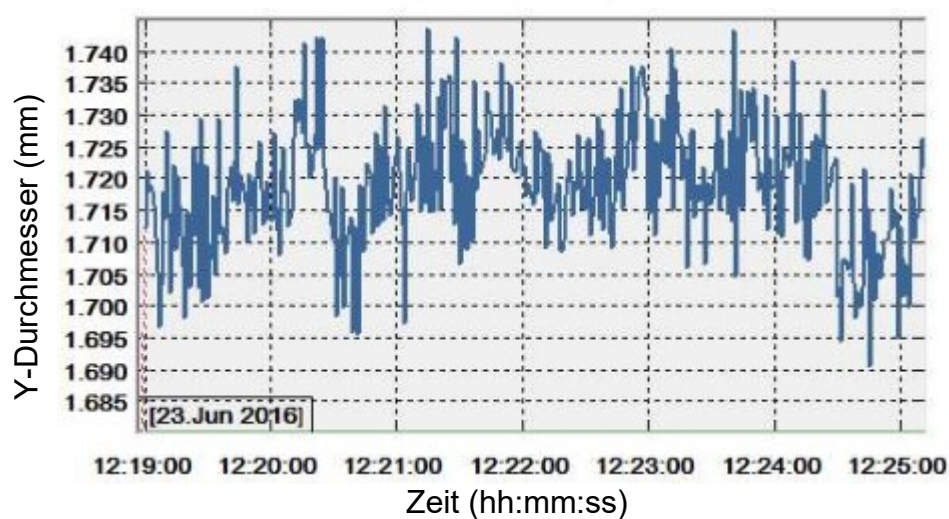


Abbildung 113: Y-Durchmesser der Spule 1 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

Werte der Spule 2

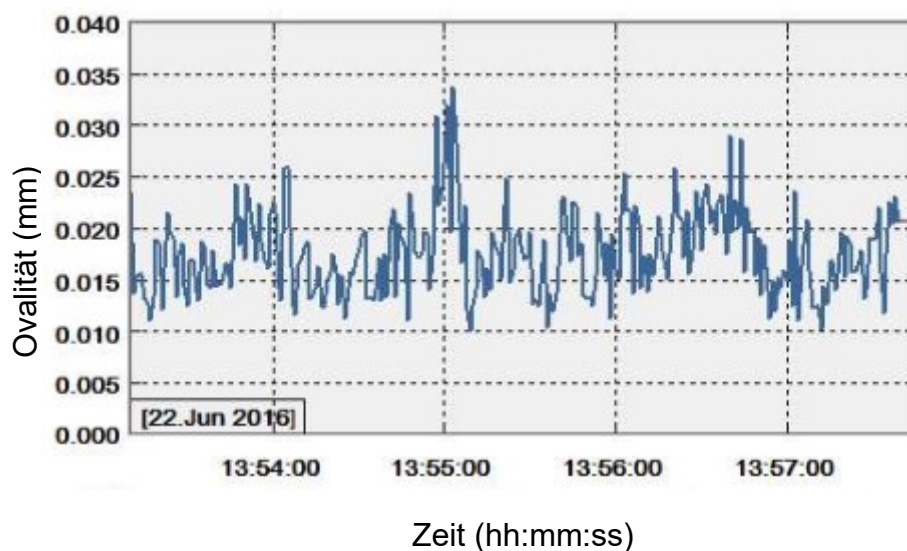


Abbildung 114: Ovalität der Spule 2 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

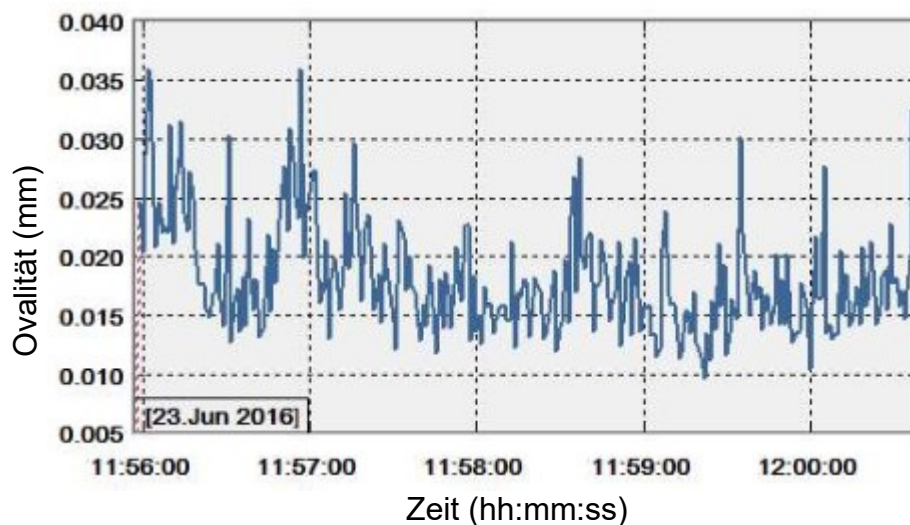


Abbildung 115: Ovalität der Spule 2 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

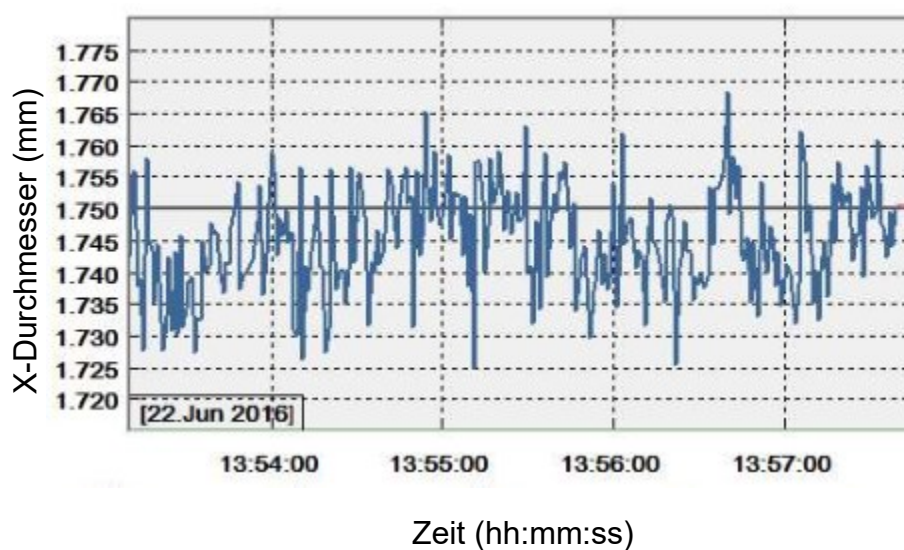


Abbildung 116: X-Durchmesser der Spule 2 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

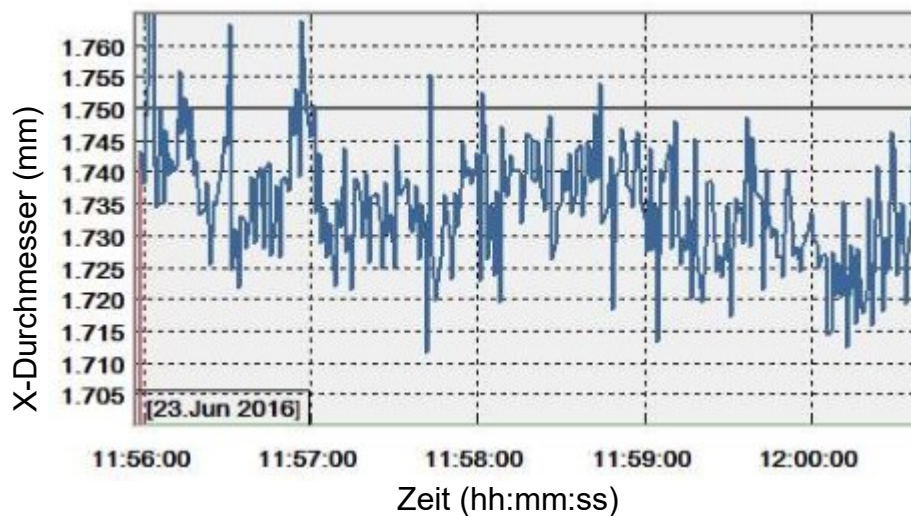


Abbildung 117: X-Durchmesser der Spule 2 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

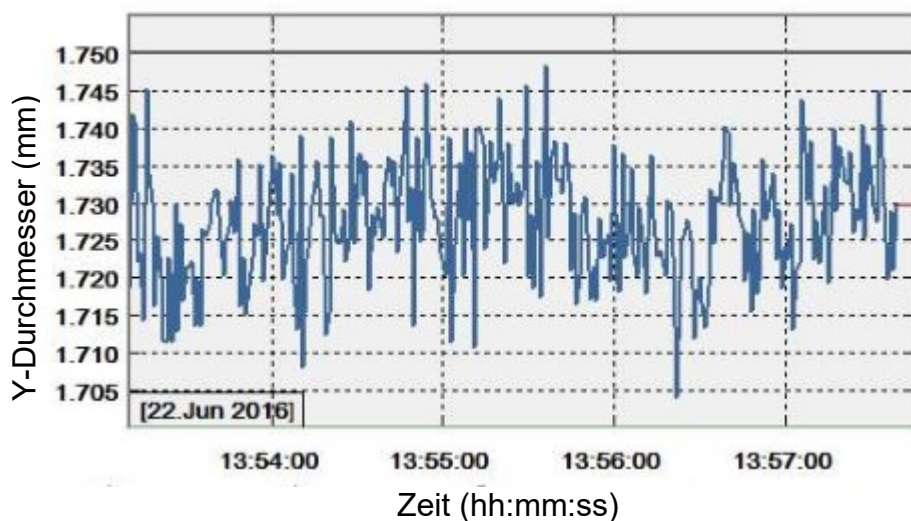


Abbildung 118: Y-Durchmesser der Spule 2 zum Zeitpunkt der Produktion.

Nach 24 Stunden:

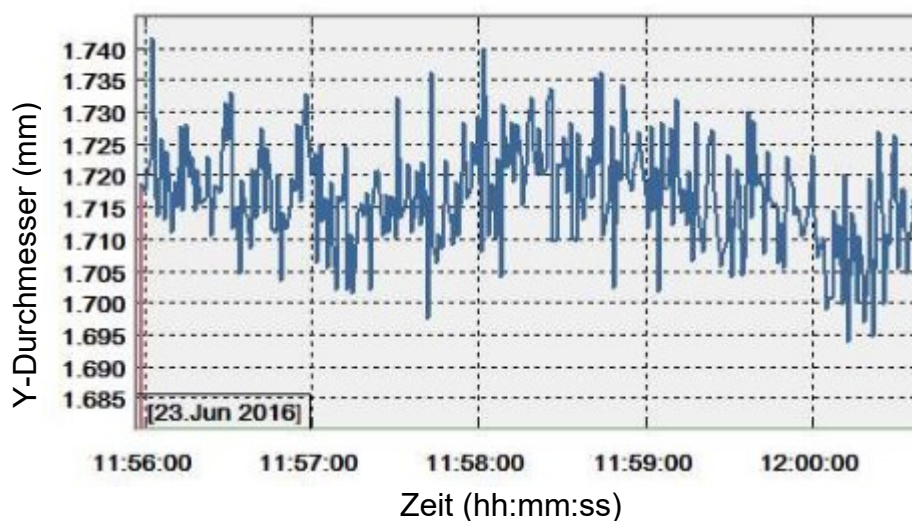


Abbildung 119: Y-Durchmesser der Spule 2 nach 24 Stunden gemessen. Anmerkung: Werte sind spiegelverkehrt zur obigen Abbildung, da Rolle beim Abwickeln gemessen.

8.3 Polypropylen BA212E

8.3.1 Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe

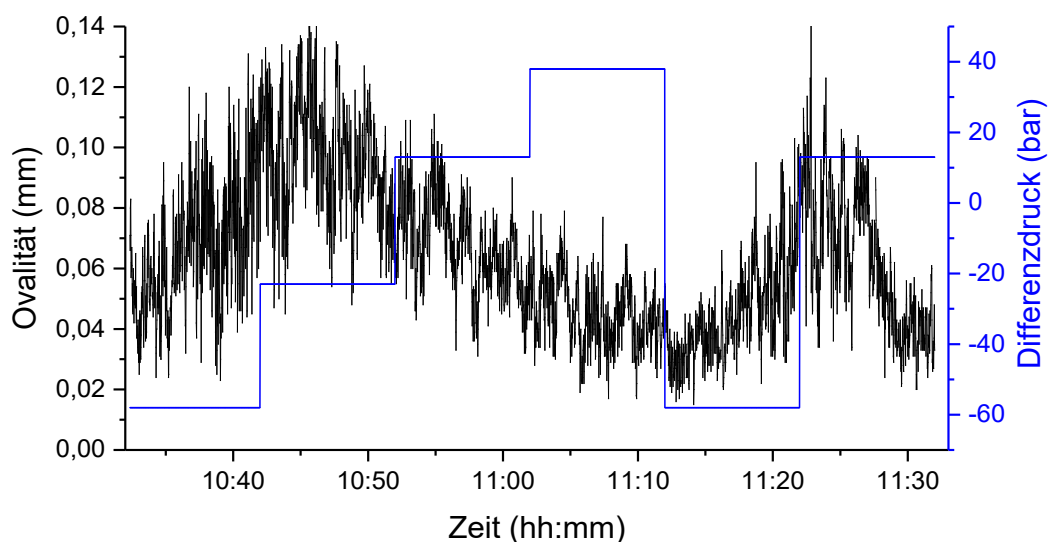


Abbildung 120: Ovalität über die Zeit bei unterschiedlichen Differenzdrücken der drehzahlgeregelten Schmelzepumpe.

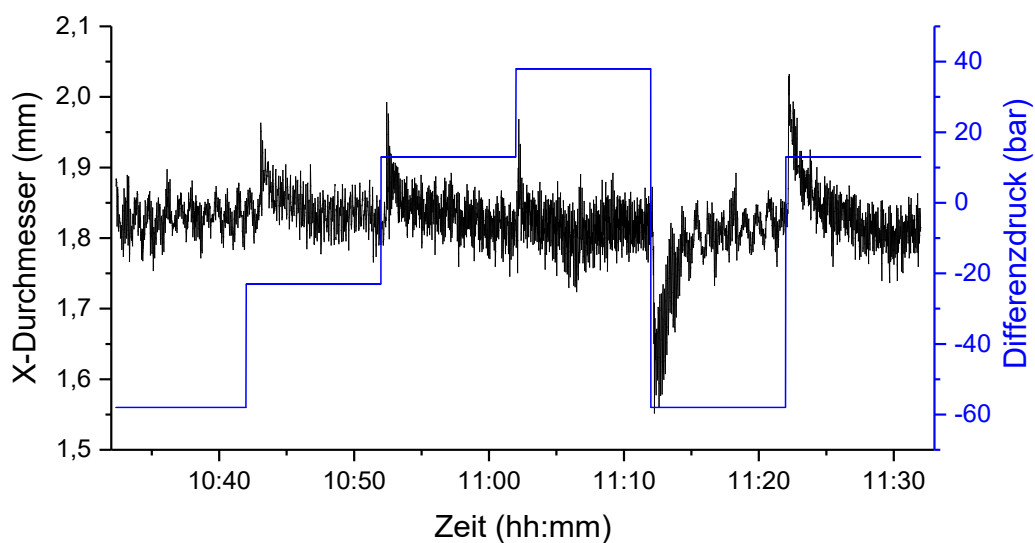


Abbildung 121: X-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlichen Differenzdrücken der drehzahlgeregelten Schmelzpumpe.

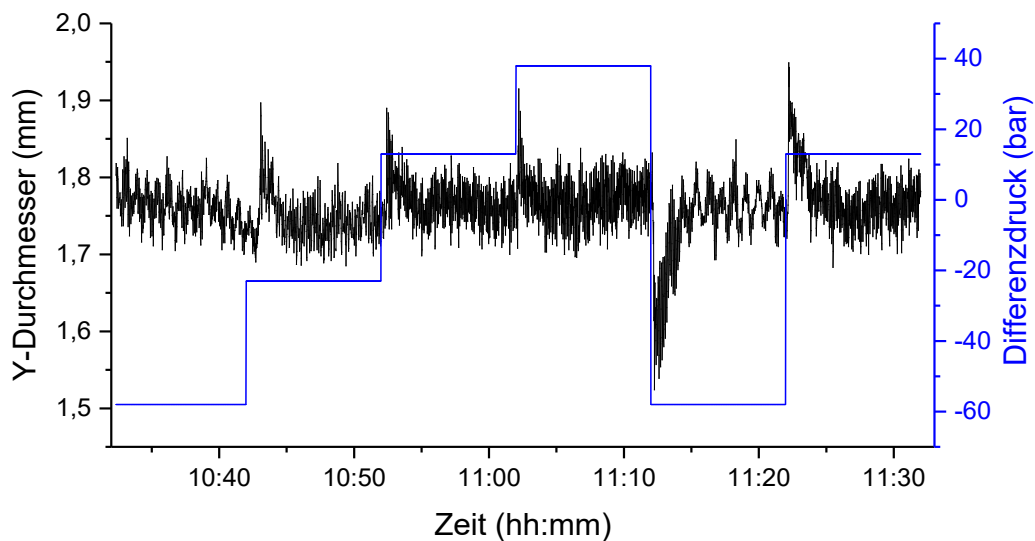


Abbildung 122: Y-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlichen Differenzdrücken der drehzahlgeregelten Schmelzpumpe.

8.3.2 Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes

8.3.2.1 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

Minimaler Airgap von 10 cm:

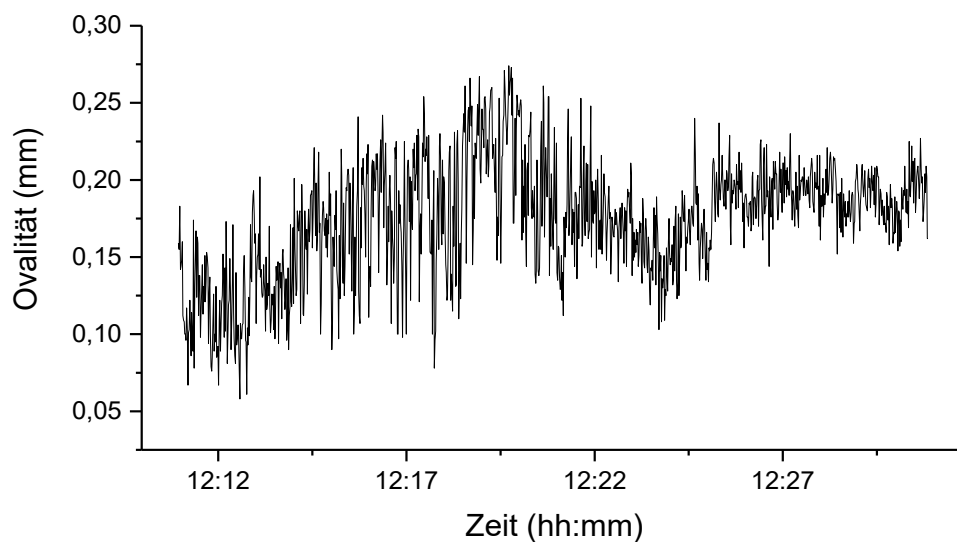


Abbildung 123: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem minimalen Airgap von 10 cm.

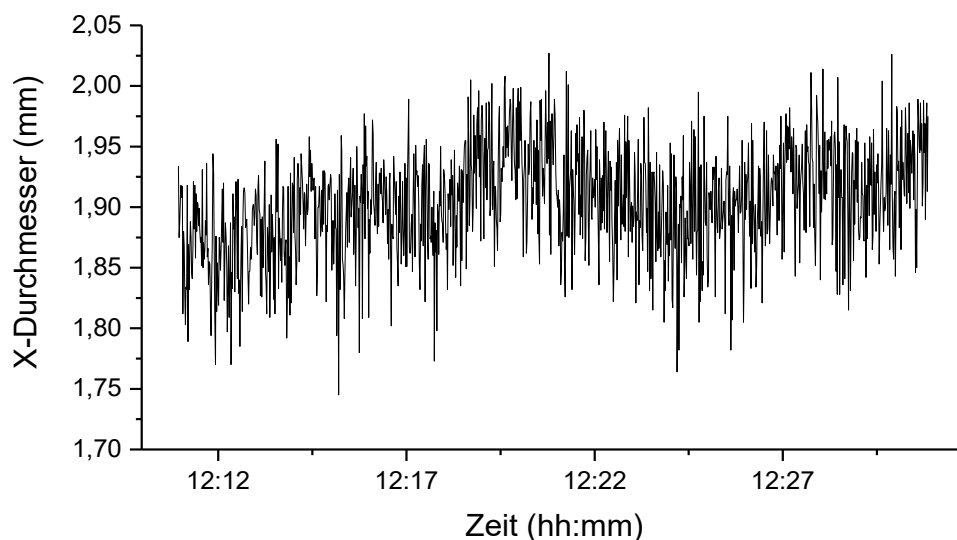


Abbildung 124: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem minimalen Airgap von 10 cm.

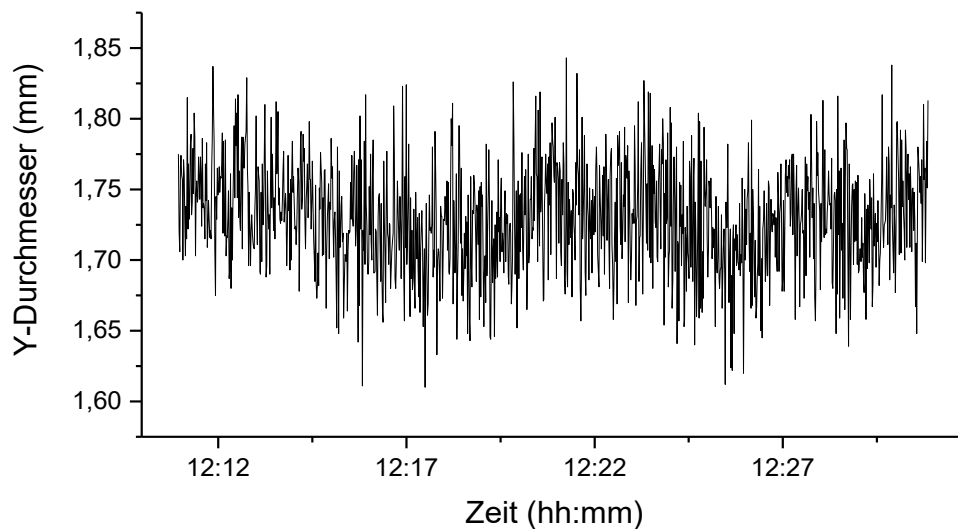


Abbildung 125: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem minimalen Airgap von 10 cm.

Maximaler Airgap von 103 cm.

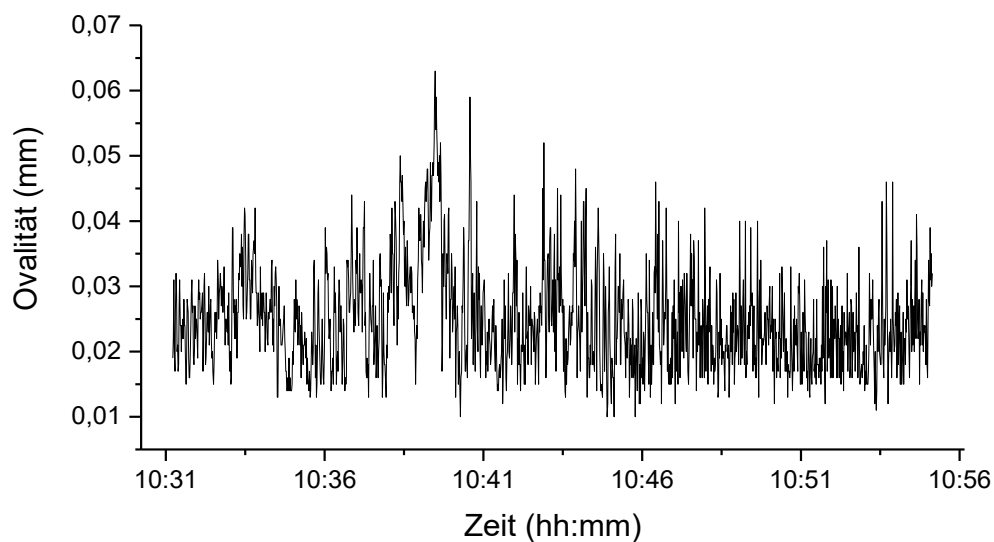


Abbildung 126: Ovalität bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem maximalen Airgap von 103 cm.

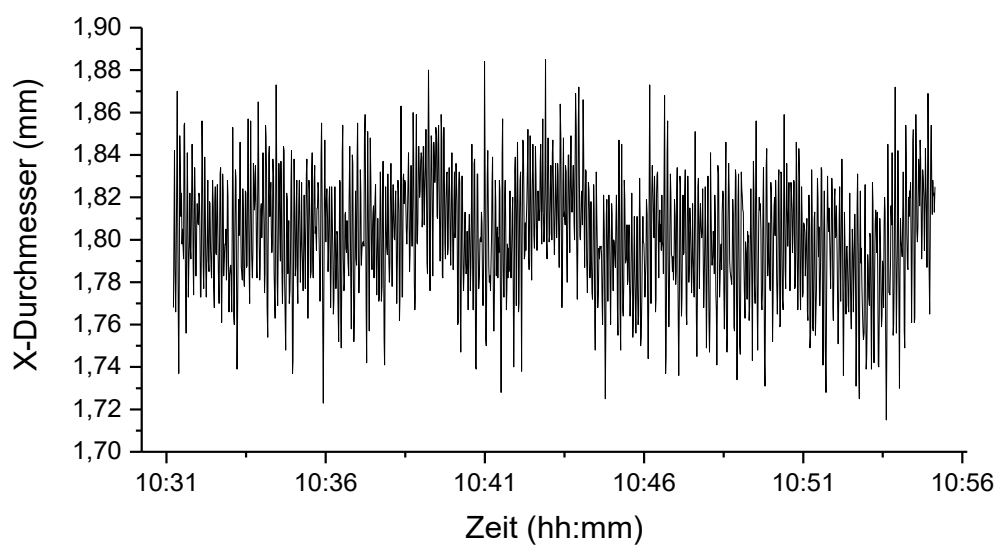


Abbildung 127: X-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem maximalen Airgap von 103 cm.

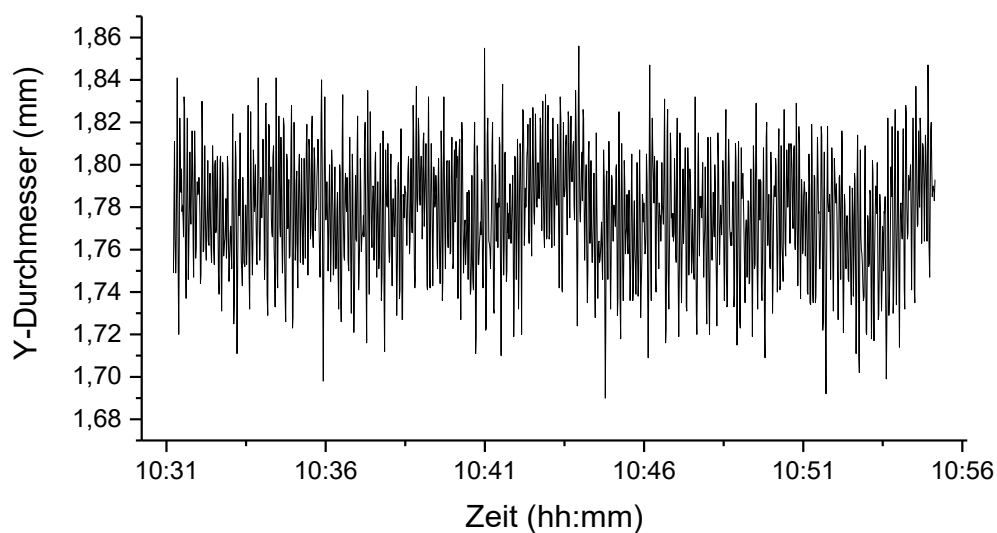


Abbildung 128: Y-Durchmesser bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem maximalen Airgap von 103 cm.

8.3.2.2 Zusätzliche Kühlung im Airgap

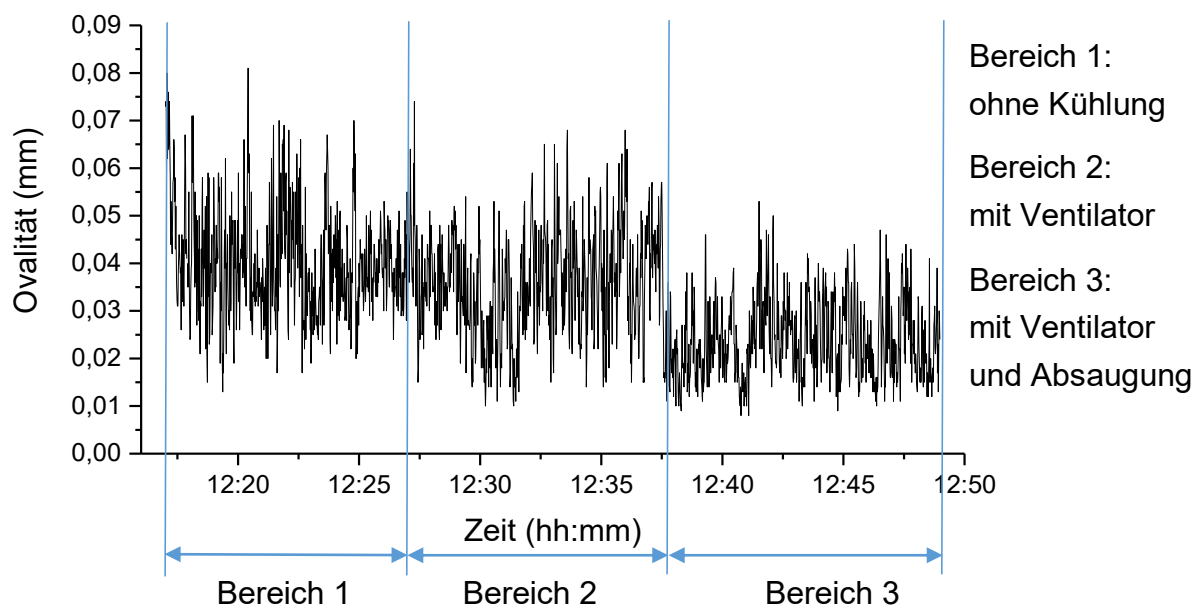


Abbildung 129: Ovalität über die Zeit bei unterschiedlicher, zusätzlicher Kühlung.

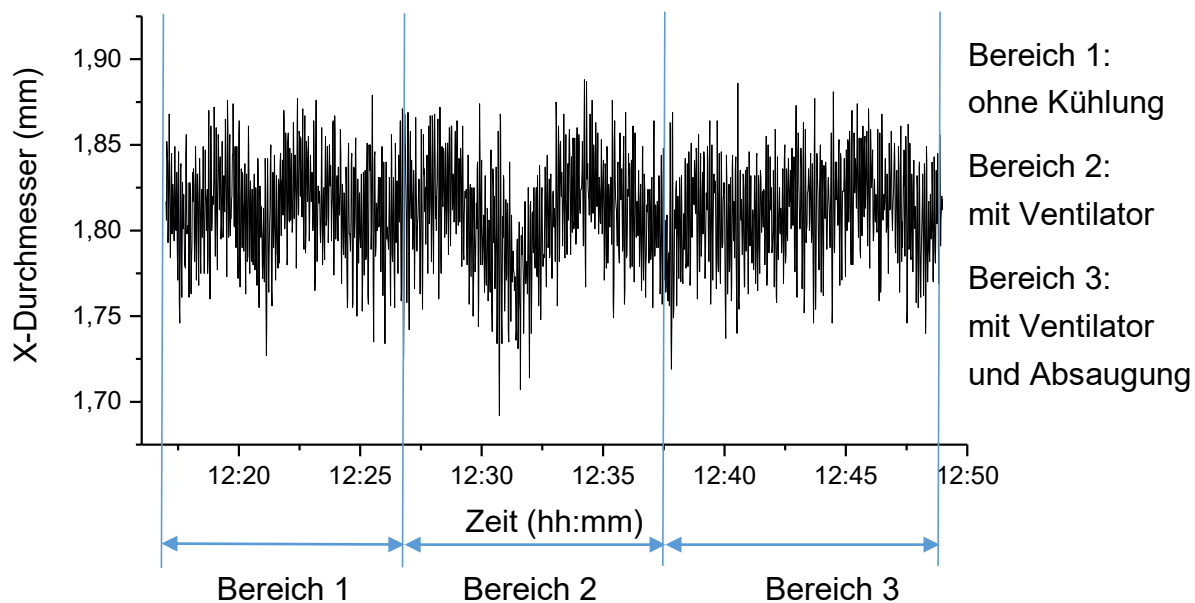


Abbildung 130: X-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlicher, zusätzlicher Kühlung.

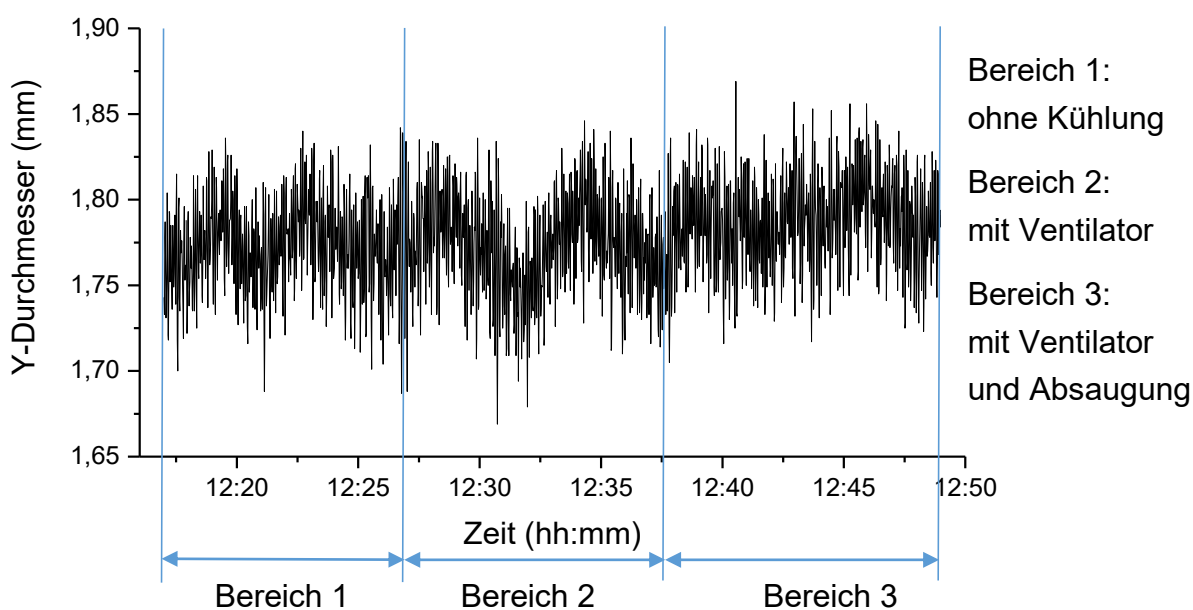


Abbildung 131: Y-Durchmesser über die Zeit bei unterschiedlicher, zusätzlicher Kühlung.

8.4 Polycarbonat Makrolon 3107

8.4.1 Einfluss des Abkühlprozesses auf die Qualität des Filamentes

8.4.1.1 Länge des Airgaps und Temperatur des Wasserbades

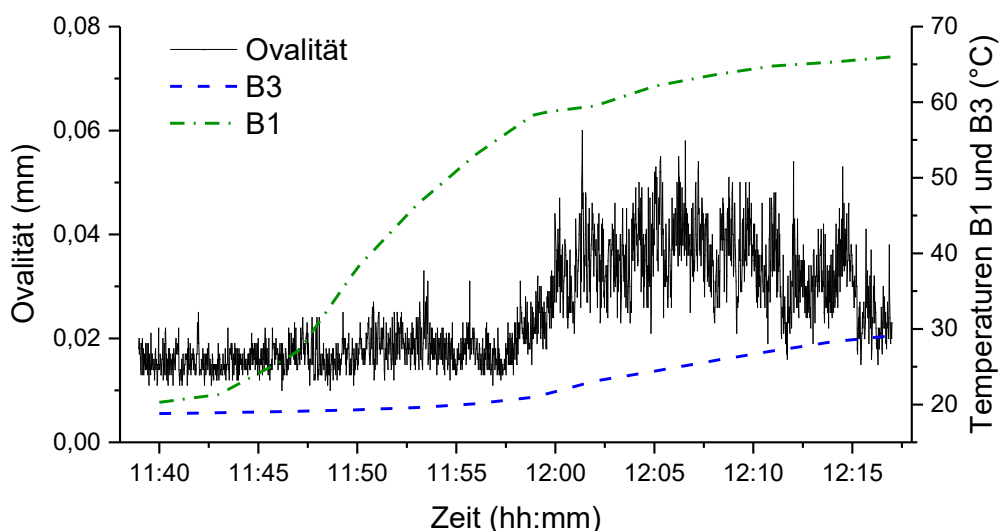


Abbildung 132: Ovalität über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 10 cm.

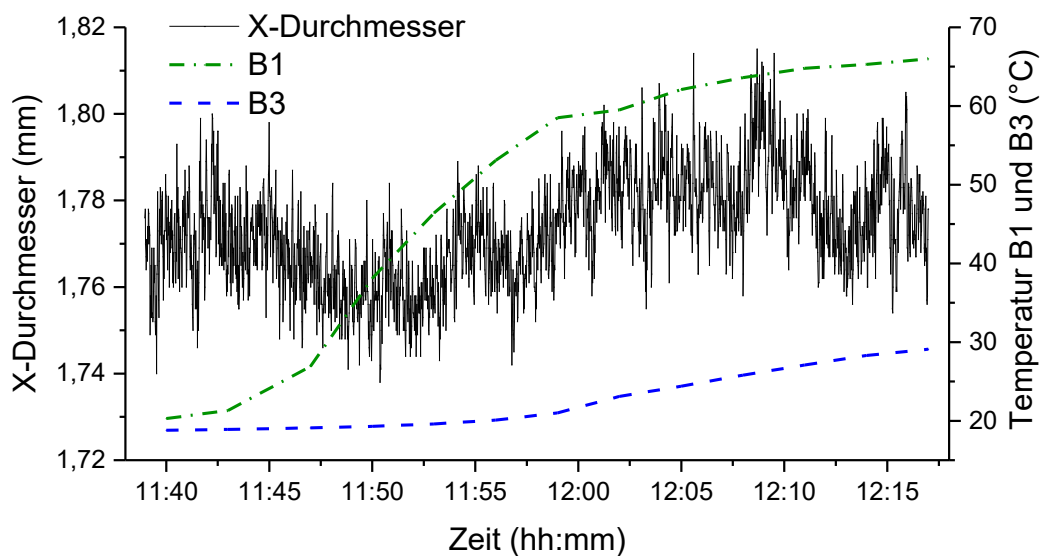


Abbildung 133: X-Durchmesser über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 10 cm.

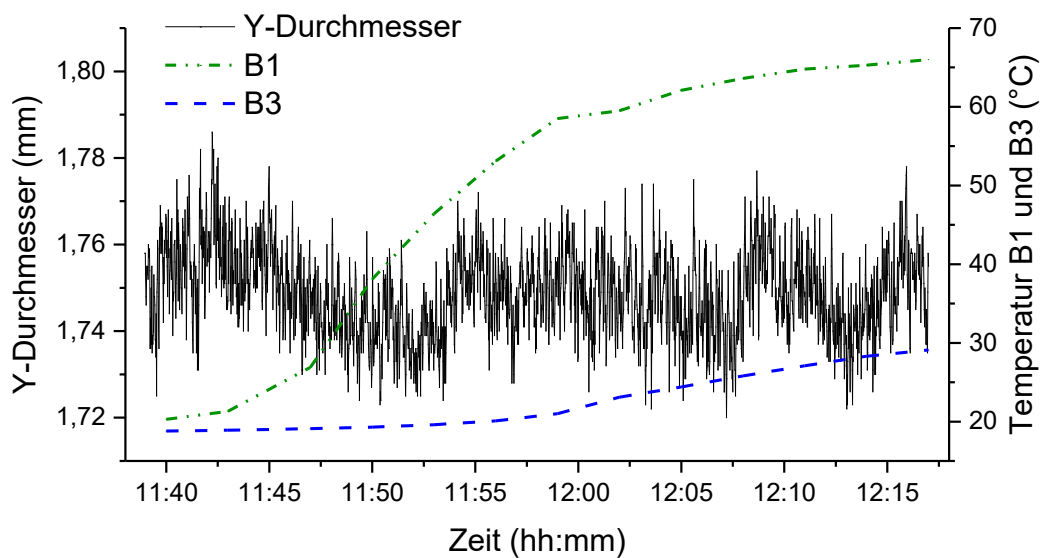


Abbildung 134: Y-Durchmesser über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 10 cm.

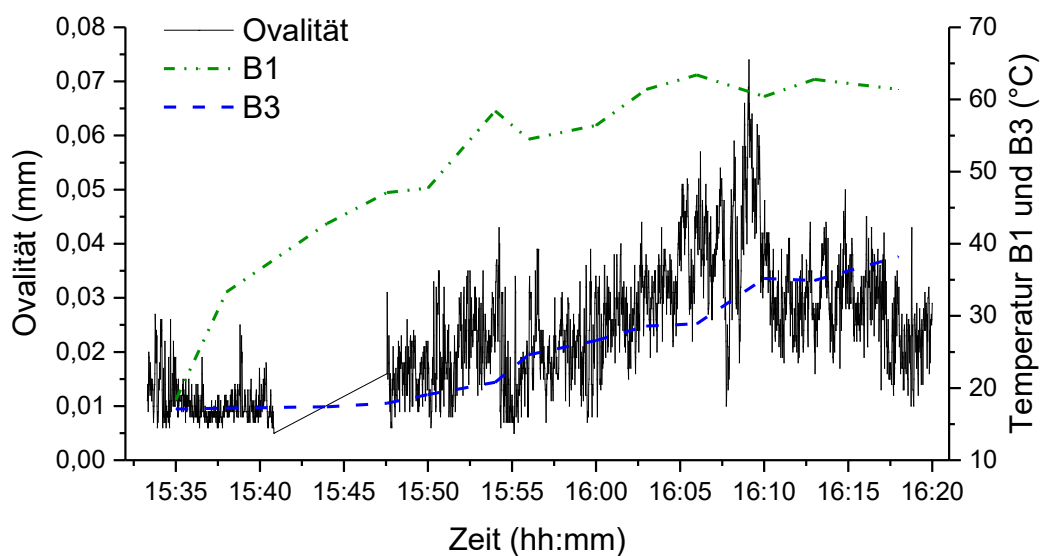


Abbildung 135: Ovalität über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 38 cm.

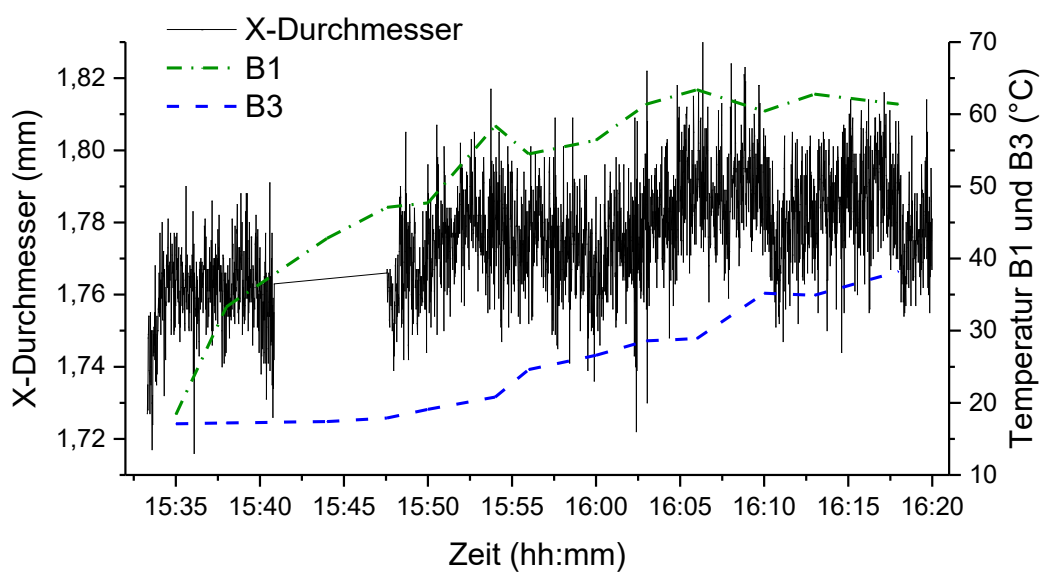


Abbildung 136: X-Durchmesser über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 38 cm.

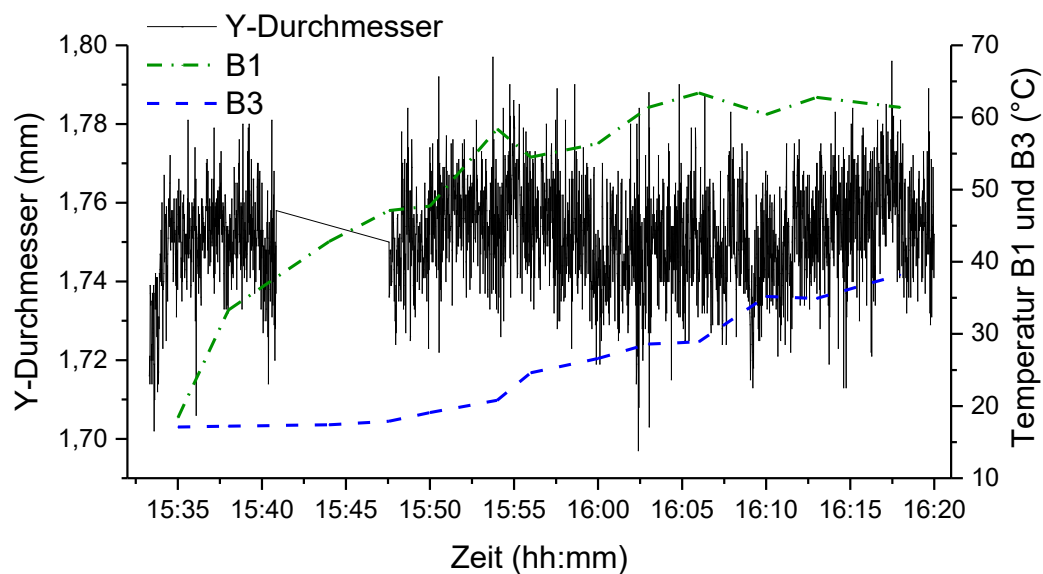


Abbildung 137: Y-Durchmesser über die Zeit bei steigenden Temperaturen im Wasserbad und bei einem Airgap von 38 cm.

Vergrößerung des Airgaps von 38 auf 55 cm:

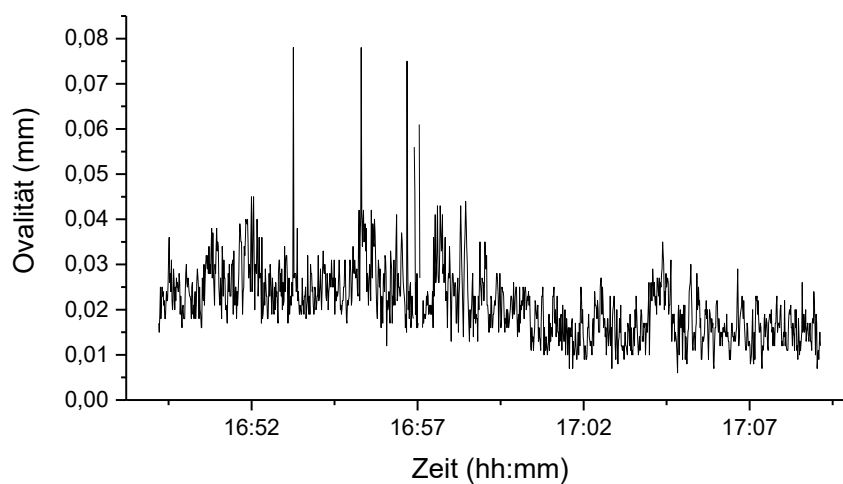


Abbildung 138: Ovalität über die Zeit bei einem Airgap von 38 cm (bis 16:57) und 55 cm (ab 17:01).

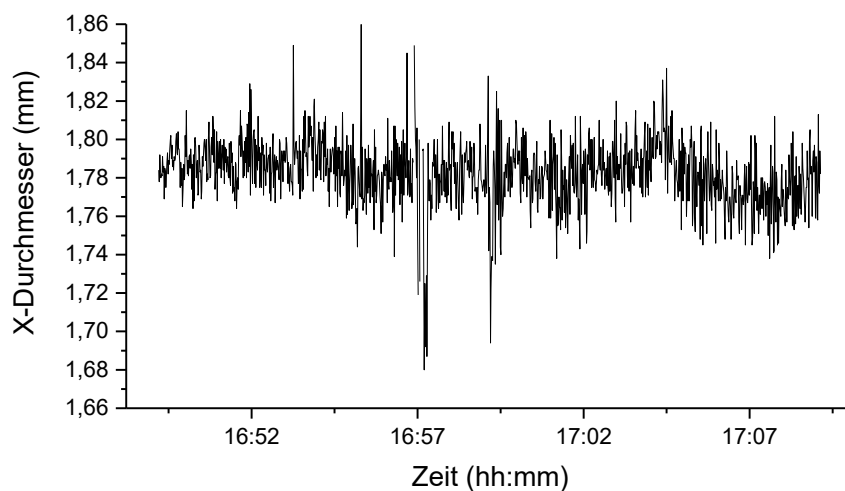


Abbildung 139: X-Durchmesser über die Zeit bei einem Airgap von 38 cm (bis 16:57) und 55 cm (ab 17:01).

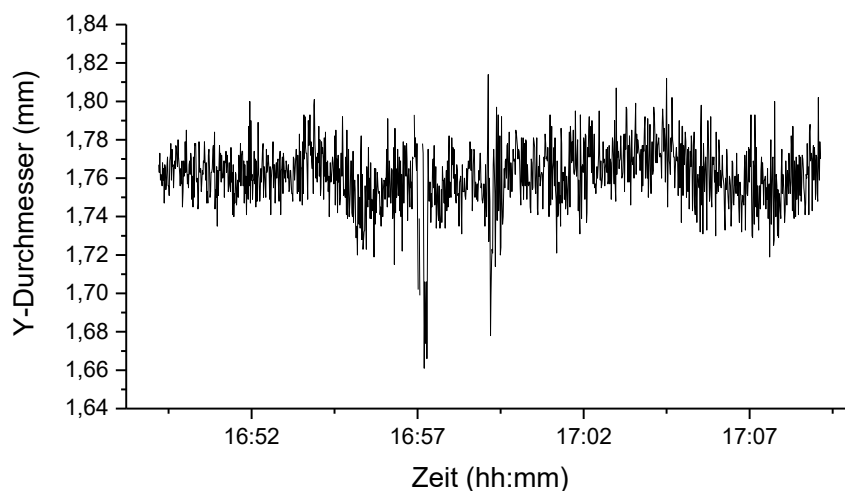


Abbildung 140: Y-Durchmesser über die Zeit bei einem Airgap von 38 cm (bis 16:57) und 55 cm (ab 17:01).

8.4.1.2 Zusätzliche Kühlung im Airgap

Airgap von 38 cm:

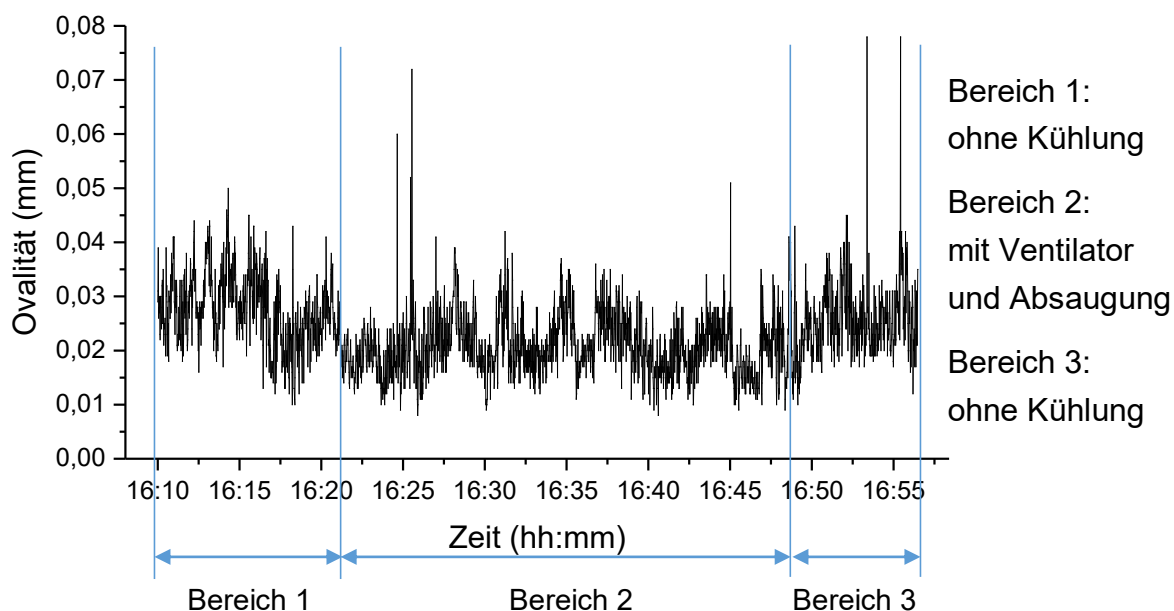


Abbildung 141: Ovalität über die Zeit mit teilweise zusätzlicher Kühlung im Airgap (38 cm).

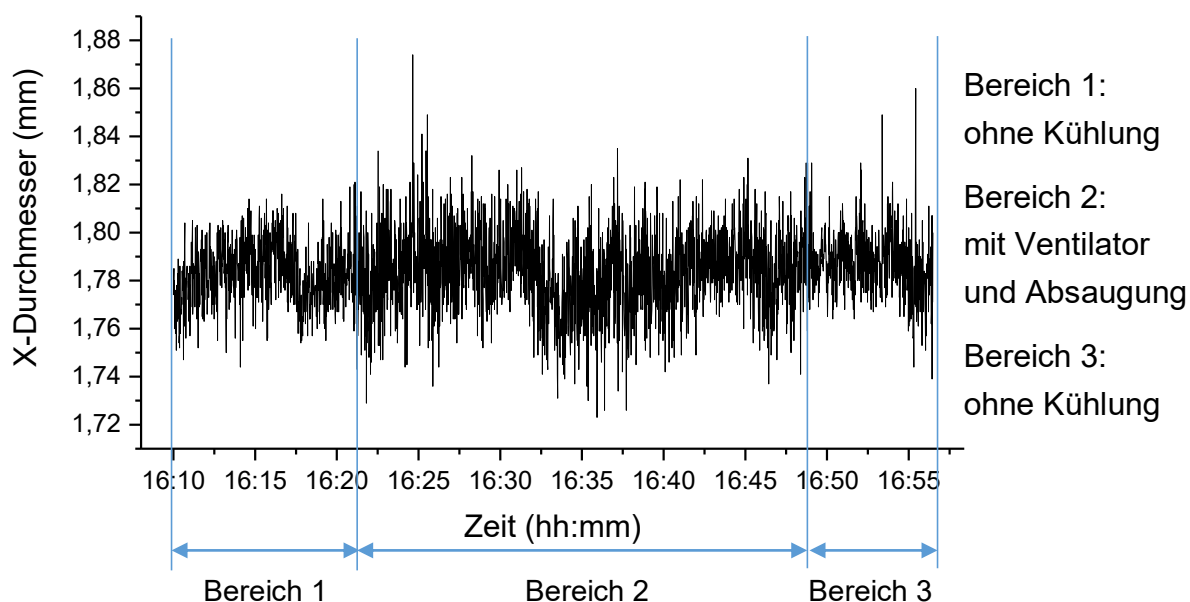


Abbildung 142: X-Durchmesser über die Zeit mit teilweise zusätzlicher Kühlung im Airgap (38 cm).

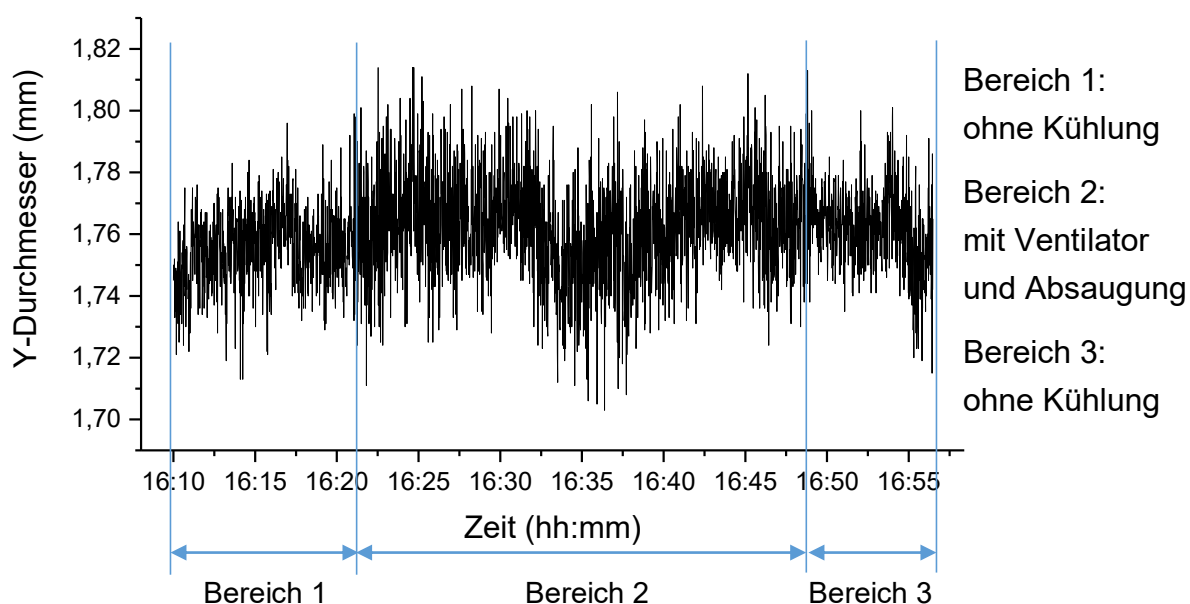


Abbildung 143: Y-Durchmesser über die Zeit mit teilweise zusätzlicher Kühlung im Airgap (38 cm).

Airgap von 55 cm:

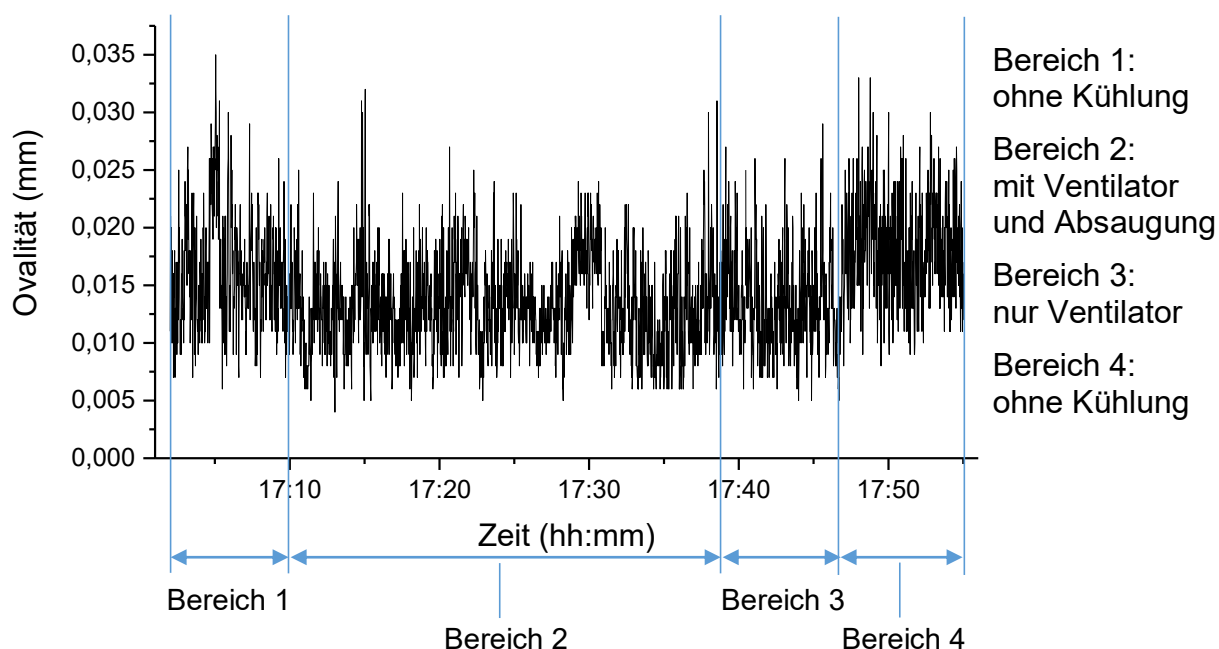


Abbildung 144: Ovalität über die Zeit mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap von 55 cm.

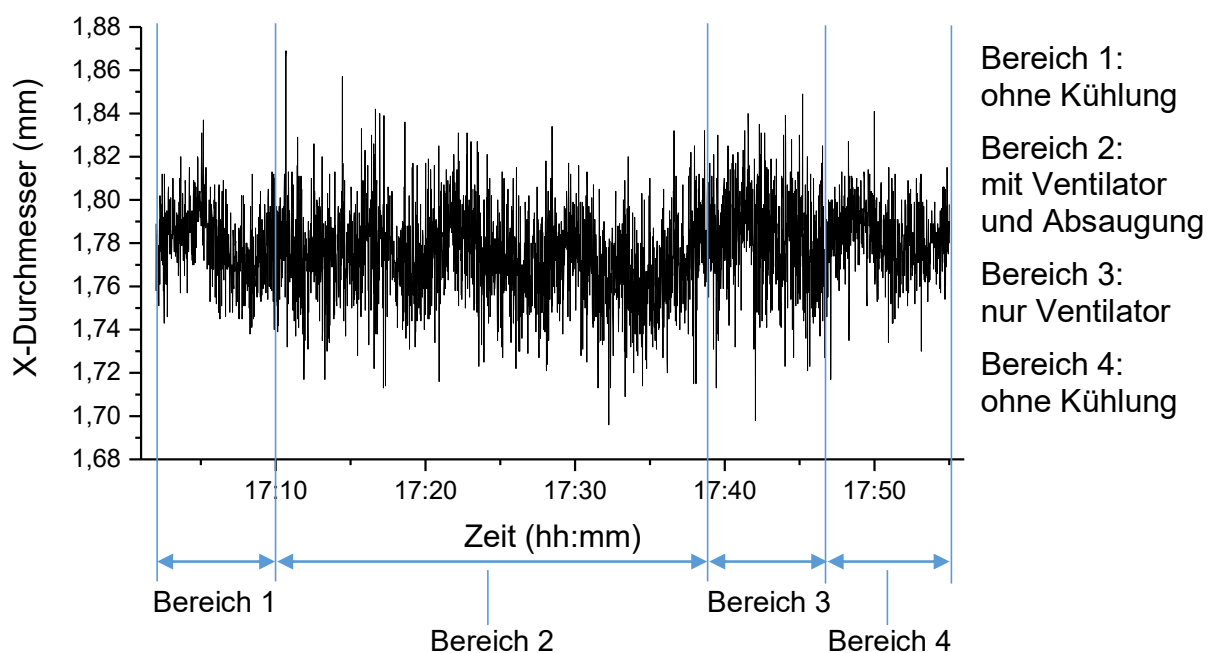


Abbildung 145: X-Durchmesser über die Zeit mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap von 55 cm.

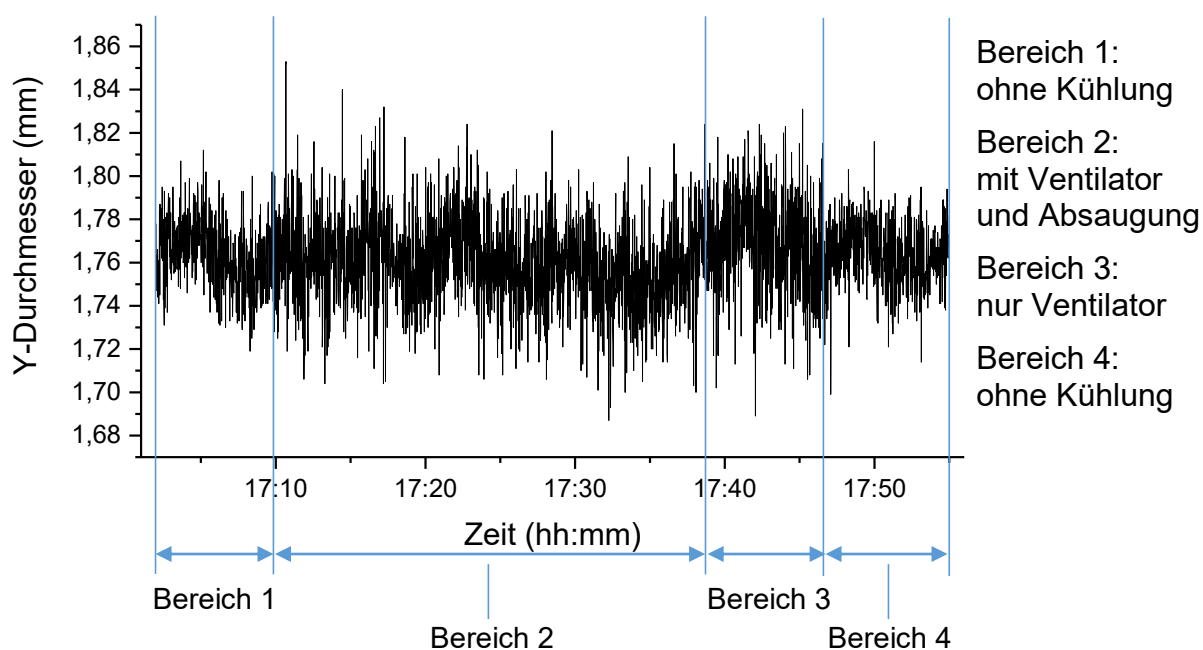


Abbildung 146: Y-Durchmesser über die Zeit mit unterschiedlicher zusätzlicher Kühlung im Airgap von 55 cm.

8.4.2 Variation des Differenzdruckes in der Schmelzepumpe

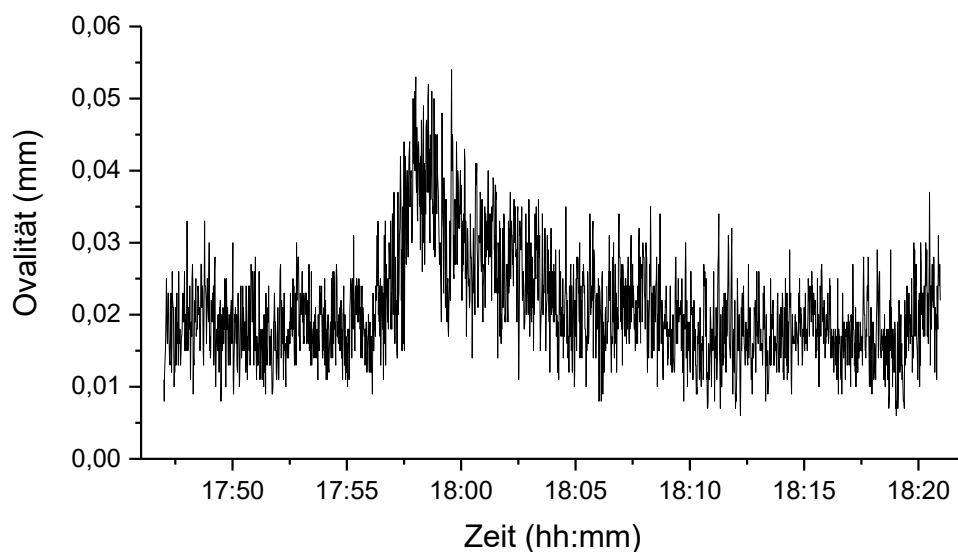


Abbildung 147: Ovalität über die Zeit bei Erhöhung der Drehzahlen der Schmelzepumpe um 17:56 von 2,3 bis 2,5 rpm auf 2,8 bis 3,1 rpm.

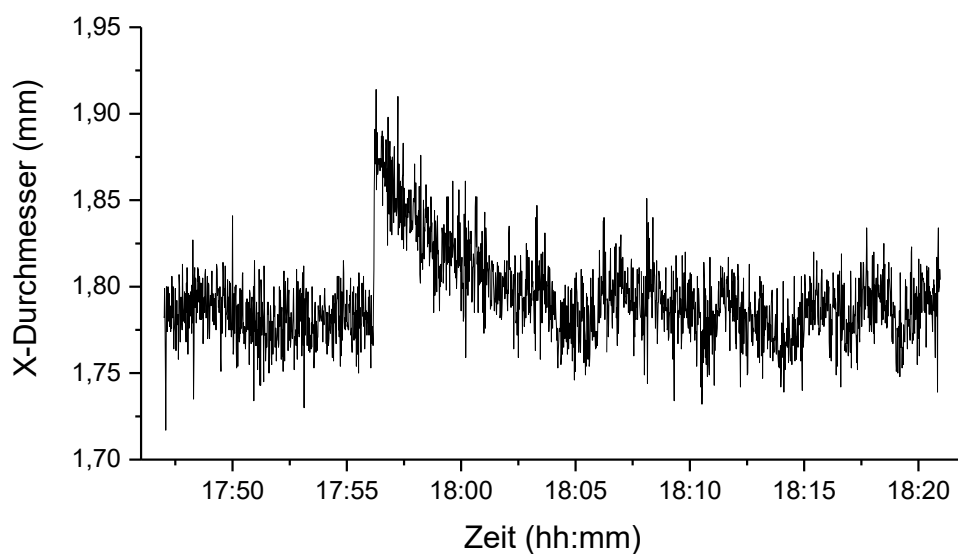


Abbildung 148: X-Durchmesser über die Zeit bei Erhöhung der Drehzahlen der Schmelzepumpe um 17:56 von 2,3 bis 2,5 rpm auf 2,8 bis 3,1 rpm.

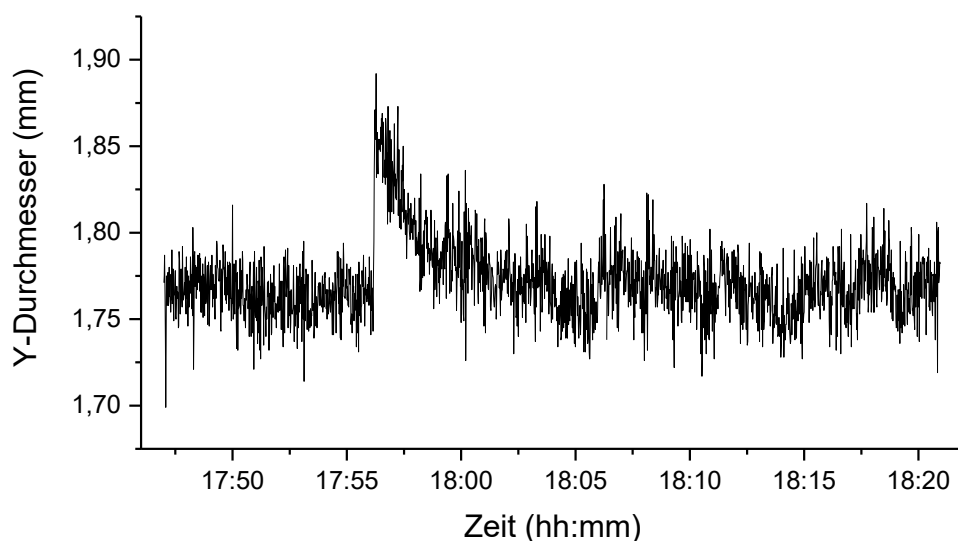


Abbildung 149: Y-Durchmesser über die Zeit bei Erhöhung der Drehzahlen der Schmelzepumpe um 17:56 von 2,3 bis 2,5 rpm auf 2,8 bis 3,1 rpm.

8.5 Polyphenylsulfon Ultrason P 3010

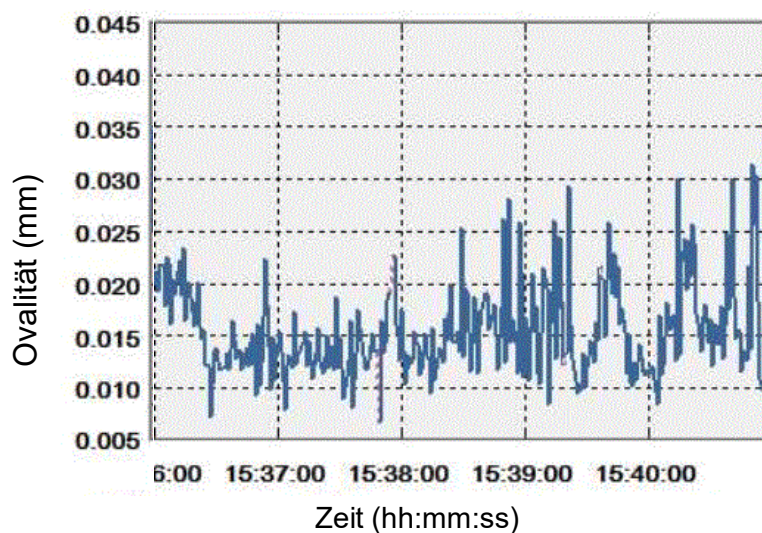


Abbildung 150: Ovalität des Filamentes aus PPSU Ultrason P3010.

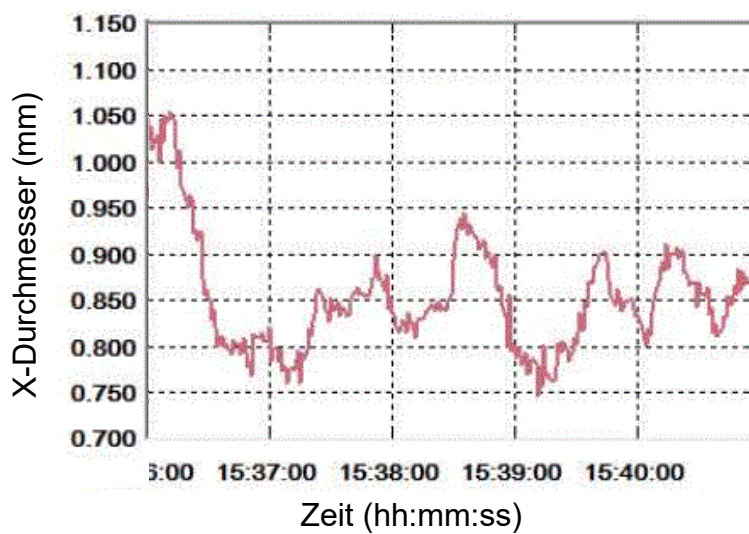


Abbildung 151: X-Durchmesser des Filamentes aus PPSU Ultrason P3010.

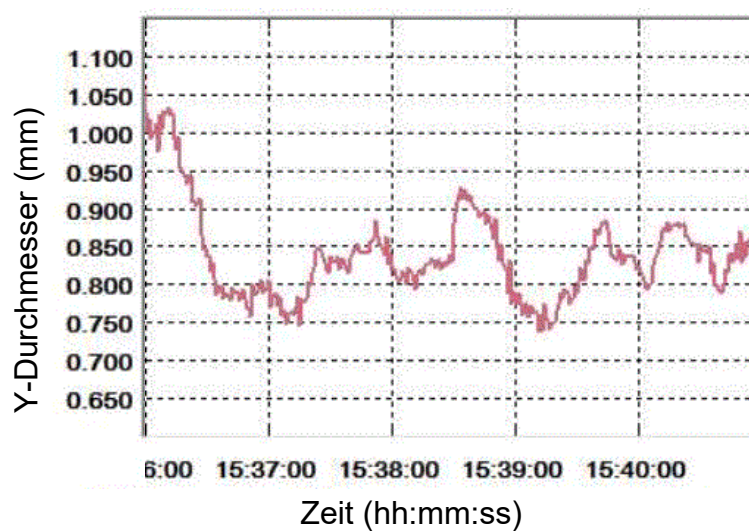


Abbildung 152: Y-Durchmesser des Filamentes aus PPSU Ultrason P3010.

8.6 Polymer/HAP-Filamente

8.6.1 PP/HAP-Filament

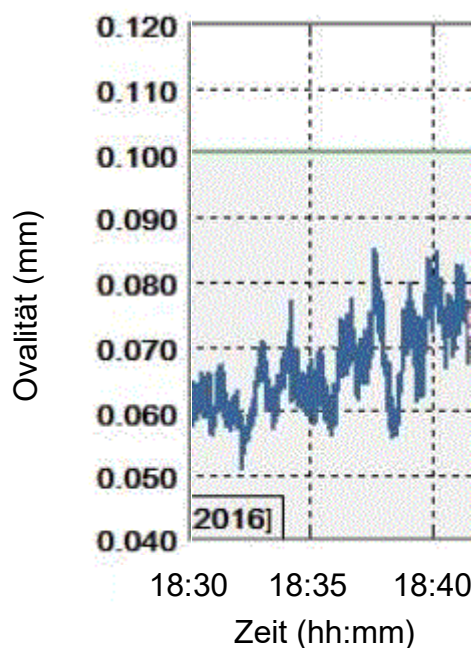


Abbildung 153: Ovalität des PP/HAP-Filamentes.

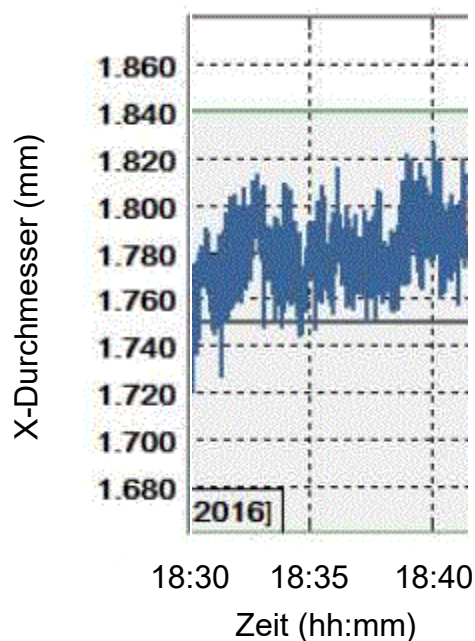


Abbildung 154: X-Durchmesser des PP/HAP-Filamentes.

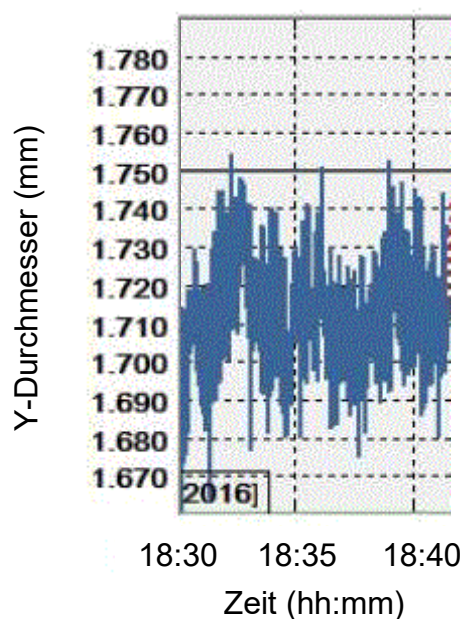


Abbildung 155: Y-Durchmesser des PP/HAP-Filamentes.

8.6.2 PC/HAP-Filament

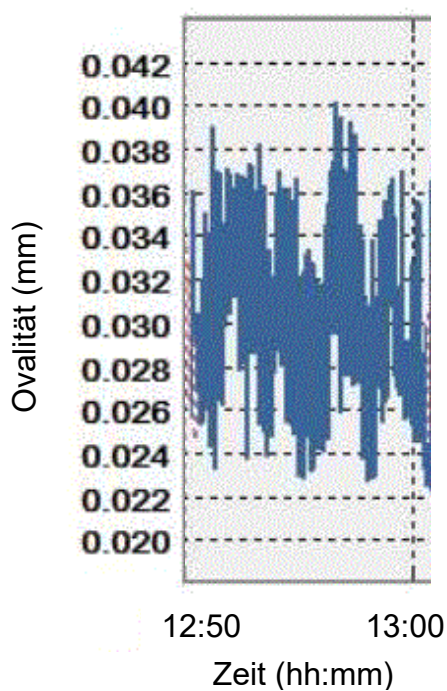


Abbildung 156: Ovalität des PC/HAP-Filamentes.

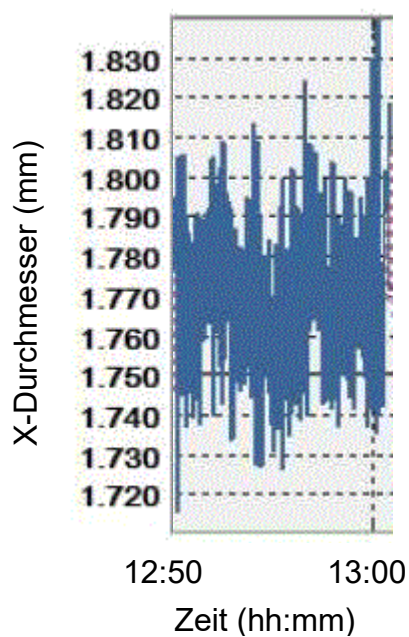


Abbildung 157: X-Durchmesser des PC/HAP-Filamentes.

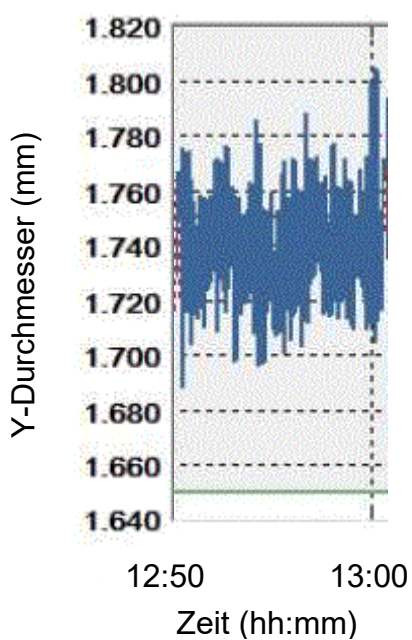


Abbildung 158: Y-Durchmesser des PC/HAP-Filamentes.