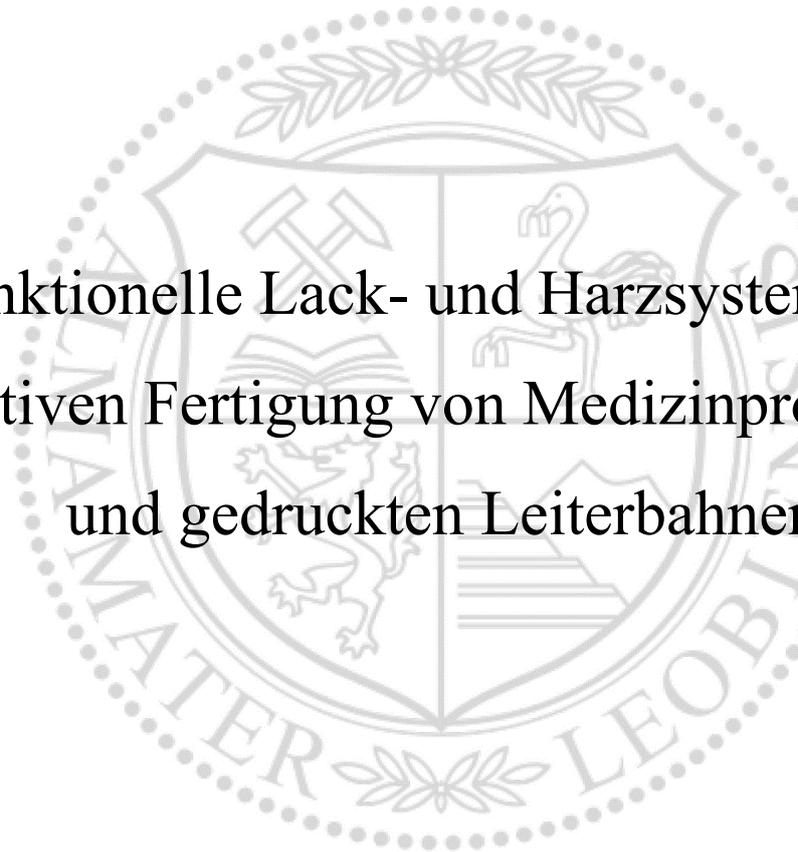




Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Dissertation



Funktionelle Lack- und Harzsysteme zur
additiven Fertigung von Medizinprodukten
und gedruckten Leiterbahnen

Delara Gabriela Hartmann, M.Sc.

März 2020

KURZFASSUNG

Der erste Teil dieser Doktorarbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Thiol-Ink-Jet Klarlacks zur Beschichtung von medizinischen Implantaten und Oberflächen mit häufigem Hautkontakt. Dazu wurde ein niederviskoses Alkinmonomer mit außergewöhnlich niedriger Zytotoxizität synthetisiert, welches mit multifunktionellen Thiolmonomeren zu Photopolymeren mit hohen thermo-mechanischen Eigenschaften reagiert. Osteosarcomazellen zeigten in Adhäsionstests ein gutes Anwachsverhalten auf der Polymeroberfläche des evaluierten Lacks, wodurch dieser als Beschichtung von Knochenimplantaten eingesetzt werden könnte. Zudem wurde durch die Immobilisierung einer quartären Ammoniumverbindung die Polymeroberfläche antimikrobiell funktionalisiert, wodurch der Lack als Beschichtung von Oberflächen mit häufigem Hautkontakt zur Vermeidung von Keimübertragungen Anwendung finden könnte.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt die Charakterisierung eines ternären Thiol-Alkin-Methacrylat Harzsystems, welches zur Herstellung von stereolithographisch gefertigten Medizinprodukten mit anwendungsspezifisch adaptierbaren hohen mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden soll. Ausgewählte Formulierungen wurden dazu genutzt 3D Druckerzeugnisse mit einer hohen Oberflächengüte und Auflösung herzustellen. *In vitro* Degradationsexperimente, Hämokompatibilitätstests und Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen wurden im Hinblick auf medizinische Anwendungsmöglichkeiten mit ausgewählten Polymeren durchgeführt.

Der dritte Teil dieser Dissertation beschreibt die Entwicklung eines thermisch reduzierbaren, partikelfreien Silberlacks zur Herstellung von gedruckten Leiterbahnen mittels Siebdrucks. Der untersuchte Silberlack beinhaltet Silberkomplexe, welche in einem dem Druckprozess nachgeschalteten Reduktionsprozess durch Nahinfrarotlampen zu leitfähigen, elementaren Silberstrukturen umgewandelt wurden. Neben dem Siebdruck wurde der Lack an einer Rolle-zu-Rolle Testanlage im Flexo- und Gravurdruck zur Herstellung von leitfähigen Strukturen eingesetzt. Die Grundformulierung wurde zusätzlich für eine Anwendung im Ink-Jet Druck optimiert. Erste Drucktests waren erfolgreich und untermauern das Potential dieses selbstreduzierenden, leitfähigen Silberlacks.

ABSTRACT

The first part of this thesis deals with the development of a thiol-yne inkjet clearcoat for the coating of medical implants and surfaces with frequent skin contact. A low-viscosity alkyne monomer with exceptionally low cytotoxicity was synthesized, which reacted with multifunctional thiol monomers to form photopolymers with enhanced thermo-mechanical properties. In adhesion tests, osteosarcoma cells showed good growth behaviour on the polymer surface of the evaluated clearcoat, which opens the possibility to use such a coating for bone implants. In addition, the immobilization of a quaternary ammonium compound allows the antimicrobial functionalization of the polymer surface, enabling the coating to be used on surfaces with frequent skin contact to prevent germ transmission.

The second part of this thesis describes the characterization of a ternary thiol-alkyne-methacrylate resin system, which is intended to be used for the production of medical products by means of stereolithography with application-specific adaptable mechanical properties. Selected formulations were used to produce 3D printed materials with a high surface quality and resolution. *In vitro* degradation experiments, hemocompatibility tests and adhesion tests with osteosarcoma cells were performed with selected polymers to evaluate their potential for medical applications.

The third part of this dissertation describes the development of a thermally reducible, particle-free silver ink for the production of printed conductors by screen printing. The investigated silver ink contains silver complexes which were converted into conductive elementary silver structures by near-infrared lamps in a reduction process downstream of the printing process. In addition to screen printing, the ink was successfully tested on a roll-to-roll test system in flexographic and engraving printing to produce conductive structures. An optimized formulation type was successfully tested on a laboratory inkjet printer. Initial printing tests were successful and confirm the wide potential of this self-reducing, conductive silver ink.

DANKSAGUNG

Als erstes möchte ich mich bei meinem Freund Dr. Andreas Oesterreicher für dessen dauerhafte Unterstützung und Motivation innerhalb der letzten vier Jahre in jedem Lebensbereich bedanken. Weiterhin möchte ich meiner Mutter Dr. Gabriele Hartmann danken, die maßgeblich zu meinem gesamten Werdegang sowohl mental, als auch pekuniär positiv beigetragen hat. Ein großer Dank gilt außerdem meinen Großeltern Herbert und Gertraut Hartmann für ihre permanente moralische Unterstützung und die richtigen Worte in manch unsicheren Momenten.

Ich möchte mich außerdem ausdrücklich bei meinem Betreuer Prof. Thomas Griesser, für die Möglichkeit diese Doktorarbeit im Rahmen des Christian Doppler Labors (CDL) für Funktionelle Druckertinten auf Polymerbasis anzufertigen, bedanken. Die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und die Bearbeitung der spannenden Wissenschaftsthemen, welche ich auf internationalen Konferenzen vorstellen durfte, haben mir sehr viel Freude bereitet. Weiterhin möchte ich dem Leiter des Lehrstuhls für Kunststofftechnik Prof. Wolfgang Kern danken.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Arbeitskollegen für das außergewöhnlich gute fast familiäre Arbeitsklima, was stark zu meinem Wohlempfinden während der gesamten Dissertationsdauer beigetragen hat. Ich hoffe wir werden auch in Zukunft noch Kontakt haben und die ein oder andere Feier gemeinsam bestreiten. Im Detail möchte ich mich bei den Mitarbeitern Hojabr P., Stefan G., Paul R., Markus A., Janine B., Thomas R. und Katharina S. für ihre tatkräftige Unterstützung bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Prof. Elenore Fröhlich von der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung, an Prof. Dr. H. -P. Werner der Firma HYGCEN Austria GmbH und an Dr. Krzysztof Krawczyk von der Johanneum Research Forschungsgesellschaft GmbH.

Weiterhin möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung durch die Firma Schmid Rhyner AG und durch die Christian Doppler Forschungsgesellschaft bedanken.

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.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Leoben, Datum

Unterschrift Verfasserin
Delara Gabriela Hartmann

INDEX

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Thiol-In basierter Ink-Jet Lack zur Beschichtung von Knochenimplantate und Oberflächen mit häufigem Hautkontakt	4
2.1	Einleitung.....	4
2.1.1	Tintenstrahldruck (Ink-Jet Druck).....	4
2.1.2	Physikalische Eigenschaften von Ink-Jet Tinten	5
2.1.3	UV härtbare Ink-Jet Tinten.....	7
2.1.4	Thiol-In Reaktion	8
2.1.5	Thiol-In Photopolymere als Materialien im Medizinbereich.....	10
2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	11
2.2.1	Verwendete Monomere und untersuchte Harzzusammensetzungen	11
2.2.2	Bestimmung der Zytotoxizität.....	13
2.2.3	Kinetische Prozesse und thermo-mechanische Eigenschaften	14
2.2.4	Herstellung und Charakterisierung des Thiol-In Ink-Jet Lack (IJL)	19
2.2.5	Biologische Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen	22
2.2.6	Antimikrobielle Oberflächenmodifikation und Charakterisierung nach ISO 22196:2011-08	26
2.3	Zusammenfassung	30
2.4	Experimentalteil	31
2.4.1	Materialien.....	31
2.4.2	Geräte und Methoden.....	31
2.4.3	Monomersynthesen	36
3	Entwicklung eines ternären Harzsystems zur personalisierten Fertigung von 3D-gedruckten Medizinprodukten	39
3.1	Einleitung.....	39
3.1.1	Entwicklung und derzeitige Druckverfahren des lichtinduzierten 3D-Drucks	39
3.2	Lichthärtende Harzsysteme	42

3.2.1	Radikalische Photoinitiatoren.....	42
3.2.2	Methacrylat- und Acrylatharze	44
3.2.3	Nicht homopolymerisierbare Thiol-En Harze.....	45
3.2.4	Thiol-(Meth)acrylat Harze	47
3.2.5	Ternäre Thiol-En-(Meth)acrylat Harze.....	48
3.2.6	Ternäre Thiol-In-(Meth)acrylat Harze	49
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	51
3.3.1	Verwendete Monomere	51
3.3.2	Zusammensetzungen der getesteten Harzformulierungen.....	53
3.3.3	Trianguläre graphische Darstellung der Formulierungen	55
3.3.4	<i>In Situ</i> Untersuchung der Netzwerkeigenschaften durch RT-NIR- Photorheologie Kopplung.....	56
3.3.5	Dynamisch mechanische Analyse (DMA) der Photopolymere	57
3.3.6	Charakterisierung der Netzwerkeigenschaften des ternären Systems mittels RT-NIR Photorheologie Kopplung	59
3.3.7	Charakterisierung der thermo-mechanischen Eigenschaften mittels DMA	65
3.3.8	Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy und Wärmeformbeständigkeit (HDT) ausgewählter Formulierungen.....	71
3.3.9	<i>In vitro</i> Degradationsversuche mit Polymeren ausgewählter Formulierungen	82
3.3.10	Untersuchung der Hämokompatibilität nach ISO 10993-4.....	84
3.3.11	Antimikrobielle Oberflächenmodifikation und Charakterisierung nach ISO 22196:2011-08	88
3.3.12	Biologische Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen	90
3.3.13	3D- Druck von ausgewählten Formulierungen	93
3.3.14	Untersuchungen des stabilisierenden Einflusses von Azofarbstoffen in ternären und binären Harzformulierungen	104
3.4	Zusammenfassung	117
3.5	Experimentalteil	119

3.5.1	Materialien.....	119
3.5.2	Geräte und Methoden.....	119
3.5.3	Probenpräparation.....	124
3.5.4	Monomersynthesen.....	127
4	Selbstreduzierender Silberlack zur Herstellung druckbarer Leiterbahnen.....	131
4.1	Einleitung.....	131
4.1.1	Metall basierte Lacksysteme.....	131
4.1.2	Drucktechnologien zur Darstellung von PEs.....	134
4.1.3	Trocknungs- und Sinterungsmethoden von Lacken zur Herstellung von PEs.....	138
4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	139
4.2.1	Entwicklung und Charakterisierung des Siebdrucklacks.....	139
4.2.2	Entwicklung und Charakterisierung eines Ink-Jet fähigen Lacks.....	153
4.3	Zusammenfassung.....	159
4.4	Experimentalteil.....	160
4.4.1	Materialien.....	160
4.4.2	Geräte und Methoden.....	160
5	Veröffentlichungen.....	164
5.1	Patent.....	164
5.2	Publikationen.....	164
5.3	Konferenzbeiträge.....	164
5.3.1	Vorträge.....	164
5.3.2	Poster.....	165
5.3.3	Auszeichnung.....	165
6	APPENDIX.....	166
6.1	Akronym- und Abkürzungsverzeichnis.....	166
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	168
6.3	Schemataverzeichnis.....	174
6.4	Tabellenverzeichnis.....	174

7	Literaturverzeichnis	176
8	Curriculum Vitae.....	187

1 Motivation und Zielsetzung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines alternativen UV härtbaren Lacksystems für den Ink-Jet Druck auf Basis der Thiol-In Reaktion.

UV-Härtbare Ink-Jet Kunststofflacke werden industriell aufgrund ihrer hohen Auflösung, Widerstandfähigkeiten und vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, sowohl als Beschichtungslacke, als auch zum (3D-) Druck, z.B. durch den 3D poly-Ink-Jet Druck, von funktionellen Bauteilen genutzt.¹⁻³ Als Monomere dienen in der Regel niederviskose Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere, die sich durch eine schnelle radikalische Vernetzungsreaktion auszeichnen, jedoch stark sauerstoffempfindlich sind und aufgrund der während der Polymerisation entstehenden hohen Schrumpfspannungen, zu spröden Polymeren führen.⁴⁻⁶ Eine frühzeitige Erreichung des Gelpunktes führt außerdem zu einem unvollständigen Polymerisationsumsatz der (Meth)acrylatmonomere und somit zu verbliebenen freien Monomere in der Polymermatrix, welche an die Oberfläche der Lackschichten migrieren können.^{7,8} Freie (Meth)acrylatgruppen erwiesen sich unter anderem aufgrund unspezifischer Michaeladditionen an funktionelle Proteingruppen und DNA-Moleküle von Zellen als zytotoxisch. Die Beschichtungen von Lebensmittelkontaktmaterialien und Oberflächen mit direktem Hautkontakt werden deshalb kritisch diskutiert.⁹⁻¹¹ Eine Alternative zu (Meth)acrylatpolymerisation bildet die sauerstoffunempfindliche Thiol-In Reaktion¹², welche außergewöhnlich schlagzähe Polymere erzeugt und deren Monomere signifikant geringere Zytotoxizitäten im Vergleich zu Acrylatmonomeren aufweisen.¹³⁻²¹

Durch diese Vorteile könnte ein für den Ink-Jet optimierter Thiol-In Lack als Überzugslack sowohl im medizinischen Bereich (z.B. Implantate), als auch auf Oberflächen mit häufigem Hautkontakt z.B. als Klarlack für Zeitschriften und (Kinder)Bücher, Spielzeug oder Low-Migration Produkte (z.B. Lebensmittelverpackungen) eingesetzt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit hatte die Entwicklung eines für den stereolithographischen 3D-Druck geeigneten biokompatiblen Harzsystems, zur Herstellung von personalisierten, medizinischen Weich- und Hartgewebeimplantaten als Ziel.

Aufgrund der geringen Herstellungskosten und leichten Verarbeitungsmethoden wird auch dieses Druckverfahren hauptsächlich mit (Meth)acrylatharzen durchgeführt.^{22,23} Zur Herstellung von 3D gedruckten medizinischen Hartgewebeimplantaten (z.B. Knochenschrauben), sind neben der Biokompatibilität, entsprechend hohe thermo-mechanische Eigenschaften und Schlagzähigkeiten der Materialien erforderlich.²⁴ Aufgrund der hohen Sprödigkeit von (Meth)acrylatpolymeren^{6,15,25-27} und der niedrigeren

Glasübergangstemperaturen von reinen Thiol-En und Thiol-In Netzwerken im Vergleich zu (Meth)acrylatpolymeren^{14,16,18,21,28,29}, eignen sich diese Harze nur bedingt zur Herstellung von Medizinprodukten. Von Ye et. al. wurden erstmals drei-komponentige Thiol-In-(Meth)acrylat Systeme im Vergleich zu reinen (Meth)acrylatharzen und Thiol-En Harzen untersucht. Die dreikomponentigen Thiol-In-MA-Formulierungen führten dabei zu einem signifikanten Anstieg des (Meth)acrylatumsatzes und zu einer deutlichen Erniedrigung der Schrumpfspannung unter Ausbildung von Polymeren mit hohen Glasübergangstemperaturen.³⁰

Unter Ausnutzung dieser Vorteile sollte durch eine geeignete Monomerauswahl, Harzzusammensetzung und durch optimierte Druck- und Härtungsmethoden ein biokompatibles Thiol-In-MA Harzsystem mit adaptierbar hohen thermo-mechanischen Eigenschaften und Steifigkeiten evaluiert werden.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschreibt die Entwicklung und Charakterisierung eines homogenen, selbstreduzierenden Silberlacks zur kostengünstigen Herstellung gedruckter Elektronik (eng.: printed elektronik (PE)).

Der Marktanteil von PE hat sich in den letzten Jahren um ein Vielfaches erhöht und wird laut Prognosen weiterhin stark zunehmen, weshalb PE derzeit im Forschungsbereich große Beachtung finden.³¹ Die Herstellung von PE wird fast ausschließlich durch Ink-Jet Druck, Siebdruck und Rolle-zu-Rolle Druckverfahren durchgeführt.^{32,33} Derzeitige Lacke basieren häufig auf Metallnanopartikel (MNP) in verschiedenen Binde- und Dispergiermitteln, welche in einem an den Druckprozess nachgeschalteten Trocknungs- und Sinterungsprozess zu leitfähigen Strukturen perkoliert werden.^{34,35} Mit zunehmender Trocknungsdauer und Temperatur nimmt die Leitfähigkeit durch die Verdampfung des Bindemittels und durch eine verbesserte Sinterung der Partikel signifikant zu. Entsprechend lange Härtingszeiten (> 120 min) und/oder hohe Temperaturen (> 200 °C) sind zur Herstellung von hochleitenden PEs erforderlich und limitieren dadurch die Substratauswahl.^{36,37} Außerdem ist die Herstellung von hochqualitativen monodispersen Nanopartikellacken, welche im Ink-Jet Druck aufgrund der geringen Düsendurchmesser häufig eingesetzt werden, sehr aufwendig und dadurch kostenintensiv.³⁸⁻⁴⁰ Eine kostengünstige Alternative bieten partikelfreie Metallkomplextinten, welche durch einen Reduktionsprozess *in situ* zu den entsprechenden elementaren Metallen reduziert werden.³⁴ Einer der vielversprechendsten partikelfreien Silberlacke für den Ink-Jet Druck wurde von Lewis et al. publiziert, welcher eine Abwandlung des Tollens- Reagenz darstellt und dessen Silberkomplex bereits bei 90 °C zu elementarem Silber reduziert.⁴¹

Im Rahmen dieser Arbeit sollte dieser Komplex dazu genutzt werden, einen kostengünstigen, selbstreduzierenden Silberlack für den Siebdruck zu entwickeln. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Gestaltung einer effizienten Trocknung. Zudem wurden weitere industrielle Rolle-zu-Rolle Verfahren wie der Gravur- und der Flexo-Druck, als auch die Verarbeitung mittels Ink-Jet Druck, als Druckmethoden getestet.

2 Thiol-In basierter Ink-Jet Lack zur Beschichtung von Knochenimplantaten und Oberflächen mit häufigem Hautkontakt

2.1 Einleitung

2.1.1 Tintenstrahldruck (Ink-Jet Druck)

Der Tintenstrahldruck (Ink-Jet Druck) ist eine weit verbreitete Druckmethode, die sich von industriellen Anwendungen bis hin zu privaten und geschäftlichen Büroräumen durchgesetzt hat.⁴² Dabei liegt dessen Stärke in der schnellen und individuellen Herstellung von hochaufgelösten und kostengünstigen Druckerzeugnissen auf Basis digitaler Datentechnologie.^{1,43} Zudem ist der Ink-Jet Druck eine kontaktfreie und maskenlose Druckmethode, wodurch eine große Anzahl an verschiedenen Druckertinten, unter geringem Materialverbrauch, großflächig verarbeitet werden können.^{44,45} Neben der kommerziellen Nutzung im graphischen, dekorativen und klassischen Print-Bereich^{42,46,47} findet diese Drucktechnologie auch Anwendung in der industriellen Verarbeitung von Polymeren, zur Herstellung von Verpackungsbeschichtungen, Wellenleitern, Mikrolinsen, Displays, Elektronik und zur Fertigung von 3D-Druckerzeugnissen.^{1,3,43,48,49}

Der Tintenauftrag des Ink-Jet Drucks erfolgt entweder durch die Abgabe eines kontinuierlichen Tintenstrahls durch eine Düse (Continuousinkjet (CIJ)) oder durch die gezielte Abgabe einzelner Tropfen aus mehreren Düsen (Drop-on-Demand (DOD)).⁴²

Zur Generierung von gleichmäßig verteilten und gleich großen Tropfen beim CIJ wird der Tintenstrahl einem periodischen Störimpuls ausgesetzt.⁴⁹ Durch diesen Störimpuls werden periodisch Bereiche mit hohen und niedrigen Oberflächenspannungen erzeugt, was dazu führt, dass bei fortschreitender Flugzeit der Tintenstrahl unter Tropfenbildung aufbricht.³⁵ Dieses physikalische Phänomen wird als Plateau-Rayleigh Instabilität in der Literatur beschrieben.⁵⁰ Die CIJ Methode wird hauptsächlich bei Hochgeschwindigkeitsdrucken wie dem Textildruck oder für Verpackungsbeschriftungen eingesetzt.^{42,49}

Die DOD Methode bietet im Vergleich zur CIJ Methode den Vorteil, dass kleinere Tropfenvolumina mit einer höheren Genauigkeit auf Substraten appliziert werden können. Durch diesen Vorteil findet die DOD Methode, wie auch in dem hier beschriebenen Kontext,

häufig Anwendung bei der Entwicklung von Tinten.¹ Die Tropfenbildung der DOD Methode wird durch einen akustischen Impuls induziert, welcher die Tinte vom Reservoir durch eine Düse herausdrückt.⁴⁹ Der Impuls kann sowohl thermisch durch ein Heizelement, als auch elektrisch durch ein Piezoelement erzeugt werden.⁵¹ Bei einem thermischen DOD Druckkopf wird die Tinte lokal erhitzt und verdampft, sodass die gebildete Blase durch die volumetrische Expansion den Tropfen aus der Düse herauspresst.⁴² Tinten für den thermischen DOD Druck sind deshalb häufig wasserbasierend.¹

Die Tropfenbildung mittels piezoelektrischer DOD Düsen wird elektrisch durch die Volumenänderung eines Piezokristalls induziert. Die Tropfengeschwindigkeit und das Tropfenvolumen hängen dabei von der angelegten Spannung ab.⁵² Die Methode des piezoelektrischen DOD Drucks ist unspezifisch gegenüber Lösungsmitteln und Tintenzusammensetzung, weshalb prinzipiell alle Tinten, die den physikalischen Anforderungen einer Ink-Jet Tinte entsprechen, durch diese Methode druckbar sind.¹

2.1.2 Physikalische Eigenschaften von Ink-Jet Tinten

Zur Generierung einer konstanten Tropfenbildung und Flugbahn erfüllen stabil druckbare Ink-Jet Tinten eng determinierte physikalische Parameter hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung.^{1,42,51}

Das genaue Verhältnis der physikalischen Parameter wird durch die Ohnesorge Nummer (Oh) der folgenden Gleichung beschrieben:

$$\text{Oh}^{-1} = \frac{\sqrt{\sigma \rho d}}{\eta} = \frac{\text{Re}}{\sqrt{\text{We}}}$$

mit η als Viskosität, σ als Oberflächenspannung, ρ als Dichte und d als Düsendurchmesser. Re und We sind die Reynolds und Weber Zahl, welche das Verhältnis der Trägheits- und Viskositätskraft, bzw. das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und Oberflächenspannung mit v als Tropfengeschwindigkeit wie folgt beschreiben:

$$\text{Re} = \frac{v \rho d}{\eta}$$

$$\text{We} = \frac{v^2 \rho d}{\sigma}$$

Die reziproke Ohnesorge Nummer Z ($Z = Oh^{-1}$) liegt bei stabil druckbaren Ink-Jet Tinten zwischen 1 und 10. In diesem Bereich sollte ein Druck ohne Tropfensatellitenbildung bei moderaten Druckimpulsen durchführbar sein.⁵³

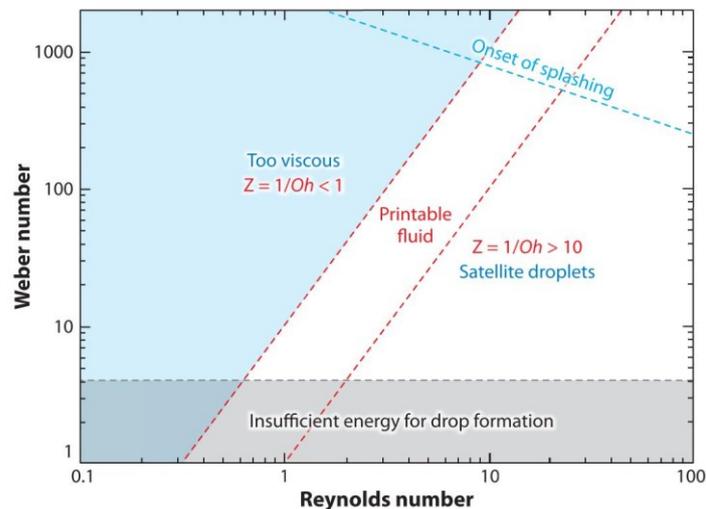


Abbildung 1: Einfluss der physikalischen Tintenparameter auf die Druckeigenschaften in Bezug auf Reynolds und Weber Nummer.⁵¹

Abbildung 1 veranschaulicht graphisch den geringen Toleranzbereich der physikalischen Parameter druckbarer Flüssigkeiten. Die Viskosität einer Ink-Jet Tinte sollte bei Verwendung gängiger kommerzieller Druckköpfe nicht weit über 20 mPa*s liegen, da bei höheren Viskositäten die kinetische Energie des Auswurfimpulses zu stark von der Tinte absorbiert wird, sodass zu langsame oder im Extremfall gar keine Tropfen gebildet werden (Abbildung 1, linker blauer Bereich). Je geringer die Viskosität ist, desto größer ist die Tropfengeschwindigkeit und desto höher ist die Flüssigkeitsmenge. Durch zu niedrige Viskositäten entstehen sehr lange Tropfenfilamente, welche den Haupttropfen während der Flugzeit nicht einholen und Tropfensatelliten bilden (Abbildung 1, rechter weißer Bereich), wobei diese zudem entscheidend von der Oberflächenspannung beeinflusst werden.^{1,51} Die Oberflächenspannung bestimmt die sphäroidale Geometrie der Tropfen. Ist diese zu hoch, wird zu viel Energie zur Tropfenerzeugung benötigt (Abbildung 1, unterer grauer Bereich). Ist diese zu gering, spritzt die Tinte unkontrolliert aus den Düsen heraus (Abbildung 1, oberer rechter Bereich).⁵¹

2.1.3 UV härtbare Ink-Jet Tinten

Entsprechend des großen Anwendungsbereiches des Ink-Jet Drucks wurde eine Vielzahl von wasserbasierenden, lösungsmittelbasierenden und lösungsmittelfreien Tinten mit unterschiedlichen Härtungs- und Trocknungsmethoden entwickelt. Wasser- und lösungsmittel-basierende Farbtinten werden meistens thermisch getrocknet, während lösungsmittelfreie Kunststofflacke durch UV-Licht radikalisch oder kationisch vernetzt werden.⁴² Lösungsmittelfreie, radikalische Kunststofflacke bestehen hauptsächlich aus niedermolekularen und niederviskosen Acrylatmonomeren.⁴ Diese Monomere vernetzen radikalisch miteinander, sodass Polymerschichten mit hohen Kratz- und Abriebfestigkeiten gebildet werden, wodurch diese Lacke als Schutz- und Dekorationsbeschichtungen vielfältig einsetzbar sind.⁵⁴⁻⁵⁶ Die Polymerisation wird durch radikalische Photoinitiatoren unter UV Einstrahlung initiiert.⁴ Die sehr schnelle Polymerisation von Acrylatmonomeren führt jedoch zu hohen Schrumpfspannungen im Polymer, woraus spröde, unflexible Polymere und Substratwölbungen resultieren können.^{5,6,57} Ein weiteres Negativkriterium stellt die vielfach dokumentierte Sauerstoffinhibierung von Acrylatmonomeren dar.⁵⁸ Durch den Ink-Jet Druck werden sehr dünne Schichten appliziert, welche in direktem Kontakt mit Luftsauerstoff stehen.⁴ Sauerstoff inhibiert effektiv die Propagationsreaktion von Acrylatmonomeren, da freie Acrylatmonomere nicht mit gebildeten Peroxoradikalspezien weiterreagieren können und so die Kettenwachstumsreaktion gestoppt wird.¹⁸ Um trotzdem eine ausreichende Härtung der Tinten zu erzeugen, werden den Tinten hohe Mengen an Photoinitiatoren zugegeben oder es wird mit Anlagen unter Inertgasatmosphäre gearbeitet.⁴ Ein weiterer Nachteil von Acrylaten ist deren Zytotoxizität, weshalb Beschichtungen von Verpackungen mit Lebensmittelkontakt oder von Oberflächen mit häufigen Hautkontakten kritisch diskutiert werden.^{59,60} Diese negative Eigenschaft resultiert aus den unvollständigen Monomerumsätzen der acrylischen Kettenwachstumsreaktion, wodurch unter anderem die verbliebenen freien Acrylatgruppen in einer Michael-Additionsreaktion mit den Thiol- und Aminogruppen von Proteinen und/oder DNA- Molekülen kontaminierter Zellen reagieren können.⁹⁻¹¹

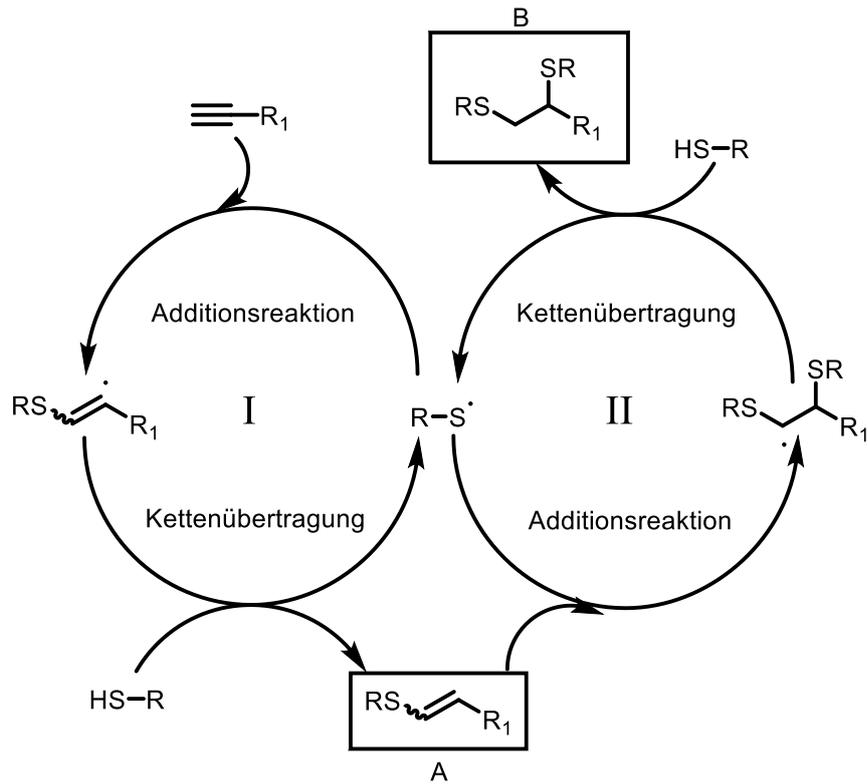
Eine Alternative zu Acrylatmonomeren bilden die von Liska et al. publizierten Vinylcarbonate und Vinylester. Diese Monomere zeichnen sich durch eine geringe Zytotoxizität und gute Lagerstabilitäten aus.^{6,61} Ein Nachteil der Vinyl-Monomere ist jedoch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Acrylatmonomeren, wodurch längere und kostenintensivere Härtungsprozesse notwendig sind.^{21,62} Zur Reaktivitätssteigerung wurde der Einfluss von multifunktionellen Thiolmonomeren auf Vinylcarbonatmonomere untersucht. Dabei wurden ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei Acrylatmonomeren

beobachtet.^{21,26,62} Von Mostegel et. al. wurden dazu niedrigviskose Vinylmonomere synthetisiert, welche in Thiol-En Harzformulierungen erfolgreich als Hauptkomponente in Ink-Jet Lacken eingesetzt wurden.⁶³ Ein Nachteil der Thiol-En Polymerisationsreaktion ist jedoch, dass die Steifigkeit und die Glasübergangstemperatur der gebildeten Polymere im Vergleich zu Acrylatpolymeren stark verringert wird.¹⁸ Die Photopolymere erfüllen dadurch nicht ausreichend die Voraussetzungen von medizinischen Werkstoffen zur Anwendung im Bereich des Hartgewebeersatzes (z.B. Knochenimplantate).⁶⁴ Außerdem wird die Lagerstabilität durch die Dunkelpolymerisation zwischen En- und Thiol-Monomeren stark gemindert.^{62,63} Weitere Monomeralternativen bilden kationisch polymerisierbare Monomere, wie Vinyl- und Epoxidmonomere. Kationische Polymerisationen können durch Fotosäuren unter Bestrahlung mit UV-Licht induziert werden. Nach der Initiierung verläuft die Polymerisation ohne weitere Bestrahlung kontinuierlich weiter, wobei die Polymerisationsrate der Monomere stark von der Anzahl der gebildeten Initiationspezies abhängt.⁶⁵ Die Polymerisation ist sauerstoffunempfindlich, kann jedoch durch Wasser (Luftfeuchtigkeit) und Basen (z.B. Amine) abgebrochen werden.^{4,66}

2.1.4 Thiol-In Reaktion

Eine weitere Möglichkeit hochvernetzte Polymere mittels Click-Chemie herzustellen ist die radikalische Polymerisationsreaktion von Thiolmonomeren mit Alkinmonomeren (Thiol-In Reaktion).⁶⁷⁻⁶⁹ Bereits 1930 wurde diese Reaktion zwischen Thiocresol und Phenylacetylen beobachtet.⁷⁰ Die Darstellung erster Polymerketten auf Basis der radikalischen Thiol-In Reaktion wurde jedoch erst ab 1995 beschrieben.⁷¹ Arbeiten von Fairbanks et. al beschäftigten sich anschließend ab 2008 mit der Untersuchung von multifunktionellen Thiol- und Alkinmonomeren zur Herstellung von hochvernetzten Polymeren.^{17,72}

Im Gegensatz zur Reaktion von Thiol- mit Alkengruppen, die im molaren Verhältnis 1:1 reagieren, werden bei der Thiol-In Reaktion zwei Thiolgruppen an eine Alkingruppe addiert, woraus ein molares Verhältnis Thiol:Alkin = 2:1 entsteht.^{68,69} Die Alkingruppe wird in einem ersten Reaktionsschritt durch die Addition eines Thiylradikals zu einem hochreaktiven Vinylsulfid-Intermediat (Schema 1, A) umgesetzt. Dieses reagiert mit einem zweiten Thiolmonomer zum Endprodukt unter Ausbildung eines weiteren Thiylradikals (Schema 1 B).^{17,68} Kinetische Untersuchungen von nicht stöchiometrischen Thiol-In Reaktionen mit einem Alkinüberschuss ergaben, dass die zweite Thioladdition 3-fach schneller abläuft als die erste. Dadurch wurde gezeigt, dass die Vinylsulfid-Intermediatspezies in reinen Thiol-In Polymeren als Nebenprodukt nur geringfügig vorliegt.^{68,69}



Schema 1: Reaktionsmechanismus der Thiol-In Reaktion.⁶⁹

Diese doppelte Addition führt zu deutlich höher vernetzten Polymeren, als es bei vergleichbaren Thiol-En Monomeren der Fall ist, woraus signifikant höhere Glasübergangstemperaturen und höhere Module resultieren.^{67,69} Zusätzlich werden durch die Stufenwachstumsreaktion der Thiol-In Polymerisation, analog zur Thiol-En Reaktion, hohe Monomerumsätze, geringe Schrumpfungsspannungen und homogene Netzwerkstrukturen mit definierten Glasübergangstemperaturen erzielt. Außerdem ist die Thiol-In Reaktion, wie auch die Thiol-En Reaktion nahezu inert gegenüber Sauerstoffinhibierungen.^{15,19,68}

Ein Nachteil der Thiol-En und Thiol-In Stufenwachstumspolymerisation gegenüber (Meth)acrylatharzen stellt deren geringe Lagerstabilität aufgrund ablaufender Dunkelreaktionen dar, welche die industrielle Verwendung solcher Harze stark limitiert.^{16,73,74} Der genaue Mechanismus dieser Dunkelreaktion ist bis heute ungeklärt, als Gründe werden in der Literatur jedoch Thiylradikalbildung durch hydroperoxidische Verunreinigungen, thermisch induzierte, radikalfreie Polymerisation durch peroxidische Verunreinigungen und/oder basenkatalysierte, nukleophile Additionsreaktion der Thiolgruppen mit Doppel- und Dreifachbindungen aufgeführt.^{16,74–76} Verschiedene Stabilisatoren wurden bereits zur Inhibierung der Monomergelation durch Dunkelreaktionen in Thiol-En Harzen getestet.^{76,77} Als effektivste Stabilisatoren erwiesen sich dabei phenolische Radikalfänger wie Pyrogallol

(Pyr) in Kombination mit phosphonsäurehaltigen Co-stabilisatoren zur Inhibierung basenkatalysierter Additionsreaktionen.⁷⁵ Die Untersuchung der Stabilität von Thiol-In Harzen wurden von Oesterreicher et al. erstmals im Hinblick auf eine medizinische Endanwendung unter Verwendung von Gallussäurederivaten als Stabilisatoren, welche in der Nahrungsmittelproduktion eingesetzt werden, durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass durch den Radikalfänger Laurylgallat eine ähnliche Stabilisierung der Harze wie durch Pyrogallol erreicht werden konnte.¹⁶

2.1.5 Thiol-In Photopolymere als Materialien im Medizinbereich

Von Oesterreicher et. al wurden 2016 Thiol-In Harzformulierungen mit hohen thermo-mechanischen Kennwerten im Vergleich zu (Meth)acrylat- und Thiol-En Harzen veröffentlicht.^{13,15} Durch den Einsatz von Alkinethermonomeren in den Thiol-In Harzen wurden Polymerisationsgeschwindigkeiten ähnlich wie bei vergleichbaren Acrylatharzen bei nahezu quantitativen Dreifachbindungsumsätzen erreicht. Während die Glasübergangstemperatur des zum Vergleich dargestellten Thiol-Vinylharzes weit unterhalb des Gefrierpunktes lag, wurden durch die entsprechenden Thiol-In Harze Glasübergangstemperaturen zwischen 34-36 °C erzielt.¹⁴ Durch die Verwendung von Alkincarbonatmonomeren konnten durch das rigidere Grundgerüst entsprechende Thiol-In Photopolymere mit Glasübergangstemperaturen weit oberhalb der Körpertemperatur hergestellt werden.^{13,15} Ein weiterer Vorteil von Thiol- und Alkinmonomeren ist deren geringe Zytotoxizität, welche durch verschiedene Studien belegt wurde.^{13-16,26} Thiol-In Harze gelten dadurch als vielversprechende Kandidaten für die stereolithographische Fertigung von maßgefertigten medizinischen Produkten, wie Zahnspangen, Prothesen, Knochenschrauben und Implantate. Erste 3D gefertigte Prototypen wurden bereits erfolgreich mit einer Auflösung von 40 µm x 40 µm hergestellt (Abbildung 2).¹³

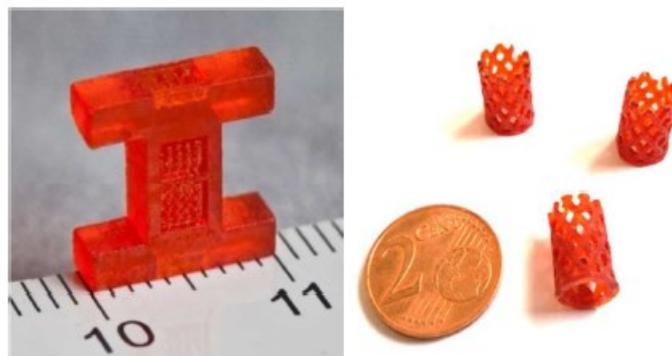


Abbildung 2: 3D-Druckergebnisse einer Thiol-In Formulierung.¹³

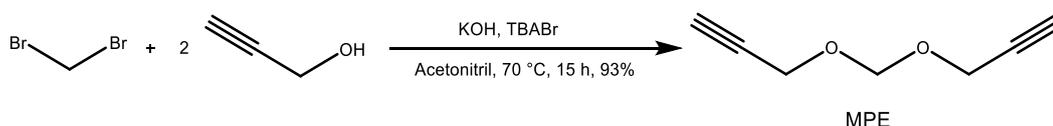
Die Thiol-In Polymerisation gewinnt trotz ihrer Vorteile, erst seit Kurzem zunehmendes Interesse hinsichtlich der Verwendung in lichthärtenden additiven Fertigungsprozessen.¹⁸ Zudem wurden nach bestem Wissen des Autors bislang noch keine Thiol-In Harzformulierung für den Ink-Jet Druck in der Literatur beschrieben. Ein Grund dafür könnten die zu hohen Viskositäten der im 3D-Druck verwendeten Monomere sein.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese eines niederviskosen Alkinmonomers zur Evaluierung eines biokompatiblen Thiol-In Ink-Jet Lackes mit hoher mechanischer Beständigkeit und einer Glasübergangstemperatur oberhalb der Körpertemperatur. Mögliche Anwendungsbereiche stellen dabei die Beschichtung von medizinischen Knochenimplantaten zur Verbesserung des Heilungsprozesses und die Beschichtung von Oberflächen mit häufigem Hautkontakt dar. Zur Abschätzung des biomedizinischen Anwendungspotenzials wurden sowohl biologische Adhäsionsuntersuchungen an der Lackoberfläche mit Osteosarcomazellen, als auch antimikrobielle Tests nach einer Oberflächenmodifizierung mit einer synthetisierten, quartären Ammoniumverbindung durchgeführt.

2.2.1 Verwendete Monomere und untersuchte Harzzusammensetzungen

Das symmetrische Alkinmonomer Bis(prop-2-yn-1-yloxy)methan (MPE) wurde nach dem Reaktionsmechanismus einer Williamson Ethersynthese ausgehend von den Edukten Dibrommethan und Propargylalkohol unter basischen Bedingungen durch Kaliumhydroxid (KOH) mit einer Ausbeute von 93% (bezogen auf die Einsatzmenge des Dibrommethans) erhalten. Als Phasentransferkatalysator wurde der Reaktionslösung Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) zugegeben (Schema 2).



Schema 2: Synthese des Alkinmonomers MPE.

Das Alkinmonomer MPE wurde aufgrund seiner niedrigen Viskosität von 2,4 mPa*s bei 25 °C als Hauptkomponente in einem Thiol-In basierenden Ink-Jet Lack evaluiert. Als Thiolmonomere wurden die in Abbildung 3 dargestellten Mercaptopropionat-Thiolmonomere in Formulierungen mit MPE zur Charakterisierung der kinetischen und thermo-mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Die verwendeten Thiole wurden aufgrund ihrer erhöhten Reaktivität und geringeren Geruchsintensität im Vergleich zu Mercaptoacetat- und Alkyl-Thiolmonomeren ausgewählt.⁷⁸ Nachteilig ist die verhältnismäßig hohe Viskosität der Mercaptopropionat-Thiolmonomere, durch deren Verwendung zusätzlich die Affinität, der gebildeten Photopolymeren in wässriger Umgebung aufzuquellen, gesteigert wird.⁷⁹ Zur Herstellung des Ink-Jet Lacks wurde deshalb das silan-basierte Thiolmonomer Silantetrayltetrakis(propan-1-thiol) (ST) verwendet (Abbildung 3). Dieses zeichnet sich durch eine geringe Viskosität von 50 mPa*s, geringe Geruchsentwicklung und gute Reaktivitäten in Stufenwachstumsreaktionen, sowie hohe Lagerstabilität aus und führt außerdem zu einer verringerten Wasseraufnahme der gebildeten Photopolymere.^{14,80}

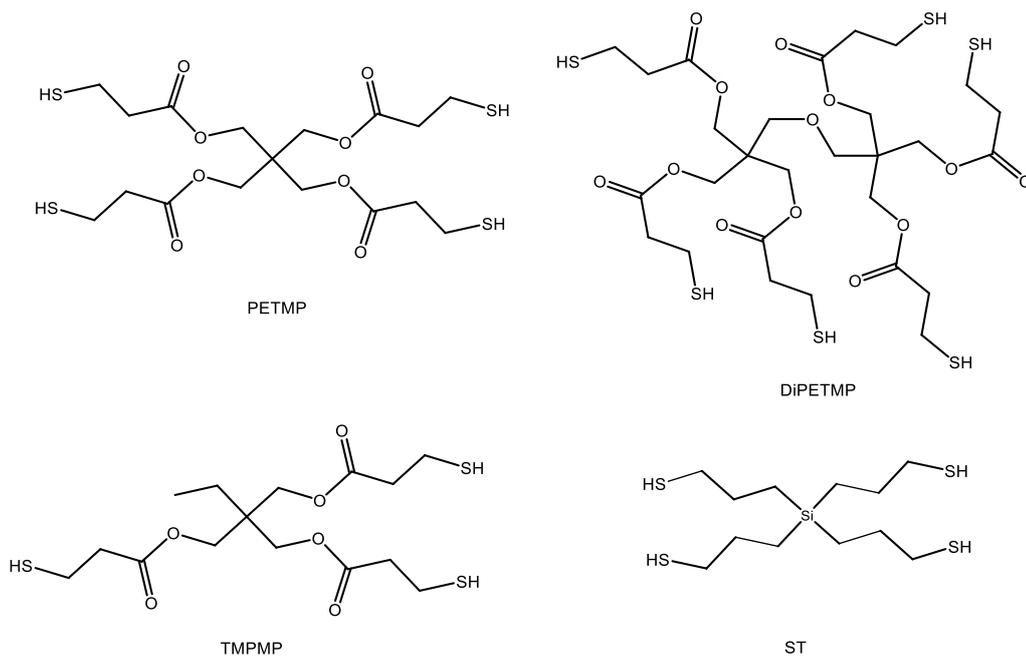


Abbildung 3: Verwendete Thiolmonomere der untersuchten Thiol-In Formulierungen.

Als Referenzen wurden Harze aus 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) und 1,4-Butandiol dimethylacrylat (MBDA) verwendet, welche bereits in der Literatur als geeignete Vergleichsmonomere eingesetzt wurden (Abbildung 4).¹⁴

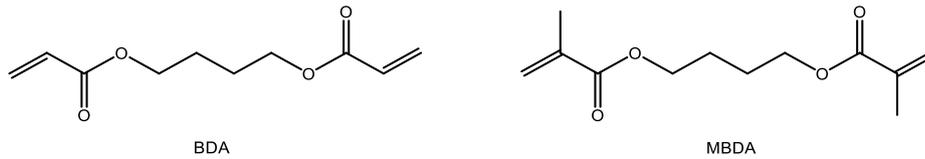


Abbildung 4: Strukturen der Vergleichsmonomere 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) und 1,4-Butandiol dimethylacrylat (MBDA).

2.2.2 Bestimmung der Zytotoxizität

(Meth)acrylatgruppen verfügen in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung über elektronenziehende Estergruppen, weshalb sie als Akzeptormoleküle in Michael-Reaktionen mit Thiol- und Amino- Gruppen von Donormolekülen, wie DNA- Strängen oder Proteinen, reagieren können.^{11,81} Im Gegensatz dazu sind endständige Alkingruppen nahezu inert gegenüber Michael-Additionsreaktionen, was ein Grund für deren geringere Zytotoxizität sein könnte.^{14,20}

Die Zytotoxizität des Monomers MPE wurde durch *in-vitro* Zelltests an Mausfibroblasten (L929, ISO 10993-5:2009) bestimmt. Durch diese Testmethode wurde die Monomerkonzentration bestimmt, bei welcher 50% bzw. 30% der Zellen im Vergleich zum Kontrollmedium (Zellkulturmedium) tot vorlagen (EC_{50} bzw. EC_{30}). Das MPE Monomer erreichte einen EC_{50} Wert von 10 mM und einen EC_{30} Wert von 6 mM. Verglichen mit bereits publizierten Zytotoxizitätsergebnissen der Alkinethermonomere 1,4-Butandioldipropargylether (BuPE) und 1,4-Butandioldibut-3-in-1-ylether (BuBE) wurde mit MPE ein dreifach bzw. fünffach höherer EC_{50} Wert erreicht.¹⁴ Im Vergleich zum Alkincarbonat- Monomer Dibutylcarbonat (DBC)¹⁵ erreicht das untersuchte MPE Monomer einen sechsfach höheren Wert und im Vergleich zu den (Meth)acrylat- Monomeren BDA und MBDA sogar einen 60-fach höheren EC_{50} Wert (Abbildung 5).

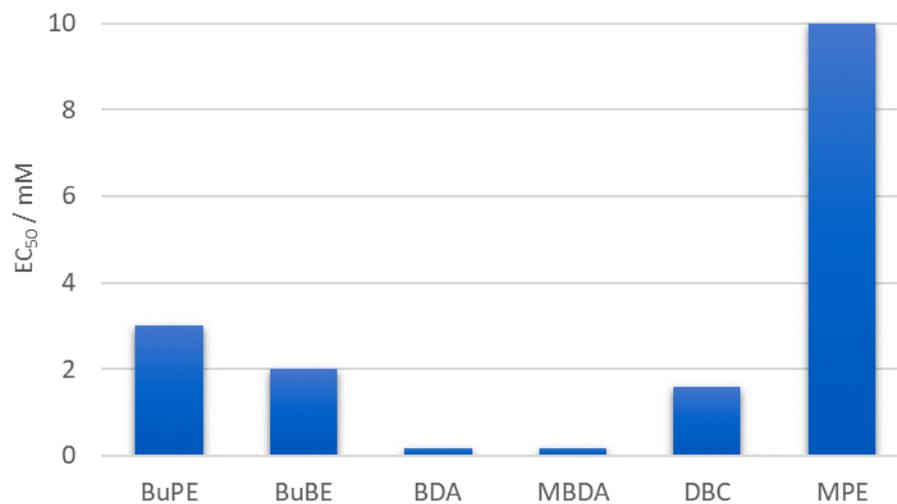


Abbildung 5: EC₅₀ Vergleichswerte der Monomere BuPE¹⁴, BuBE¹⁴, BDA¹⁴, MBDA¹⁴, DBC¹⁵ und MPE.

2.2.3 Kinetische Prozesse und thermo-mechanische Eigenschaften

Neben der Evaluierung der Zytotoxizität von Monomeren ist der Monomerenumsatz und die Polymerisationsrate der gebildeten Photopolymere, insbesondere für medizinische Materialien ein wichtiger Untersuchungsparameter. Dabei ist ein hoher Monomerenumsatz nicht nur zur Vermeidung von Migrationsprodukten hinsichtlich gesundheitlicher Aspekte relevant, sondern beeinflusst zudem die thermo-mechanischen Eigenschaften der Photopolymere.

2.2.3.1 Charakterisierung der Monomerumsätze durch Realzeit (RT)-FT-IR Messungen

Zur Untersuchung der Monomerumsätze wurden RT-FT-IR Messungen von stöchiometrischen 1:2 Formulierungen (bezogen auf die Anzahl der funktionellen Gruppen) des MPE Monomers mit dem dreifachfunktionellen Trimethylolpropan tri(3-mercaptopropionat) (TMPMP) Thiol durchgeführt. Die graphische Auswertung von RT-FT-IR-spektroskopischen Messung gibt einen Aufschluss über die Reaktionsprozesse hinsichtlich struktureller Moleküländerungen und ablaufender Reaktionsmechanismen während der Belichtungsdauer. Der Umsatz der (Meth)acrylatmonomere wurde durch die Abnahme der Absorptionsbanden der Vibrationsschwingungen der C-C Doppelbindungen

bei $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$, der Umsatz der Alkinmonomere wurde durch die Abnahme der Absorptionsbande der Streckschwingung der terminalen C-H Bindungen bei $\sim 3288\text{ cm}^{-1}$ und der Umsatz der Thiolmonomere wurde durch die Abnahme der Absorptionsbande der Streckschwingung der S-H Bindungen bei $\sim 2570\text{ cm}^{-1}$ detektiert. Die beiden Graphen der Abbildung 6 zeigen die Monomerumsätze des Thiol-In Systems (links) und der Referenzproben BDA und MBDA während der RT-FT-IR Messungen, wobei die prozentuale Integralabnahme der Absorptionsbanden in Abhängigkeit zur Belichtungszeit aufgetragen wurde.

Der linke Graph der Abbildung 6 zeigt nahezu identische Kurvenverläufe der Thiol- und Alkinmonomerumsätze. Dieser Verlauf lässt auf eine stöchiometrische 2:1 Bindungsbildungen zwischen den Thiol- und Alkingruppen entsprechend der Zusammensetzung des Harzes ohne Nebenprodukte schließen. Lediglich der geringfügig höhere Alkinumsatz könnte aus eventuellen Homopolymerisationen des Vinylintermediates resultieren.⁶⁸ Die Umsatzgraphen des Thiolmonomers und des Alkinmonomers gleichen in ihrer Verlaufsform stark dem Umsatzgraphen des BDA (Abbildung 6: rechts, orangener Graph). Während das Methacrylatharz erst verzögert zum Belichtungsstart einen geringen Umsatz von $\sim 30\%$ nach 15 s aufweist¹⁴, wird durch die Thiol-In- und Acrylatpolymerisation mit einsetzender Belichtung sofort ein erheblicher Monomerumsatz generiert, sodass nach 15 s in beiden Systemen ein Monomerumsatz von $\sim 70\%$ vorliegt. Im Gegensatz zum Thiol-In Harz stagniert der Acrylatumsatz nach dieser beschleunigten Anfangsphase, sodass ein Gesamtumsatz von lediglich 79% nach 120 s Belichtungszeit resultiert. Die Polymerisation des MBDA Harzes erfolgt in der gleichen Zeitspanne mit einem ähnlich niedrigen Umsatz von 74%.¹⁴ Das Thiol-In System hingegen zeigt auch nach der anfänglich stark ausgeprägten Polymerisationsphase eine konstante, wenn auch geringere, Umsatzsteigerung, sodass ein Gesamtumsatz des Thiolmonomers von 91% und des Alkinmonomers von 96% nach 120 s resultiert.

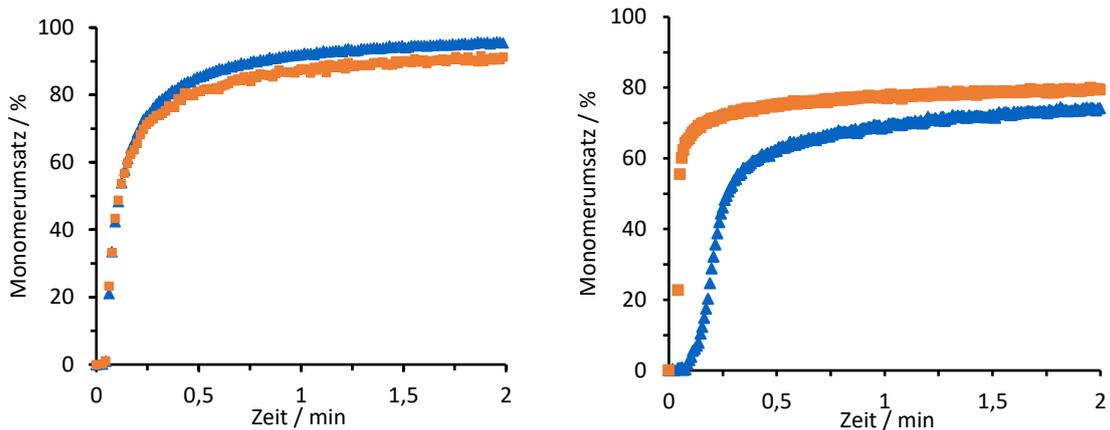


Abbildung 6: Realzeit FT-IR Messungen: links: Dreifachbindungs- und Thiolgruppenumsatz der Monomere MPE (Δ) und TMPMP (\square); rechts: Doppelbindungsumsatz der (Meth)acrylatmonomere MBDA (Δ) und BDA (\square).¹⁴

2.2.3.2 Charakterisierung der Polymerisationsgeschwindigkeit mittels Photo-DSC

Durch Photo-DSC Experimente wurde die Zeit (t_{\max}) bis zum Erreichen des Maximums der Polymerisations- Enthalpie (ΔH) des MPE / TMPMP Harzes bestimmt, was als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden kann. Die erhöhte Reaktionsrate des MPE / TMPMP Systems im Vergleich zum MBDA konnte durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Photo-DSC bestätigt werden.

Während das BDA Harz bereits nach 1,8 s das Maximum der Polymerisationsenthalpie erreicht hatte, benötigte das MBDA Harz 6,7 s (Tabelle 1). Das MPE / TMPMP Harz weist eine mittlere Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechend eines t_{\max} Werts von 4,3 s auf, welche jedoch signifikant höher ist, als jene vergleichbarer Thiol-In Harze, wie z.B. des publizierten BuPE / TMPMP Harzes.¹⁴

Tabelle 1: Zusammenfassung der Materialeigenschaften des MPE Alkinmonomers und dessen fotogehärteten Thiol-In Formulierungen, im Vergleich zu den Referenzproben BDA und MBDA.

Monomer	Viskosität / mPa*s	t_{\max} / s	Umsatz / %	T_g (max. tan δ) / °C	E' bei 37 °C / MPa	FWHM / °C
BDA ¹⁴	4,4	1,8	79	80 ± 6	1420 ± 30	-
MBDA ¹⁴	4,7	6,7	74	50 ± 38	1650 ± 20	-
MPE	2,4	4,3 ^a	96 ^a	55 ± 0 ^b / 71 ± 1 ^c / 56 ± 1 ^d	2420 ± 60 ^b / 2340 ± 30 ^c / 635 ± 15 ^d	14 ± 1 ^b / 22 ± 0 ^c / 40 ± 0 ^d

^a stöchiometrische Formulierungen mit TMPMP. ^b stöchiometrische Formulierungen mit PETMP. ^c stöchiometrische Formulierungen mit DiPETMP. ^d stöchiometrische Formulierungen mit ST.

2.2.3.3 Charakterisierung der thermo-mechanischen Eigenschaften mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA)

Zusätzlich zu den kinetischen Untersuchungen wurden die thermo-mechanischen Eigenschaften durch dynamisch-mechanische Analysen (DMA) und Schlagzähigkeitsexperimente nach Charpy des MPE Monomers in stöchiometrischen 1:2 Thiol-In Formulierungen (bezogen auf die Anzahl der funktionellen Gruppen) mit dem 6-fach funktionellen Thiolmonomere Dipentaerythriolhexa(3-mercaptopropionat) (DiPETMP) und dem vierfach funktionellen Thiolmonomer 2,2-Bis(((3-mercaptopropanoyl)-oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-mercaptopropanoat) (PETMP) durchgeführt (Abbildung 3). Beide Thiolmonomere wurden bereits in der Literatur erfolgreich zur Herstellung von schlagzähen Thiol-In Polymeren mit hohen Glasübergangstemperaturen eingesetzt.¹⁵

Die Abbildung 7 zeigt die DMA Kurven beider Thiol-In Formulierungen (links). Die erhaltenen Glasübergangstemperaturen (T_g (max. $\tan \delta$) beschreibt die Temperatur am Peak-Maximum des $\tan \delta$ und T_g onset die Temperatur am Schnittpunkt der Tangenten des elastischen Bereiches und des Glasübergangsbereiches des Speichermoduls), Speichermodule (E') und Peak-Halbwertsbreiten des $\tan \delta$ (FWHM) sind in der Tabelle 1 zusammengefasst dargestellt. Letztere können als Maß der Netzwerkhomogenität herangezogen werden.¹⁴ Die Formulierungen weisen deutlich höhere Speichermodule zwischen 2340 - 2420 MPa bei 37 °C auf, als die Photopolymere der (Meth)acrylatmonomere BDA (1420 MPa) und MBDA (1650 MPa). Der T_g onset der MPE / PETMP (roter Graph) Formulierung liegt bei 45 °C (T_g (max. $\tan \delta$) = 55 °C), während mit der Formulierung MPE / DiPETMP temperaturstabilere Polymere (schwarzer Graph) ein T_g onset von 55 °C (T_g (max. $\tan \delta$) = 71 °C) erzielt wurden. Die höhere Glasübergangstemperatur der MPE / DiPETMP Formulierung resultiert aus der gesteigerten Netzwerkdichte durch das sechsfach-funktionelle Thiolmonomer. Durch die höhere Funktionalität des DiPETMP werden zudem inhomogenere Netzwerke (FWHM = 22 °C) als durch das vierfach funktionelle PETMP (FWHM = 15 °C) gebildet, was durch den verbreiterten Glasübergangsbereich und den flacher abfallenden Speichermodul deutlich wird. Wie in der Literatur beschrieben, resultiert dieses Verhalten zum einen aus der höheren Viskosität der MPE / DiPETMP Formulierung, wodurch die Mobilität der Monomere stärker eingeschränkt ist und zum anderen aus der höheren Anzahl an kombinatorischen Bindungsmöglichkeiten zwischen den Thiol- und Alkingruppen.¹⁵ Durch die höhere Verzweigungsrate des DiPETMPs wird der Gelpunkt bei niedrigeren Monomerumsätzen als bei PETMP-haltigen Formulierungen erreicht, was zusätzlich die Monomermobilität signifikant einschränkt.⁷⁸ Dies wirkt sich negativ auf die Homogenität der Netzwerkstrukturen der Polymere aus.¹⁵

Die rechte Graphik der Abbildung 7 zeigt die DMA Kurven des 1,4- Butandiol diacrylats (BDA).¹⁴ Der Vergleich verdeutlicht, dass durch die Stufenwachstumsreaktion mit beiden Thiolmonomeren signifikant homogenere Polymere entstehen, als durch die Kettenwachstumsreaktion.

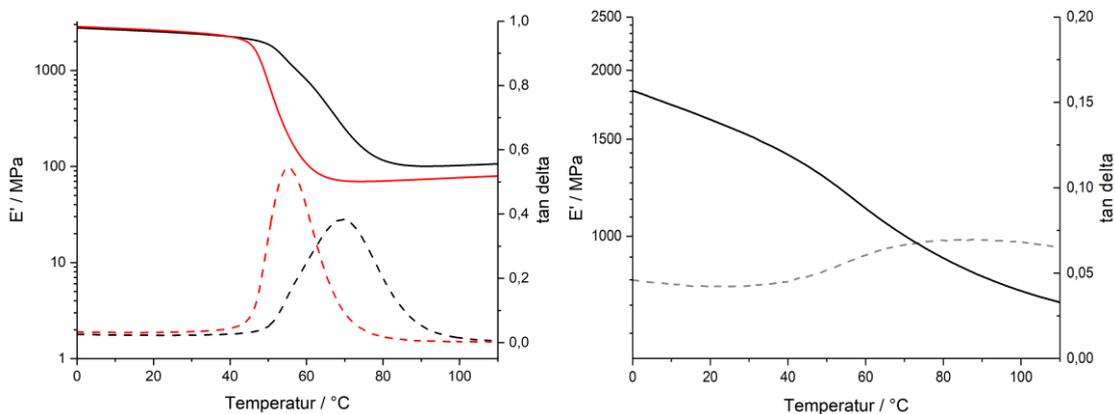


Abbildung 7: links: DMA Kurven der Thiol-In Formulierungen MPE / DiPETMP (schwarz) und MPE / PETMP (rot); rechts: DMA Kurven des BDA¹⁴. Der Speichermodul (E') wird als durchgängige und der Verlustfaktor ($\tan \delta$) als unterbrochene Linie in der Farbe der jeweiligen Formulierung dargestellt.

2.2.3.4 Charakterisierung der Schlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179)

Ergänzend zur DMA wurden von den Thiol-In Formulierungen MPE / PETMP und MPE / DiPETMP Schlagzähigkeitswerte nach Charpy bestimmt und mit denen des BDA verglichen (Abbildung 8). Die Schlagzähigkeit von Polymeren hängt neben der Struktur der Monomere auch von der Entwicklung von Schrumpfspannungen während der Polymerisation ab.¹⁸ Schrumpfspannung entsteht durch Polymerisationsreaktionen von freien Monomeren nach dem Erreichen des Gelpunktes. Desto geringer die Anzahl an freien Monomeren nach Erreichen des Gelpunktes ist, desto geringer ist die resultierende Schrumpfungsspannung.⁸² Aus Stufenwachstumsreaktionen resultieren zusätzlich zu einem erhöhten Monomerumsatz am Gelpunkt reaktionsbedingt homogenere Netzwerke, weshalb in Abhängigkeit der Netzwerkhomogenität bei vergleichbaren Monomerformulierungen höhere Schlagzähigkeitswerte erzielt wurden.¹³

Dementsprechend wurden durch das Harz MPE / PETMP der höchste Schlagzähigkeitswert von 21 kJ/m² erzielt, gefolgt von den Polymeren der Formulierung MPE / DiPETMP mit 17 J/m². Aufgrund des starken Polymerisationsschrumpfs von Acrylatharzen wurde der signifikant geringste Schlagzähigkeitswert von lediglich 3 kJ/m² durch BDA¹⁴ erhalten (Abbildung 8).

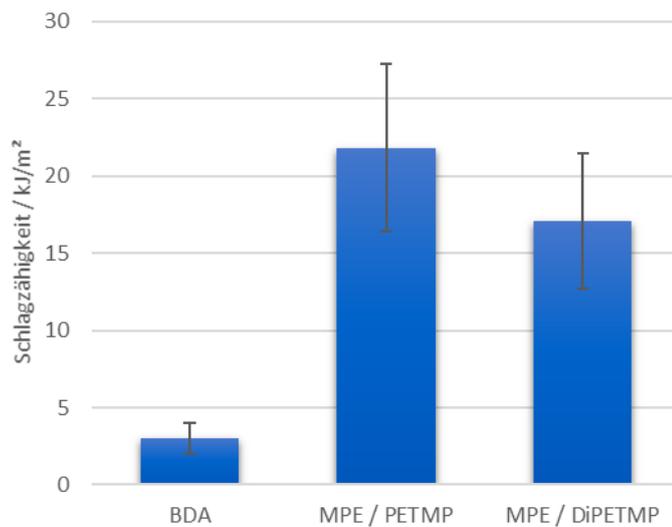


Abbildung 8: Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen MPE / PETMP, MPE / DiPETMP und des Acrylats BDA¹⁴.

2.2.4 Herstellung und Charakterisierung des Thiol-Ink-Jet Lack (IJL)

Aufgrund der niedrigen Viskosität und der hohen EC₅₀ Konzentration des MPE Monomers, wurde in weiterer Folge ein transparenter Überzugslack auf Thiol-In Basis für den Tintenstrahldruck entwickelt. Durch die höheren Viskositäten eignen sich die Thiolmonomere PETMP und DiPETMP nur bedingt als zweite Hauptkomponenten einem Ink-Jet Lack. Die polaren Estergruppen der Mercaptopropionatgruppen weisen zudem eine gesteigerte Affinität gegenüber Wasserabsorptionen auf, was zu einer Minderung der, für medizinische Materialien notwendigen, mechanischen Eigenschaften der gebildeten Polymere im Körper führen könnte.^{79,80} Als zusätzliches Thiolmonomer wurde deshalb das niederviskose Silantetrayltetrakis(propan-1-thiol) (ST) verwendet (Abbildung 3), welches bereits in der Literatur als niedrigviskoses Thiolmonomer mit guten Reaktivitäten in Stufenwachstumsreaktionen, sowie mit einer hohen Lagerstabilität und einer geringen Geruchsentwicklung beschrieben wurde.⁸⁰ Dieses Thiolmonomer wurde außerdem als Komponente in Thiol-En basierenden biokompatiblen Materialien zur Augmentation von Hartgeweben patentiert.⁸³

Die Zusammensetzung des Ink-Jet Lacks umfasste neben 50 mol% MPE und 50 mol% ST zusätzlich 0,25 gew. % Propylgallat (als Stabilisator) und 1 gew. % Irgacure 2959 als Photoinitiator. Die Formulierung wies eine Dichte von 1,05 g/mL und eine Oberflächenspannung von 38 mN/m auf. Die Viskosität bei 30 °C betrug 11 mPa*s. Zur

Optimierung der Oberflächenspannung wurden die Additive TegoWet 270 und BYK 333 in verschiedenen Gewichtsanteilen getestet, wobei sich als optimale Additivierung eine Zugabe von 0,05 gew. % BYK 333 herausstellte. Die Oberflächenspannung wurde dadurch auf 33,6 mN/m gesenkt. Sowohl die Viskosität als auch die Oberflächenspannung lagen somit im angestrebten stabilen Druckbereich von Ink-Jet Tinten.⁵¹

2.2.4.1 Untersuchung der thermo-mechanischen Eigenschaften

Die DMA der Formulierung MPE / ST ergab einen T_g onset von ca. 45 °C, welcher vergleichbar hoch ist wie jener der Formulierung MPE / PETMP. Dadurch erfüllt das Photopolymer ein essentielles Kriterium für medizinische Materialien, welche eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Körpertemperatur aufweisen sollen.⁶⁴ Vergleichbare Thiol-In Polymere aus Alkinether-Monomeren mit dem Thiolmonomer ST wiesen hingegen lediglich Glasübergangstemperaturen unterhalb der Körpertemperatur auf, weshalb diese Harze nicht im medizinischen Hartgewebereich als Ersatzmaterialien anwendbar sind.¹⁴ Der FWHM Wert des MPE / ST Photopolymers ist mit 40 °C zwei bis dreimal höher, als der der MPE / PETMP bzw. MPE / DiPETMP Polymere. Dennoch sind die beschriebenen Glasübergangsbereiche der drei Photopolymere schmal im Vergleich zu Kettenwachstumsnetzwerken, wie z.B. von den (Meth)acrylatmonomeren BDA und MBDA.¹⁴

2.2.4.2 Evaluierung der Druckparameter

Die Druckparameter wurden mit dem optimierten Lack auf einem Ink-Jet Testdrucker (Fujifilm Dimatix 2800, 10 pL Tropfenvolumen) evaluiert.

Die Abbildung 9 zeigt den Tropfenflug und die dazugehörige Waveform (Spannungskurve zur Aktivierung des Piezokristalls) des untersuchten Ink-Jet Lacks. Das gebildete Tropfenfilament holt innerhalb von 50 µs den Tropfen vollständig ein (mittleres Bild). Die Tropfengeschwindigkeit betrug unter den verwendeten Parametern 6 - 6,5 m/s. Die Waveform bestand aus vier gleichmäßig verteilten Abschnitten und zeichnete sich durch eine einfache Abfolge der Segmente aus. Die „Open-Time“ betrug über 15 min, was den maximalen Zeitraum zwischen Druckstopp und erneutem Druckstart ohne das Verstopfen einzelner Druckdüsen beschreibt.

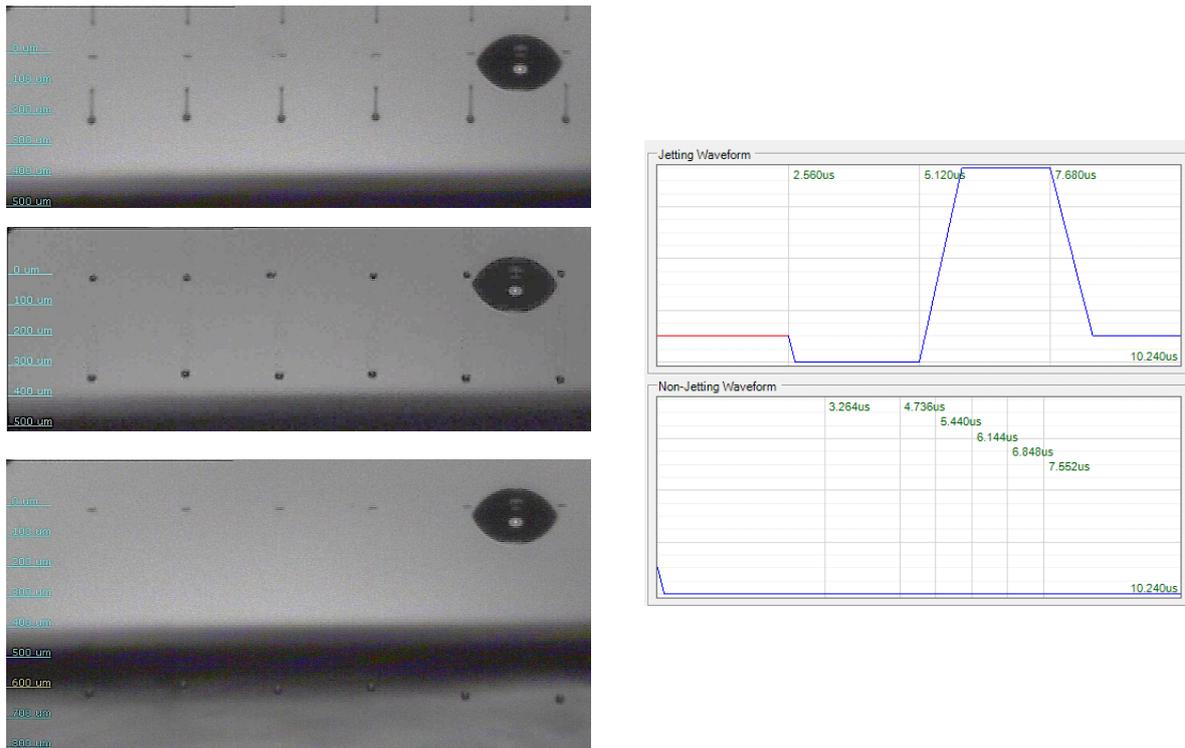


Abbildung 9: links: Tropfenflug des IJL; rechts: verwendete „Waveform“.

Die Abbildung 10 zeigt eine Aufnahme durch die im Drucker verbaute Kamera einer gehärteten Lackschicht des Ink-Jet Lacks auf einem Aluminiumsubstrat (Carcano Alu 12). Auf dem Bild ist der Rand des Druckbereiches von links unten nach rechts oben zu sehen, wobei die rechte untere Hälfte des Bildes die Lackschicht zeigt und der linke obere Bereich das nicht beschichtete Substrat. Die einzelnen Drucklinien, welche im Grenzbereich des Substrates und des Druckbereiches durch kleine Rundungen erkennbar sind, fließen durch den Tropfenkontakt auf der Oberfläche zu einer gleichmäßigen Lackschicht zusammen. Zur Generierung des gleichmäßigen Druckbilds wurde der Lack mit einem Tropfenabstand von 20 µm (Auflösung = 318 dpi) gedruckt, was ungefähr dem Radius eines einzelnen Tropfens auf dem verwendeten Substrat entspricht.

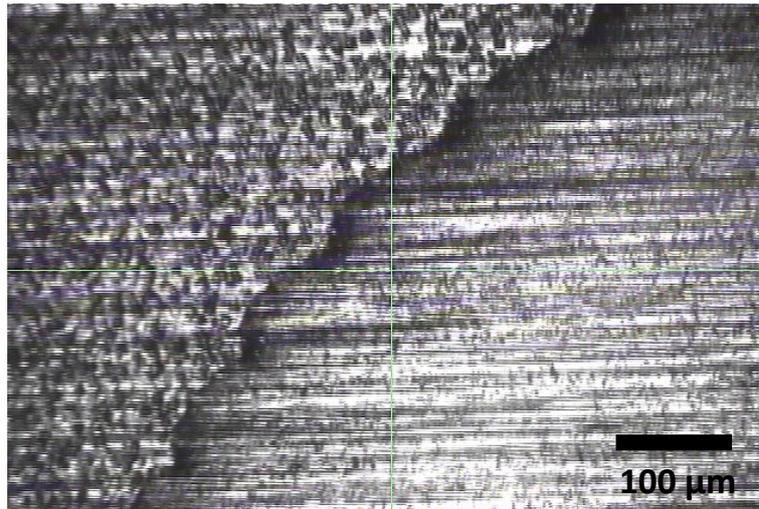


Abbildung 10: Thiol-Ink Jet Druckergebnis auf beschichteter Alufolie nach UV-Härtung. Das Bild wurde mit der druckerinternen Kamera aufgenommen.

Der Lack konnte über 14 Tage bei Raumtemperatur im Reservoir des Druckkopf gelagert werden, ohne dass eine Beeinträchtigung der Düsenfunktionen beobachtet wurde.

2.2.5 Biologische Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen

Osteosarcomazellen werden in der medizinischen Biologie als Modelle für Osteoblastzellen eingesetzt, da sie osteoblastspezifische Gene tragen.⁸⁴ Die Anhaftung von Zellen auf Substratoberflächen ist eine Grundvoraussetzung für das Zellwachstum und die damit verbundene Biokompatibilität von Materialien.⁸⁵ Dabei sind die Struktur und die Polarität der Oberflächen für die Anhaftung maßgebende Faktoren. Bei biokompatiblen Materialien sind zusätzlich zu einer guten Anhaftung von Zellen auch Zellteilungen an den Oberflächen beobachtbar.⁸⁶

Eine mögliche Anwendung des evaluierten Ink-Jet Lacks (IJL) könnten, aufgrund der geringen Zytotoxizität der Monomere und der hohen thermo-mechanischen Eigenschaften der resultierenden Polymere, die Beschichtung von Knochenimplantaten zur Verbesserung des Heilprozesses sein. Zur Überprüfung der Anwendungstauglichkeit wurden biologische Tests zur Ermittlung des Adhäsionsverhaltens von Osteosarcomazellen auf der Oberfläche des Photopolymers durchgeführt.

2.2.5.1 Oxidation der Probenoberflächen

Zur Herstellung der Probenkörper wurde die optimierte Ink-Jet Formulierung mittels Rotationsbeschichtung in einem Aluminiumtiegel gleichmäßig verteilt und währenddessen mit einer UV-Lampe gehärtet. Anschließend wurden der erhaltene Polymerfilm aus den Tiegeln herausgelöst und in die Probenform geschnitten.

Zusätzlich zu unbehandelten Proben wurden Proben mit oxidierter Oberfläche mittels Methyltrioxorhenium (MTO) hergestellt, um ggf. eine verbesserte Anhaftung der Zellen zu ermöglichen.⁸⁷ Die Oxidation wurde durch Kontaktwinkelmessungen mit Wassertropfen verifiziert. Es war eine Verringerung des Kontaktwinkels um 24° zwischen der nicht-oxidierten Proben ($71^\circ \pm 1^\circ$) im Vergleich zu den oxidierten Proben ($47^\circ \pm 1^\circ$) zu beobachten.

Zusätzlich wurde die Oxidation mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) im energiespezifischen Bereich der im 2p Orbital befindlichen Rumpfelektronen von Schwefelatomen (S2p) zwischen 175 -155 eV überprüft (Abbildung 11). Bei dieser Oberflächencharakterisierungsmethode werden Elektronen tiefliegender Atomorbitale mittels Röntgenstrahlen durch Photoemissionsprozesse als Photoelektronen freigesetzt und anschließend detektiert. Anhand der spezifischen Energiebereiche dieser Photoelektronen wird qualitativ die atomare Zusammensetzung der Oberfläche von Feststoffen, ohne diese zu zerstören, bestimmt.⁸⁸ Die XPS Analysen der nicht oxidierten Lackproben zeigten ein deutliches S2p Signal bei 162 eV, welches durch nicht oxidierte Schwefelatome in -SH Gruppen an der Probenoberfläche hervorgerufen wird. Zusätzlich wurde ein schwach ausgeprägter Peak bei 168 eV detektiert, welcher charakteristisch für oxidierte Schwefelatome, wie z.B. in -SO₂H Gruppen ist (Abbildung 11, roter Graph). Im Gegensatz dazu wiesen die mit MTO behandelten Proben nur einen singulären Peak bei 168 eV auf, was auf eine nahezu quantitative Oxidation der oberflächlichen Thiolgruppen zurückzuführen war (Abbildung 11, schwarzer Graph).

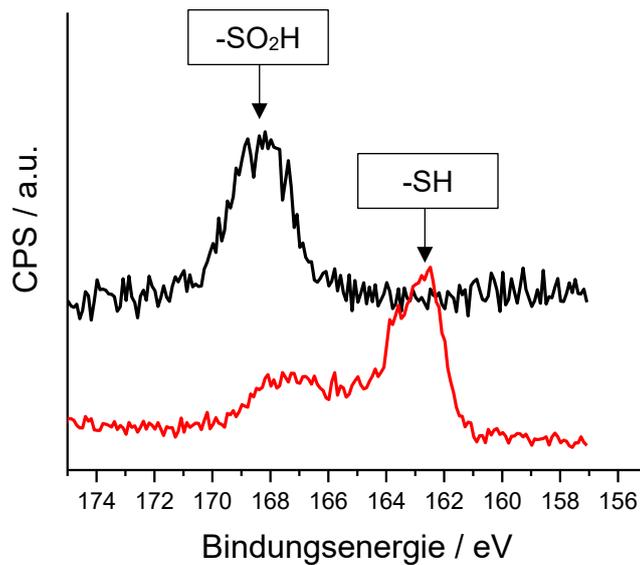


Abbildung 11: XPS Scan des S2p Signals der nicht oxidierten (rot) und oxidierten Oberfläche (schwarz) des IJL.

2.2.5.2 Charakterisierung des Adhäsionsverhaltens der Osteosarcomazellen

Neben den oxidierten und nicht-oxidierten Proben des Ink-Jet Lacks wurden als negativ Kontrollmaterialien Proben aus 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) untersucht. Als positiv Kontrollmaterial wurden Zellkulturplatten eingesetzt.

Erwartungsgemäß wurden die besten Zelladhäsionen auf den Zellkulturplatten beobachtet. Neben einer Erhöhung der Zellanzahl während der Inkubationszeit wurden zusätzlich Zellteilungsprozesse mikroskopisch nachgewiesen, welche in Abbildung 12 A durch Pfeile gekennzeichnet sind. Alle weiteren Proben führten zu einer Dezimierung der Zellanzahl, was durch die mikroskopischen Aufnahmen B, C und D verdeutlicht wird. Zusätzlich wurde bei keiner Probe eine Zellteilungsaktivität beobachtet. Die längliche Morphologie der Zellen auf den oxidierten und nicht-oxidierten Proben des Ink-Jet Lacks (Bilder B und C der Abbildung 12), lassen jedoch auf teilweises Anhaften der Zellen schließen. Im Gegensatz dazu zeigen die Zellen auf BDA eine kugelartige Form, was auf kein Anwachsverhalten hindeutet und vermutlich auf nicht angewachsene Zellkerne im Zellmedium zurückzuführen ist.

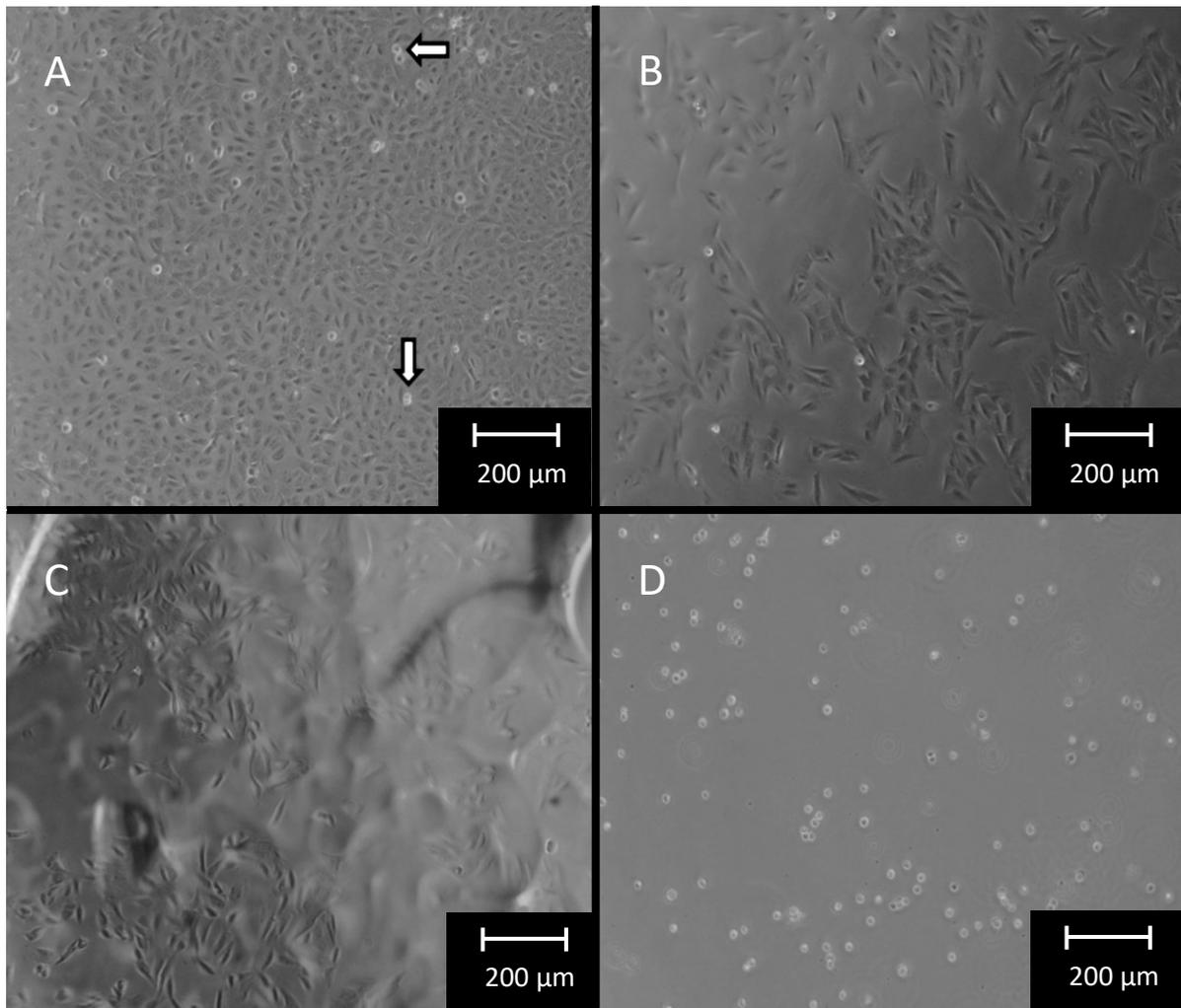


Abbildung 12: Mikroskopiebilder der Osteosarcomazellen auf der Zellkulturplatte (A), auf der unbehandelten Oberfläche des Ink Jet Lacks (B), auf der oxidierten Oberfläche der Ink Jet Lacks (C) und auf 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) (D).

Anschließend an die mikroskopischen Untersuchungen wurde die Anzahl der angewachsenen Osteosarcomazellen durch die Behandlung der Oberflächen mit Trypsin bestimmt. Die unbehandelte Ink-Jet Lack Probe wies 38% und die oxidierte Probe 16% der Zellanzahl im Vergleich zur Zellkulturplatte auf. Die Anzahl der angewachsenen Zellen an der Oberfläche des BDAs belief sich auf 2%, was unter anderem auf die hohe Zytotoxizität des Materials zurückzuführen ist.

2.2.6 Antimikrobielle Oberflächenmodifikation und Charakterisierung nach ISO 22196:2011-08

Die Oberfläche von medizinischen Produkten, wie z.B. Zahnschienen oder Gegenständen mit häufigem Hautkontakt, wie z.B. Türkäufe oder Kinderspielzeug, bieten oftmals krankheitserregenden Mikroorganismen eine ideale Wachstumsumgebung, wodurch Entzündungen und Krankheiten vermehrt auftreten und verbreitet werden können.⁸⁹ Eine Möglichkeit die Keim- bzw. Bakterienanzahl auf Oberflächen zu dezimieren ist der Einsatz von alkylsubstituierten quartären Ammoniumsalzen, welche durch die Penetration der Bakterienmembranen die Viabilität dieser einschränken, ohne dass antibiotikaresistente Bakterienstämme entstehen.⁹⁰⁻⁹²

In diesem Zusammenhang wurde während dieser Arbeit ein antimikrobielles Acrylatmolekül mit einem alkylsubstituierten quartären Ammoniumsalz synthetisiert, welches dazu genutzt wurde, die Oberfläche des vorgestellten Ink-Jet Lacks mittels Thiol-Michael-Additionsreaktion unter basischen Bedingungen zu modifizieren. Diese Art der Oberflächenmodifikation wird in der Literatur als „Grafting-to“ Ansatz beschrieben, wodurch Oberflächen mit zweckspezifischen Eigenschaften erzeugt werden können.⁹³

2.2.6.1 Synthese des antimikrobiellen Acrylatmoleküls

Gemäß einer Vorschrift von Yue et al.⁹⁴ wurde das Acrylatmolekül N-(2-(acryloyloxy)ethyl)-N,N-dimethylhexadecan-1-ammonium-bromid (QAAHD) in Dichlormethan (DCM) mit einer Ausbeute von 60% synthetisiert (Abbildung 13).

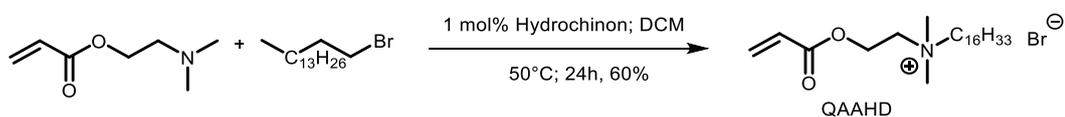


Abbildung 13: Synthese des Acrylatmonomers QAAHD.

Das Molekül zeichnet sich durch antimikrobielle Eigenschaften aus, welche zum einen aus dem langen Alkylende resultieren, zum anderen auf dem quartären Ammoniumsalz basieren. Beide Strukturen führen zu Interaktionen mit Zellmembranen von Mikroorganismen, wodurch diese u.a. aufgelöst werden und der Zelltod eingeleitet wird. Je länger die Alkylkette ist, desto

größer ist die antimikrobielle Wirkung des Moleküls, weshalb bei dieser Synthese 1-Bromhexadecan als Reaktant eingesetzt wurde.^{91,95} Im Unterschied zur Literatur wurde anstatt Diaminoethylmethacrylat der Ausgangsstoff Diaminoethylacrylat verwendet, sodass, entsprechend der höheren Reaktivität von Acrylatgruppen in Thiol-Michael Reaktionen im Gegensatz zu Methacrylatgruppen, die Kopplung zur Polymeroberfläche vermehrt stattfindet.^{94,96}

2.2.6.2 Oberflächenmodifikation mittels Thiol-Michael Additionsreaktion

Das Molekül QAAHD wurde dazu verwendet die Oberfläche der Polymerproben des Thiol-Ink-Jet Lackes zu modifizieren. Dazu wurde der optimierte Ink-Jet Lack auf Glasplatten aufgerakelt und mittels UV-Lampe gehärtet. Anschließend wurde die Modifikation der oberflächlichen Thiolgruppen mittels Thiol- Michael Additionsreaktion unter basischen Bedingungen durch Triethylamin (TEA) mit QAAHD durchgeführt (Abbildung 14). Die auf diese Weise modifizierten Photopolymere wiesen nach mehrfachen Wasch- und Trocknungs-Prozessen optisch eine leichte Trübung im Gegensatz zu nicht-modifizierten Proben auf.

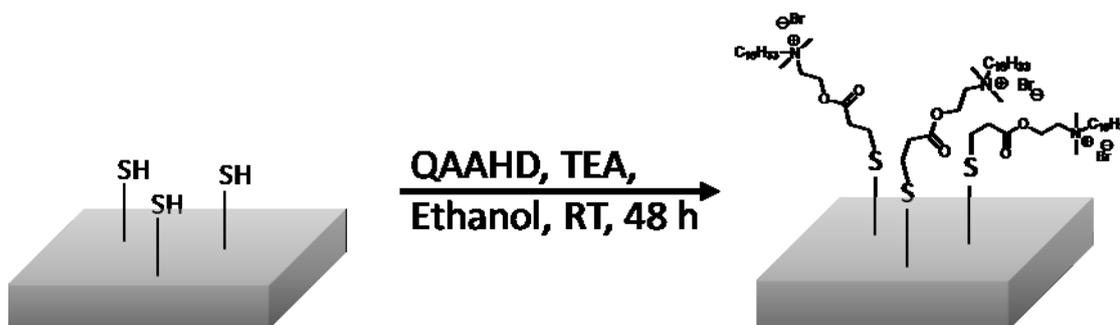


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation mit QAAHD.

Die Oberflächenmodifikation wurde mittels XPS-Analyse überprüft und verifiziert. Die Abbildung 15 zeigt den XPS-Scan im Energiebereich von 410 – 394 eV, entsprechend des Energieniveaus des 1s Rumpforbitalelektrons von Stickstoffatomen (N1s), der nicht modifizierten Referenzprobe (schwarz) im Vergleich zur modifizierten Ink-Jet Lack Probe (rot). Während bei der Referenzprobe kein Signal detektiert wurde, wurde für die modifizierte Probe ein einzelner Peak bei 402 eV detektiert, welcher charakteristisch für Ammoniumionen ist.

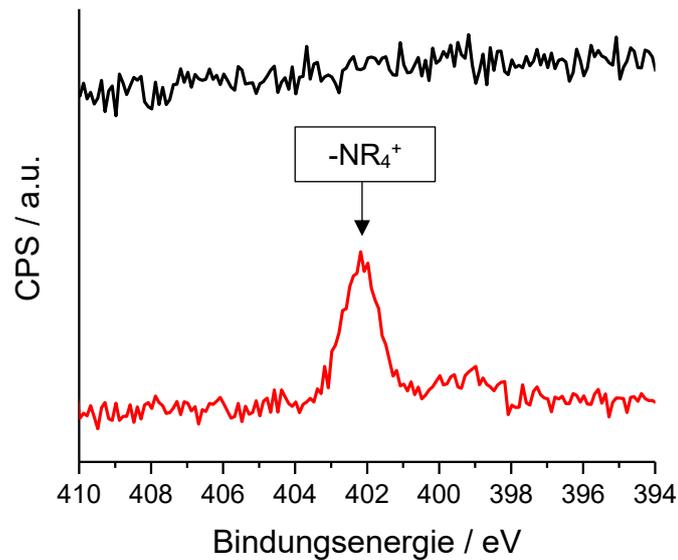


Abbildung 15: XPS Scan des N1s Signals des nicht modifizierten (schwarz) und modifizierten Oberfläche des Ink-Jet Lacks.

Zudem wurde die Oberflächenspannung der Proben durch Kontaktwinkelmessungen mit Wassertropfen überprüft, wobei eine Kontaktwinkelzunahme von 13° der nicht-modifizierten ($71^\circ \pm 1^\circ$) im Vergleich zu modifizierten Proben ($84^\circ \pm 2^\circ$) gemessen wurde. Die hydrophobere Oberfläche der modifizierten Proben resultiert aus den unpolaren aliphatischen C_{16} -Ketten des QAAHD Moleküls.

2.2.6.3 Charakterisierung der antimikrobiellen Wirksamkeit nach ISO 22196:2011-08

Sowohl von modifizierten Proben (Positivkontrolle), als auch von nicht-modifizierten Proben (Negativkontrolle) des Ink-Jet Lacks wurde die antimikrobielle Wirksamkeit nach ISO 22196:2011-08 untersucht. Die Tests wurden mit den Bakterienstämmen *Staphylococcus Aureus* ATCC 6538 und *Escherichia Coli* NCTC 10538 in einer Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der antimikrobiellen Untersuchungen.

	Name der Prüfbakterien (Stammnummer)	
	S. Aureus (ATCC 6538)	E. Coli (NCTC 10538)
Konzentration des Inokulats (KBE/mL)	5,57 log	5,75 log
U ₀	3,43 log	3,35 log
U _t	5,49 log	6,48 log
A _t	4,49 log	4,11 log
R [log]	1,00 log	2,37 log
R [%]	90%	99,6%

U₀ = dekadisch logarithmischer Mittelwert der koloniebildenden Einheiten (KBE) pro Fläche (KBE / cm² [log]) der nicht modifizierten Proben (Negativkontrolle) direkt nach der Kontamination mit den Bakterien; U_t = Mittelwert der KBE / cm² [log] der Negativkontrolle nach 24 h Kontamination; A_t = Mittelwert der KBE/cm² [log] der modifizierten Proben (Positivkontrolle) nach 24 h Kontamination.

Die Berechnung der dekadisch logarithmischen antibakteriellen Wirksamkeit R [log] und der prozentualen antibakteriellen Wirksamkeit R [%] erfolgt nach den Formeln:

$$R [\log] = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (1)$$

$$R [\%] = 100 - (KBE A_t / KBE U_t) * 100 \quad (2)$$

Nach 24 h Inkubationszeit bei 37 °C wurde eine antibakterielle Wirkung der modifizierten Prüfkörper gegenüber *S. Aureus* um 1,00 log und gegenüber *E. Coli* um 2,37 log im Vergleich zu nicht modifizierten Proben nachgewiesen. Diese Werte entsprechen vergleichsweise zur Negativkontrolle einer KBE Dezimierung von 90% der *S. Aureus* Bakterien bzw. einer fast 100%tigen antimikrobiellen Wirksamkeit gegen *E. Coli* Bakterien. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur mit vergleichbaren antimikrobiellen Monomeren gegen beide Bakterien erzielt.⁹⁰ Beide Bakterienarten sind weitverbreitete potenzielle Krankheitserreger, durch welche bei immunschwachen Menschen, wie z.B. Kleinkinder, zahlreiche gastroenterologische- und urogenitale- Krankheiten, hervorgerufen durch *E. Coli* Bakterien, bzw. Haut- und Organentzündungen, hervorgerufen durch *S. Aureus* Bakterien, entstehen können.⁹⁷ Beide Bakterienstämme haben zudem bereits multiresistente Unterarten gegen einige gängige Antibiotika ausgebildet, weshalb die vorgestellte antimikrobielle Modifizierung eine wirksame Methode gegen die Verbreitung solcher Keime durch kontaminierte Oberflächen mit häufigem Hautkontakt darstellen könnte.⁹⁸

2.3 Zusammenfassung

Das niederviskose Alkinmonomer MPE wurde durch eine Williamson Ethersynthese unter nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert und weiterhin erfolgreich als Hauptkomponente in einem Thiol-In basierenden Ink-Jet Lack eingesetzt. Das Monomer zeichnet sich durch eine sehr geringe Zytotoxizität ($EC_{50} = 10 \text{ mM}$) im Vergleich zu den (Meth)acrylatmonomeren BDA und MBDA aus und erscheint dadurch für eine Anwendung im medizinischen Bereich geeignet zu sein. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Monomere der Thiol-In Formulierung MPE / TMPMP mit einer hohen Polymerisationsgeschwindigkeit unter nahezu quantitativen Monomerumsätzen polymerisierten. Die DMA der Photopolymere aus den Harzen MPE / PETMP und MPE / DiPETMP ergaben Module von über 2300 MPa bei 37 °C mit Glasübergangstemperaturen $> 55 \text{ °C}$, welche zudem vielfach höhere Schlagzähigkeitswerte als vergleichbare Acrylatpolymere aufwiesen. Die untersuchten Materialien erfüllen damit die thermo-mechanischen Grundvoraussetzungen von Medizinprodukten, welche im menschlichen Körpertemperaturbereich eingesetzt werden sollen.

Um eine ausreichend niedrige Viskosität für den Ink-Jet Druck zu erreichen, wurde neben den Mercaptopropinat-Thiolmonomeren ein niederviskoses auf Silan basierendes Thiolmonomer (ST) als Hauptkomponente neben dem Alkinmonomer MPE in einer Harzformulierung untersucht. Das optimierte Harz konnte erfolgreich an einem Testdrucker mit einem stabilen Tropfenflug und einer gleichmäßigen Filmbildung auf Aluminium gedruckt werden. Die Glasübergangstemperatur (T_g (max. $\tan \delta$)) des MPE / ST Polymers lag bei 56 °C, während ein Speichermodul bei 37 °C von $\sim 635 \text{ MPa}$ erreicht wurde. Biologische Adhäsionsuntersuchungen mit Osteosarcomazellen zeigten, dass der Ink-Jet Lack einen 13-fach höheren Zellbewuchs, als das vergleichbare Acrylatpolymer aufwies. Dieser Lack könnte dadurch zur Beschichtung von additiv gefertigten, medizinischen Kunststoffimplantaten zur Verbesserung des Heilungsprozesses eingesetzt werden. Zusätzlich wurde die Oberfläche des Polymers mit einem antimikrobiellen Monomer modifiziert, wodurch eine effiziente Wirkung der Kunststoffbeschichtung gegen das Bakterium *E. Coli* nachgewiesen wurde. Das lighthärtende Lacksystem zeigt somit ein hohes Potential zur Anwendung als Überzugslack von Oberflächen mit häufigem Hautkontakt (z.B. Spielzeug, Türknäufe, medizinische Geräte) zur Vermeidung von Keimtransfer und der Verbreitung von Krankheitserregern.

2.4 Experimentalteil

2.4.1 Materialien

2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959) (*Sigma-Aldrich*, 98%), Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid / 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon Gemisch (*Sigma-Aldrich*), Propylgallat (*Sigma-Aldrich*, 98%), Methyltrioxorhenium(VII) (*Sigma-Aldrich*, 71-76%), Wasserstoffperoxidlösung (*Sigma-Aldrich*, 30%), Acetonitril (*VWR*, > 99%), Isopropanol (*VWR*, > 98%) 1,4-Butandioldiacrylat (*Sigma-Aldrich*, 90%) und 1,4-Butandioldimethacrylat (*Sigma-Aldrich*, 95%) wurden kommerziell erworben. Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate (Irgacure TPO-L), wurde von *BASF* zur Verfügung gestellt. Dipentaerythritolhexakis(3-mercaptopropionate) (DiPETMP), Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP) und Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat) (TMPMP) wurden von *Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG* erworben. Silantetrayltetrakis(propan-1-thiol) (ST) wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.⁸⁰

2.4.2 Geräte und Methoden

2.4.2.1 RT-FT-IR Spektroskopie

Die kinetischen Realzeit- (RT)-FT-IR Messungen wurden auf einem VERTEX 70 (*Bruker*, Billerica) Gerät im Reflexionsmodus mit einer A513 Einheit durchgeführt. Dazu wurde 1 mL des Harzes zwischen zwei CaF₂ Plättchen (8 mm Durchmesser, 1 mm Dicke) aufgetragen und mit einer Omnicure s1000 (*Lumen Dynamics*, Mississauga) UV Lampe, im Abstand von 9 cm zwischen Probe und Lichtleiter (entspricht 22 mW/cm² auf der Probenoberfläche), belichtet und alle ~ 0,9 ein IR-Spektrum aufgenommen. Für die RT-FT-IR Messungen wurde das Bis(prop-2-yn-1-yloxy)methan (MPE) Alkinmonomer mit 5 gew. % des Photoinitiatorgemisches Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid / 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon und einer stöchiometrischen Menge des Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) (TMPMP) gemischt. Die Messungen der (Meth)acrylatmonomere wurden ohne Thiolkomponente durchgeführt. Die Auswertung der Messungen wurde durch die Software OPUS 7 durchgeführt, mit welcher die Absorptionsbanden integriert wurden und der zeitliche Monomerumsatz über die Flächenabnahme bestimmt wurde.

2.4.2.2 Photo-DSC

Die Photo-DSC Experimente wurden an einem NETZSCH photo-DSC 204 F1 Phoenix Gerät der Firma *NETZSCH* bei 50 °C in Aluminiumtiegeln unter Stickstoffatmosphäre mit jeweils 8 mg Harzmenge durchgeführt. Dem MPE / TMPMP Harz wurden 5 gew. % des Photoinitiatorgemisches Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphineoxid / 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon zugeben. Die UV Lampe Omnicure s2000 wurde mit einer Leistung von 1 W/cm² verwendet, was einer Lichtintensität von 80 mW/cm² auf der Probenoberfläche entspricht. Der Wellenlängenbereich lag zwischen 250 - 445 nm. Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und t_{\max} wurden die Proben zweifach für 10 min, mit einer zwischenzeitigen Pause von 2 min, bestrahlt. Für die Analyse wurde der zweite Durchgang vom ersten subtrahiert, sodass die Enthalpiekurve erhalten wurde.

2.4.2.3 Ink Jet Drucker

Die Ink-Jet Experimente wurden an einem Dimatix Material Printer (DMP)-2381 (*FujiFilm*[®] *Dimatix*, Santa Clara, USA) durchgeführt. Dabei wurden piezo Einwegdruckerpatronen mit 16 Nozzeln verwendet, welche in einem Abstand von 254 µm linear angeordnet waren. Die Düsen des Druckkopfes erzeugten ein Tropfenvolumen von 10 pL (DMC-11610). Der Druck wurde bei einer Druckkopftemperatur von 30 °C, einer Spannung von 18,4 V und einer Druckfrequenz von 2 kHz durchgeführt. Zur Härtung wurde der Lichtleiter einer OminCure S1000 / 100 W UV-Lampe durch eine Vorrichtung seitlich am Druckkopf montiert. Die gedruckten Schichten wurden dadurch unmittelbar (~1 s) nach dem Druck mit einer Leistung von $32 \pm 0,5$ mW/cm² (gemessen in einem Abstand von 2,5 cm) gehärtet.

2.4.2.4 Kernresonanzspektroskopie

Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektren wurden auf einem *Varian* 400-NMR Spektrometer bei 399.66 MHz bzw. 100.5 MHz aufgenommen und wurden auf Si(CH₃)₄ kalibriert. Die Akquisition des ¹H-NMR-Spektrums wurde mit einer Relaxationsverzögerung von 10 s und ein 45°-Puls durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf die in der Literatur angegebenen Peakwerte der verwendeten Lösungsmittel referenziert.⁹⁹

2.4.2.5 Rheologiemessungen

Die Viskositäten der Formulierungen wurden mittels Kegel-Platte-Rheometers (MCR-102) der Firma *Anton Paar* (Graz, Österreich) bestimmt. Der verwendete Kegel (MK22) aus Titan hat einen Durchmesser von 60 mm sowie einen Öffnungswinkel von 0,58°. Die

Schergeschwindigkeit des Kegels betrug 300 s^{-1} während im Abstand von 3 s Messpunkte aufgenommen wurden. Die Messungen wurden bei 23, 25, 30, 35, 40, 45, 50 und $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Fehler der erzielten Messergebnisse beläuft sich auf $\pm 5\%$.

2.4.2.6 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die viskoelastischen Eigenschaften wurden mit Hilfe des DMA-Analysegeräts DMA/SDTA 861 der Firma *Mettler Toledo* charakterisiert. Hierfür wurden die Proben während der Messung auf Zug beansprucht. Das Gerät besitzt eine Heizrate von 2 K/min in einem Temperaturbereich von $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Frequenz während den Messungen wurde auf 1 Hz festgelegt. Der Glasübergangstemperatur wird durch den Schnittpunkt einer Tangentenkonstruktion an der oberen Basislinie und am ersten Wendepunkt des Speichermoduls bestimmt (T_g onset). Aus Vergleichszwecken wurde zusätzlich die Glasübergangstemperatur am Peak-Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ bestimmt.

Zur Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften wurden von den Harzen Prüfkörper der Maße $1 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$ innerhalb einer PTFE beschichteten Probenform mit einer Glasplattenabdeckung hergestellt. Die Proben wurden mit einem Lighthammer 6 (*Fusion UV System*) mit einer Hg-Lampe von jeder Seite mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 3,8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) gehärtet. Als Photoinitiator wurde den Formulierungen $3 \text{ gew. } \%$ Irgacure TPO-L und als Stabilisator $0,2 \text{ gew. } \%$ Propylgallat zugegeben.

2.4.2.7 Schlagzähigkeitsmessungen nach Charpy

Die Schlagbiegeversuche nach CHARPY wurden auf dem Gerät CEAST RESIL 25 laut der ISO 179 durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die angezeigte Schlagarbeit aufgrund der auftretenden Reibungsverluste korrigiert.

Jeweils 10 Prüfkörper der Harze wurden in den Maßen $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ hergestellt. Dazu wurde das Harz zwischen zwei Glasplatten mit einem Lighthammer 6 (*Fusion UV System*) mit einer Hg-Lampe mehrschrittig gehärtet. Schritt 1: 5 Durchgänge mit einer Bahngeschwindigkeit von 8 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 1,6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Schritt 2: 10 Durchgänge mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 7,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Anschließend wurden die Proben aus den Probenformen gelöst. Schritt 3: Die Proben wurden auf $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und erneut 5 Durchgänge lang bei 40% iger Lichtintensität mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min ($E = 13,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) gehärtet. Als

Photoinitiator wurde den Formulierungen 3 gew. % Irgacure TPO-L und als Stabilisator 0,2 gew. % Propylgallat zugegeben.

2.4.2.8 Oberflächenspannung und Dichtebestimmung

Die Oberflächenspannung wurde an einem Kontaktwinkelmessgerät DSA100 (Krüss, Hamburg, Germany) durch die hängende und liegende Tropfen Methode gemessen. Die angegebene INL Dichte wurde mit einem Pyknometer bei 20 °C bestimmt.

2.4.2.9 Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen

Die Adhäsionsuntersuchungen wurden unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Elenore Fröhlich an der an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung mit Zellen der Zelllinie U-2OS durchgeführt.

Die Zellen wurden in Minimal Essential Medium (MEM, *Life technologies*) unter Zugabe von Antibiotika, 10% fetal bovine Serum (*Gibco*) und 2 mM L-glutaminlösung bei 37 °C und 5% CO₂ in 175 cm² Kulturgläsern (*Costar Corning*) kultiviert. Jeweils 300.000 der U-2OS Zellen werden zu den Proben gegeben und nach 24 h bei 37 °C Inkubationszeit mit einer Hoechst 33342 Lösung (1 µg/mL) 15 min lang eingefärbt. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden an einem invertierten Breitfeld Mikroskop (Olymps IX51, *Olympus*) und an einem Konfokalmikroskop (LSM510, *Zeiss*) durchgeführt. Anschließend wurden die Zellen durch Trypsinzugabe von den Oberflächen gelöst und in einem CASY Cell Couter +Analyzer System Model TT der Firma *Innovatis* gezählt.

Zur Herstellung der Probenkörper wurde die Formulierung mittels Rotationsbeschichtung (*Electronic Micro Systems LTD*, Spin Coater Model 4000, 1200 U/min, 10 s) in einem Aluminiumtiegel gleichmäßig verteilt und währenddessen mit einer OminCure S1000 / 100 W UV Lampe mit einer Leistung von $32,5 \pm 0,54$ mW/cm² (gemessen in einem Abstand von 2,5 cm) gehärtet. Anschließend wurden der erhaltene Polymerfilm aus den Tiegeln herausgelöst und in die Probenform geschnitten (d = 22 mm, h ≈ 0,5 mm). Zur Oxidation der Oberflächen wurden die Proben in eine Lösung aus 10 mL Acetonitril, 3 mg MTO (0,012 mmol) und 1,3 g 30%ige H₂O₂ Lösung, 12 mmol) für 150 min bei RT in der Lösung eingelegt. Anschließend wurden sie mit Acetonitril, Ethanol und Isopropanol abgewaschen und bei 50 °C für 2 h getrocknet.

2.4.2.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS Analysen wurden auf einem monochromatischen *Thermo Fisher* K-Alpha Spektrometer, ausgestattet mit einer Al Röntgenquelle (1486.6 eV), unter einem Grunddruck im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-10} mbar durchgeführt. Der Ladungsausgleich der isolierenden Proben wurde durch eine Elektronengewehr (Flood gun) ausgeglichen. Hoch aufgelöste Scans wurden bei einer Durchgangsenergie von 50 eV und bei einer Auflösung (Abstufung der Energie) von 0.1 eV aufgenommen. Survey Scans wurden mit einer Durchgangsenergie von 200 eV und bei einer Auflösung (Abstufung der Energie) von 1.0 eV aufgenommen. Das Instrument wurde auf eine Bindungsenergie von 96 eV der Au 4f7/2 Linie von elementarem Gold kalibriert. Die Analysen wurden mit einer definierten räumlichen Auflösung (300 µm Durchmesser) bei 20 °C durchgeführt.

2.4.2.11 Antimikrobielle Oberflächenmodifikation nach ISO 22196:2011-08

Die Antimikrobiellen Untersuchungen wurden bei der Firma *HygCen Austria GmbH* (Bischofshofen) nach der ISO 22196:2011-08 durchgeführt.

Jedes Prüfstück wurde mit 0,4 mL Keimsuspension kontaminiert und anschließend mit einer Polyethylenfolie (4 x 4 cm) bedeckt. Jeweils mindestens ein Prüfstück wurde unmittelbar nach der Okulation für die Nullzeitbestimmung verwendet. Die verbleibenden Prüfstücke wurden nach einer Kontaktzeit von 24 h bei 37 °C und 90% relative Feuchte verwendet. Die Rückgewinnung der Prüfbakterien erfolgte durch 2 min schütteln bei 150 U/min der Prüfstücke in 10 mL SCDLP-Medium mit Glaskugeln auf einem Kreisschüttler. Die Keimzahlbestimmung der Prüfkörper erfolgte durch Verdünnung des Eluat und Übergießen von 1,0 mL mit Zählagar. Die Prüfung erfolgte in 3-fach Bestimmung.

Zur Herstellung der Probenkörper (5 x 5 cm) wurde der Ink-Jet Lack auf entsprechend großen Glasplatten aufgerakelt, sodass ein durchgängiger Polymerfilm die Oberfläche bedeckte. Die Proben wurden anschließend durch 5 Durchgänge mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 7,5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) mittels Lighthammer 6 (*Fusion UV System*) gehärtet.

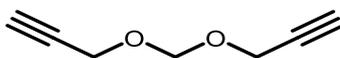
Zur Modifikation wurde eine Lösung aus 500 mg des QHAAHD in 20 mL EtOH durch Lösen im Ultraschallbad bei RT (15 min) hergestellt und mit 0,1 mL Triethylamin versetzt. Die Probenkörper wurden 48 h in der Lösung eingelegt und anschließend mit Wasser und Ethanol gründlich gereinigt. Anschließend wurden die Proben bei 50 °C für 24 h getrocknet.

2.4.2.12 Zytotoxizität EC₅₀ Bestimmung nach ISO 10993-5:2009

Die Zytotoxizitätsuntersuchungen wurden an der *Cytox* biologischen Sicherheitsprüfung (Bayreuth) nach der ISO 10993-5:2009 durchgeführt. Für die Tests wurden Mausfibroblastzellen (L929) verwendet. Die Zellen wurden 24 h in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) unter Zugabe von Antibiotika, 10% fetal Kalb serum bei 37 °C und 5% CO₂ inkubiert. Den Zellen wurden vier verschiedene Konzentrationen der zu untersuchenden Substanzen (gelöst in DMSO) zugegeben und für 48 h bei 37 °C mit 5% CO₂ inkubiert. Die Endkonzentration des DMSO in den Kavitäten der Zellkulturen Medien war 1% (v/v). Der Negativkontrollprobe wurde 1% (v/v) Triton X100 zugegeben, während die Positivkontrollprobe aus reinem Zellkulturmedium bestand. Die Experimente wurden in einer Vierfachbestimmung durchgeführt. Nach der Inkubation der L929 Zellen wurden diese mit einer phosphat gebufferten Salzlösung (PBS) gewaschen und nach einem alkalischen Ablösevorgang wurde die Proteinkonzentration mittels Bradford Methode bestimmt.

2.4.3 Monomersynthesen

2.4.3.1 Bis(prop-2-in-1-yloxy)methan (MPE)



In einem 250 mL Rundkolben wurden 10 g Dibrommethan (57,5 mmol; 1 Äq.), 7,1 g Kaliumhydroxid (126,6 mmol; 2,2 Äq.) und 0,9 g Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) (2,7 mmol; 0,05 Äq.) mit 100 mL Acetonitril versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurden 7,4 mL Prop-2-in-1-ol (126,6 mmol, 2,2 Äq.) hinzugesetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 70 °C erhitzt und unter Rückfluss 15 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 70 mL Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde dreimal mit 30 mL H₂O gewaschen und mittels Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch anschließende fraktionierte Destillation unter Normaldruck, wurde bei einer Kopftemperatur von 85 °C das Produkt als farblose Flüssigkeit, mit einer Ausbeute von 93% erhalten.

Analytik

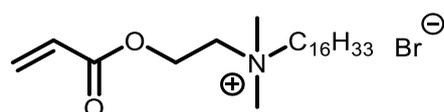
Summenformel: C₇H₈O₂

Molare Masse: 124,14 g/mol

¹H NMR (δ 400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 4.85 (s, 2H, HC≡C-), 4.24 (s, 4H, (C≡C-CH₂)₂-O), 2.43 (s, 2H, O-CH₂-O) ppm.

¹³C NMR (δ 101 MHz, CDCl₃, 25 °C): 92.50 (s, 1C, O-C-O), 79.49 (s, 2C, HC≡C-CH₂), 75.00 (s, 2C, HC≡C-), 55.09 (s, 2C, HC≡C-CH₂-O) ppm.

2.4.3.2 N-(2-(acryloyloxy)ethyl)-N,N-dimethylhexadecan-1-ammonium-bromid (QAAHD)



In einem 250 mL Rundkolben werden 10 g Dimethylaminoethylacrylat (69,9 mmol) und 22.3 g 1-Bromhexadecan (73,4 mmol) in 100 mL Dichlormethan gelöst. Als Stabilisator werden der Reaktionsmischung 0,077 g Hydrochinon (0,7 mmol) zugegeben und die Reaktion bei 50 °C für 24 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird dreimal mit 250 mL n-Hexan gewaschen und anschließend in 20 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung des Hydrochinons durch eine Schicht aus alkalischem Aluminiumoxid geleitet. Das Produkt wird als weißes Pulver in einer Ausbeute von 60% erhalten.⁹⁴

Analytik

Summenformel: C₂₃H₄₆BrNO₂

Molare Masse: 448,52 g/mol

¹H NMR (δ 400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 6.49 (d, 1H, CH₂-CH-COO-), 6.12 (m, 1H, CH₂-CH-COO-), 5.95 (d, 1H, CH₂-CH-COO-), 4.67 (s, 2H, COO-CH₂-CH₂-N⁺), 4.17 (s, 2H, COO-CH₂-CH₂-N⁺), 3.66 – 3.55 (t, 2H, N⁺-CH₂-CH₂), 3.45 (m, 6H, N⁺-(CH₃)₂), 1.75 (m, 4H, N⁺-CH₂-

(CH₂)₂), 1.29 (m, 24H, N⁺-CH₂-(CH₂)₂-(CH₂)₁₂-CH₃), 0.87 (s, 3H, N⁺-CH₂-(CH₂)₂-(CH₂)₁₂-CH₃) ppm.

¹³C NMR (δ 101 MHz, CDCl₃, 25 °C): 165.18 (s, 1C, CH-COO), 133.30 (s, 1C, CH₂-CH-COO-), 127.08 (s, 1C, CH₂-CH-COO-), 65.71 (s, 1C, -COO-CH₂-CH₂-N⁺) 62.21 (s, 1C, N⁺-CH₂-(CH₂)₁₄-CH₃), 57.96 (s, 1C, COO-CH₂-CH₂-N⁺), 52.05 (s, 2C, N⁺-(CH₃)₂), 32.06 (s, 1C, (CH₂)₁₃-CH₂-CH₂-CH₃), 29.83 - 29.35 (m, C10, -CH₂-(CH₂)₁₀-CH₂-CH₂-CH₃), 26.39 (s, 1C, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₂), 23.07 (s, 1C, N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃), 22.83 (s, 1C, -(CH₂)₁₄-CH₂-CH₃), 14.26 (s, 1C, -(CH₂)₁₅-CH₃) ppm.

3 Entwicklung eines ternären Harzsystems zur personalisierten Fertigung von 3D-gedruckten Medizinprodukten

Ein Teil der folgenden Ergebnisse wurde im Rahmen einer europäischen Patentanmeldung veröffentlicht.¹⁰⁰

3.1 Einleitung

Der 3D-Druck wird als additives Fertigungsverfahren (eng.: additiv manufacturing (AM)) von individuell angepassten Objekten durch Direktverarbeitung verschiedener Materialien wie Metalle, Keramiken und Kunststoffe eingesetzt. Durch den 3D-Druck können hochkomplexe Formen einfach und direkt realisiert werden, was im Vergleich zu industriellen Herstellungsprozessen, wie z.B. dem Spritzguss oder subtraktiven Techniken wie dem CNC Fräsen, einen wesentlichen Vorteil hinsichtlich Kosten- und Materialersparnissen darstellt.²⁷ Der Anwendungsbereich von 3D-Druckerzeugnissen erstreckt sich von der industriellen Fertigung von Automobil- und Luftfahrzeugbauteilen bis hin zu architektonischen Strukturmodellen und der Entwicklung von Prototypen diverser Konsumgüter und militärischen Geräten.¹⁰¹ Zudem wird der 3D-Druck zur Herstellung von personalisierten medizinischen Produkten wie Implantaten, Prothesen, Zahnersatz, orthopädischen Zahnschienen und in der regenerativen Medizin zur Verarbeitung von abbaubaren Gewebeersatzmaterialien eingesetzt.²⁷ Aufgrund der Vielzahl dreidimensionaler Fertigungsmethoden und Materialien wird in Bezug auf die durchgeführten Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation ein detaillierter Fokus auf die Verarbeitungsmöglichkeiten von fotohärtenden Materialien, insbesondere durch Stereolithographie gesetzt.

3.1.1 Entwicklung und derzeitige Druckverfahren des lichtinduzierten 3D-Drucks

Der schichtweise Aufbau von 3D-Objekten durch fotohärtende Harze wurde relativ zeitgleich von Kodama¹⁰², Herbert¹⁰³, André¹⁰⁴ und Hull¹⁰⁵ Anfang der 1980er Jahre entwickelt. In dem US Patent von 1986 wurde von Hull erstmals der Begriff Stereolithographie (SL oder SLA

(Stereolithographie Apparatus)) verwendet, welcher bis heute für diese Art des AM eingesetzt wird.¹⁰⁵ Durch die anschließende Gründung der ersten 3D-Druck Firma 3D-Systems, mit Chuck Hull als Mitbegründer, wurde 1987 der erste kommerzielle 3D-Drucker mit dem Namen SLA-1 auf den Markt gebracht und 1988 verkauft.¹⁰⁶

Die Polymerisation der Harze mittels SLA wird durch einen Laserstrahl eingeleitet. Der Laser rastert die zu druckenden Bereiche Schicht für Schicht ab, währenddessen die Druckplattform das Druckobjekt vertikal in ein Harzbecken versenkt (Abbildung 16). Abhängig vom Laserstrahldurchmesser können Objekte mit sehr hohen horizontalen Auflösungen hergestellt werden. Die vertikale Auflösung wird durch die Penetrationstiefe des Lasers bestimmt, welche sowohl von der Belichtungsintensität als auch von der Belichtungsdauer und der optischen Transparenz des Harzes im eingestrahlten Wellenlängenbereich abhängig ist. Zusätzlich können dem Harz lichtabsorbierende Additive zur Verbesserung der vertikalen Auflösung zugesetzt werden.²⁷

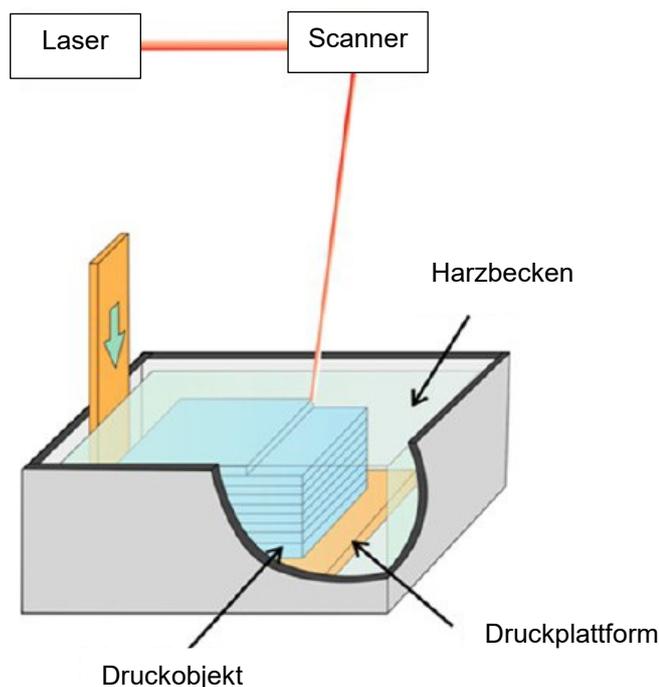


Abbildung 16: Druckanordnung eines von Hull patentierten SLA 3D-Druckers.¹⁰¹

Wesentliche Nachteile dieser Druckanordnung sind der sehr hohe Harzmengenbedarf, die langsame Schreibgeschwindigkeit (stark abhängig von der Viskosität des Harzes) und die oberflächliche Sauerstoffinhibierung der fotohärtenden Harze.²⁷

Als Weiterentwicklung des SLA 3D Druckers wurde das sogenannte „Digital Light Processing“, kurz DLP Konzept 2003 von Glenn et al. patentiert.¹⁰⁷ Im Unterschied zur traditionellen SL wird im DLP Verfahren anstatt eines Laserstrahls ein Computerchip (DLP-Chips von Texas Instrument) mit digital verstellbaren Mikrospiegeln (digital micromirror device (DMD)) verwendet, welcher die 2D- Schichten im Ganzen auf das Harz projiziert (Abbildung 17).¹⁰⁸

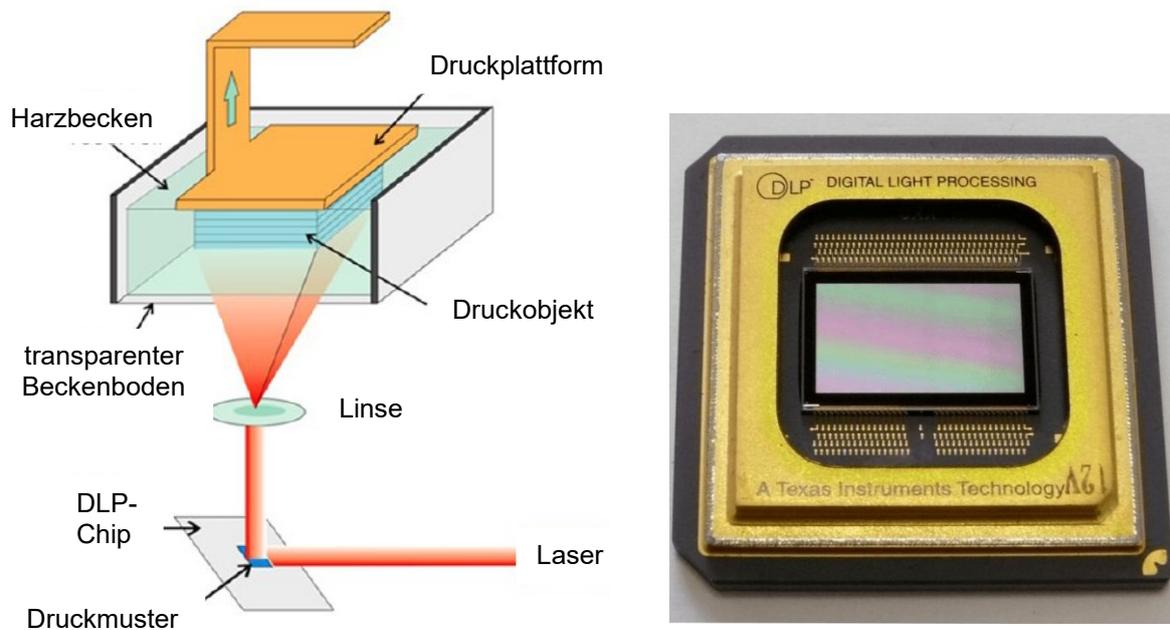


Abbildung 17: links: Druckanordnung eines DLP 3D-Druckers;¹⁰¹ rechts: DLP-Chip der Firma Texas Instruments.¹⁰⁸

Durch diese Belichtungsart wird die Fertigungszeit von Objekten im Vergleich zu SLA stark reduziert. Die Belichtungseinheit derzeitiger kommerzieller Geräte befindet sich dabei unterhalb des Harzbades, wodurch die Sauerstoffinhibierung der Harze umgangen wird. Gleichzeitig wird durch diese Bauweise die benötigte Harzmenge im Vergleich zur SL signifikant verringert. Die horizontale Auflösung wird durch die Anzahl der Pixel bzw. Spiegel der DMD limitiert, während die vertikale Auflösung durch die Lichtpenetration des Harzes bestimmt wird. Aufgrund von Streulichteffekten am entstehenden Bauteil und dem transparenten Beckenboden, muss den Harzen ein lichtabsorbierendes Additiv zugegeben werden, um die streulichtinduzierte Polymerisation zu verhindern.²⁷

Ein Nachteil dieser Anordnung besteht in dem Ablösevorgang der einzelnen Schichten vom Beckenboden, was zu einem Verziehen bzw. Abreißen der gedruckten Strukturen führen kann. Um dieses Problem zu umgehen müssen Stützstrukturen angebracht werden, welche wiederum einen Nachbearbeitungsschritt des fertigen Druckerzeugnisses notwendig machen.¹⁰⁹

Sowohl im SLA als auch im DLP Verfahren werden zur Darstellung von 3D Objekten virtuelle 3D Modelle (CAD) in sogenannte .STL Dateien umgewandelt, durch welche die 3D Modelle als triangulierte Sektionen und die Eckpunkte als Textdateien abgespeichert werden.¹¹⁰ Durch druckereigene Schneidprogramme wird die .STL Datei in einzelne horizontale Bildschichten geschnitten (G-file), welche anschließend zur Realisierung des 3D Objektes schichtweise übereinander ausgedruckt werden.¹¹¹

Eine der neusten und schnellsten DLP Verfahren stellt die sogenannte Continuous Liquid Interface Production (CLIP) dar, welche erstmals 2015 von DeSimone et al. publiziert wurde.²² Dieses Verfahren basiert auf der Ausnutzung der Polymerisationsinhibierung der Fotoharze durch Sauerstoff. Der Harzbeckenboden eines DLP-Druckers wird durch eine sauerstoffpermeable Membran ersetzt, durch welche die radikalische Polymerisation an der Grenzfläche unterdrückt wird. Dadurch kommt es zu keinem Anhaften der Druckstruktur, was einen kontinuierlichen Druckprozess ohne den Gebrauch von Stützstrukturen ermöglicht. Auf diese Weise werden Druckgeschwindigkeiten von 30 cm/h bis zu 100 cm/h je nach Auflösung erreicht. Das Herstellungsverfahren ist bisher nur mit niederviskosen hochreaktiven Harzen durchführbar, weshalb die Produktion von Bauteilen mit hohen thermo-mechanischen Kennwerten weiterhin eine Herausforderung darstellt.¹¹²

3.2 Lichthärtende Harzsysteme

Das erste fothärtende Harzsystem für den 3D-Druck, welches von Hull zur Entwicklung des SLA-1 verwendet wurde, stammte von der Firma Loctite und wurde 1978 patentiert.¹⁰⁵ Die Komponenten des Harzes setzten sich aus Monomeren (Urethandimethacrylat und Acrylsäure), einem Photoinitiator (Benzophenon) und einem Stabilisator (Methylenethylhydrochinon) zusammen,¹¹³ welche bis heute die Hauptbestandteile von lichthärtenden Harzformulierungen darstellen. Das nachstehende Kapitel gibt einen Überblick über die Entwicklung der Monomere im Hinblick auf mechanistische Unterschiede und die damit verbundenen Materialeigenschaften der resultierenden Polymere.

3.2.1 Radikalische Photoinitiatoren

Die Initiierung einer lichtinduzierten radikalischen Polymerisation von Harzen wird durch Photoinitiatoren hervorgerufen. Moleküle dieser Stoffklasse setzen sich zu einem großen Teil

aus Arylketonderivaten zusammen, welche in Abhängigkeit ihrer Substituenten Licht im UV und UV-Vis Bereich mit λ_{\max} zwischen 200 - 425 nm absorbieren. Dadurch werden sie vom Grundzustand S_0 in den hochenergetischen Singulettzustand S_1 angehoben, welcher sehr häufig in den energieärmeren und stabileren angeregten Triplettzustand T_1 übergeht. In weiterer Folge können durch den Übergang beider Zustände in die jeweiligen Grundzustände Radikale gebildet werden, wobei entsprechend des Mechanismus in Norrish Typ I und Typ II Photoinitiatoren unterschieden wird.

Die Radikalbildung mittels Typ I Photoinitiatoren wird durch die homolytische Spaltung der zur Carbonylgruppe α -ständigen Bindung generiert. Sowohl das gebildete Benzoylradikal, als auch die korrespondierende Radikalspezies induzieren die radikalische Polymerisationsreaktion von Monomeren. Als Nebenreaktion findet bei Photoinitiatoren mit schwachen β -ständigen Bindungen wie z.B. C-Cl Bindungen zusätzlich eine Spaltung der β -ständigen Bindungen unter Ausbildung zweier weiterer Radikale statt. Der Triplettzustand der Moleküle ist sehr kurzweilig, weshalb die Radikalbildung durch Typ I Initiatoren unempfindlich gegenüber Quenchingeffekten durch Sauerstoff oder ungesättigte Polyestermonomere ist. Die Spaltprodukte der Photoinitiatoren sind im Gegensatz zu den Ausgangsmolekülen farblos, was insbesondere Acrylphosphinoxid basierende Photoinitiatoren mit einem Absorptionsbereich > 375 nm, aufgrund ihrer gelben Färbung von Vorteil ist. Durch das Fotobleaching erhöht sich die Eindringtiefe des Lichts signifikant, weshalb diese Photoinitiatoren zur Tiefenhärtung von dickeren Polymerschichten geeignet sind.

Im Gegensatz zu Typ I Initiatoren bilden Typ II Photoinitiatoren keine Radikale durch intramolekulare Spaltungen, sondern durch die intermolekulare Abstraktion eines Wasserstoffatoms eines Coinitiators. Die Struktur der Typ II Initiatoren basiert auf Diarylketonderivaten (z.B. Benzophenon), deren mesomeriestabilisierte C=O Doppelbindung nicht durch UV-Strahlung gespalten werden kann. Als Coinitiatoren werden Wasserstoffdonatoren eingesetzt, wobei tertiäre Amine durch die Elektrontransferreaktion des Stickstoffatoms am effektivsten sind. Mechanistisch findet zuerst ein Ein-Elektronentransfer des Coinitiators auf das Initiatorradikal statt, infolgedessen in einem zweiten Schritt ein Proton durch das Radikalanion vom Coinitiator abstrahiert wird. Die anschließende Radikalübertragung auf Monomere wird im Gegensatz zum unreaktiven Arylketylradikal fast ausschließlich durch das reaktive Coinitiatorradikal eingeleitet.¹¹⁴

3.2.2 Methacrylat- und Acrylatharze

Die meisten derzeitigen kommerziell verfügbaren lichthärtenden Harzsysteme werden aus mehrfachfunktionellen Methacrylat- oder Acrylatmonomeren (Methacrylat (MA)) hergestellt. Diese Monomere bilden durch die radikalische Kettenwachstumspolymerisation temperaturstabile Netzwerke aus.^{54,55} Ein wesentlicher Vorteil der Reaktion von Acrylatmonomeren ist deren hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, welche insbesondere bei der schichtweisen Fertigung von 3D-gedruckten Materialien ein wichtiges Kriterium darstellt.^{22,46} Durch die Kettenwachstumsreaktion wird der Gelpunkt der (Meth)acrylatpolymerisation bei niedrigen Monomerumsätzen erreicht. Die verbleibenden freien Monomere führen bei fortschreitender Polymerisation zu hohen Schrumpfspannungen im Polymer, woraus sehr spröde Materialien mit niedrigen Gesamtmonomerumsätzen gebildet werden.⁵⁷ Neuere (Meth)acrylatmonomere basieren deshalb auf Urethan, Bisphenol A oder zykloliphatischen Grundgerüsten, durch welche der Polymerisationsschrumpf vermindert wird.¹¹⁵ Durch die geringere Schrumpfungsspannung werden die mechanischen Eigenschaften der Polymere stark verbessert, was zusätzlich durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt werden kann. Diese Monomere werden vermehrt als Amalgamersatz in der restaurativen Zahnmedizin als Füllmaterialien verwendet.^{116,117}

Im Hinblick auf eine Anwendung als Medizinprodukte stellen neben den mechanischen Eigenschaften freie migrationsfähige (Meth)acrylatmonomere innerhalb der gehärteten Photopolymere aufgrund ihrer zytotoxischen Wirkung ein Hindernis dar.⁶⁰ Durch den elektronenziehenden Effekt (EWG) der (Meth)acrylatgruppen, können diese Monomere unter basischen Bedingungen durch Michael-Additionsreaktionen mit den Thiolgruppen und Aminogruppen von körpereigenen Proteinen reagieren. Dadurch werden Zellen irreparabel beschädigt, weshalb (Meth)acrylatharze zur Herstellung von Medizinprodukten derzeit kontrovers diskutiert werden.^{7,8}

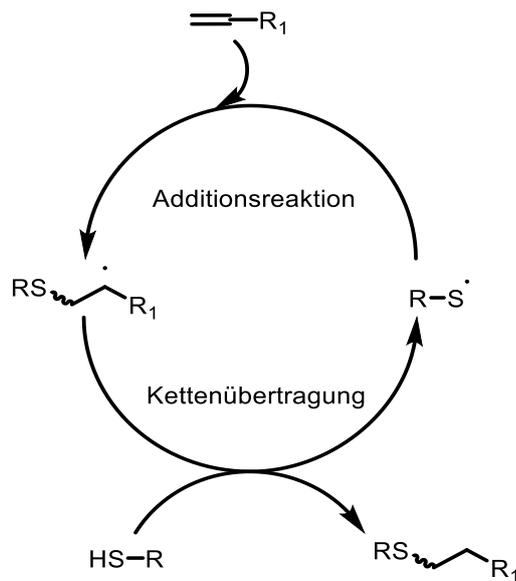
Des Weiteren unterliegen (Meth)acrylatmonomere einer Inhibierung durch Sauerstoff, welche insbesondere für den SLA Druck durch den Kontakt der Harzoberfläche mit Luftsauerstoff eine Herausforderung darstellt. Die Monomerradikale reagieren mit Sauerstoff zu reaktionsträgen Peroxidradikalen, welche die Kettenfortpflanzung inhibieren.¹⁸ Zur Kompensation der Sauerstoffinhibierung werden (Meth)acrylatharzen hohe Mengen an Photoinitiatoren zugegeben, es wird unter hohen Bestrahlungsintensitäten gearbeitet oder die Härtung unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.⁴ Des Weiteren werden Wasserstoffdonatoren wie Amine den Harzen zugesetzt, welche aufgrund ihrer abstrahierbaren Wasserstoffatome über Radikaltransfer zum Fortschritt der Polymerisation

beitragen, jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie z.B. Michael-Reaktionen führen können.¹¹⁸

3.2.3 Nicht homopolymerisierbare Thiol-En Harze

Neben (Meth)acrylatmonomeren werden derzeit Harze aus multifunktionellen Thiol- und Enmonomeren (Thiol-En Reaktion) sowohl im SLA als auch im DLP Druckverfahren eingesetzt.²⁷ Bereits 1930 wurde von Karasch und Mayo der Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation zwischen Thiol- und En-Monomeren vorgestellt.¹¹⁹ Dieser Reaktionsmechanismus zählt zu der sogenannten Click -Chemie und ist mit einer Vielzahl von terminal ungesättigten Monomeren durchführbar. Sowohl Vinylether und Allylether, als auch homopolymerisierbaren Acrylate, Methacrylate und Acrylamide bilden durch die radikalische Stufenwachstumspolymerisation mit Thiolen homogene Netzwerke aus.^{18,120}

Der Initiationsprozess der Thiol-En Reaktion findet durch die Übertragung des Initiatorradikals auf eine Thiolgruppe durch Abstraktion des S-H Wasserstoffatoms unter Ausbildung eines Thiylradikals statt. Das Thiylradikal addiert an das primäre Kohlenstoffatom der C=C Doppelbindung der En-Monomere (Additionsreaktion). Die gebildete Radikalspezies abstrahiert anschließend ein Wasserstoffatom einer weiteren Thiolgruppe, wodurch erneut ein Thiylradikal gebildet wird. Dieser Reaktionsschritt wird als Kettentransferreaktion bezeichnet, woraus das anti-Markovnikov Additionsprodukt resultiert. Durch die Verwendung von nicht-homopolymerisierbaren multifunktionellen En-Monomeren wird das Polymernetzwerk langsam durch die Alternierung der Additions- und Kettentransferreaktion aufgebaut (Schema 3).¹⁸



Schema 3: Ablaufender Reaktionszyklus der Thiol-En Reaktion mit nicht homopolymerisierbaren En-Monomeren.¹⁸

Dabei werden Anfangs kleinere Monomeragglomerate ausgebildet, welche im zeitlichen Verlauf zu größeren Agglomeraten heranwachsen. Durch die anschließende intermolekulare Bindungsbildung zwischen den herangewachsenen Agglomeraten wird ein molekulares 3D-Netzwerk ausgebildet und der Gelpunkt der Polymerisation erreicht. Die Mobilität der freien Monomere ist dadurch im Vergleich zur Kettenwachstumsreaktion von (Meth)acrylatmonomeren über einen deutlich längeren Zeitraum uneingeschränkt, woraus signifikant höhere Monomerumsätze am Gelpunkt resultieren. Dieser Vorteil führt, im Gegensatz zu reinen Kettenwachstumsreaktionen von (Meth)acrylatharzen, zu homogeneren Polymernetzwerken mit definierten Glasübergangstemperaturen, höheren Gesamtmonomerumsätzen und geringeren Schrumpfungsspannungen. Zudem wird durch die geringe Schrumpfungsspannung der Polymere eine hohe Auflösung durch STL und DLP Druckverfahren erzielt.^{93,121}

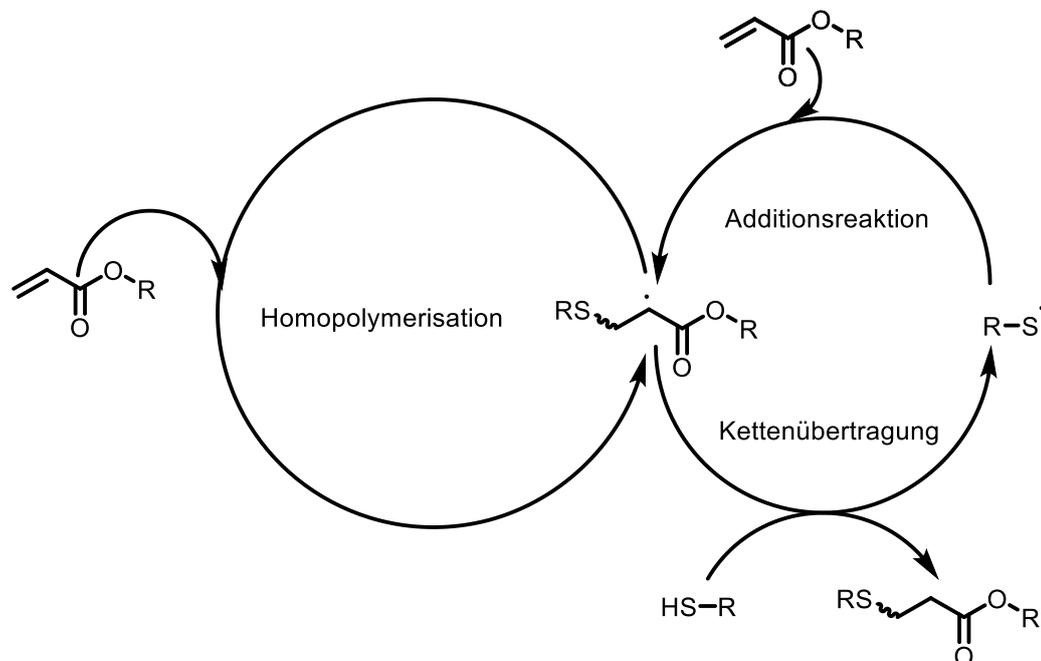
Die Thiol-En Reaktion unterliegt im Gegensatz zur Polymerisation von (Meth)acrylatmonomeren keiner Sauerstoffinhibierung. Die Thiolmonomere agieren in den Formulierungen als Wasserstoffdonatoren. Die durch Sauerstoff gebildeten Peroxoradikale der ungesättigten Verbindungen werden durch Abstraktion der S-H Wasserstoffatome zu den entsprechenden Hydroperoxiden reduziert. Als Nebenprodukt entstehen Thiylradikale, welche die Polymerisation der verbliebenen Monomere propagieren. Ein Nachteil der Thiol-En Reaktion ist die geringe Glasübergangstemperatur der gebildeten Polymere. Diese resultiert aus der verringerten Netzwerkdichte und der höheren Beweglichkeit der Thioetherbindungen der Thiol- und En-Monomere im Vergleich zu (Meth)acrylatpolymeren.¹⁸

Die gebildeten Materialien sind dadurch häufig nicht zur Herstellung von thermo-mechanisch belastbaren Bauteilen oder medizinischen Produkten geeignet.^{13,15,28}

3.2.4 Thiol-(Meth)acrylat Harze

Durch homopolymerisierbare (Meth)acrylatmonomere in Kombination mit Thiolmonomeren wird die Propagation der Kettenwachstumspolymerisation durch die Additions- und die Kettentransferreaktion der Thiol-En Reaktion erweitert (Schema 4). Dadurch ist es möglich die Glasübergangstemperatur durch den prozentualen Thiolanteil im Gesamtsystem zu variieren.¹⁸

Dabei ist zu beachten, dass mit steigendem (Meth)acrylatanteil bzw. sinkendem Thiolanteil der Monomerumsatz signifikant verringert wird, inhomogenere Netzwerke ausgebildet werden und die Schrumpfungsspannung zunimmt. Diese Nachteile resultieren aus dem schnelleren Erreichen des Gelpunkts der Thiol-(Meth)acrylatharze im Vergleich zu reinen Thiol-En Harzen. Im Gegensatz dazu sinkt die Glasübergangstemperatur mit steigendem Thiolgruppenanteil, was durch die verringerte Netzwerkdichte der 1:1 Reaktion zwischen Doppelbindungen und Thiolgruppen hervorgerufen wird.⁹³



Schema 4: Ablaufender Reaktionszyklus der Thiol-En Reaktion mit homopolymerisierbaren Acrylatmonomeren.¹⁸

Kinetische Untersuchungen von Cramer und Bowman zeigten, dass die Homopolymerisation von (Meth)acrylatgruppen 1,5-fach schneller abläuft, als die Kettenttransferreaktion zwischen Thiol- und (Meth)acrylatgruppen. Daraus folgt, dass in Formulierungen mit einem Thiolgruppenanteil über 40% freie Thiolmonomere im Polymer zurückbleiben. Diese erhöhen zwar den (Meth)acrylatumsatz, agieren jedoch als Weichmacher in den Polymeren, wodurch die Glasübergangstemperatur der gebildeten Photopolymere zusätzlich signifikant verringert wird. Außerdem wurde festgestellt, dass acrylat-basierende Systeme durch den Zusatz von geringen Mengen an Thiolmonomeren (5 - 10%) in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, Methacrylatsysteme hingegen durch Thiole verlangsamt werden.¹²²

Die Zugabe von Thiolen wirkt sich zudem positiv auf die Sauerstoffinhibierung aus. Somit wird diese bei (Meth)acrylaten bereits ab Thiolanteilen zwischen 1 - 10 gew.% deutlich gesenkt, wodurch es möglich ist Polymerfilme mit Schichtdicken von wenigen µm unter Standardbedingungen zu härten.¹²³

3.2.5 Ternäre Thiol-En-(Meth)acrylat Harze

Die niedrigen Glasübergangstemperaturen der (Meth)acrylat/Thiol Systeme durch nicht polymerisierte Thiolmonomere können durch den Zusatz eines weiteren nicht homopolymerisierbaren En-Monomers kompensiert werden.¹²⁴ Die daraus resultierenden ternären Thiol-En-(Meth)acrylat Systeme bieten die Möglichkeit Polymere mit hohen Glasübergangstemperaturen ähnlich der verwendeten (Meth)acrylatmonomere unter Ausbildung homogenerer Netzwerkstrukturen zu erzeugen.¹²⁵ Dabei können die Polymereigenschaften wie der Gelpunkt, die Vernetzungsdichte und die Netzwerkhomogenität über die Menge und Art des zugegebenen En-Monomers (z.B. Allylether und Vinylether) gesteuert werden. Mechanistisch finden verschiedene Polymerisationsarten der drei Monomere gleichzeitig während der Netzwerkbildung statt. Dabei können sowohl einphasige, als auch mehrphasige Copolymerisationen stattfinden.¹²⁶ Von Lee et. al. wurde dazu ein ternäres Thiol/Allylether/Methacrylat System im Vergleich zu einem Thiol-En und einem kommerziellen Methacrylatharz für den dentalen Anwendungsbereich untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass während der Polymerisation das ternäre System im Vergleich zum binären Thiol-En und reinen Methacrylatharz erst nach einem deutlich höheren Monomerenumsatz messbare Schrumpfungsspannungen entwickelte. Der Gesamtumsatz der Monomere belief sich im ternären System auf über 90%, während das reine Methacrylatsystem nach der gleichen Belichtungszeit nur zu 50% umgesetzt war und das Thiol-En System einen Doppelbindungsumsatz von ~70%

verzeichnete. Sowohl die sehr spät eintretende Schrumpfspannungsentwicklung, als auch der hohe Methacrylatumsatz des ternären Systems ist auf die mehrphasige Copolymerisation der Monomere zurückzuführen. Zu Beginn der Polymerisation findet vorrangig die Homopolymerisation des Methacrylates statt. Die Kettenlänge bzw. der Polymerisationsgrad der Kettenwachstumspolymerisation wird durch die Kettentransferreaktionen der Thiol- und Methacrylatmonomere signifikant eingeschränkt, wodurch das Gelieren des Harzes verhindert wird und keine Schrumpfspannungen auftreten. Zeitlich versetzt wurde mit einsetzender Entwicklung der Schrumpfungsspannung der Umsatz der Allylverbindung detektiert, woraus sich die zweite Phase des Netzwerkes ausbildet. Die vorher gebildeten Polymerketten, welche anteilig mit freien Thiolgruppen versehen wurden, wurden durch die Thiol-En Reaktion mit dem Allylmonomer unter Ausbildung des 3-D Netzwerkes (erreichen des Gelpunktes) verbunden. Die Mobilität der Monomere ist durch diesen zweistufigen Polymerisationsmechanismus über einen viel längeren Zeitraum uneingeschränkt, woraus sich signifikante Vorteile gegenüber binären Stufenwachstumsreaktionen und singulären Homopolymerisationen ergeben.¹²⁶

3.2.6 Ternäre Thiol-In-(Meth)acrylat Harze

Eine weitere Form der Stufenwachstumspolymerisation bildet die Thiol-In Reaktion von Alkinmonomeren mit Thiolmonomeren, welche in Abschnitt 2.1.4 ausführlich beschrieben wurde.

Die Vorteile der Thiol-In Reaktionen in ternären Harzformulierungen wurden von Ye et al. anhand von Thiol-In-Methacrylatmonomeren und Thiol-In-Acrylatmonomeren weiterführend untersucht. In ternären Thiol-In-(Meth)acrylat Systemen wird das Netzwerk sowohl durch die Homopolymerisation der (Meth)acrylatmonomere, als auch durch die Kettentransferreaktion und die Propagation durch (Meth)acrylat, In-Monomere und Vinylsulfidintermediate mit Thiylradikalen aufgebaut. Durch den Einsatz der Methacrylatmonomere innerhalb der ternären Formulierungen werden, entsprechend dem rigideren Molekülgerüst, Photopolymere mit höheren Glasübergangstemperaturen und Modulen erzeugt, als durch Acrylatmonomere. Ein kinetischer Unterschied der Thiol-In-Acrylat Harze im Vergleich zu Thiol-In-Methacrylat Harzen zeigte sich in der erhöhten Kettentransferrate zwischen Thiol- und Acrylatmonomeren. Die Polymerisationsrate der Kettentransferreaktion ist dabei fast gleichhoch wie die der Homopolymerisation, was bereits zu Beginn der Polymerisation durch einen kontinuierlichen Umsatz der Thiolmonomere mit steigendem Acrylatumsatz detektiert werden konnte. Im Gegensatz dazu wurde im Thiol-In-MA System ein deutlich geringerer

Thiolmonomerumsatz zu Beginn der Polymerisation beobachtet, was auf eine geringe Kettenübertragungsrate zurückzuführen ist. Durch die gesteigerte Kettentransferreaktion und die niedrigere Glasübergangstemperatur des ternären Acrylatharzes sollte die Schrumpfspannung dementsprechend geringer sein, als im vergleichbaren ternären Methacrylatharz. Beide Systeme wiesen jedoch ähnliche Schrumpfspannungen auf, was darauf schließen ließ, dass in ternären Harzformulierungen deutlich mehr Faktoren zur Schrumpfungsentwicklung beitragen als anhand binärer Systeme bekannt und vorhersagbar ist. Durch die geringere Umsetzung der Alkin- und Thiolmonomere im ternären MA System agierten diese längerfristig als Weichmacher, wodurch die Schrumpfspannung verringert wird. Im Gegensatz dazu führt die höhere und schnellere Umsetzung der Thiol- und Alkinmonomere im Acrylat-System zur Reduzierung des Verdünnungseffektes, was in gegensätzlicher Balance zur Erhöhung der Kettentransferreaktion steht. Beide Effekte führen zur Ausbildung ähnlicher Gesamteigenschaften.

Die thermodynamischen Eigenschaften des Thiol-In-MA Systems wurden zusätzlich unter konstant stöchiometrischer Thiol : Alkin Zusammensetzung mit variierenden Methacrylatanteilen (funktionelle Gruppenverteilung 2:1:x) evaluiert. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl die Glasübergangstemperatur (T_g), als auch der Speichermodul der Photopolymere mit zunehmendem MA Anteil in den ternären Formulierungen zunahm, während die Schrumpfungsspannung der ternären Harze deutlich geringer war, als jene der als Referenzproben eingesetzten reinen MA und Thiol-In Systeme.

Die Umsätze der Methacrylat- und Acrylatmonomere in den ternären Systemen war unabhängig von der eingesetzten Thiolmenge gleichbleibend hoch, während sich der Thiol- und Alkinumsatz durch eine Erhöhung des (Meth)acrylatanteils verringerte. Dieser Effekt wird durch das verfrühte Gelieren der Harze durch die vermehrte Kettenwachstumsreaktion der (Meth)acrylatmonomere hervorgerufen. Insgesamt war der Monomerumsatz der (Meth)acrylatmonomere durch Homopolymerisation und Kettentransferreaktionen innerhalb der ternären Systeme höher als die der reinen (Meth)acrylatharze.³⁰ Verglichen mit den von Lee et. al. publizierten Ergebnissen eines ternären Thiol-En-MA Harzes zeigte das ternäre Thiol-In-MA System weniger unterschiedliche Polymerisationsraten der jeweiligen Komponenten, was auf eine homogenere Verteilung der unterschiedlichen Polymerstrukturen im Netzwerk schließen ließ.¹²⁶ Außerdem resultierten durch das Thiol-In-MA System Photopolymere mit signifikant höheren Netzwerkichten und höheren thermomechanischen Eigenschaften bei ähnlich niedrigen Schrumpfspannungen wie bei vergleichbaren ternären Thiol-En-MA Systemen mit deutlichen geringeren Glasübergangstemperaturen.³⁰

Ein signifikanter Nachteil der Thiol-En, Thiol-(Meth)acrylat und Thiol-In Harze, sowohl in binären, als auch ternären Systemen, liegt in der geringeren Lagerstabilität der Harze im Vergleich zu reinen (Meth)acrylatharzen. Diesbezüglich veröffentlichte Lösungsansätze und eine genauere Beschreibung der Dunkelreaktionsprozesse sind in Abschnitt 2.1.4 detailliert aufgeführt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten beschäftigten sich mit der Entwicklung eines neuen ternären Thiol-In-MA Harzsystems zur Herstellung von stereolithographisch gefertigten personalisierten Medizinprodukten. Durch die Auswahl von geeigneten Monomeren und deren Zusammensetzungen sollten Photopolymere mit adaptierbaren thermo-mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, mit dem Ziel, Materialien für medizinische Hart- und Weichgewebeprodukte zu realisieren. Neben kinetischen Prozessuntersuchungen der Formulierungen und der Charakterisierung der thermo-mechanischen Eigenschaften der Photopolymere wurden zudem biologische Tests zur ersten Einschätzung des medizinischen Anwendungspotentials durchgeführt. Weiterhin sollten erste 3D gedruckte medizinische Prototypen stereolithographisch gefertigt werden. Durch die adaptierbare Zusammensetzung der Formulierungen sollte zusätzlich durch die variierende Menge an spaltbaren Gruppen innerhalb der Photopolymere das Degradationsverhalten gezielt gesteuert werden. Ein zusätzlicher Schwerpunkt lag auf Stabilitätsuntersuchungen der ternären Harzformulierungen unter der Verwendung von Azoverbindungen zur Verbesserung der Lagerstabilität.

3.3.1 Verwendete Monomere

Die drei Hauptkomponenten des untersuchten ternären Harzsystems bildeten das bifunktionelle MA-Monomer 1,6-Bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan (UDMA), das vierfachfunktionelle Thiol Pentaerythrioltetra(3-mercaptopropionat) (PETMP) und das Alkin (In) Di(but-3-in-1-yl)-(2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat (UDB) (Abbildung 18).

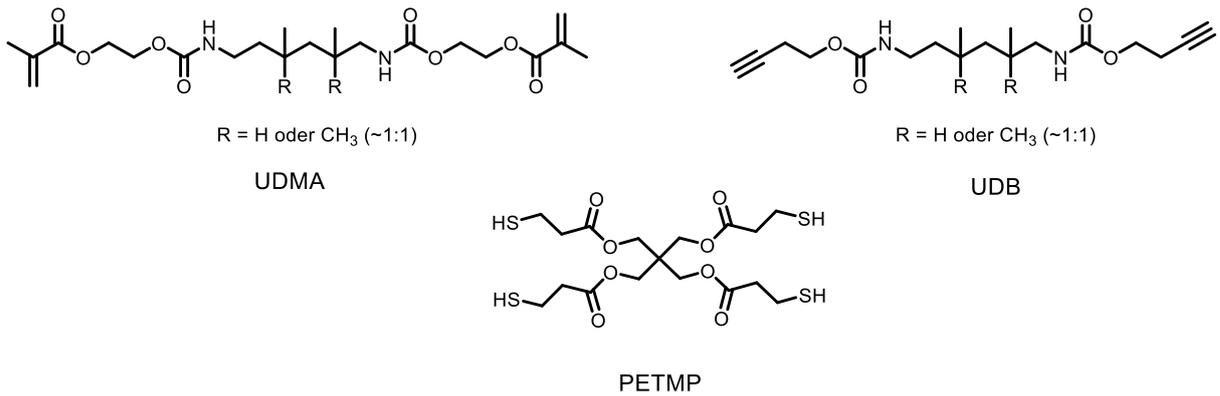


Abbildung 18: Die verwendeten Monomere des untersuchten ternären Systems.

Das Methacrylatmonomer UDMA wird häufig im zahnmedizinischen Bereich als Komponente in lichthärtenden Füllmaterialien verwendet. Aufgrund seines Grundgerüsts weisen Netzwerke aus UDMA hohe mechanische Kennwerte und einen verhältnismäßig geringen Polymerisationsschrumpf (~ 6 vol.%) auf.¹¹⁷

Das Thiolmonomer PETMP beinhaltet vier Mercaptopropionatgruppen, woraus im Vergleich zu niederfunktionellen aliphatischen Thiolmonomeren, höhere Netzwerkdichten resultieren und die Polymerisationsrate der Kettentransferreaktion zwischen Methacrylatmonomeren und Thiolmonomeren gesteigert wird.¹²⁷

Außerdem werden durch die enthaltenen Estergruppen degradierbare funktionelle Gruppen implementiert, welche den hydrolytischen Abbau der Polymere ermöglichen können. Die Polymere könnten dadurch als resorbierbare Knochenschrauben oder als Trägermaterial zur zeitverzögerten Medikamentenabgabe (drug delivery system) im Körper Anwendung finden.¹²⁸

Das Alkinmonomer UDB wurde ausgehend von 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan und 3-Butin-1-ol durch die Zugabe katalytischer Mengen an 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) in Toluol unter quantitativem Umsatz synthetisiert (Abbildung 19).

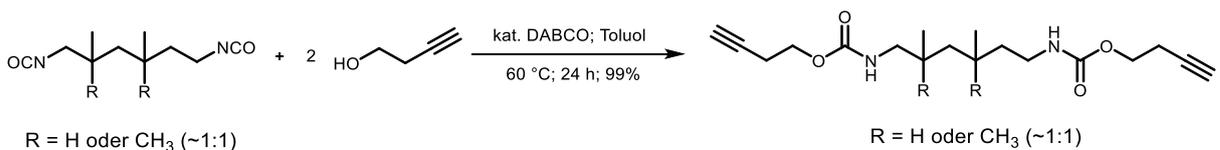


Abbildung 19: Reaktionsgleichung zur Darstellung des Alkinmonomers UDB.

Die Grundgerüststruktur des Alkins wurde analog zu jener des (Meth)acrylatmonomers gewählt, mit dem Ziel die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Netzwerke zu optimieren und direkt mit jenen des MAs vergleichen zu können.

3.3.2 Zusammensetzungen der getesteten Harzformulierungen

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und Funktionalitäten der einzelnen Monomere, war es nur in einem engen molaren Verhältnisbereich möglich, stöchiometrisch ausgeglichene Formulierungen herzustellen. In Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen der getesteten Formulierungen in molaren Prozenten und den entsprechenden funktionellen Gruppenverhältnissen in den nachgestellten Klammern angegeben.

Tabelle 3: Zusammensetzungen der drei Monomere in mol% und den entsprechenden funktionellen Gruppenverhältnissen (in Klammern). Weiß: Referenzformulierung A reines MA, B reine Thiol-En-Reaktion, C reine Thiol-In-Reaktion; grün (1-3): Thiol-En Harze mit Überschuss MA zu Thiol; blau (4-6): Thiol zu Alkin stöchiometrisch mit variierendem MA Anteil; rot (7-9): Thiol stöchiometrisch zu Alkin und MA; gelb (10-12): Überschuss Thiol zu Alkin, aber Unterschuss Thiol zu MA.

Formulierung	mol% (funk. Gruppenverhältnis)		
	PETMP	UDB	UDMA
A	-	-	100
1	6,67 (1)	-	93,3 (7)
2	14,3 (1)	-	85,7 (3)
3	23,1 (1)	-	76,9 (1,7)
B	33,3 (1)	-	66,7 (1)
4	7,14 (2)	7,14 (1)	85,7 (12)
5	16,7 (2)	16,7 (1)	66,7 (4)
6	30,0 (2)	30,0 (1)	40,0 (1,3)
C	50,0 (2)	50,0 (1)	-
7	36,4 (2+6)	9,09 (1)	54,6 (6)
8	40,0 (2+2)	20,0 (1)	40,0 (2)
9	44,4 (2+0,7)	33,3 (1)	22,2 (0,7)
10	15,4 (4)	7,69 (1)	76,9 (10)
11	25,0 (6)	8,33 (1)	66,7 (8)
12	27,3 (3)	18,2 (1)	54,6 (3)

UDMA polymerisiert in den binären und ternären Harzformulierungen sowohl in einer Kettenwachstumsreaktion mit sich selbst als auch durch Kettentransferreaktionen mit den Thiolgruppen des PETMPs. Im Gegensatz zur Kettenwachstumsreaktion reagiert während der Kettentransferreaktionen nur eine Methacrylatgruppe mit einer Thiolgruppe, woraus sich

ein stöchiometrisches funktionelles Gruppenverhältnis von 1:1 ergibt.¹²⁹ Da PETMP vier Thiolgruppen beinhaltet und UDMA zwei Methacrylatgruppen, ergibt sich ein stöchiometrischen Zusammensetzung im Molverhältnis PETMP:UDMA von 1:2, was einem stöchiometrischen funktionellen Gruppenverhältnis von 1:1 (PETMP:UDMA) entspricht. Das eingesetzte Alkinmonomer UDB reagiert in einer Thiol-In Reaktion mit den Thiolgruppen des PETMPs. Dabei addieren bei einer vollständigen Umsetzung zwei Thiolgruppen an eine Dreifachbindung, weshalb das vierfachfunktionelle PETMP und das bifunktionelle UDB stöchiometrisch in einem 1:1 Molverhältnis eingesetzt werden, was einem stöchiometrischen funktionellen Gruppenverhältnis von 2:1 (PETMP:UDB) entspricht. Die Reaktion von Alkingruppen mit (Meth)acrylatgruppen ist vernachlässigbar gering, weshalb diese Reaktion nicht in die Berechnungen der Formulierungen miteinbezogen wurde.³⁰

Die drei Monomere wurden in insgesamt 12 verschiedenen binären und ternären Formulierungen getestet. Als Referenzformulierungen wurde das reine UDMA (A), das binäre Thiol-En Harz aus UDMA und PETMP (B) und das binäre Thiol-In-Harz aus PETMP und UDB (C) verwendet (weiß unterlegt s. Tabelle 3). Die binären Thiol-En Formulierungen 1, 2 und 3 aus den Monomeren PETMP und UDMA (grün unterlegt, s. Tabelle 3) wurden mit unterschiedlich hohem UDMA Überschuss hergestellt.

Die ternären Formulierungen 4 bis 6 beinhalteten stöchiometrisch gleichviele Thiol- zu Alkinmonomere im funktionellen Gruppenverhältnis 2:1, während der MA Anteil zwischen 40 und 86 mol% variierte (blau unterlegt, s. Tabelle 3). Durch diese Formulierungen sollte der Einfluss stöchiometrisch ausgeglichener Thiol- und Alkin-Anteile innerhalb der Kettenwachstumspolymerisation des UDMA (Verhältnis der funktionellen Gruppen Thiol:In:MA = 2:1:x) untersucht werden.

Die ternären Formulierungen 7 bis 9 beinhalteten stöchiometrisch gleichviele Thiol- zu Alkin- und MA-Monomere (Verhältnis der funktionellen Gruppen Thiol:In:MA = [2+x]:1:x), welche in der Tabelle 3 rot unterlegt sind. Dadurch sollte überprüft werden, welchen Einfluss die Zugabe des Alkinmonomers auf das Thiol-MA System (Ref. B) ausübt. Die gebildeten Netzwerke dieser Formulierungen verfügen durch die Homopolymerisation des MA über einen Überschuss der Thiolmonomere, welche als Weichmacher im Netzwerk agieren sollten.¹²²

Die ternären Formulierungen 10 bis 12 (gelb unterlegt, s. Tabelle 3) beinhalteten im Vergleich zum Alkinanteil einen Überschuss an Thiolmonomeren, jedoch im Vergleich zum MA-Anteil einen Unterschuss an Thiolmonomeren, sodass diese Zusammensetzungen die Zwischenstufen der rot und blau unterlegten Formulierungen darstellen.

3.3.3 Trianguläre graphische Darstellung der Formulierungen

Die beschriebenen Formulierungen wurden in einem triangulären Diagramm entsprechend ihrer Monomerzusammensetzungen in mol% aufgetragen (Abbildung 20). Die Referenzformulierungen aus reinem MA (A), reiner Thiol-En Formulierung (B) und reiner Thiol-In Formulierung (C) bilden dabei die Eckpunkte des Systembereiches.

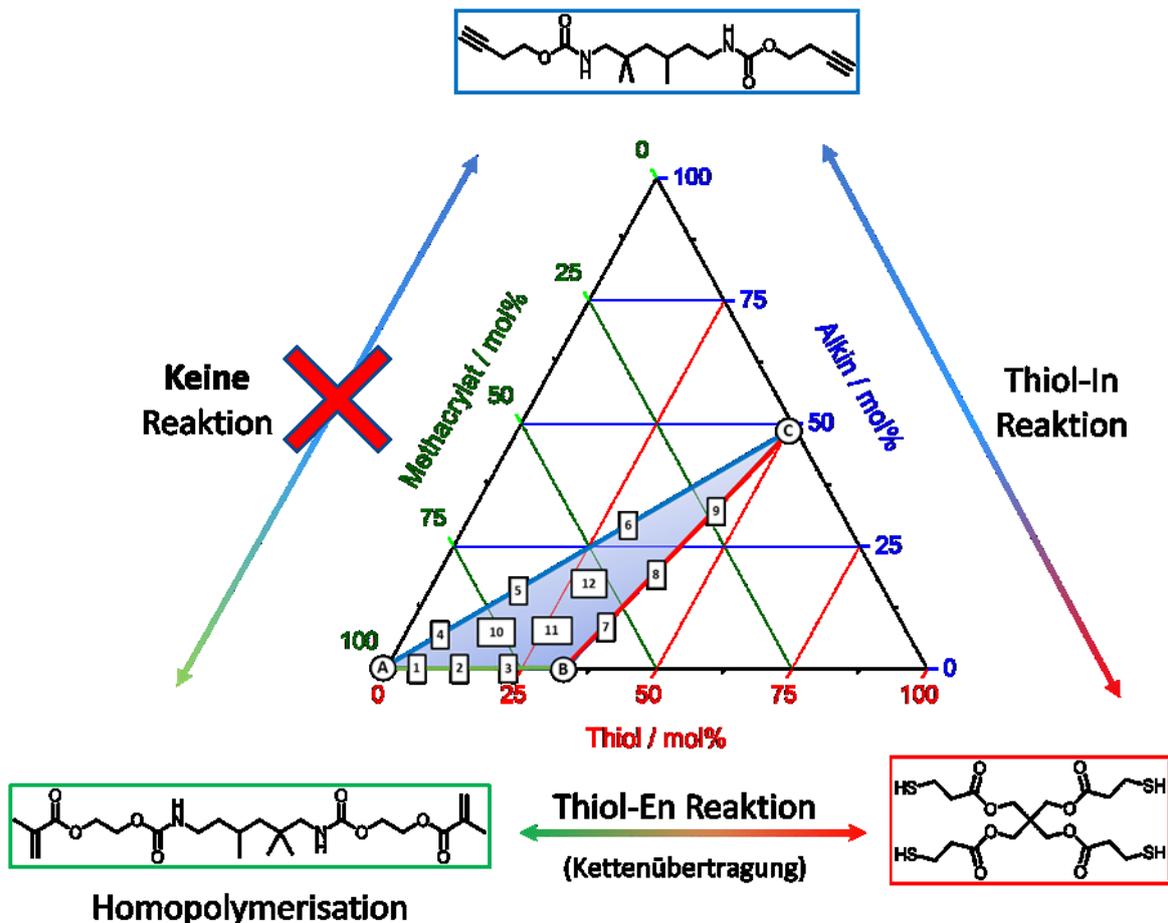


Abbildung 20: Auftragung der Formulierungen A, B, C, sowie 1-12 entsprechend ihrer Monomerzusammensetzungen in mol%. Die seitlichen Pfeile beschreiben die Reaktionsarten zwischen den einzelnen Monomeren.

Die untere grüne Dreiecksseite bilden die binären Thiol-MA Formulierungen 1 bis 3, während die obere Grenzlinie entlang der ternären Thiol-In-MA Formulierungen 4 bis 6 (konstantes stöchiometrisches Gruppenverhältnisses des Thiol:Alkin von 2:1) unter steigendem MA Anteil verläuft.

Die Zusammensetzungen der Formulierungen B und der Formulierungen 7 bis 9, welche die rechte rote Dreiecksseite bilden, enthalten stöchiometrische Mengen des Thiolmonomers zu Acrylat- und Alkinmonomeren (funktionelle Gruppenverteilung Thiol:In:MA [2+x]:1:x). Die Formulierungen 10 bis 12 liegen entsprechend ihrer Zusammensetzungen innerhalb der Dreiecksfläche.

3.3.4 *In Situ* Untersuchung der Netzwerkeigenschaften durch RT-NIR-Photorheologie Kopplung

Zur Aufklärung der chemischen und mechanischen Eigenschaften der untersuchten Photopolymere wurden die Netzwerkeigenschaften mittels Realzeit-Nahinfrarot- (RT-NIR) Photorheologie im oszillierenden Modus analysiert (Abbildung 21).¹³⁰ Durch diesen Aufbau werden zeitgleich die kinetischen Reaktionsprozesse und die mechanischen Netzwerkeigenschaften, durch die Aufnahme kontinuierlicher NIR-Spektren und die Detektion des Speicher (G') - und Verlustmoduls (G'') während der Aushärtung mittels UV-Licht evaluiert. Die Auswertung der zeitlichen Änderungen bzw. Abnahmen der NIR-Vibrationsabsorptionsbanden (C=C (Meth)Acrylat-doppelbindung bei $\sim 6164 \text{ cm}^{-1}$ und C-H terminales Alkin bei $\sim 6502 \text{ cm}^{-1}$) gibt zeitabhängig Aufschluss über die Umsatzraten der Komponenten. Als Final- bzw. Gesamtmonomerumsatz der jeweiligen Monomere werden die prozentualen Flächenabnahmen der integrierten Peakregionen nach 300 s Belichtungszeit im Vergleich zu den Peakflächen vor der Belichtung verwendet. Durch die Phasenverschiebung des Speicher- und Verlustmoduls wird die Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes (t_{gel}) bestimmt, welcher definitionsgemäß erreicht wird, sobald der Quotient aus Speicher und Verlustmodul gleich eins ist ($G'/G'' = 1$). Durch die Bestimmung des t_{gel} wird außerdem der Monomerumsatz am Gelpunkt mittels NIR-Spektroskopie ermittelt.

Außerdem wird die auf den Kegel ausgeübte Normalkraft (F_N) durch die Polymerschrumpfung aufgezeichnet, welche proportional zur Entwicklung der netzwerkimmanenten Schrumpfspannung gesetzt wird.

Analog zur Auftragung der Formulierungsmatrix im Dreiecksgraphen (Abbildung 20) wurden die erhaltenen Daten aus den photorheologischen Untersuchungen ebenfalls in einem Dreiecksgraphen aufgetragen und die Unterschiede farblich durch eine Heatmap graphisch dargestellt (Abbildung 23, Abbildung 25 bis Abbildung 27).

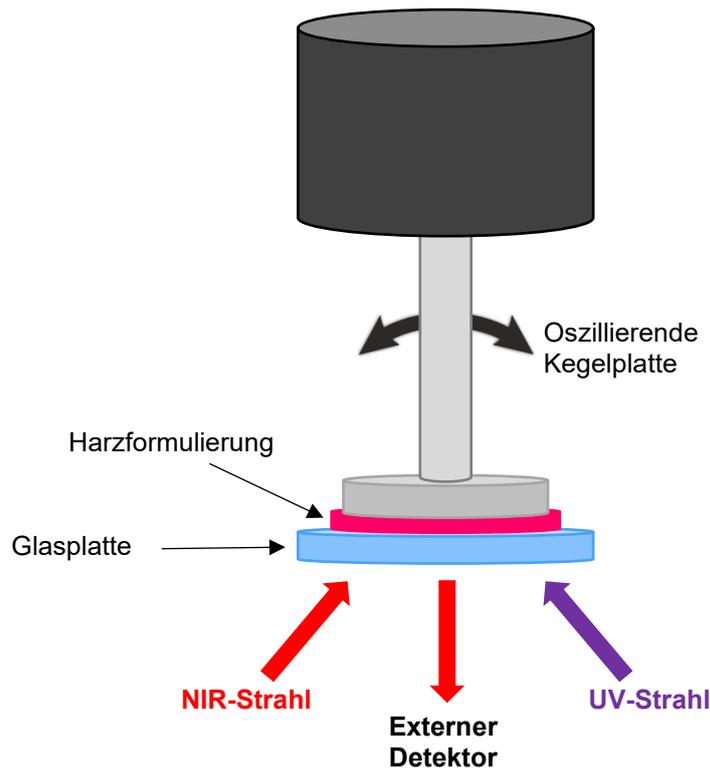


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des verwendeten Rheometers mit gekoppelter UV-Quelle und einem RT-FT-NIR-Photometer.

3.3.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA) der Photopolymere

Das viskoelastische Verhalten der Photopolymere wurden durch eine dynamisch mechanische Analyse (DMA) charakterisiert und in Form eines Speicher- und Verlustmoduls aufgenommen. Zusätzlich wurde der Verlustfaktor ($\tan \delta$) aus dem Quotienten des Verlustmoduls zum Speichermodul berechnet.

Durch die graphische Auswertung des Speichermoduls (E') wurde die Onsettemperatur ($T_{g\text{ onset}}$) der Formulierungen durch den Schnittpunkt der oberen Basislinientangente und der Tangente am Wendepunkt des Glasübergangsbereiches ermittelt und die Speichermodule (E' Werte) aller Formulierungen bei 37 °C (Körpertemperatur) bestimmt.

Als weiterer Parameter wurde die Breite des $\tan \delta$ Peaks auf der Hälfte der Peakhöhe bestimmt (FWHM). Dieser Wert lässt auf die Homogenität der Netzwerkstruktur der Polymere rückschließen. Je kleiner dieser Wert ist, desto homogener ist das untersuchte Netzwerk und desto definierter ist dessen Glasübergangstemperatur. Als ein konkretes Beispiel dafür, dienen die in Abbildung 22 gezeigten DMA Kurven der Referenzformulierung A (schwarze Linie) und der Thiol-In MA Formulierung 5 (rote Linie).

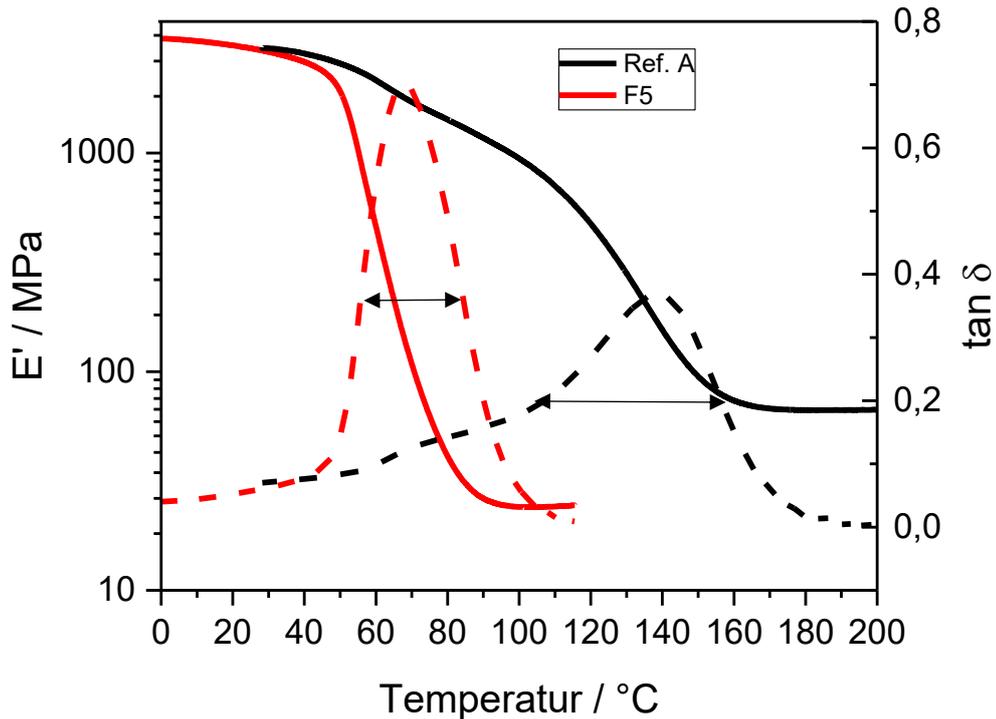


Abbildung 22: DMA Kurven der Formulierung 5 (rot) im Vergleich zur Formulierung A (schwarz). Der Speichermodul (E') wird als durchgängige und der Verlustfaktor ($\tan \delta$) als unterbrochene Linie in der Farbe der jeweiligen Formulierung dargestellt.

Die breite Verteilung des $\tan \delta$ Peaks des reinen Methacrylatsystems A lässt auf ein inhomogenes Netzwerk schließen und resultiert aus einem undefinierten Abfall des Speichermoduls. Dieses Netzwerkverhalten ist charakteristisch für (Meth)acrylatmonomer basierte radikalische Polymerisationen. Die Formulierung 5 hingegen zeigt einen sehr scharfen Abfall des Speichermoduls, woraus ein schmaler $\tan \delta$ Peak resultiert. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für eine Stufenwachstumsreaktion, durch welche gleichmäßige Netzwerke aufgebaut werden.¹⁷

Die thermo-mechanischen Ergebnisse wurden analog zu den Ergebnissen der Netzwerkeigenschaften durch eine graphische Auswertung mittels Heatmap in einem Dreiecksdiagramm entsprechend der molaren Monomeranteile dargestellt (Abbildung 28 bis Abbildung 30 und Abbildung 32).

3.3.6 Charakterisierung der Netzwerkeigenschaften des ternären Systems mittels RT-NIR Photorheologie Kopplung

3.3.6.1 Monomerumsatz am Gelpunkt

Die Abbildung 23 zeigt die prozentualen Methacrylatumsätze beim Erreichen des Gelpunkts. Die reine Thiol-In Formulierung C (oberer schwarzer Bereich) wurde bei dieser Graphik nicht berücksichtigt.

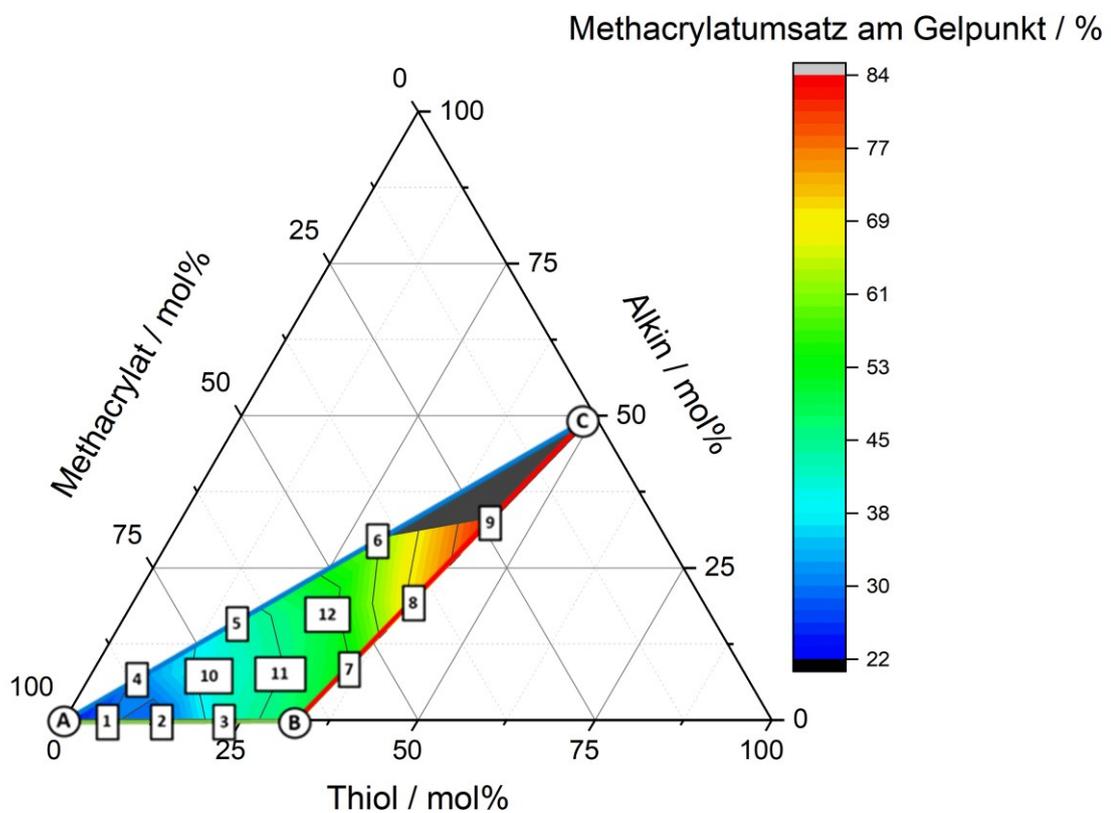


Abbildung 23: Auswertung der Methacrylatumsätze am Gelpunkt mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.

Der Gelpunkt des reinen UDMA Harzes A wird bereits bei einem MA-Umsatz von 22% erreicht (unterer linker blauer Bereich). Mit zunehmender Zugabe des Thiolmonomers in den Formulierungen 1 bis 3 und B wird der MA-Umsatz am Gelpunkt durch die Thiol-En Reaktion sukzessive auf bis zu 50% (Formulierung B, unterer rechter grüner Bereich) gesteigert. Ähnliche Werte werden durch die Zugabe des Thiol- und Alkinmonomers in den Formulierungen 4 und 5 erzielt, während die Formulierung 6 einen MA-Umsatz am Gelpunkt

von ~ 61% erreicht (obere Dreiecksseite). Die Formulierungen 7 bis 9 (rechte Dreiecksseite) weisen Methacrylatumsätze zwischen 54 – 85% am Gelpunkt auf (Abbildung 23).

Die Abbildung 24 zeigt die Korrelation zwischen Thiolanteil und dem Monomerumsatz am Gelpunkt der einzelnen Dreiecksseiten. Während bei ternären Formulierungen (blaue Linie A-C) nahezu proportional zur Thiolmenge der Monomerumsatz ansteigt, so nimmt im Gegensatz dazu die Steigung der binären Formulierungen (grüne Linie A-B) ab einem Thiolanteil > 5% ab. Das Insert in Abbildung 24 zeigt den Methacrylatumsatz abhängig von der Thiolmenge der Formulierungen entlang der roten Dreiecksseite (rote Linie B-C). Auch hierbei wird ein fast proportional anwachsender Umsatz zum Thiolanteil beobachtet. Diese Formulierungen beinhalten aufgrund ihrer funktionellen Gruppenverteilung (Thiol:In:MA = [2+x]:1:x) im Vergleich zu den anderen ternären Formulierungen den größten Thiolanteil. Dies erhöht nicht nur den Umsatz des MA, sondern führt ebenfalls zu einem signifikant höheren Alkinumsatz der Formulierungen 8 (~43%) und 9 (~62%) am Gelpunkt, als bei den vergleichbaren Formulierungen 5 und 6 (funktionelles Gruppenverhältnis Thiol:In:MA 2:1:x) mit Alkinumsätzen um ~24%.

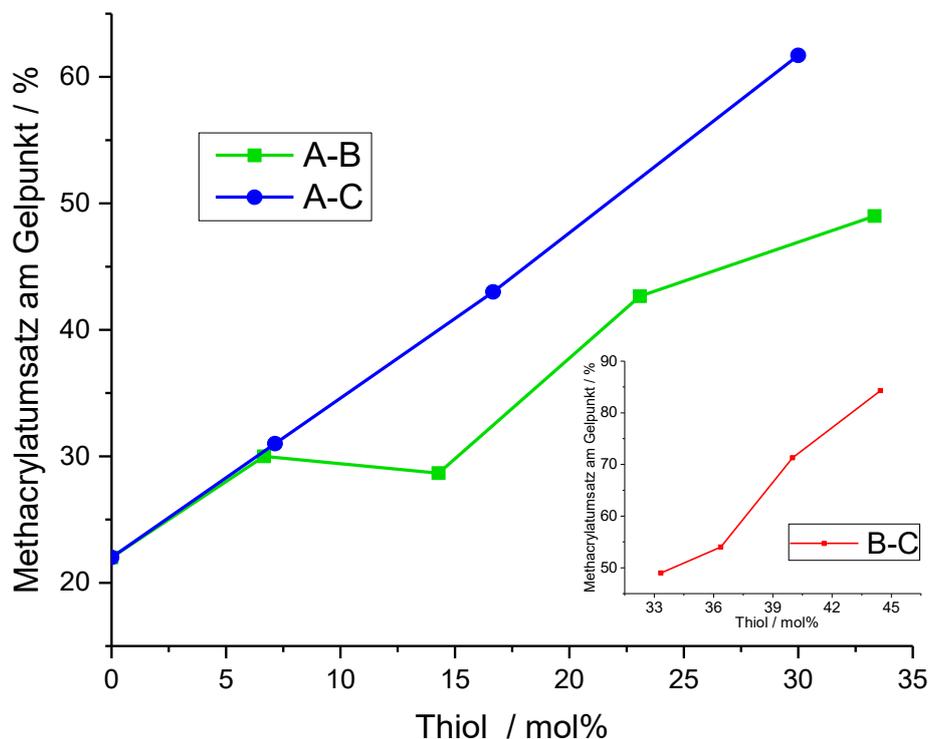


Abbildung 24: (Meth)acrylatumsatz am Gelpunkt der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmengen.

Insgesamt werden durch ternäre Harze höhere Methacrylatumsätze am Gelpunkt erzielt, als bei vergleichbaren binären Thiol-En Formulierungen. Dieser Effekt verstärkt sich proportional zur eingesetzten Menge des Thiol- und Alkinmonomers.

3.3.6.2 Zeit bis zum Erreichen des Gelpunkts

Die Abbildung 25 zeigt, durch eine farbige Heatmap gekennzeichnet, die unterschiedlichen Zeitemspannen der untersuchten Formulierungen bis zum Erreichen des Gelpunkts. Formulierungen mit einem hohen Methacrylatanteil, wie die Referenzformulierung A, 1, 2 und 4, erreichen bereits nach 2 bis 4 s den Gelpunkt (linke untere blaue Dreiecksfläche). Mit zunehmendem Thiol und Alkinanteil verlängert sich die Zeitspanne bis zum Erreichen des Gelpunkts signifikant auf 3-9 s, was durch die hellblauen, grünen und roten Bereiche erkennbar wird.

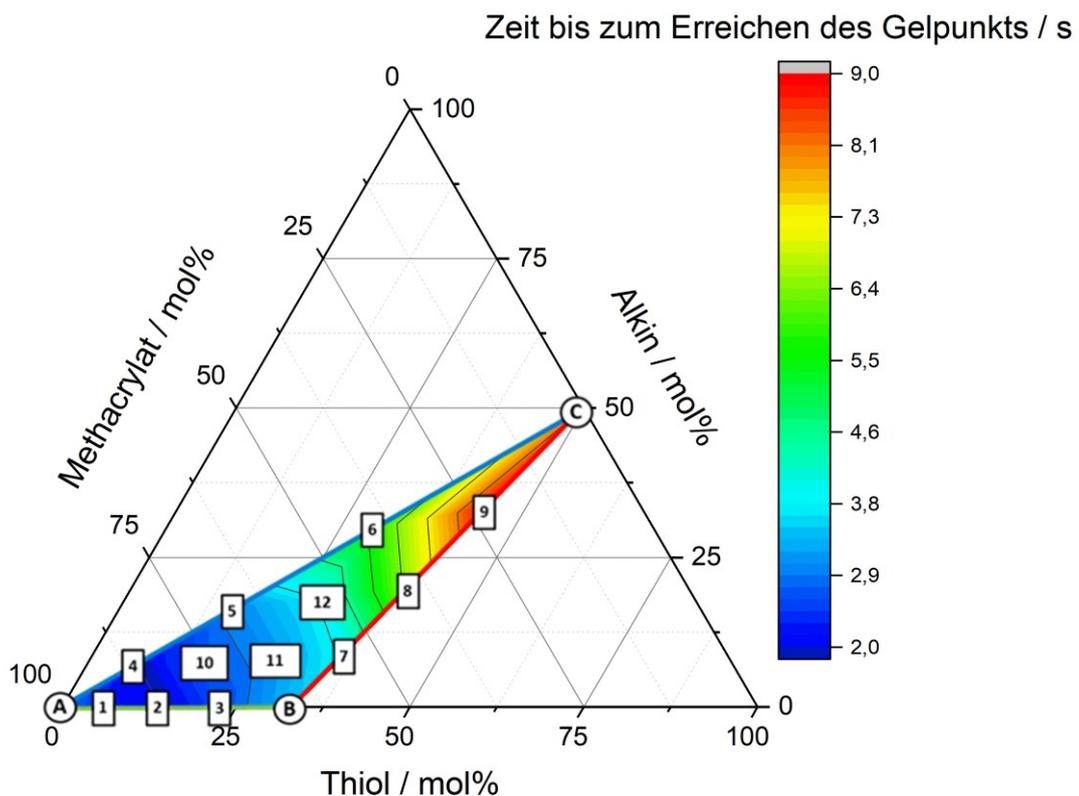


Abbildung 25: Auswertung der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunkts mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.

Die Unterschiede werden durch die ablaufenden Prozesse wie Verdünnungseffekte, sowie anteilige Kettentransfer- und Stufenwachstumsreaktionen hervorgerufen. Während in reinen MA Harzen durch die Kettenwachstumsreaktion langkettige Oligomere und Polymere sehr rasch aufgebaut werden, wird in den binären und ternären Systemen die Kettenwachstumsreaktion der MA durch die Kettentransferreaktion mit Thiolmonomeren unterbrochen, sodass die gebildeten Kettenlängen signifikant kürzer und dadurch beweglicher sind als bei der reinen Homopolymerisationen. Zusätzlich verlangsamt in ternären Formulierungen die Stufenwachstumsreaktion der Thiol-In-Reaktion durch Bildung niedermolekularer beweglicher Monomeragglomerate das Gelieren der Harze. Diese Effekte werden zusätzlich durch die verdünnenden Eigenschaften der Thiol- und Alkin-Monomere bei zunehmendem Anteil verstärkt, sodass die Formulierungen 6, 8 und 9 die längsten Zeiten bis zum Erreichen des Gelpunkts aufweisen. Werden die MA- und Alkin-Umsätze am Gelpunkt aus Abschnitt 3.3.6.1 mit den beschriebenen Zeitspannen verglichen, so zeigt sich, dass die Umsätze in direkter Abhängigkeit zur Zeitspanne bis zum Erreichen des Gelpunktes stehen. Je länger diese Zeitspanne ist, desto mehr Monomere reagieren schon vor dem Erreichen des Gelpunkts miteinander.

3.3.6.3 MA-Gesamtmonomerumsatz

Neben dem Umsatz des MA am Gelpunkt wurde der MA-Gesamtumsatz nach 300 s Belichtungszeit der untersuchten Formulierungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 26 durch eine Heatmap graphisch dargestellt. Der MA-Gesamtumsatz liegt bei Formulierungen mit hohem Thiolanteilen (roter Bereich) über 90%. Die höchsten MA-Gesamtumsätze von annähernd 100% wurden in den Formulierungen 8 und 9 erzielt, welche, neben einem hohen Thiolanteil auch einen hohen Alkinanteil beinhalten. Der Alkinumsatz dieser Formulierungen lag ebenfalls bei nahezu 100%. Die Formulierungen mit niedrigem bis mittlerem Thiol- und Alkinanteil erreichten MA-Gesamtumsätze zwischen 77 und 89% (blauer und grüner Bereich). Die Alkin-Gesamtumsätze dieser Formulierungen lagen konstant bei ~93%. Im Vergleich zu einem Gesamtumsatz der reinen MA Formulierung A (linke Ecke) von ~70% stellen diese Werte eine deutliche Steigerung dar. Die Referenzformulierung C beinhaltet kein MA, weshalb dieser Bereich in der Graphik ausgelassen wurde (schwarzer Bereich oben rechts) (Abbildung 26).

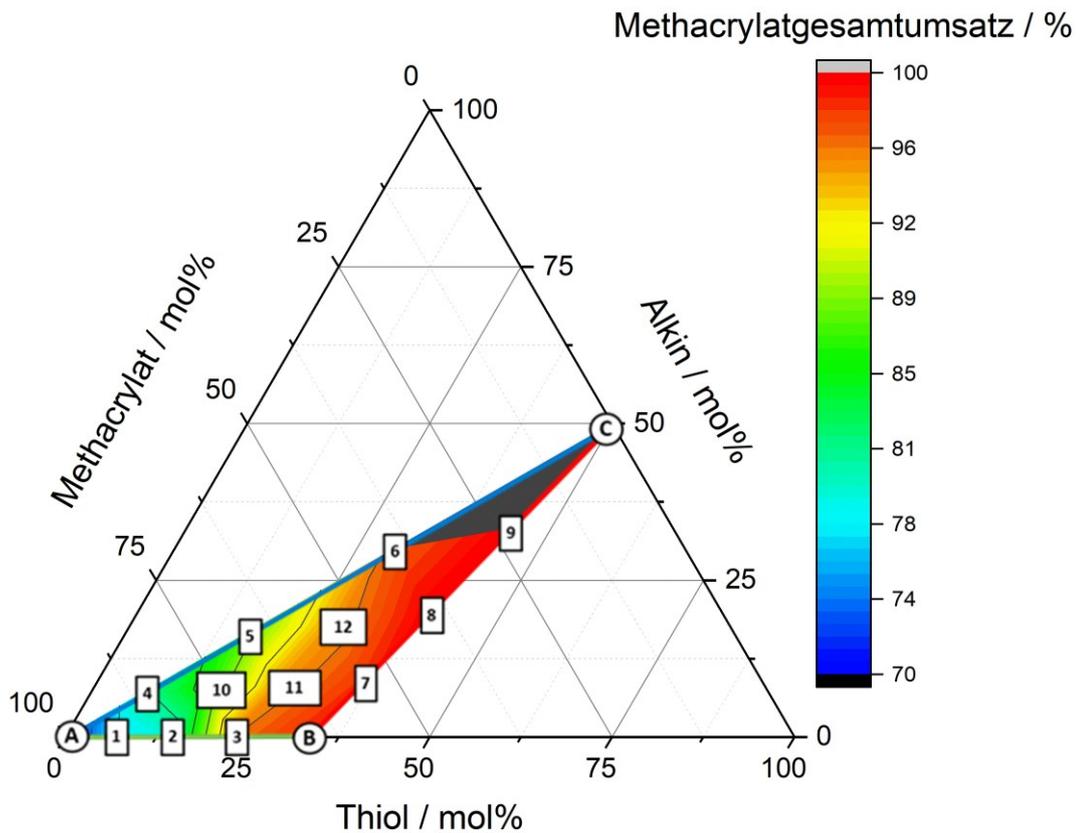


Abbildung 26: Auswertung der Methacrylatgesamtumsätze mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.

Wie in der Literatur beschrieben, wurde auch bei diesen Untersuchungen festgestellt, dass bereits kleine Mengen des Thiolmonomers zu einer signifikanten Steigerung des Gesamtumsatzes von MA-Monomeren führen.⁹³ Dementsprechend gering sind die Unterschiede der MA-Gesamtumsätze der Formulierungen mit einem Thiolanteil > 25 mol% (roter Bereich, Formulierungen B, 3, 6 - 9, 11 und 12), welche im Bereich zwischen 95 – 99% liegen. Insgesamt resultieren deutlich höhere MA-Gesamtmonomerumsätze aus Harzformulierungen, deren Umsatz am Gelpunkt bereits erhöht ist.

3.3.6.4 Schrumpfungsspannung

Während der photorheologischen RT-FT-NIR-Messungen wurde die auf den Kegel ausgeübte Normalkraft mitgemessen, welche ihr Maxima am Ende der Polymerisation erreicht. Dieser Maximalwert wird als ein Maß für die entstehende Schrumpfungsspannung durch die Polymerisationsreaktion verwendet. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 27 graphisch durch eine Heatmap dargestellt.

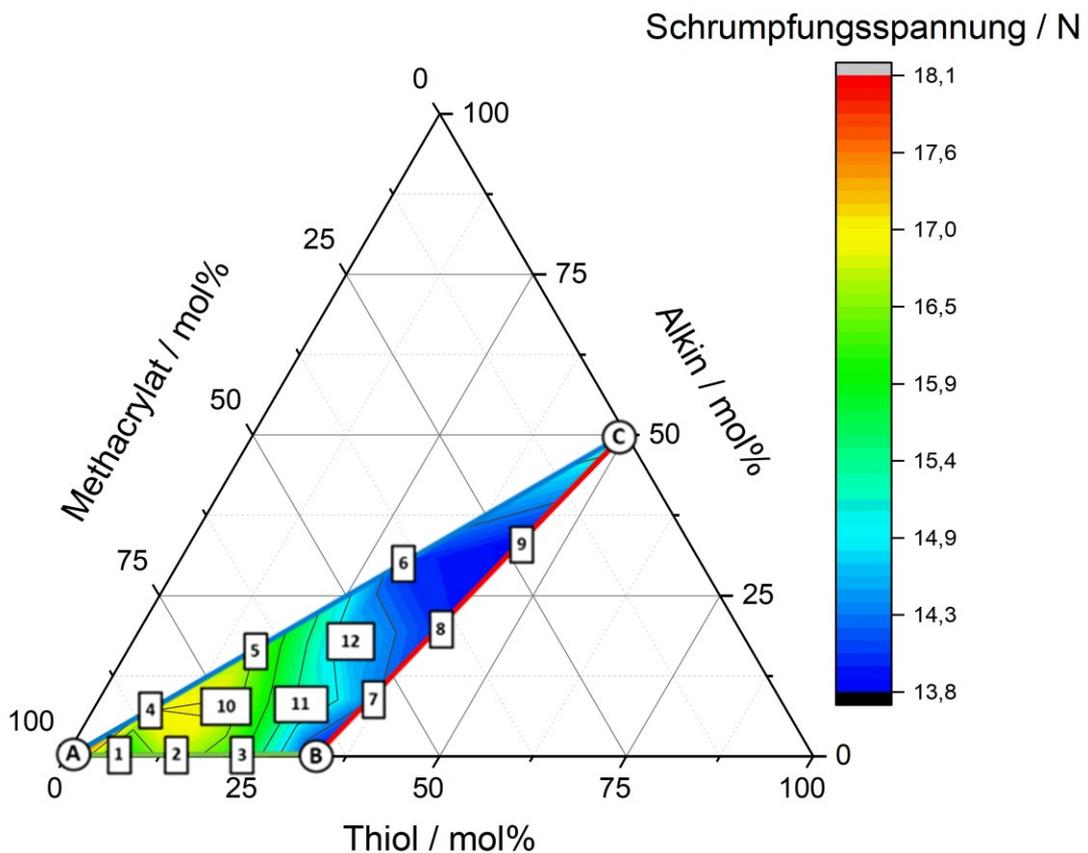


Abbildung 27: Farbliche Darstellung der durch den Polymerisationsschrumpf erzeugten Normalkraft der Formulierungen innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungsmatrix.

Schrumpfungsspannung resultiert aus Polymerisationsprozessen nach Erreichen des Gelpunkts, weshalb durch hohe Monomerumsätze vor Erreichen des Gelpunkts, die Entwicklung von Schrumpfungsspannungen signifikant reduziert werden kann.⁹³ Die niedrigsten Schrumpfungsspannungen bzw. Normalkräfte wurden bei Formulierungen mit einem Thiolanteil > 25 mol% gemessen (dunkelblauer Bereich). Diese Formulierungen weisen die höchsten Umsätze am Gelpunkt und höchsten Gesamtmonomerumsätze der Formulierungsmatrix auf, wie in den Abschnitten 3.3.6.1 und 3.3.6.3 zuvor beschrieben wurde.

Die binären Referenzformulierung B und C sind dabei gesondert zu betrachten. Die Thiol-MA Formulierung B weist trotz der niedrigeren Methacrylatumsätze am Gelpunkt eine ähnlich niedrige Schrumpfungsspannung, wie ternäre Formulierungen mit höherem Thiol- und Alkinanteil auf. Dies resultiert aus dem Einfluss des Thiols als Weichmacher und der niedrigen Netzwerkdicke des gebildeten Polymers.¹²²

Im Gegensatz dazu, weist die reine Thiol-In Formulierung C größere Schrumpfungsspannungen als ternäre Formulierungen mit mittlerem MA Anteil auf. Dieses Ergebnis resultiert aus der erhöhten Anzahl an Vernetzungspunkten durch die 2:1 Reaktion der Thiol-In Monomere. Dadurch wird der Gelpunkt des Thiol-In Harzes bereits bei einem Alkinumsatz von ~52% erreicht, was vergleichbar gering zu dem Alkinumsatz am Gelpunkt der ternären Formulierung 9 von ~62% ist. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Ye et al. beobachtet und lässt darauf schließen, dass neben der Kettenübertragungsreaktion in ternären Formulierungen zusätzliche Faktoren zur geringen Entwicklung der Schrumpfungsspannung beteiligt sind. Mögliche Ursachen für die geringe Schrumpfungsspannung resultieren wahrscheinlich aus den konkurrierenden Reaktionskinetiken und den einzigartigen Netzwerkstrukturen.³⁰

3.3.7 Charakterisierung der thermo-mechanischen Eigenschaften mittels DMA

3.3.7.1 Temperatur zu Beginn des Glasübergangs (T_g onset)

Die Abbildung 28 zeigt die T_g onset Werte der getesteten Formulierungen, welche durch eine Heatmap graphisch dargestellt sind.

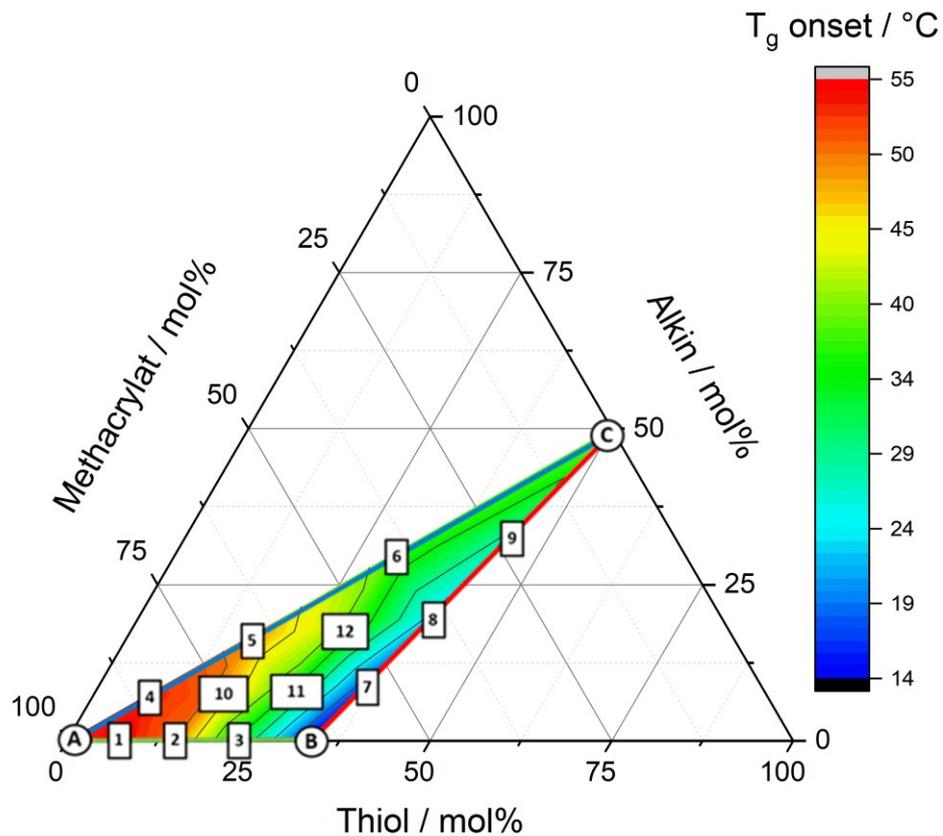


Abbildung 28: Auswertung der T_g onset Werte mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungsmatrix.

Aufgrund der hohen Verzweigungsdichte weisen Formulierungen mit hohem Methacrylatanteil bzw. mehrheitlichen Homopolymerisationsanteil die höchsten T_g onset Werte auf (Abbildung 28, roter Bereich). Mit zunehmendem Thiolanteil sinkt insgesamt, in Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse die Glasübergangstemperatur.⁹³ Der stärkste Abfall der T_g onset Werte wird bei vermehrter Thiolzugabe innerhalb der binären Thiol-En Formulierungen (Formulierungen A,1-3, B) von bis zu 14 °C beobachtet. Die ternären bzw. alkinhaltigen Formulierungen weisen hingegen auch bei hohen Thiolanteilen von über 25 mol% T_g onset Werte oberhalb von 37 °C auf. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 29 verdeutlicht dargestellt, indem die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Thiolanteils der jeweiligen Dreiecksgeraden aufgetragen wurde.

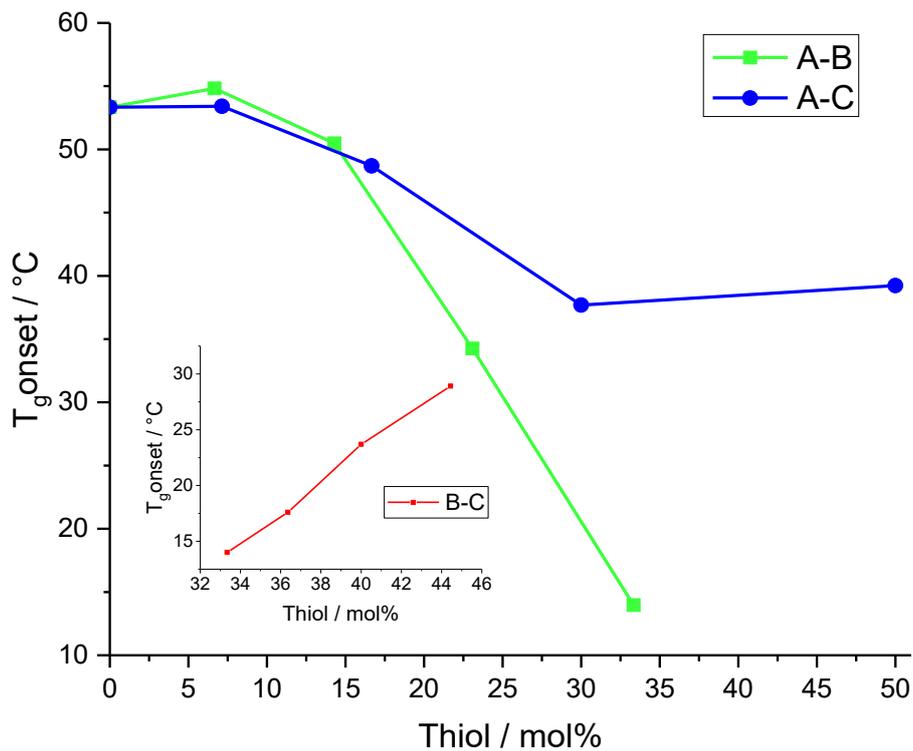


Abbildung 29: T_g onset Werte der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmenge.

Ab einem Thiolanteil von ca. 17 mol% sinkt die Glasübergangstemperatur der Thiol-En Formulierungen A-B (grüne Linie) signifikant. Innerhalb der Thiol-In-MA Formulierungen A-C (blaue Linie) wird hingegen durch die Zugabe des Alkinmonomers dieser Abfall minimiert. Die Thiol-In-MA Formulierung mit einem Thiolanteil von 30 mol%, weist durch die vermehrte Thiol-In Reaktion sogar einen T_g onset Wert von über 37 °C auf. Die rote Linie B-C beschreibt die Zunahme der Onset-Temperatur mit steigendem Thiol- und Alkingehalt ausgehend von der Referenzformulierung B (reines Thiol-En Harz), wodurch der Vorteil der Erhöhung der Netzwerkdicke durch die anteilige Thiol-In Reaktion und die damit verbundene Erhöhung der Glasübergangstemperatur deutlich wird.

3.3.7.2 Speichermodul (E') bei 37 °C

Der Speichermodul beschreibt den elastischen Anteil eines Polymers, welcher mit steigender Temperatur (durch das Aufweichen der Probe) stetig abnimmt. Die Abbildung 30 zeigt im

Dreiecksdiagramm die E' Werte der untersuchten Materialien bei 37 °C (Körpertemperatur), welche als ein Maß für die Festigkeit der Proben dienen.

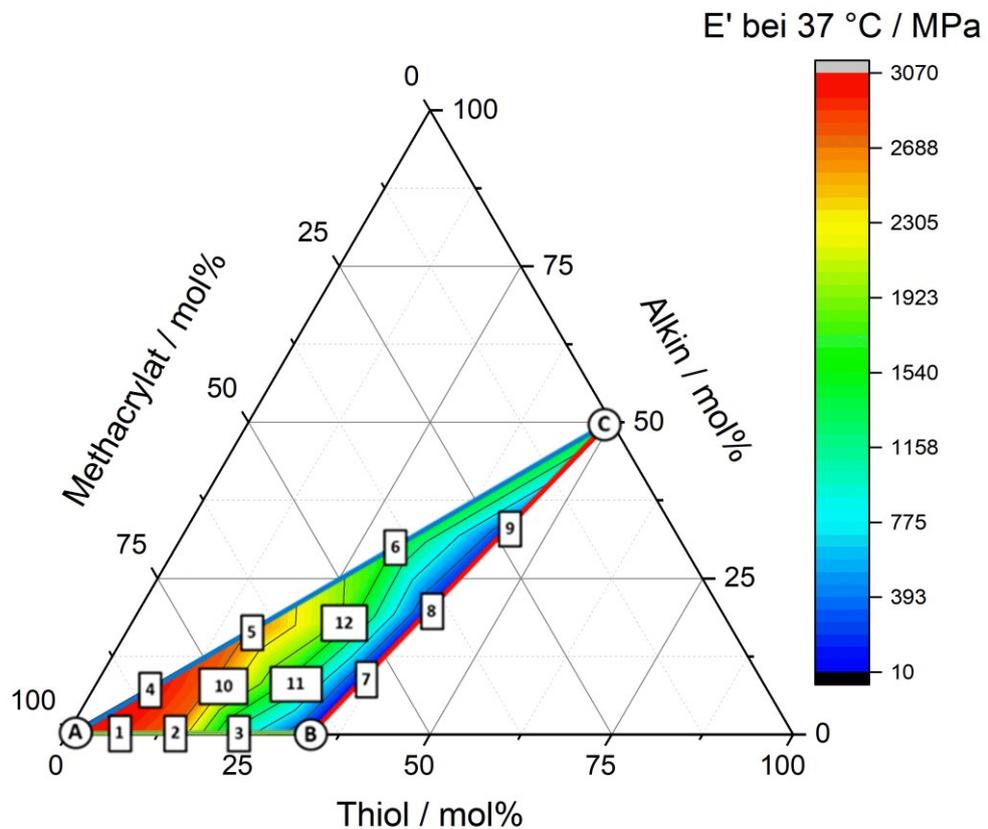


Abbildung 30: Auswertung des Speichermoduls (E') bei 37 °C mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.

Analog zum Diagramm der Glasübergangstemperaturen (Abbildung 28) zeigen die Formulierungen mit hohem Homopolymerisationsanteil die höchsten E' -Werte. Mit steigendem Thiolanteil (> 15 mol%) innerhalb der Formulierungen A, 1-3 und B sinkt E' drastisch bis auf 10 MPa. Durch die vermehrte Zugabe von Alkinmonomeren bzw. Thiolmonomeren (> 16 mol%) werden hingegen Speichermodule der ternären Formulierungen 5, 6 und 12 zwischen 1600 – 2300 MPa erzielt (Abbildung 30).

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 31 verdeutlicht dargestellt, indem E' in Abhängigkeit von der Thiolmenge der jeweiligen Dreiecksgeraden aufgetragen wurde.

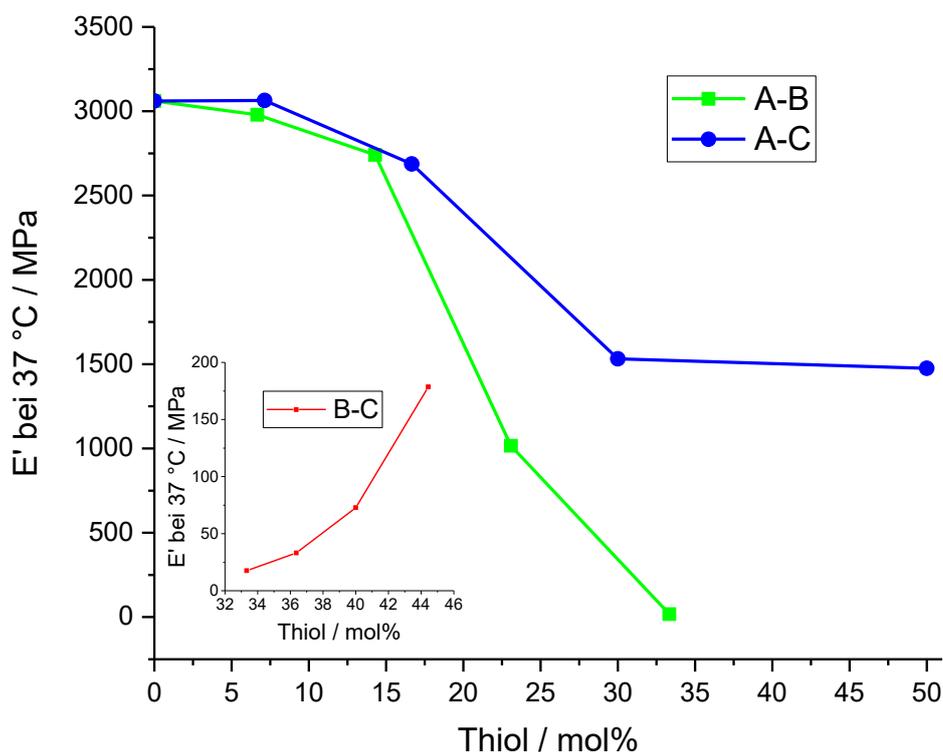


Abbildung 31: E' bei 37 °C der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmengen.

Durch die Zugabe von Alkinmonomeren (blaue Linie A-C) wird der Abfall des Speichermoduls durch die vermehrte Zugabe von Thiolmonomeren ab einem Thiolgehalt von ca. 16 mol% im Vergleich zu reinen Thiol-En Formulierungen (grüne Linie A-B) teilweise kompensiert. Dadurch wird mit der Formulierung 6, mit einem Thiolgehalt von 30 gew. %, ein E' von über 1600 MPa erhalten.

Die Festigkeitswerte dieser Polymere untermauern das breite Anwendungspotenzial des vorgestellten Harzsystems im Bereich medizinischer Hart- und Weichgewebe Ersatzmaterialien. Knochentrabekel, aus denen der Innenraum von Knochen aufgebaut ist (Spongiosa), weisen durchschnittlich ein Speichermodul von 1370 MPa auf, welcher von Knochenersatzmaterialien nicht unterschritten werden sollte. Knochenschrauben aus Titan weisen hingegen Speichermodule von ~110 GPa auf, wodurch Knochen teilweise einem zu hohen Druck an der Grenzfläche ausgesetzt und der Heilungsprozess eingeschränkt wird.¹³¹ Die untersuchten Photopolymere der ternären Harzformulierungen zeigen Festigkeitswerte oberhalb derer von Knochentrabekeln, jedoch signifikant niedrigere als der von Titan. Unter Verwendung des vorgestellten ternären Harzsystems könnten dadurch stereolithographisch

gefertigte, individuelle Knochenimplantate und/oder Schrauben hergestellt werden, deren Geometrie und Festigkeiten patientenspezifisch angepasst werden können.

Das Insert der Abbildung 31 zeigt die E'-Wert der Formulierungen der roten Dreiecksseite B-C, woraus hervorgeht, dass mit steigendem Thiol- und Alkinanteil durch die Erhöhung der Vernetzungsdichte E' von anfänglich 13 MPa auf über 170 MPa ansteigt. Diese Werte liegen weit unterhalb der von geeigneten Knochenersatzmaterialien, zeigen jedoch deutlich den Einfluss der Thiol-In Reaktion auf die Festigkeit der Photopolymere.

3.3.7.3 Netzwerkhomogenität (FWHM)

Die Abbildung 32 zeigt durch eine Heatmap die unterschiedlichen FWHM Werte der untersuchten Formulierungen. Das homogenste Netzwerk resultiert aus der reinen Stufenwachstumspolymerisation der Thiol-In Referenzformulierung C mit einem FWHM Wert von 13 °C. Im Vergleich wurde durch die 1:1 stöchiometrische Thiol-En Formulierung B ein FWHM Wert von 20 °C erreicht. Die ternären Formulierungen 6, 11 und 12 weisen vergleichsweise, trotz eines niedrigeren Thiolanteils als in Formulierung B, niedrigere FWHM Werte von bis zu 17 °C auf. Entsprechend werden durch den höheren Thiol- und Alkinanteil in den Formulierungen 7, 8 und 9 FWHM Werte zwischen 14 - 20 °C erreicht.

Formulierungen mit niedrigeren Thiol-In Anteilen (Formulierung 5 und 10) bzw. reinen Thiol-En Formulierungen (Formulierung 2 und 3) bilden, durch die vermehrte Kettenwachstumspolymerisation der Methacrylate, Netzwerke mit FWHM Werte zwischen 25 - 35 °C aus. Mit weiter zunehmendem Methacrylatanteil verbreitert sich erwartungsgemäß der Peak des Verlustfaktors auf FWHM Werte zwischen 35 - 41 °C (Formulierungen 1 und 4). Der FWHM Wert der Referenzformulierung A ist aufgrund der multiplen Peakmaxima des $\tan \delta$ nur näherungsweise auf 55 °C bestimmbar (Abbildung 32).

Diese Resultate zeigen, dass durch die Zugabe von Alkinmonomeren signifikant homogenere Netzwerke ausgebildet werden, als bei Thiol-En und Methacrylat Polymeren.

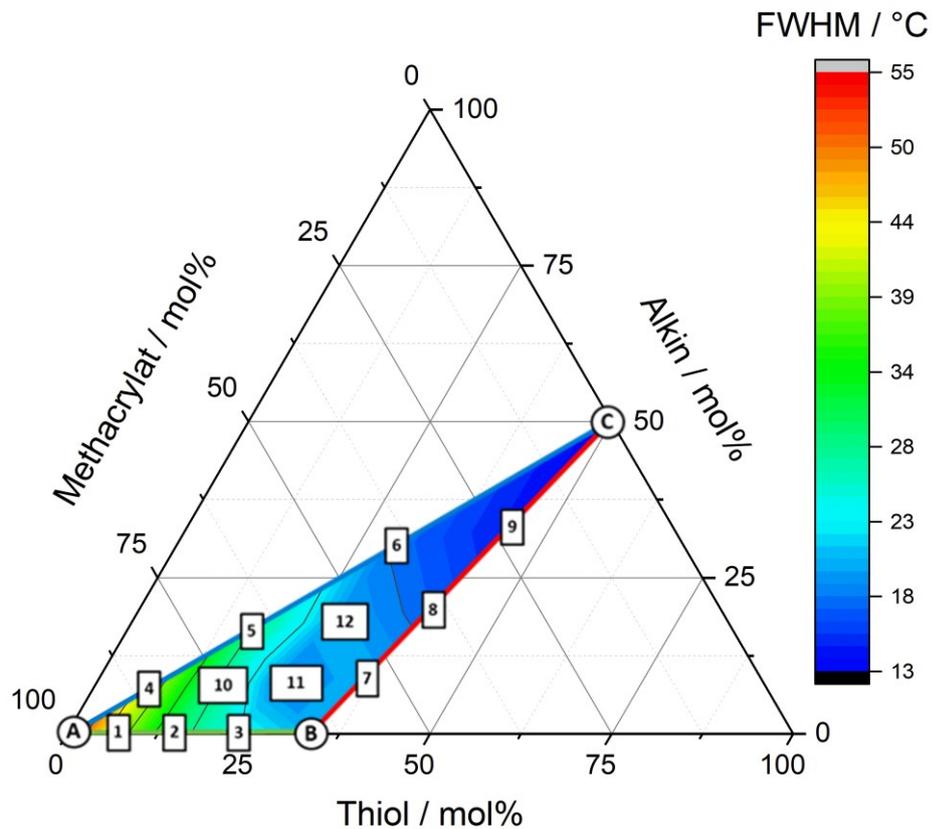


Abbildung 32: Auswertung der Halbwertsbreite des $\tan \delta$ Peaks (FWHM) mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.

3.3.8 Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy und Wärmeformbeständigkeit (HDT) ausgewählter Formulierungen

Im Anschluss an die beschriebenen Untersuchungen der Formulierungsmatrix wurden Schlagzähigkeitsversuche nach Charpy und die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur (Heat Deflection Temperature (HDT)) der Formulierungen 4, 5 und 12 durchgeführt. Diese Formulierungen, bzw. die gebildeten Photopolymere dieser Formulierungen, wurden aufgrund der repräsentativen Eigenschaften eines weniger steifen Materials (F12; $E' (37\text{ °C}) = 2015\text{ MPa}$), eines mittelsteifen Materials (F5; $E' (37\text{ °C}) = 2687\text{ MPa}$) und eines steifen Materials (F4; $E' (37\text{ °C}) = 3063\text{ MPa}$) ausgewählt.

Ziel dieser Messreihen war es, durch die Variation der Thiol- und Alkinmenge, Materialien in unterschiedlichen Steifigkeiten mit möglichst hohen Schlagzähigkeiten und HDT oberhalb der menschlichen Körpertemperatur (37 °C) herzustellen. Die Materialien wurden im Hinblick

auf medizinische Produkte entwickelt, welche für spezifische Anwendungsbereiche angepasste Eigenschaften aufweisen müssen. So wird für die Herstellung von Knochenschrauben ein deutlich steiferes Material benötigt, als beispielsweise für Zahnschienen oder Implantate in Weichgeweben (Herzklappen, Stents). Bei den ausgewählten Formulierungen ist der Thiolanteil gering genug, als dass trotz der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ($k_{(\text{Kettenwachstum})} \gg k_{(\text{Kettenübertragung})}$) keine freien Thiolmonomere als Weichmacher in den Polymeren zurückbleiben sollten.¹²²

3.3.8.1 Nachhärtung der Photopolymere

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch Nachbelichten bei erhöhter Temperatur der Monomerumsatz von Thiol-In Polymeren deutlich gesteigert werden kann.¹³ Diese Erkenntnisse wurden auch auf die Formulierungen 4, 5 und 12 angewendet, welche bei 100 °C mit einer Nachbelichtungsapparatur bei 405 nm für 1 h nachgehärtet wurden. Die Abbildung 33 zeigt die Schlagzähigkeit- und Wärmeformbeständigkeitsergebnisse von Probenkörpern mit (im weiteren Text mit Fx_m.N., mit x als jeweiliger Formulationsnummer gekennzeichnet) und ohne Nachbelichtung (gekennzeichnet mit der Formulationsnummer). Erwartungsgemäß werden unabhängig vom Nachhärtevorgang mit dem weichsten Material der Formulierung 12 die höchsten Schlagzähigkeitswerte (62 kJ/m²) und die niedrigsten Wärmeformbeständigkeitswerte (40 °C) erzielt. Entsprechend werden mit steigendem (Meth)acrylatanteil innerhalb der Formulierungen 5 und 4 mittlere bis niedrige Schlagzähigkeitswerte (56 kJ/m² bis 30 kJ/m²) bzw. mittlere bis hohe HDTs (49 °C - 64 °C) gemessen.

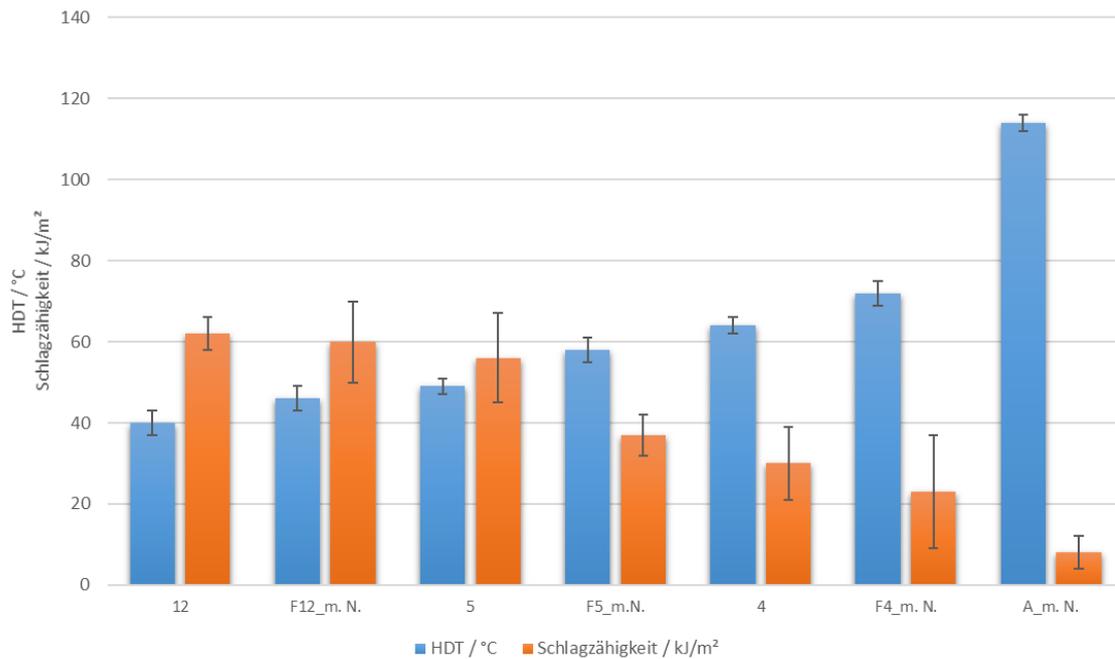


Abbildung 33: HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen 4, 5, 12 und A mit Nachhärten (m.N.) und ohne Nachhärten.

Durch die Nachbelichtung bei 100 °C (m.N.) steigt die Wärmeformbeständigkeit der Proben, während die Schlagzähigkeit durch die zunehmende Sprödigkeit der Polymere sinkt. Als Referenzmaterial wurde das reine UDMA (Formulierung A) getestet. Das Material zeigt eine sehr hohe HDT von 114 °C in Kombination mit einem Schlagzähigkeitswert von lediglich 8 kJ/m². Aufgrund der hohen Sprödigkeit ist das Material für Anwendungen mit mechanischen Belastungen (z.B. Zahnschienen) ungeeignet. Die Formulierungen 12, 4 und 5 zeigen sowohl mit als auch ohne Nachhärtung signifikant höhere Schlagzähigkeitswerte und Wärmeformbeständigkeiten weit oberhalb von 37 °C, sodass diese Materialien im medizinischen Einsatzbereich um Körpertemperatur Anwendung finden könnten.

Aufgrund der verbesserten Wärmeformbeständigkeit der Prüfkörper nach der Nachhärtung wurden die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen ebenfalls mit nachgehärteten Prüfkörpern durchgeführt. Als Referenzsystem wurden nachgehärtete Prüfkörper der Formulierungen 4, 5 und 12 mituntersucht, welche im folgenden als F4, F5 und F12 bezeichnet werden.

3.3.8.2 Einfluss des Reaktivverdünners Exo-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl methacrylat (IBOMA)

Neben einer hohen Wärmeformbeständigkeit und hohen Schlagzähigkeitswerten stellt die hohe Viskosität der beschriebenen Formulierungen eine weitere Herausforderung für die Umsetzung von stereolithographisch gefertigten Medizinprodukten dar. Durch den schichtweisen Aufbau während der Fertigung ist ein schnelles Aushärten und anschließendes Verrinnen der Harze notwendig, weshalb häufig in hochviskosen Formulierungen Reaktivverdünner eingesetzt werden.¹³²

In diesem Zusammenhang wurden in den Formulierungen F4, F5 und F12 je 10 mol% bzw. 20 mol% des UDMA Anteils durch den Reaktivverdünner Exo-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl methacrylat (IBOMA) ersetzt (Abbildung 34).

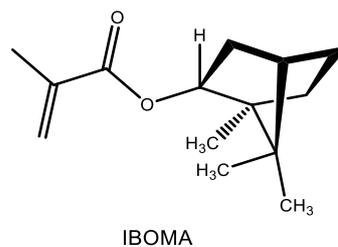


Abbildung 34: Struktur des verwendeten Reaktivverdünners IBOMA.

Durch die Monofunktionalität des Reaktivverdünners wurden, unter Einhaltung der Stöchiometrie, den Formulierungen die doppelte molare Menge IBOMA im Austausch mit dem bifunktionellen UDMA zugegeben. Die Viskositäten, HDTs und Schlagzähigkeitswerte der Harzformulierungen und der resultierenden Photopolymere sind in Abbildung 35 dargestellt.

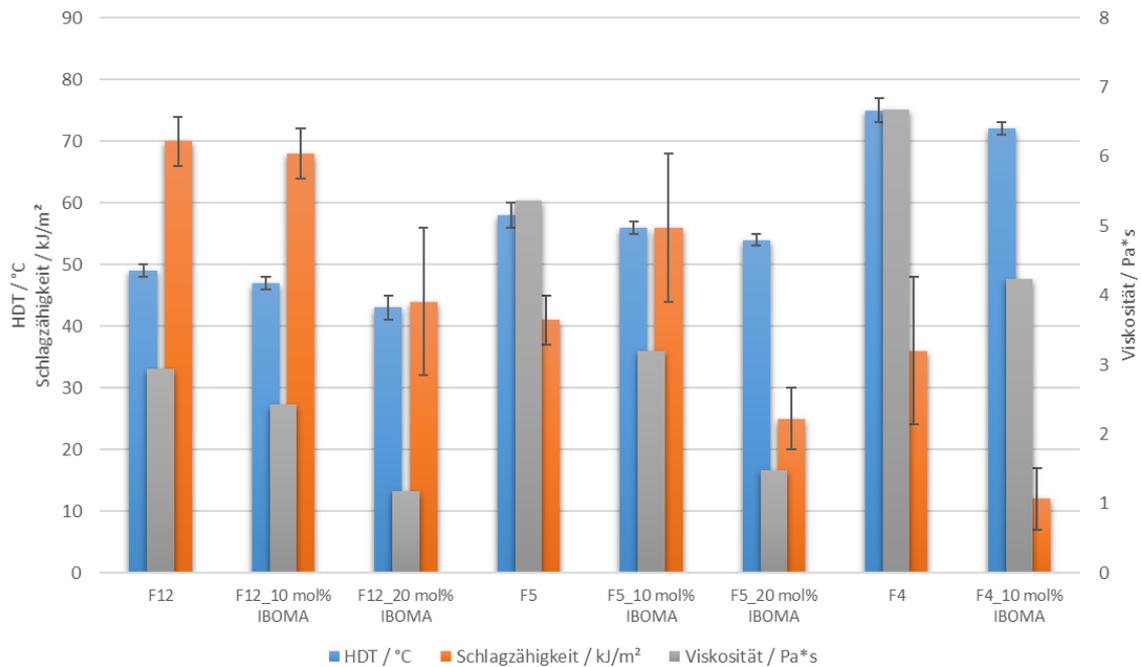


Abbildung 35: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12, F5 und F4 ohne IBOMA, mit 10 mol% IBOMA und mit 20 mol% IBOMA.

Die Viskosität der Formulierungen nimmt durch 10 mol% IBOMA um ca. 30% und durch 20 mol% IBOMA um ca. 60% ab. Durch die Monofunktionalität des Reaktivverdünners wird die Vernetzungsdichte der Polymere herabgesetzt, weshalb die Wärmeformbeständigkeit der Prüfkörper mit zunehmendem IBOMA Anteil zwischen 2 - 5 °C sinkt. Ab einem Molanteil von 20% IBOMA in den Formulierungen F5 und F12 werden im Vergleich zu den nicht verdünnten Formulierungen signifikant geringere Schlagzähigkeitswerte gemessen. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Sprödigkeit der Polymere durch die beschleunigte Homopolymerisation des Reaktivverdünners erhöht wird. Die Formulierung F4 beinhaltet im Vergleich zu F5 und F12 den größten Methacrylatanteil, woraus die geringsten Schlagzähigkeitswerte resultieren. Dementsprechend ist der Einfluss des Reaktivverdünners auf die Sprödigkeit der daraus hergestellten Prüfkörper am stärksten ausgeprägt. Bereits durch 10 mol% IBOMA sinkt der Schlagzähigkeitswert um ca. 60%, weshalb auf die weitere Untersuchung von Formulierungen mit 20 mol% IBOMA verzichtet wurde.

Die Formulierungen F5 und F12 mit 10 mol% IBOMA zeigen hingegen nur geringe Abweichungen der Schlagzähigkeitswerte im Vergleich zu unverdünnten Proben. Erstaunlicherweise werden durch den Reaktivverdünner in der Formulierung F5 sogar höhere Schlagzähigkeitswerte erzielt als ohne. Ein möglicher Grund könnte die gesteigerte Mobilität der Monomere durch den verdünnenden Einfluss des IBOMAs sein, woraus geringere Schrumpfungsspannungen resultieren, welche die höhere Sprödigkeit

kompensieren. Die Wärmeformbeständigkeit nimmt nur geringfügig um 1-2 °C ab. Ein Zusatz von 10 mol% IBOMA führt demnach bei Formulierungen mit mittleren bis hohen Thiol- und Alkin-Anteilen zu bis zu 30% niedrigeren Viskositäten bei annähernd gleichbleibend hohen Schlagzähigkeitswerten und Wärmeformbeständigkeiten.

Die höheren Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F4, F5, und F12 der Abbildung 35 im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Werten der Abbildung 33 resultieren aus einer optimierten Probenvorbereitung der in diesem Abschnitt beschriebenen Proben. Es wurde der Probenzuschnitt verbessert, woraus schärfere Probenkanten entstanden. Da bereits Mikrorisse einen signifikanten Einfluss auf die Schlagzähigkeits-Messmethode nach Charpy haben, wurden entsprechende Unterschiede zwischen den beiden Probenserien beobachtet. Die HDTs beider Probenserien stimmen jedoch überein, weshalb keine strukturellen Netzwerkunterschiede der Photopolymere vorliegen. Die Serien wurden mit Ausnahme des verbesserten Probenzuschnitts ident hergestellt.

3.3.8.3 Einfluss verschiedener In- und En-Monomere

In den Formulierungen F5 und F12 wurden anstelle des Alkinmonomers UDB weitere verschiedene In- bzw. En-Monomere untersucht. Dazu wurde zum einen das Alkinmonomer Di(but-3-in-1-yl)carbonat (DBC) (F5_DBC und F12_DBC) und zum anderen das 1:1 Allylmonomergemisch Diallyl (2,2,4- und 2,4,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat (UDA) (F5_UDA bzw. F12_UDA) eingesetzt. Die Synthese des DBC Monomers erfolgte dabei nach einer Vorschrift von Oesterreicher et al.¹⁵ UDA wurde ausgehend von dem 1:1 Gemisch (2,2,4- und 2,4,4-trimethyl-hexamethylen)diisocyanat unter Zugabe von Allylalkohol mit katalytischen Mengen DABCO in quantitativen Ausbeuten erhalten (Abbildung 36).

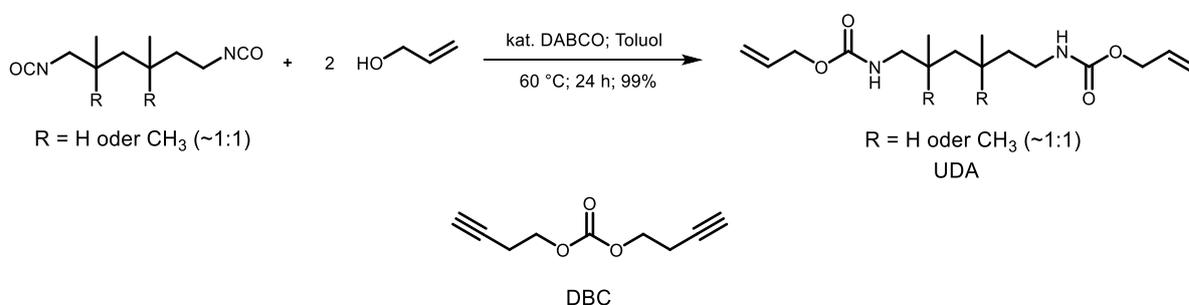


Abbildung 36: Oben: Synthese des Allylmonomers UDA. Unten: Struktur des Alkinmonomers DBC.

Das Rückgrat des Monomers wurde analog zu dem des UDMA bzw. des Alkinmonomers UDB gewählt. Dadurch wird gewährleistet, dass zum einen die daraus resultierenden positiven Eigenschaften erhalten bleiben und zum anderen Unterschiede der Messergebnisse direkt auf die verschiedenen funktionellen Gruppen bzw. auf die verschieden ablaufenden Polymerisationsreaktionen zurückzuführen sind.

In der Abbildung 37 sind die dazugehörigen Ergebnisse im Vergleich zu den ursprünglichen Formulierungen F12 und F5 dargestellt.

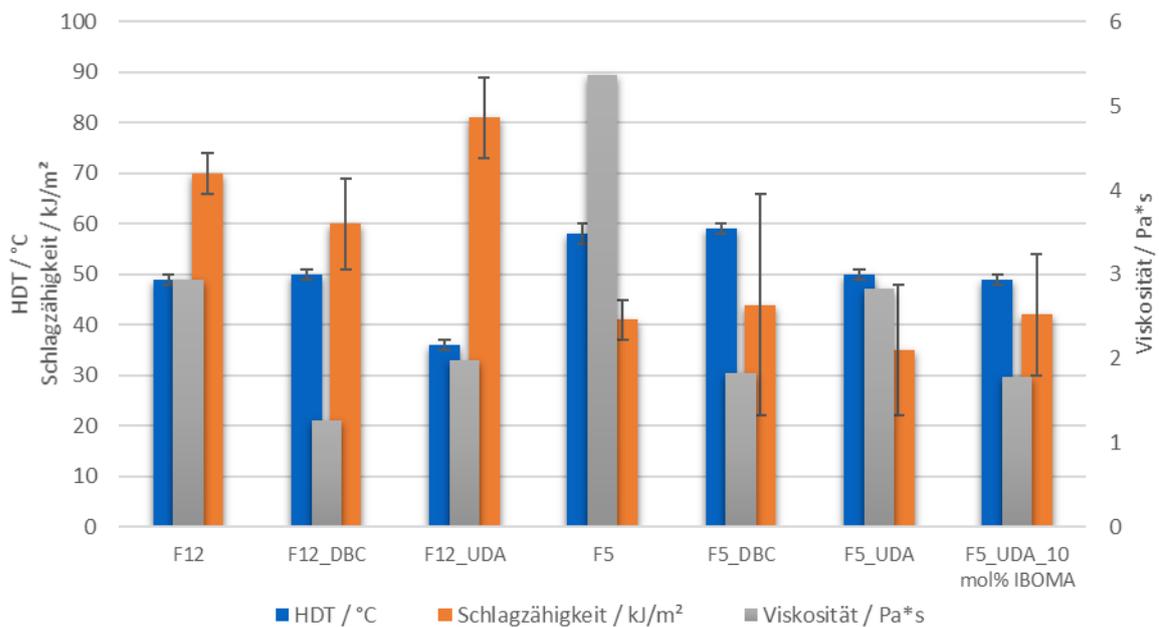


Abbildung 37: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12 und F5 unter Verwendung von UDA und DBC.

Aufgrund der deutlich geringeren Viskositäten der Monomere DBC und UDA im Vergleich zu UDB weisen die damit hergestellten Formulierungen eine demensprechend geringere Gesamtviskosität auf. Dabei wurden durch den Einsatz des DBC Monomers die geringsten Viskositäten sowohl der Formulierung F12 (Abnahme um ca. 60%) als auch der Formulierung F5 (Abnahme um ca. 66%) erzielt. Verglichen mit den Ergebnissen des Abschnitts 3.3.8.2 entspricht diese Viskositätsabnahme in etwa einem Zusatz von 20 mol% IBOMA. Die Wärmeformbeständigkeit der Proben nimmt durch den Einsatz von DBC um 1-2 °C in den Formulierungen F12 und F5 im Vergleich zu den Standardformulierungen zu. Dies ist auf die geringere Größe des DBCs im Vergleich zum UDB zurückzuführen, da durch die engmaschigere Netzwerkstruktur der temperaturabhängige Erweichungspunkt erhöht wird. Gleichzeitig verliert das Polymer an Flexibilität, was durch den geringfügig verringerten

Schlagzähigkeitswert der Formulierung F12_DBC deutlich wird. Nichtsdestotrotz sind diese Werte im Vergleich zu den erhaltenen Werten aus Abbildung 35 mit F12_20 mol% IBOMA ca. 20 kJ/m² höher. In der Formulierung F5_DBC wird der positive Effekt des DBC noch deutlicher, indem der erhaltene Schlagzähigkeitswert leicht oberhalb dessen der Formulierung F5 liegt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, könnte auch an dieser Stelle die gesteigerte Mobilität der Monomere durch den verdünnenden Einfluss des DBCs ein Grund für dieses Ergebnis sein. Negativ fällt dabei die große Standardabweichung der Messergebnisse auf, welche auf minimale Abweichungen der Probengeometrie und Mikrorisse innerhalb der Prüfkörper zurückzuführen sind.

Die Formulierungen F5 und F12 mit UDA zeigen im Vergleich zu den Standardformulierungen eine Viskositätsabnahme von ca. 30 – 50%. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Abbildung 35 weisen die Prüfkörper mit UDA signifikant höhere Schlagzähigkeitswerte als durch die Zugabe von 20 mol% IBOMA auf. Insbesondere wurde durch die F12_UDA ein Schlagzähigkeitswert von 80 kJ/m² erreicht, welcher mit Abstand den höchsten Wert der gesamten Testreihe darstellt. Dieses Ergebnis kommt durch die starke Verringerung der Netzwerkdicke aufgrund der Thiol-En Reaktion zwischen den Allyl- und Thiolgruppen zustande. Die gebildeten Polymere weisen dadurch eine gesteigerte Flexibilität auf, welche jedoch mit einer Erniedrigung der Wärmeformbeständigkeit einhergeht. Ähnliches wurde bereits durch die Untersuchung in Abschnitt 3.3.7.1 gezeigt, wo explizit der Einfluss des Alkinmonomers UDB in den behandelten ternären Systemen auf die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu reinen Thiol-En Formulierungen aufgezeigt wurde.

Der Formulierung F5_UDA wurden zusätzlich 10 mol% IBOMA zugegeben. Wie aus der Abbildung 37 hervorgeht wurde dadurch eine weitere Viskositätserniedrigung auf unter 2 Pa*s erreicht. Damit weist diese Formulierung eine ähnliche Viskosität wie die Formulierung F5_DBC auf. Interessanterweise wurde dadurch die Wärmeformbeständigkeit nur um 1 °C erniedrigt, hingegen wurde der Schlagzähigkeitswert um 7 kJ/m² erhöht. Durch diese Ergebnisse wird erneut der positive Effekt von verdünnend wirkenden Substanzen auf die mechanischen Eigenschaften hochviskoser Harze dargestellt.

Die mit Abstand besten Ergebnisse wurden durch den Einsatz des DBC Monomers in der Formulierung F5 erzielt. Die Viskosität des Harzes wurde im Vergleich zur Standardformulierung um ca. 66% erniedrigt, was außerdem mit einer geringfügigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einherging. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde diese Formulierung genutzt, um erste stereolithographische Druckversuche durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in Abschnitt 3.3.13 erläutert.

Während das vierfachfunktionelle PETMA zu ähnlichen Viskositäten wie PETMP in den Formulierungen F4, F5 und F12 führte, wurden insbesondere innerhalb der F12 durch den hohen Thiolanteil unter der Verwendung der dreifachfunktionellen Monomer TEMPIC und TTT signifikante Viskositätszunahmen von bis zu 400% erreicht (Abbildung 39). Dies hängt zum einen damit zusammen, dass TEMPIC und TTT bereits eine höhere Eigenviskosität als PETMP aufweisen und zum anderen unter Einhaltung der stöchiometrischen Gesamtzusammensetzung diese zu 33 mol% mehr in den Formulierungen eingesetzt wurden.

Die daraus resultierenden hohen Viskositäten der Formulierungen F12_TEMPIC (~ 7 Pa*s) und F12_TTT (~ 13 Pa*s) erschwerten die Herstellung von Probenkörpern deutlich, was sich in den großen Standardabweichungen der Schlagzähigkeitswerte widerspiegelt. Insgesamt war durch die Substitution des PETMPs in der Formulierung F12 durch die dreifachfunktionellen Thiole keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erkennen. Lediglich die Wärmeformbeständigkeit der Formulierung F12_PETMA war um 5 °C höher als die der Standardformulierung, wobei auch bei diesen Probenkörpern eine deutlich erhöhte Standardabweichung der Schlagzähigkeitswerte verzeichnet wurde (Abbildung 39).

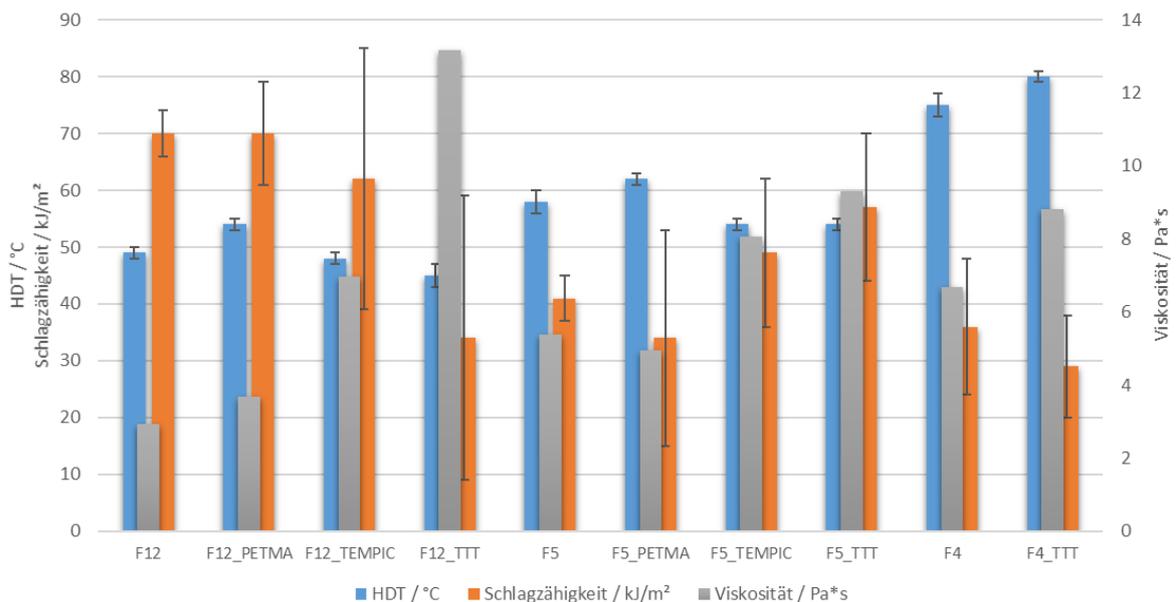


Abbildung 39: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12, F5 und F4 unter Verwendung von PETMA, TEMPIC und TTT.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Untersuchungen der Formulierungen 5 unter Verwendung der alternativen Thiolmonomere. Während die Wärmeformbeständigkeit von F5_PETMA ca. 4 °C höher war, als die der Standardformulierung, nahm der HDT Wert der Formulierungen F5_TEMPIC und TTT ca. 5 °C ab. Die Schlagzähigkeitswerte variierten innerhalb der Messungen stark, wobei im direkten Vergleich mit F5 eine Erhöhung von 8- 15 kJ/m² der Formulierungen F5_TEMPIC und F5_TTT gemessen wurde.

Aufgrund des geringen Thiolanteils innerhalb der Formulierung 4 war der Viskositätsanstieg unter Verwendung des TTTs im Vergleich zur Standardformulierung am geringsten. Die Formulierung F4_TTT zeigte zwar eine Verringerung der Schlagzähigkeit von ca. 6 kJ/m², jedoch eine Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit von ca. 5 °C. Damit erreichte diese Formulierung den höchsten HDT Wert von 80 °C der gesamten Testreihe.

Mit einer Viskosität von ca. 9 Pa*s war allerdings eine einfache Verarbeitung unter Standardbedingungen nicht möglich, weshalb in einer weiteren Versuchsreihe die zuvor gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich viskositätssenkender Methoden auf diese Formulierung angewendet wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

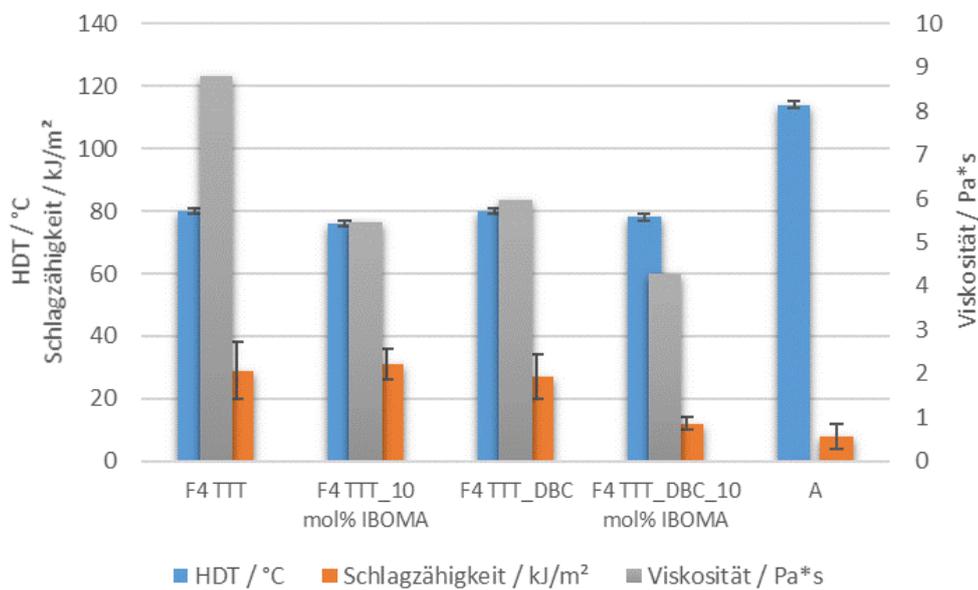


Abbildung 40: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F4_TTT unter Verwendung von DBC, IBOMA und die des reinen UDMA's der Referenzformulierung A.

Durch den Zusatz von 10 mol% IBOMA wird die Viskosität der Formulierung F4_TTT um über 30% erniedrigt. Während die Wärmeformbeständigkeit um 2 °C sinkt, werden 2 kJ/m² höhere Schlagzähigkeitswerte erzielt. Ein ähnliches Resultat wurde durch den Einsatz des

DBC's anstatt des UDB Alkinmonomers erreicht. Wird der Formulierung F4_TTT_DBC zusätzlich 10 mol% IBOMA zugesetzt, so sank die Viskosität des Harzes auf ca. 4,2 Pa*s. Der HDT-Wert wurde dabei annähernd konstant beibehalten, jedoch wurden die Schlagzähigkeitswerte im Vergleich zu den anderen drei Formulierungen halbiert. Im Vergleich zu Probenkörpern aus reinem UDMA (A) erzielten alle Formulierungen signifikant höhere Schlagzähigkeitswerte. Mit einer Wärmeformbeständigkeit von ca. 80 °C erreichten die dargestellten Formulierungen 70% des HDT Wertes des reinen UDMA's.

Durch den Einsatz des Thiolmonomers TTT in Kombination mit 10 mol% IBOMA und/oder des Alkinmonomers DBC wurden innerhalb der Formulierung F4 (F4_TTT_DBC_10 mol% IBOMA) signifikant niedrigere Viskositäten, höhere Wärmeformbeständigkeiten bei näherungsweise konstanten Schlagzähigkeitswerten im Vergleich zur Standardformulierung F4 erzielt (Abbildung 39 und Abbildung 40).

3.3.9 *In vitro* Degradationsversuche mit Polymeren ausgewählter Formulierungen

Der biologische Abbau von Polymeren im medizinischen Anwendungsbereich ist ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der Verwendung als Trägermaterial für kontrollierte Wirkstoffabgaben oder abbaubare Implantate wie z.B. Stents und Knochenschrauben.^{128,135} Eine Möglichkeit abbaubare Polymere zu erzeugen besteht darin, Monomere mit spaltbaren Gruppen, wie Estergruppen einzusetzen, sodass im sauren oder basischen Milieu eine Degradation der Netzwerke stattfinden kann.¹³⁶ Die Degradation von Poly(meth)acrylsäureestern findet an den Estergruppen der Rückgrate der verwendeten Monomere statt. Dadurch ist es möglich bei der Verwendung von multifunktionellen (Meth)acrylatmonomeren die Vernetzung zwischen den Acrylsäureketten aufzuspalten, jedoch nicht die dabei überbleibenden Polyacrylsäuren selbst zu degradieren. Diese makromolekularen Rückstände sind zu groß um vom menschlichen Körper abtransportiert und ausgeschieden zu werden, wodurch es zu entzündeten bis hin zu nekrotischen Gewebeveränderungen kommen kann.²⁵ Im Gegensatz dazu werden durch Stufenwachstumsreaktionen, wie die Thiol-In Reaktion vollständig degradierbare Photopolymere erzeugt, deren sehr kleine Degradationsprodukte leicht vom menschlichen Körper abtransportiert werden können.^{13,137}

Die in dieser Arbeit beschriebenen Photopolymere bilden den Übergang zwischen nicht degradierbaren (Meth)acrylatpolymeren und vollständig degradierbaren Thiol-In Polymeren. Zur Charakterisierung der Degradationsfähigkeiten dieses Systems wurden Proben der

Formulierungen F5, F12 und A in einer 1 M NaOH Lösung bei 50 °C eingelegt und hinsichtlich ihrer zeitabhängigen Gewichtsreduktion untersucht (Abbildung 41). Diese Bedingungen werden in der Literatur häufig als gängige Untersuchungsmethoden von Degradationsprozessen beschrieben.^{64,128,135}

PETMP und UDMA beinhalten vier bzw. zwei Estergruppen, welche durch basische Bedingungen hydrolysiert werden und dadurch den Degradationsprozess maßgeblich bestimmen.

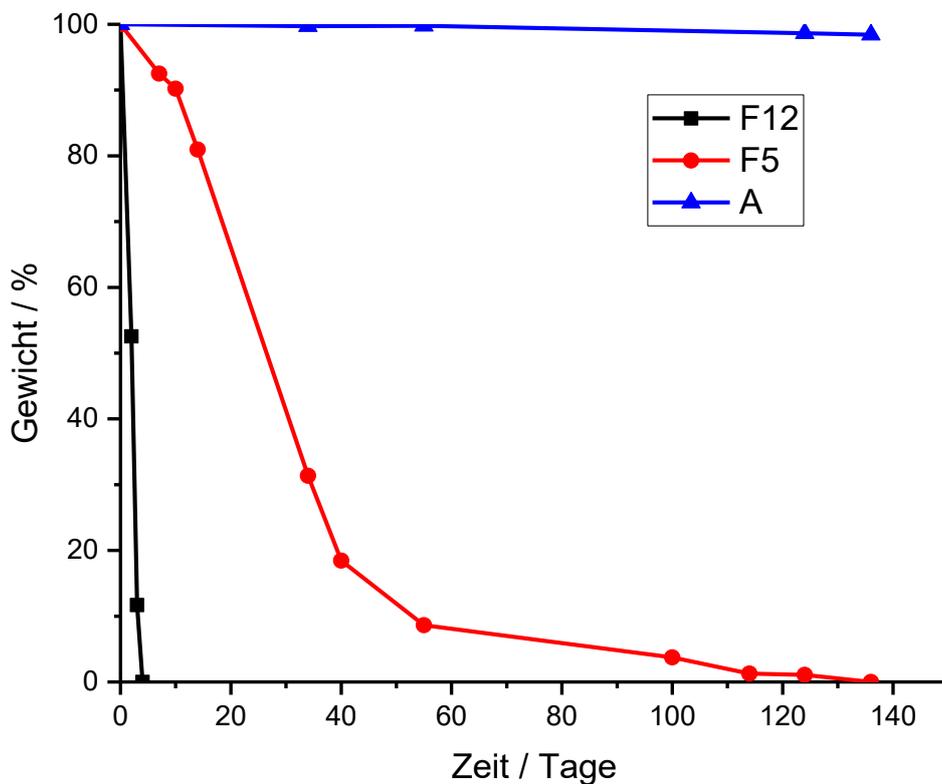


Abbildung 41: Gewichtsverlust der Probenkörper der Formulierungen F12, F5 und A in Abhängigkeit der Einlagerungszeit bei 50 °C in 1 M NaOH Lösung.

Die Proben der Formulierung A (reines UDMA) zeigten eine Gewichtsreduktion von lediglich 2% nach 138 Tagen, wobei als Filtrerrückstand neben der eigentlichen Probe makroskopisch große Polymerrückstände (Flocken) zu erkennen waren. Proben der Formulierung F5 wiesen nach 40 Tagen eine Gewichtsreduktion von über 80% auf, wobei kristalline pulverförmige Degradationsrückstände beobachtet wurden. Eine vollständige Degradation der Probenkörper der Formulierung F12 wurde bereits nach F5 Tagen beobachtet. Zudem wurden keine Degradationsrückstände detektiert.

Während der Polymerisation der Formulierungen F12 und F5 wird durch die Kettentransferreaktion zwischen den Thiolmonomeren und den (Meth)acrylatmonomeren der Homopolymerisationsanteil stark verringert, wodurch signifikant kürzere (Meth)acrylsäureketten entstehen als bei reinen (Meth)acrylatpolymeren der Formulierung A. Je kürzer die gebildeten (Meth)acrylsäureketten sind, desto schneller und vollständiger verläuft der Degradationsprozess und desto kleiner sind die entstehenden Degradationsfragmente.¹³⁸ Aufgrund der hohen Thiolmenge in der Formulierung F12 werden statistisch die kürzesten (Meth)acrylsäureketten gebildet und dadurch die schnellste Proben Degradation beobachtet. Mit zunehmendem (Meth)acrylatanteil wird der Polymerabbau verlangsamt und führt zu immer größer werdenden Degradationsfragmenten.

3.3.10 Untersuchung der Hämokompatibilität nach ISO 10993-4

Die Prüfung der Interaktion von Materialien mit Blut ist ein Teil der Biokompatibilitätstestungen und insbesondere für medizinische Produkte, welche in einem direkten Kontakt mit Blut stehen ein wichtiges Kriterium. Nach ISO 10993-4 ist ein Material hämokompatibel, wenn keine Interaktion durch Hämostase (Blutungsstillung und Blutungsgerinnung) und keine unspezifische Immunreaktion im nicht aktivierten Blut eines gesunden Testsubjekts resultieren.

Laut Norm wurden die Proben der Formulierung F12 in eine phosphat-gepufferte Salzlösung (PBS) 24 h bei 37 °C eingelegt und anschließend extrahiert. Die erhaltenen Eluate wurden mit PBS verdünnt (10% (1+9), 25% (1+3) und 50% (1+1) Probeneluat in reinem PBS) und mit menschlichem Blutplättchen-armen Blutplasma (PPP, 1:1 (v/v)) gemischt. Die anschließende Koagulationsrate der Thrombozyten (Blutplättchen) wurde durch einen Plasmagerinnungstest (Rekalzifikationszeit) und einem beta-Thromboglobulintest bestimmt. Die Inkubationsgemische des beta-Thromboglobulintests wurden außerdem mikroskopisch untersucht.

3.3.10.1 Bestimmung der plasmatischen Koagulationsdichte

Zur Untersuchung der plasmatischen Koagulationsdichte wird die Absorption der Probenlösungen bei 405 nm im Intervall von 30 s über einen Zeitraum von 40 Minuten gemessen. Mit zunehmender Koagulationsdichte der Thrombozyten steigt die Absorption der Lösungen und wird als Maß für diese eingesetzt. Gleichzeitig kann durch die zeitliche Zunahme der Absorption die Geschwindigkeit der Plättchenagglomeration bestimmt werden, welche aus der Steigung der erhaltenen Absorptionskurven resultiert. Drei idente Probenmaterialien der Formulierung F12 wurden in einer Verdünnungsreihe im Vergleich zu einer Negativkontrolle mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und einer Positivkontrolle mit Thromboplastin getestet, deren Absorptionsmaxima als 100% gesetzt wurde (Abbildung 42). Durch EDTA wird die Koagulation der Thrombozyten gehemmt, während durch das Protein Thromboplastin die Blutstillung eingeleitet wird.

Die Koagulationsdichte bzw. Absorption der Probenlösungen entsprechen ca. 16% der Absorption der positiven Kontrolle. Dieser Wert liegt im Bereich dessen der mit EDTA stabilisierten negativ Kontrolle von 17%, was für eine hohe Hämokompatibilität der Proben spricht und auf keine zusätzliche Interaktion der Blutplättchen durch die Zugabe des Probeneluats hindeutet. Die Geschwindigkeit der Gerinnungsbildung ist bei den Probenlösungen mit 50% (1+1) und 25% (1+3) Probeneluat geringfügig größer, als die der Negativkontrolle, jedoch signifikant geringer als die der Positivkontrolle, was zusätzlich zur geringen Koagulationsdichte die Hämokompatibilität der Probenmaterialien bestätigt.

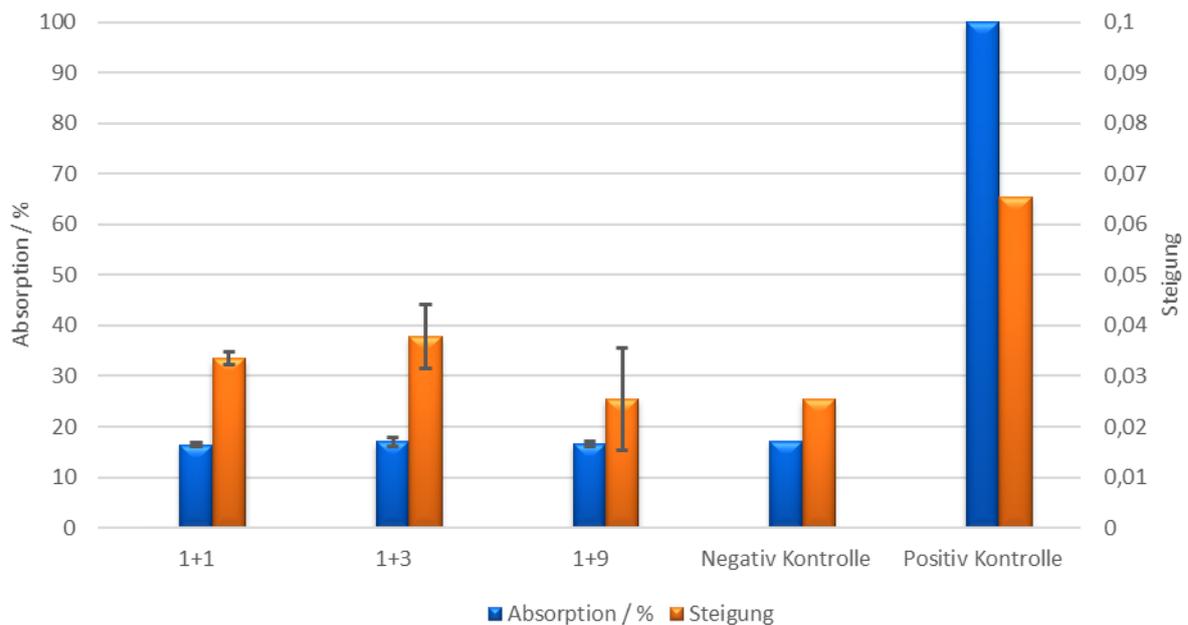


Abbildung 42: Prozentuale Absorption (blau) und die Steigung der Messreihen (orange) durch die Gerinnungsdichte der Verdünnungsreihen der Proben I, II und III im Vergleich zu der Negativkontrolle mit EDTA und der Positivkontrolle mit Thromboplastin (wurde als Referenz auf 100% gesetzt).

3.3.10.2 Untersuchung der Beta-Thromboglobulin-Ausschüttung

Als weitere Charakterisierungsmethode der Hämokompatibilität der Probenmaterialien wurde mit einem auf menschliches Blutplasma anwendbaren Beta- Thromboglobulin Kit die Produktion des Proteins Beta-Thromboglobulin im PPP durch Zugabe des unverdünnten Probeneluats (1:1 Volumenverhältnis von PPP:Eluat) untersucht. Das Protein Beta-Thromboglobulin wird während der Aktivierung der Blutplättchen von diesen in großen Mengen ausgeschüttet und wird in diesem Zusammenhang als Indikator der Hämostaseaktivität im PPP eingesetzt. Als negativ Kontrolle wurde reines PBS zum PPP gegeben, während als positive Kontrolle Adenosindiphosphat (ADP) in PBS dem PPP zur Induzierung der Beta- Thromboglobulin Ausschüttung zugesetzt wurde. Entsprechend des Durchführungsprotokolls des Verwendeten Beta- Thromboglobulin Kits wurde nach 20 Minuten Inkubationszeit (bei 37 °C) die Absorption der Lösungen bei 450 nm detektiert (Sandwich Elisa). Die Absorptionsintensität der Positivkontrolle wurde auf 100% gesetzt.

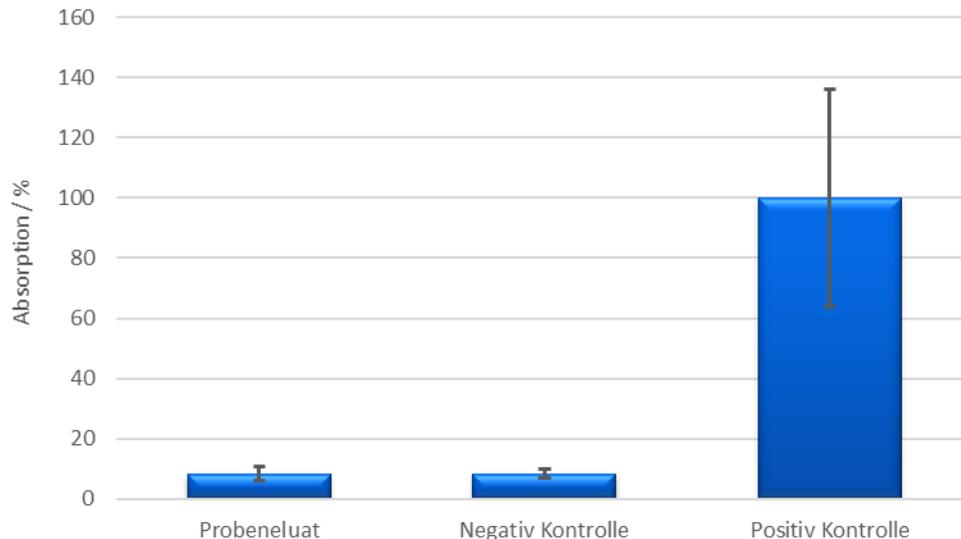


Abbildung 43: Effekt der Probeneluate auf die Bildung des beta-Thromboglobulins als Indikator für die Blutplättchenaktivierung. Die Eluate wurden 1+1 mit Blut verdünnt. Die Absorption der Positivkontrolle wurde als 100% gesetzt.

Die PPP Lösungen mit Probeneluat und reinem PBS (Negativkontrolle) zeigen im Vergleich zur Positivkontrolle eine Absorptionsintensität von 8% bei 450 nm (Abbildung 43). Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass keine beta-Thromboglobulin-Ausschüttung durch das Probeneluat induziert wurde und untermauert, zusätzlich zu den vorherigen Ergebnissen der Bestimmung der plasmatischen Koagulationsdichte, die Hämokompatibilität des Probenmaterials.

3.3.10.3 Mikroskopische Untersuchungen der Blutausstriche

Diese Ergebnisse wurden zusätzlich durch mikroskopische Untersuchungen von Blutausstrichen des PPP mit Probeneluat (PE), der positiv Kontrolle (PK) und der Negativkontrolle (NK) verifiziert. Der Blutausstrich mit Probeneluat zeigte keine Unterschiede zu denen der Negativkontrolle. Im Gegensatz dazu wurden in der Positivkontrolle Blutplättchenagglomerate nachgewiesen (Abbildung 44).

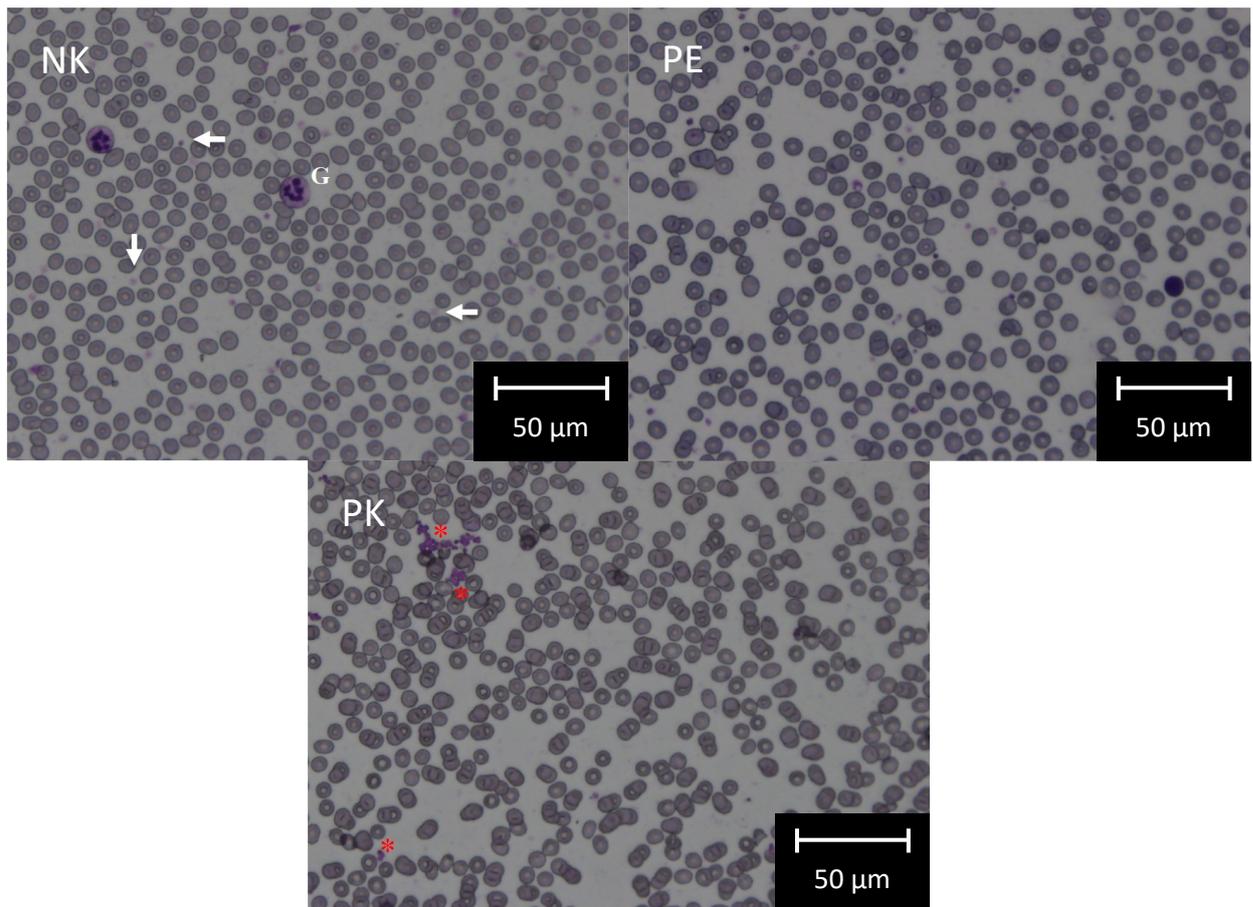


Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahmen der Blutausstriche, angefärbt mit May-Grünwaldtinte der Negativkontrolle (NK, PBS), Positivkontrolle (PK, ADP) und des puren Probeneluates (PE). Die lilafarbenen Punkte sind einzelne Blutplättchen (in der NK durch Pfeile gekennzeichnet) und deren Aggregate (in der PK durch rote Sternchen gekennzeichnet). Die in der NK abgebildeten größeren Zellen (mit G gekennzeichnet) sind neutrophile Granulozyten, welche bei der Gerinnung keine weitere Rolle spielen.

Die beschriebenen Testverfahren zeigen, dass die Eluate der Probenmaterialien weder einen Effekt auf die plasmatische Koagulation noch auf die Aktivierung der Blutplättchen im Vergleich zur NK ausüben. Zusätzlich wurde durch die morphologischen Untersuchungen der Blutausstriche keine Aggregation der Blutplättchen durch das Probeneluat beobachtet. Diese Ergebnisse sind besonders im Hinblick auf die angestrebte Anwendung des Materials als medizinisches Implantat mit direktem Blutkontakt wichtig.

3.3.11 Antimikrobielle Oberflächenmodifikation und Charakterisierung nach ISO 22196:2011-08

Die Oberfläche der Polymere der Formulierung 12 wurden wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben mit dem antimikrobiellen Acrylatmonomer QAAHD mittels Thiol-Michael Additionsreaktion

modifiziert und anschließend mit dem gleichen Testverfahren nach ISO 22196:2011-08 auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der antimikrobiellen Untersuchungen.

	Name der Prüfbakterien (Stammnummer)	
	S. Aureus (ATCC 6538)	E. Coli (NCTC 10538)
Konzentration des Inokulats (KBE/mL)	5,39 log	5,44 log
U ₀	3,75 log	3,88 log
U _t	6,34 log	6,56 log
A _t	0 - > 1 log	5,47 log
R [log]	6,34 log	1,05 log
R [%]	100%	92%

U₀ = logarithmischer Mittelwert zur Basis 10 der koloniebildenden Einheiten (KBE) pro Fläche (KBE / cm² [log]) der nicht modifizierten Proben (Negativkontrolle) direkt nach der Kontamination mit den Bakterien

U_t = Mittelwert der KBE / cm² [log] der Negativkontrolle nach 24 h Kontamination und

A_t = Mittelwert der KBE/cm² [log] der modifizierten Proben (Positivkontrolle) nach 24 h Kontamination.

Die Berechnung der dekadischen logarithmischen antibakteriellen Wirksamkeit R [log] und der prozentualen antibakteriellen Wirksamkeit R [%] erfolgt nach den Formeln:

$$R [\log] = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (1)$$

$$R [\%] = 100 - (KBE A_t / KBE U_t) * 100 \quad (2)$$

Nach 24 h Inkubation bei 37 °C wurde eine antibakterielle Wirkung der modifizierten Prüfkörper der Formulierung 12 gegenüber *S. Aureus* um 6,34 log und gegenüber *E. Coli* um 1,05 log im Vergleich zu nicht modifizierten Proben nachgewiesen. Nach der Inkubationszeit konnten keine verbliebenen KBEs des Bakteriums *S. Aureus* auf dem Nährmedium beobachtet werden. Dies entspricht einer prozentualen Wirksamkeit der Modifizierung gegen *S. Aureus* von 100%, was im Vergleich zu publizierten Ergebnissen anderer Modifizierungsmethoden mit quartären Ammoniumsalzen eine signifikante Verbesserung darstellt.⁹⁰ Gegen das Bakterium *E. Coli* wurde zudem eine effektive Dezimierung der KBE Anzahl von 92% im Vergleich zum Negativkontrollmaterial erzielt.

Die Ergebnisse zeigen wie zuvor in Abschnitt 2.2.6 eindeutig die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberflächenmodifikation mit QAAHD gegen beide Bakterienstämme. Diese Oberflächenmodifizierung könnte deshalb in weiterführenden Forschungsarbeiten auf 3D gedruckten medizinischen Anwendungsprodukten der entwickelten ternären Formulierung, wie z.B. Zahnschienen, zur Vermeidung von Keimanhaftungen angebracht werden.

3.3.12 Biologische Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen

Die in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Untersuchungen des Anwachsverhaltens von Osteosarcomazellen wurden ebenfalls mit Proben der Formulierung F12 durchgeführt. Dazu wurden neben unbehandelten Proben auch oxidierte Proben mituntersucht, welche nach der im vorherigen Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Methode hergestellt wurden. Als Negativkontrollmaterialien wurden Proben aus reinem UDMA untersucht. Als Positivkontrollmaterial wurden Zellkulturplatten eingesetzt.

Erwartungsgemäß wurden die besten Zelladhäsionen auf den Zellkulturplatten der Positivkontrolle beobachtet. Neben einer Erhöhung der Zellanzahl während der Inkubationszeit wurden zusätzlich Zellteilungsprozesse mikroskopisch nachgewiesen, welche in Abbildung 45 A durch Pfeile gekennzeichnet sind. Alle weiteren Proben führten im Vergleich zur Positivkontrolle zu einer Dezimierung der Zellanzahl. Zusätzlich wurde bei keiner Probe eine Zellteilungsaktivität beobachtet.

Dennoch wurde auf den Proben F12 im Gegensatz zu der negativ Probe UDMA angewachsene Osteosarcomazellen nachgewiesen. Exemplarisch sind dazu die Konfokal- und Fluoreszenzbilder der Probe F12 mit oxidierte Oberfläche in Abbildung 45 B und der reinen UDMA Probe in Abbildung 45 C gezeigt. Während die angewachsenen Zellen eine längliche Form aufweisen, bilden nicht angewachsene Zellen eine kugelförmige Morphologie (ähnlich zu denen der Fibroblasten) aus. Diese Beobachtungen stimmen mit der anschließenden Zellzählung überein, deren Ergebnisse in der Abbildung 46 dargestellt sind. Die vorherigen Ergebnisse aus dem Abschnitt 2.2.5 wurden zum veranschaulichenden Vergleich mitdargestellt.

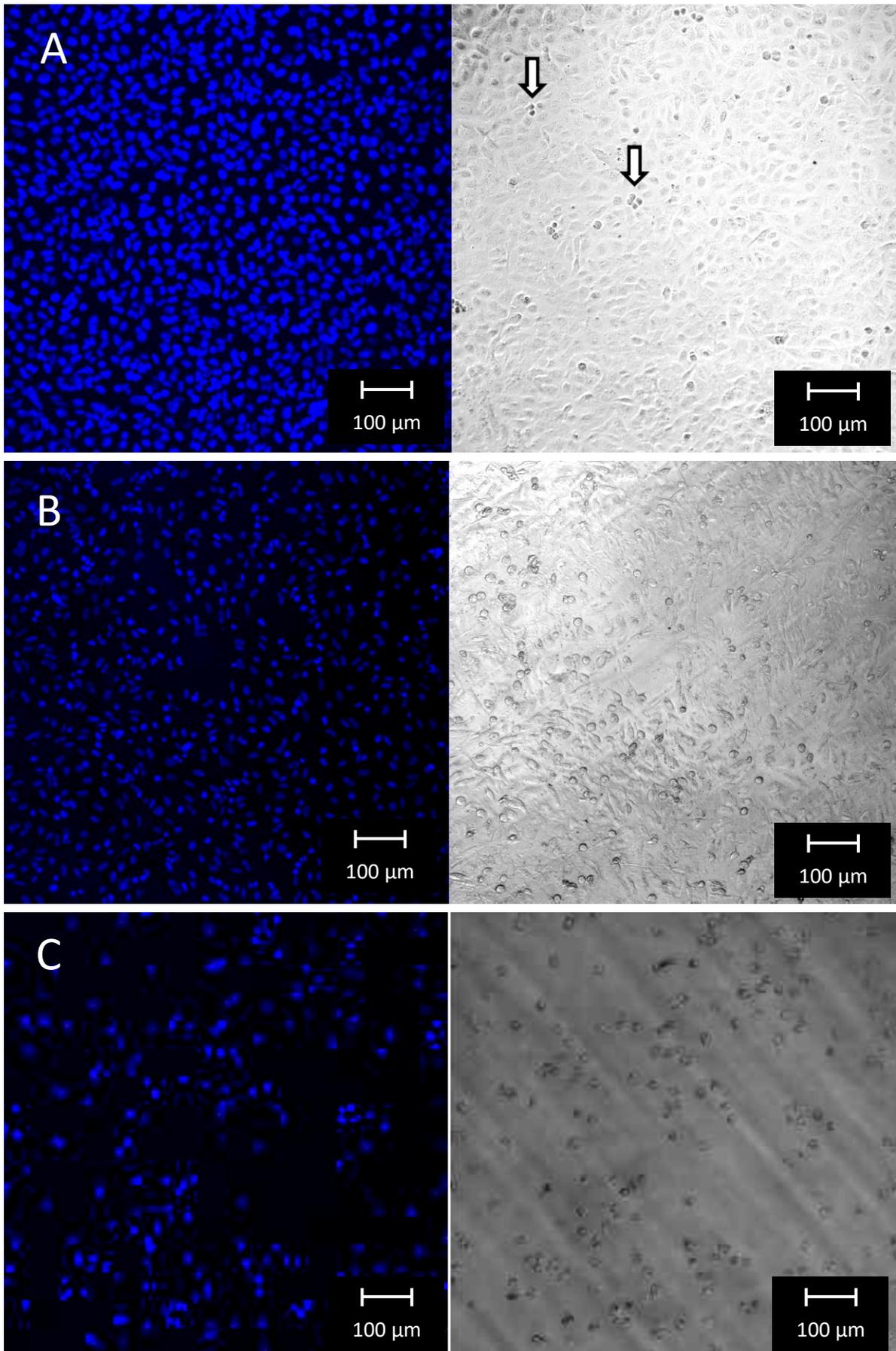


Abbildung 45: Fluoreszenz- (links) und Konfokal- (rechts) Mikroskopiebilder der Osteoblastzellen nach der Kultivierung auf der Zellkulturplatte (A), auf Formulierung 12 oxidiert (B) und auf reinem UDMA (C). Zur Aufnahme der Fluoreszenzbilder wurden die Zellen mit einer Hoechst 33342 Lösung eingefärbt.

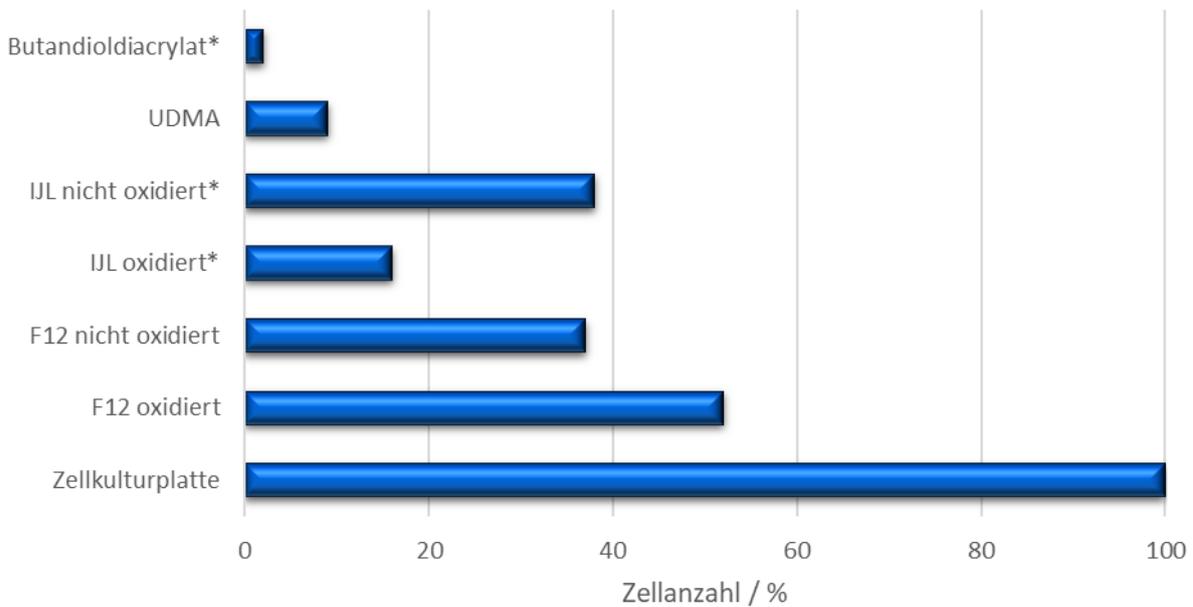


Abbildung 46: Prozentuelle Zellanzahl der angewachsenen Osteoblastzellen auf den verschiedenen Substraten. Die Zellanzahl der Zellkulturplatte wurde als 100% gesetzt. Die Proben mit * entsprechen den Ergebnissen aus Abschnitt 2.2.5.

Die inhomogenen Ergebnisse der oxidierten und nicht oxidierten Proben zeigten keine eindeutige Bevorzugung der Zellen zur Anhaftung auf hydrophileren Oberflächen. Die höchste Zellanzahl (abgesehen von der positiven Kontrolle) wurde mit der oxidierten Probe F12 erzielt, jedoch wurde durch die oxidierte Ink Jet Lack-Oberfläche ein schlechteres Ergebnis, als durch die nicht oxidierte Probe erreicht. Allgemein wurde bei allen Proben eine signifikant höhere Zellanzahl als bei den negativ Kontrollproben UDMA und Butandiol-diacrylat festgestellt (Abbildung 46).

Diese Testreihen wurden im Hinblick auf die Endanwendung der Polymere als Materialien zum 3D-Druck von Knochenschrauben bzw. als Überzugslack für permanente Knochenimplantate zur besseren Heilung von Frakturen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass Osteosarcomazellen an den Probenoberflächen, im Vergleich zu den acrylat- und methacrylat- Monomer basierenden Referenzmaterialien, deutlich stärker anwachsen, was vermutlich aus einer geringeren Zytotoxizität der Materialien resultiert. Aufgrund der nicht beobachtbaren Zellteilung sind diese Materialien jedoch nicht als biokompatibel einzuordnen. Derzeitige Forschungsarbeiten beschäftigen sich daher mit weiteren Oberflächenmodifikationen, um das Anwachsen und Vermehren der Zellen auf den untersuchten Materialien zu verbessern.

3.3.13 3D- Druck von ausgewählten Formulierungen

3.3.13.1 Vorversuche zur Optimierung der Absorberkonzentration

Zur Herstellung von hochaufgelösten, stereolithographisch angefertigten Endprodukten ist es notwendig, dem verwendeten Harzsystem lichtabsorbierende Moleküle (sogenannte Absorber) zuzusetzen. Diese werden je nach einstrahlendem Wellenlängenbereich der Lichtquelle so gewählt, dass ihr Absorptionsmaximum sich mit dem Emissionsmaximum überschneidet. Durch diesen Zusatz wird die durch Streulicht induzierte Polymerisation außerhalb des eigentlichen Druckbereiches verhindert, woraus Bauteile mit einer hohen Oberflächengüte resultieren.¹³⁹

Da die Absorptionsreaktion in Konkurrenz zur Polymerisationsreaktion steht, wurde durch eine Testreihe mit verschiedenen Absorberkonzentrationen das ideale Mengenverhältnis hinsichtlich Belichtungszeit der einzelnen Schichten und Auflösung des Druckergebnisses evaluiert. Die Optimierungsversuche wurden mit der Formulierung 5_DBC aufgrund der im vorherigen Abschnitt 3.3.8.3 beschriebenen niedrigen Viskosität und guten mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Der Formulierung wurden 0,5 gew. % Irgacure TPOL und 2 gew. % Irgacure 819 als Photoinitiatoren zugegeben.

Der verwendete Testdrucker wurde bei der Firma *mUve 3D* erworben. Die Belichtung des Harzes findet von unten durch einen transparenten Harzbehälter statt, sodass die Polymerisation an der Grenzfläche zwischen dem transparenten Boden und der in Z-Richtung (nach oben) wachsenden Druckstruktur abläuft (Abbildung 47). Versuche Formulierung 12 durch diesen Testdrucker zu 3D-Objekten zu verarbeiten scheiterten, aufgrund der hohen Viskosität des Harzes.



Abbildung 47: mUve 3D DLP Testdrucker.

Das Spektrum der verwendeten Lichtquelle des Testdruckers beinhaltet einen hohen UV-Anteil im Bereich von ca. 380 nm, weshalb als Absorber der Farbstoff 1-((E)-(2,4-Dimethylphenyl)diazenyl)-2-naphthol (Sudan II) eingesetzt wurde (Abbildung 48).

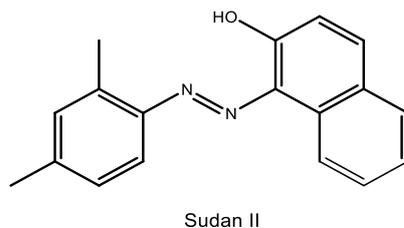


Abbildung 48: Struktur des Absorbermoleküls Sudan II.

Die Druckergebnisse wurden in Z-Richtung mit einer Auflösung von 100 µm gedruckt. Die Druckgeometrie wurde so gewählt, dass anhand der unterschiedlichen Lammellenbreiten und Lochgrößen die Auflösungsgüte abgelesen werden konnte (Abbildung 49).

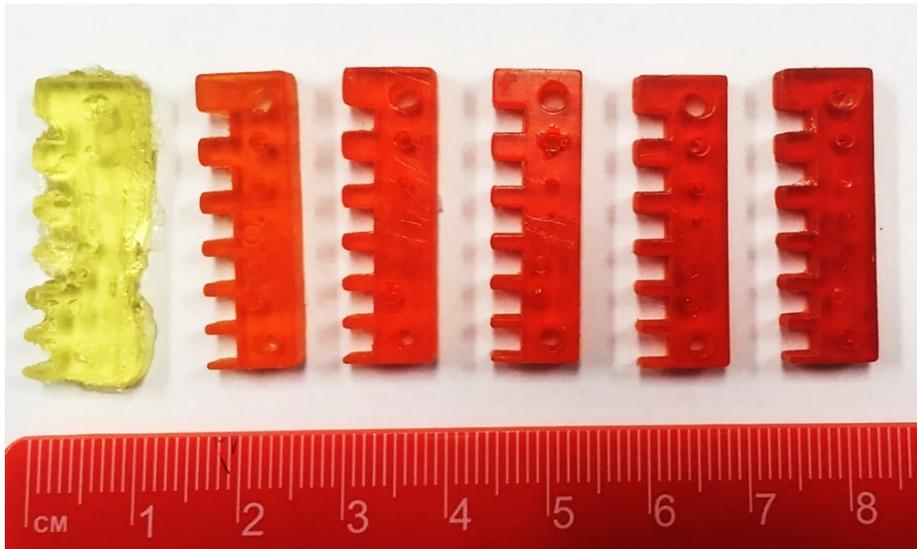


Abbildung 49: Druckergebnisse mit steigendem Sudan II Mengenanteil von links nach rechts.

Tabelle 5: Belichtungszeiten einzelner Druckschichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Sudan II Menge.

Sudan II / gew. %	0	0,02	0,05	0,1	0,15	0,2
Belichtungszeit pro Schicht / s	7	15	20	25	30	90

Bereits ab einem Zusatz von 0,05 gew. % Sudan II konnte eine deutliche Verbesserung der Druckauflösung beobachtet werden, wobei die benötigte Zeit zum Aushärten einer Schicht sich auf 20 s belief. Mit steigendem Sudan II Anteil wurde keine signifikante Verbesserung der Auflösung und Oberflächengüte beobachtet, lediglich Färbung und Aushärtungszeit der einzelnen Schichten nahm zu (Tabelle 5, Abbildung 49). Der Harzformulierung wurde infolgedessen für die anschließenden Druckversuche 0,05 gew. % Sudan II zugegeben.

3.3.13.2 Charakterisierung der thermo-mechanischen Eigenschaften von gedruckten Prüfkörpern und gegossenen Prüfkörpern mittels DMA

Die optimierte Harzformulierung wurde dazu genutzt DMA und Schlagzähigkeitsprüfkörper stereolithographisch herzustellen. Aufgrund zu schwacher Schrittmotoren des Testdruckers kam es wiederholt zu einem nicht vollständigen Ablösen der Druckgeometrie von der Druckplattform während des Druckvorgangs. Infolgedessen musste von den nach den Prüfnormen bestehenden Geometrien abgewichen werden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Prüfkörperabmessungen nach Norm und Geometrie der hergestellten Prüfkörper.

	x-Richtung / mm	y- Richtung / mm	z- Richtung / mm
Norm nach ISO 179	80 ± 2	10 ± 0,2	4 ± 0,2
hergestellte Geometrien	80	5,0	2,0

Die erhaltenen gedruckten Prüfkörper waren sehr weich, was auf einen geringen Monomerumsatz, durch die schichtweise Aushärtung während des Druckprozesses zurückzuführen war. Die Prüfkörper wurden deshalb mittels UV-Lampe (405 nm) bei 100 °C für 10, 30 und 120 min nachgehärtet. In Abbildung 50 sind die DMA Kurven der Prüfkörper nach 10-minütiger (rot) und 30-minütiger (schwarz) Belichtungsdauer gezeigt. Der Kurvenverlauf nach 10-minütiger Nachhärungszeit deutet auf eine sehr unvollständige Polymerisation hin, wodurch ein sehr niedriger T_g onset von lediglich ~ 5 °C erreicht wurde. Neben einem breiten FWHM Wert und einer flach abfallenden E' Kurve zeigen die Kurvenverläufe ab 45 °C ein starkes Rauschen, auf dessen Darstellung in der Graphik verzichtet wurde.

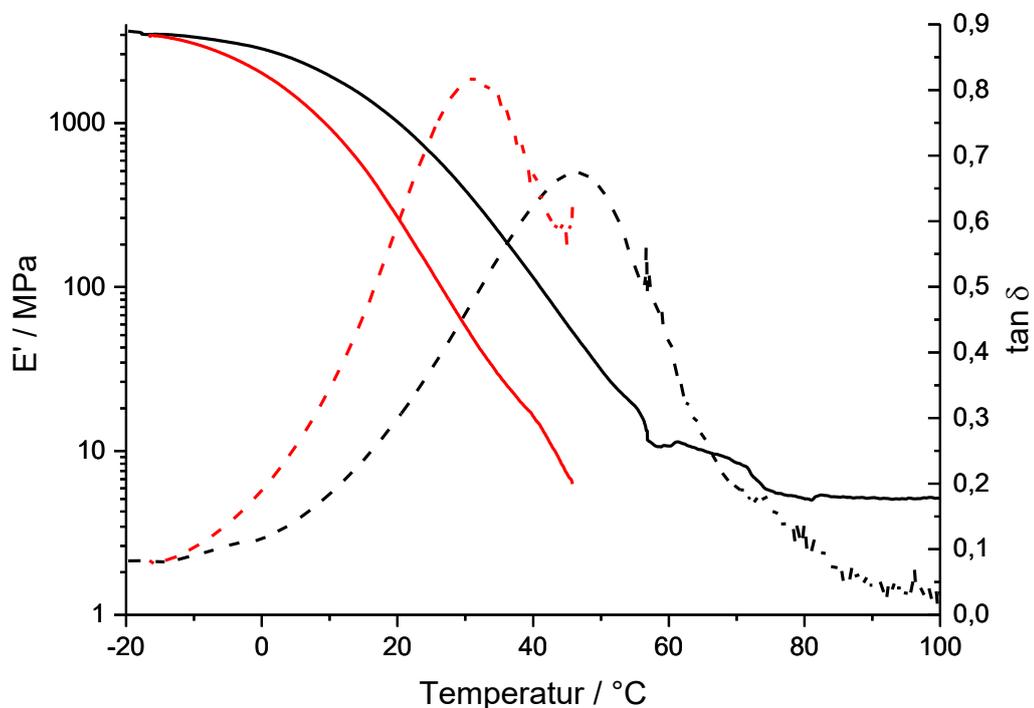


Abbildung 50: Speichermodul (durchgängige Linie) und $\tan \delta$ (gestrichelte Linie) der gedruckten Prüfkörper mit 10 min (rot) und 30 min (schwarz) Nachhärungszeit. Der Speichermodul und $\tan \delta$ der 10 min nachgehärteten Probe wurden aufgrund des Rauschens, resultierend aus einer unvollständigen Aushärtung, nur bis 45 °C abgebildet.

Mit zunehmender Nachhärtingszeit (30 min) stieg der T_g onset entsprechend des höheren Polymerisationsgrads auf ca. 10 °C. Gleichzeitig minimierte sich das Rauschen des $\tan \delta$, dessen Maximum 25 °C höher lag als nach 10-minütiger Nachhärtung (Abbildung 50, schwarze unterbrochene Linie). Ein stetiger Kurvenverlauf des Speicher- und Verlustmoduls, bis zu einer Temperatur von ~100 °C, wurde jedoch erst ab einer Nachbelichtungsdauer von 120 min erzielt (Abbildung 51).

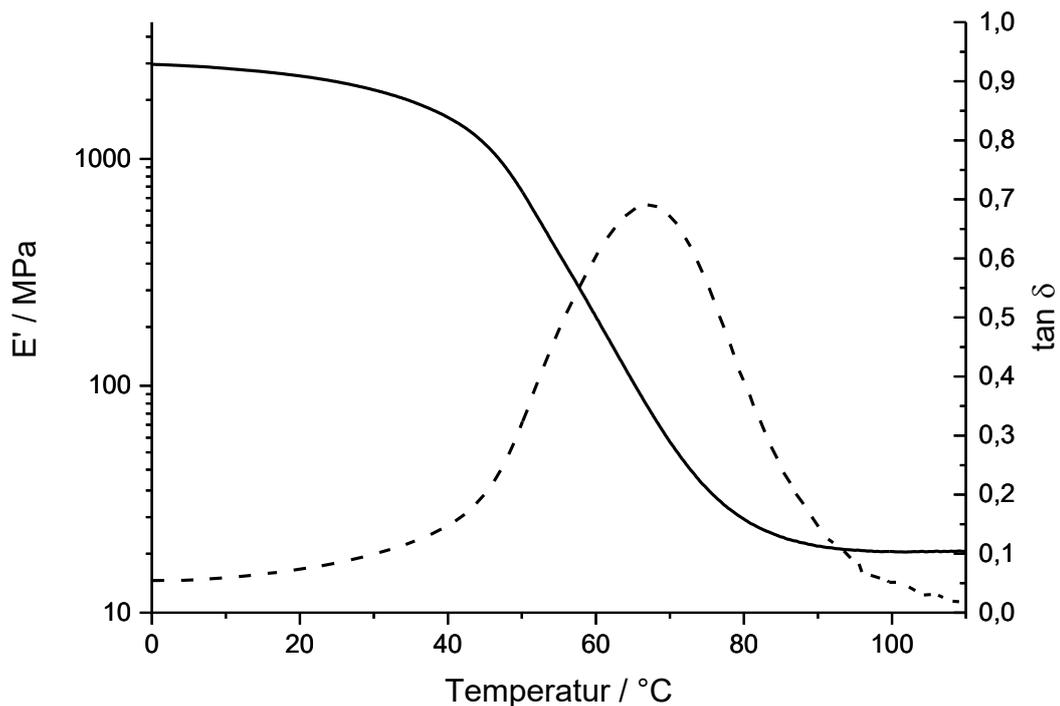


Abbildung 51: Speichermodul (durchgängige Linie) und $\tan \delta$ (gestrichelte Linie) der gedruckten Prüfkörper nach 120 min Nachhärtszeit.

Der T_g onset der gedruckten Proben, nach 120 min Nachhärtingsdauer ($E = 13,5 \text{ mW/cm}^2$) lag bei ca. 40 °C (Abbildung 51). Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 58 °C der Formulierungen F5_DBC aus Abschnitt 3.3.8.3. Dieser Unterschied resultiert zum einen aus den verschiedenen Herstellungs-, Härtings- und Messmethoden, zum anderen aber auch aus der Verwendung des Absorbers und dem vermutlich anisotropen, schichtweisen Aufbau der gedruckten Prüfkörper. Ein direkter Vergleich dieser Werte ist daher nur schlecht bzw. nicht möglich. Zur besseren Charakterisierung und Vergleichbarkeit beider Herstellungsweisen, soll in zukünftigen Arbeiten, ein auf das Harz optimierter 3D-Drucker mit einer deutlich stärkeren Belichtungseinheit und stärkeren Schrittmotoren eingesetzt werden.

Dadurch sollte es möglich sein, zum einen Prüfkörper mit einer der Norm entsprechenden Geometrie herzustellen und zum anderen durch weiter optimierte Nachbelichtungsmethoden thermo-mechanische Werte im Bereich der gegossenen Prüfkörper aus Abschnitt 3.3.8.3 zu erreichen.

3.3.13.3 Charakterisierung der Schlagzähigkeit nach Charpy von gedruckten und gegossenen Prüfkörpern

Neben der DMA wurde die Schlagzähigkeit von gedruckten Prüfkörpern mit unterschiedlichen Nachhärtungszeiten (Abbildung 52). Die Prüfkörper wurden analog zu jenen im vorherigen Abschnitt hergestellt.

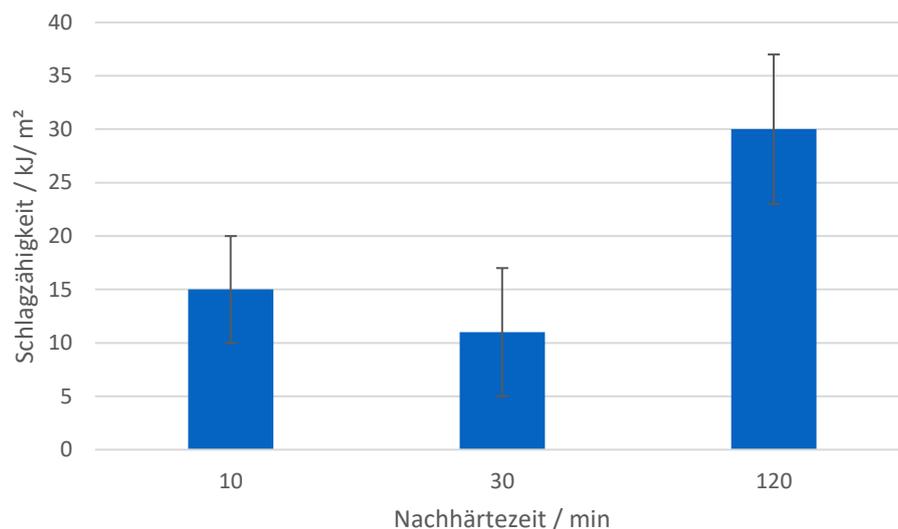


Abbildung 52: Schlagzähigkeitswerte der gedruckten Prüfkörper bei unterschiedlichen Nachhärtungszeiten.

Durch den niedrigen Monomerumsatz und der dadurch niedrigen Netzwerkichte der Probenkörper nach 10- und 30-minütiger Nachhärtedauer, ergeben sich um 15 kJ/m² geringere Schlagzähigkeitswerte, als für die Proben nach 120-minütiger Nachhärtung. Im Vergleich zu den gegossenen Prüfkörpern aus Abschnitt 3.3.8.3 weisen die Probenkörper nach 120-minütiger Nachhärtung mit 28 kJ/m² einen um 16 kJ/m² niedrigeren Schlagzähigkeitswert auf. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist auch dieser Vergleich zwischen den gedruckten und gegossenen Prüfkörpern aus Abschnitt 3.3.8.3,

aufgrund der verschiedenen Herstellungsweisen und Härtungsmethoden nur bedingt möglich.

Auch diese Prüfmethode soll in weiterführenden Arbeiten mit optimierten Prüfkörpern, durch die Verwendung eines verbesserten 3D-Druckers wiederholt werden.

3.3.13.4 3D-Druck von medizinischen Anwendungsmodellen und der Formgedächtniseffekt von gedruckten Strukturen

Zusätzlich zu den Untersuchungen der thermo-mechanischen Eigenschaften von gedruckten Prüfkörpern wurden erste Prototypen von medizinischen Anwendungsmodellen gedruckt (Abbildung 53).



Abbildung 53: links: Prototyp einer Zahnschiene; rechts: Prototypen von Knochenschrauben.

Die in Abbildung 53 gezeigten Prototypen wurden wie die zuvor hergestellten Prüfkörper auf dem *mUve 3D* Testdrucker mit der Formulierung 5_DBC gedruckt. Die Rotfärbung kommt durch den Absorber Sudan II zustande. Die Geometrien zeichnen sich durch eine glatte Oberfläche und eine hohe Auflösung aus, welche durch die detaillierten Zahnabformungen der im linken Bild gezeigten Zahnschiene und durch die feinen Gewinde der im rechten Bild dargestellten Schrauben der Abbildung 53 zu sehen ist. Aufgrund der geringeren Polymerisationsflächen der einzelnen Schichten wurde das Problem der Ablösemechanik im Vergleich zu den großen Oberflächen der Prüfkörper aus dem vorherigen Abschnitt nicht beobachtet.

Eine weitere Eigenschaft des verwendeten Harzsystems stellt der Formgedächtniseffekt (FGE) dar. Dieser Effekt beschreibt die Eigenschaft eines Materials bzw. Polymers, durch Temperaturänderungen in einen reversiblen, formveränderten Zustand durch Deformation

überführt zu werden. Dieser Zustand wird durch das Erhitzen von Polymeren bis zur sogenannten Deformationstemperatur (T_d) und anschließendem Deformieren der Grundform erreicht. Durch die zur Deformation aufgewendete Energie wird das Polymernetzwerk in einen energiereichen, durch Konformationsänderungen bedingten, entropischen Zustand überführt, welcher durch Temperaturverringerung eingefroren werden kann. Wird das Netzwerk anschließend über T_d bis zum Erreichen der sogenannten Rückstelltemperatur (T_r) erwärmt, so wird die gespeicherte entropische Energie als Rückstellkraft abgegeben, woraus wieder die Grundform des Polymers resultiert. Neben den genannten entropischen Konformationsänderungen können in speziellen Polymeren auch während der Deformation neu gebildete, chemisch-temporäre Netzwerkbindungen und harte Polymerregionen, welche während der Deformation nicht oberhalb ihrer spezifischen T_d lagen, als Rückstellkraft agieren.¹⁴⁰

Zur Illustration des FGE wurden in dieser Arbeit die Schwingen eines gedruckten Drachens bei erhöhter Temperatur (Wasserbad, 80 °C) verformt und während des Abkühlens auf Raumtemperatur manuell fixiert. Durch anschließendes erneutes Erhitzen im Wasserbad wurden die Schwingen durch den FGE in ihre Ausgangsform zurücküberführt (Abbildung 54). Dieser Prozess konnte bis zu 8-mal hintereinander durchgeführt werden, bis das Material den mechanischen Belastungen nachgab und zerbrach.

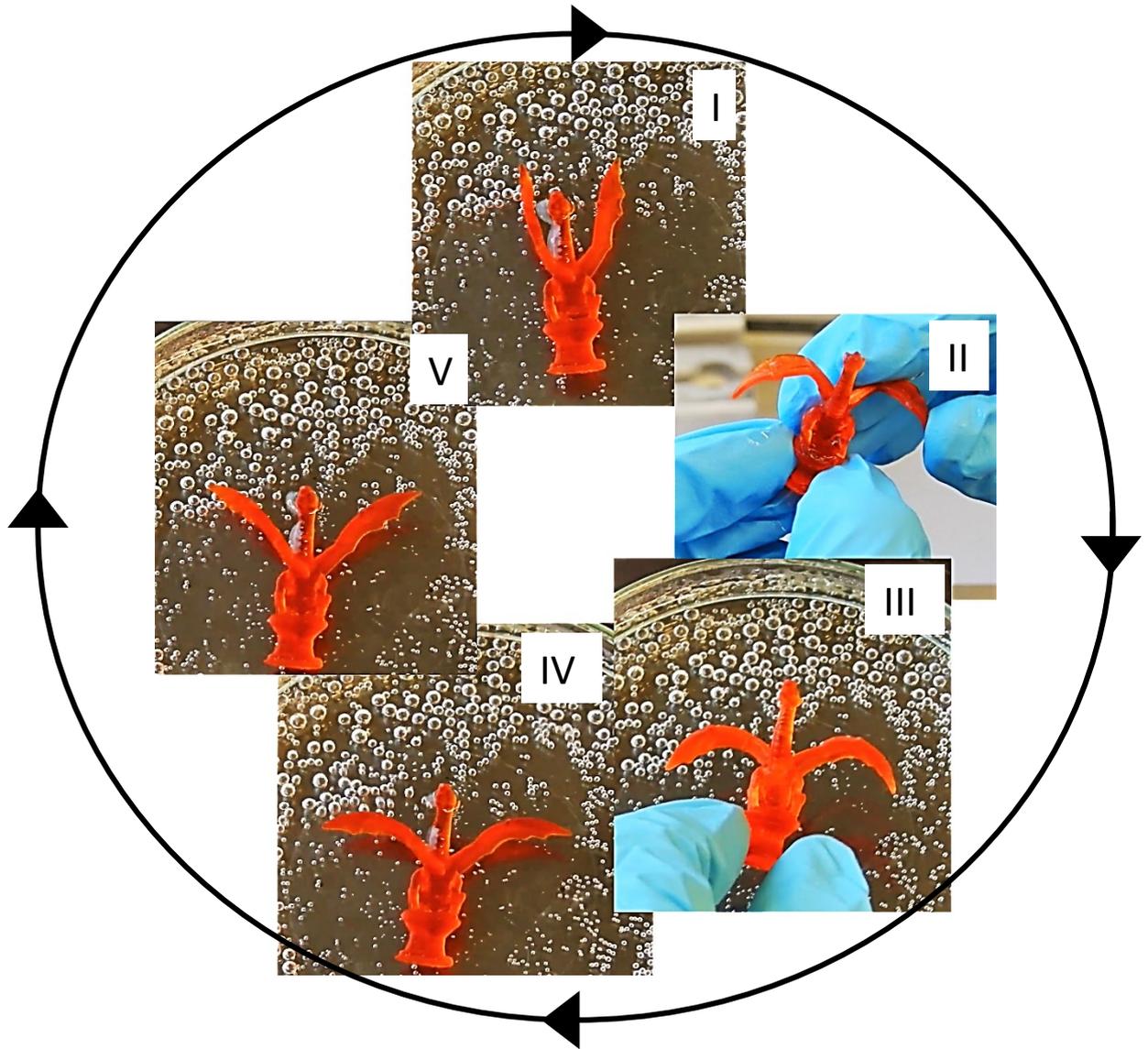


Abbildung 54: Darstellung des FGE-Zyklus anhand eines gedruckten Drachens. I: Ausgangsform (Druckform) des Drachens im Wasserbad bei 80 °C; II: Manuelle Verformung der Drachenschwinge; III: Erstarren der neuen Form bei RT; IV: Erneutes Erhitzen des Drachens auf 80 °C in Wasser und Rückbildung der Schwinge; V: Weiterführende Rückbildung der Schwinge bis diese die Ursprungsform aus I erreicht haben.

Die Darstellung von sehr feinen Strukturen, konnte nicht durch den *mUve 3D* Testdrucker durchgeführt werden. Die Anhaftung der Probenkörper auf der Druckoberfläche war größer, als die Anhaftung der Schichten untereinander, wodurch es wiederholt zum Abreißen der Geometrien kam. Zur Umgehung dieser Problematik wurde ein Prototypendrucker mit einer „Top-down“ Bauweise verwendet (Abbildung 55).

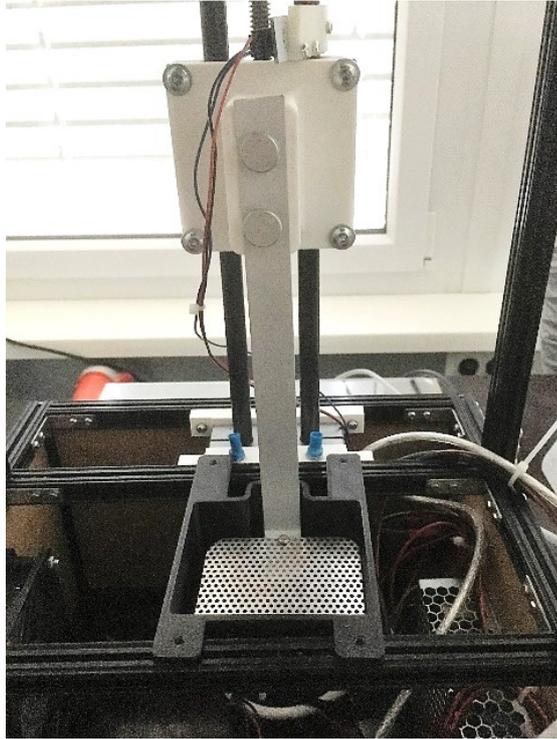


Abbildung 55: Prototypendrucker mit versenkbarer Basisplattform.

Die Lichtquelle des in Abbildung 55 dargestellten Prototypendruckers ist oberhalb des Harzbeckens montiert, sodass das Druckobjekt während des schichtweisen Aufbaus in den Harzbehälter abgesenkt wird. Diese Anordnung wurde bereits 1986 von Chuck Hull beschrieben und bietet im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Bauweise den Vorteil, dass das Ablösen der Schichten von der Druckoberfläche wegfällt.¹⁰⁵

Durch den Einsatz dieses Druckers wurden Objekte mit einer sehr feinen Wabenstrukturen mit den Harzformulierungen F12_DBC und F5_DBC gedruckt (Abbildung 56). Die Auflösung in z-Achse betrug $50\ \mu\text{m}$ (Schichtdicke).

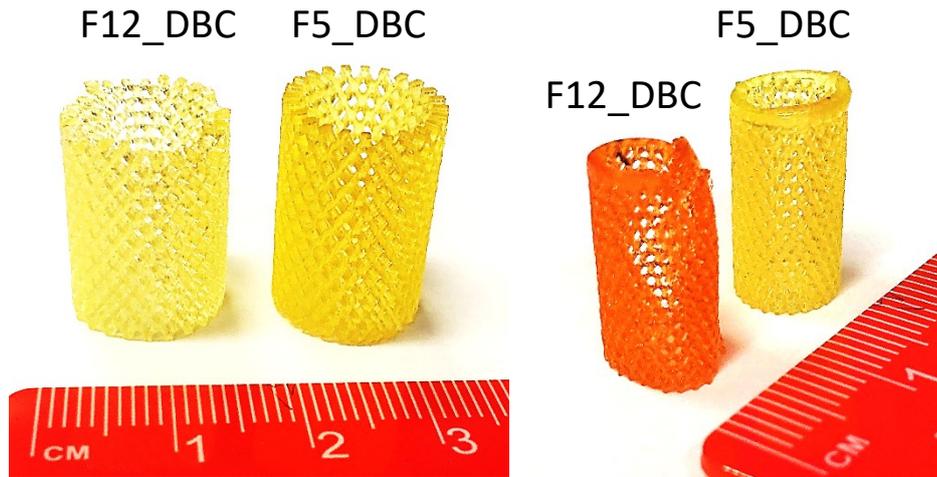


Abbildung 56: links: Druckergebnisse mit $\varnothing = 1$ cm der Harze F12_DBC und F5_DBC; rechts: Druckergebnisse mit $\varnothing = 0,5$ cm der Harze F12_DBC (nicht nachbelichtet) und F5_DBC.

Aus den höheren Thiol- und Alkinmonomeranteilen der Formulierung F12_DBC resultiert ein weiches Material im Vergleich zur Formulierung F5_DBC, weshalb die gedruckten Formen beim Ablösen von der Druckplattform leicht deformiert wurden. Aufgrund der längeren Gelzeit der Formulierung F12_DBC, im Vergleich zu jener der Formulierung F5_DBC, wurde die Belichtungszeit von 20 s auf 25 s pro Schicht erhöht. Die Objekte zeigten einen Farbwechsel während der Nachhärtung von rot nach gelb, was auf die Zersetzung des Absorbermoleküls innerhalb der feinen Strukturen zurückzuführen war.

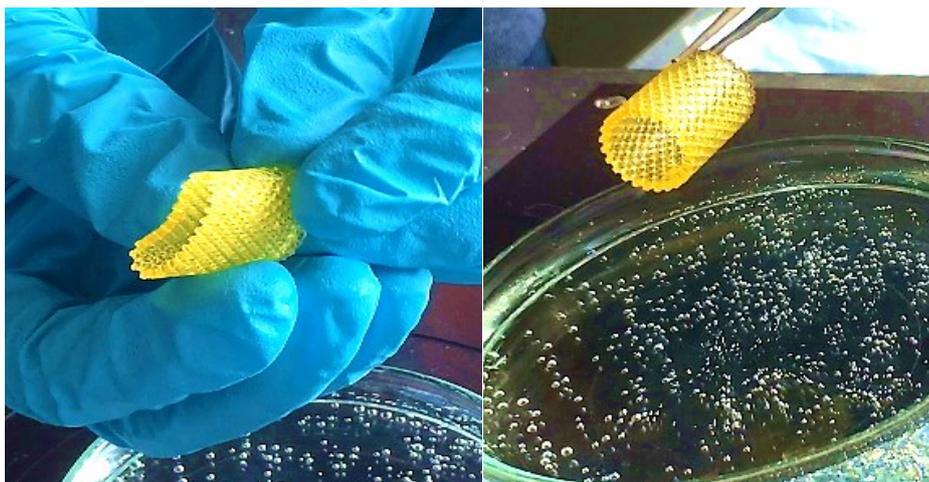


Abbildung 57: FGE der gedruckten Struktur. Links: verformte Struktur; rechts: Druckstruktur nach Erhitzen in einem Wasserbad bei 80 °C in der zurückgebildeten Ursprungsform.

Der zuvor beschriebene FGE wurde auch bei diesen Druckobjekten beobachtet (Abbildung 57). Diese Eigenschaft ist insbesondere für das Implantieren von Medizinprodukten vorteilhaft, da durch die Verformung von Objekten zu kleineren Gebilden die Möglichkeit gegeben wird Operationen minimalinvasiv durchführen zu können.¹⁴⁰ Eine denkbare Möglichkeit die eingesetzten Implantate in ihren Grundzustand zurückzuführen, wäre den Harzformulierungen Metalle zuzusetzen, welche mittels elektromagnetischer Induktion das umgebende Polymer erwärmen und so die Rückstellung hervorrufen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen beschäftigen sich derzeitige wissenschaftliche Arbeiten mit der Entwicklung eines auf das Harzsystem optimierten Druckers. Dieser soll durch eine leistungsstärkere Lichtquelle im UV-Bereich verfügen und außerdem durch eine große Druckplattform ebenfalls zur Realisierung von größeren Druckobjekten eingesetzt werden. Durch den Einsatz des verbesserten Druckers sollte sich zum einen die Belichtungszeit der Schichten signifikant verringern und zum anderen Bauteile mit noch höheren Oberflächengüten und Auflösungen realisieren lassen.

3.3.14 Untersuchungen des stabilisierenden Einflusses von Azofarbstoffen in ternären und binären Harzformulierungen

Während der zuvor beschriebenen Druckexperimente aus Abschnitt 3.3.13 wurde eine deutlich erhöhte Stabilität der Harze mit dem Absorber Sudan II im Gegensatz zu Harzen ohne Absorber festgestellt. Diese Beobachtung wurde daraufhin in verschiedenen Harzsystemen untersucht und mit anderen lichtabsorbierenden Verbindungen bzw. komplexbildenden Molekülen verglichen.

3.3.14.1 Charakterisierung der Lagerstabilität mittels Rheologie- Langzeitversuch

Die Abbildung 58 zeigt die Viskositätsänderung der Harzformulierung F12 ohne Stabilisatoren (gelber Graph), mit Sudan II (blauer Graph), mit Pyrogallol (roter Graph) und einer Kombination aus Pyrogallol und Sudan II (grauer Graph), während eines rheologischen Langzeitversuchs (20 h) bei 25 °C. Die leicht variierenden Startviskositäten der Versuchsreihen resultieren vermutlich aus Polymerisationsprozessen während des Mischvorgangs der Komponenten und aus leichten Schwankungen der Umgebungstemperatur.

Die Viskosität des nicht stabilisierten Systems (gelber Graph in Abbildung 58) verdreifachte sich über die gesamte Messdauer. Bereits nach ca. 40 min beginnt die Viskosität des Harzes kontinuierlich anzusteigen. Ab 880 min ändert sich die zuvor nahezu konstante Steigung der Kurve zu einer immer größer werdenden Steigungsrate, sodass das Ende des Graphen einer Exponentialkurve gleicht. Dieser Linienverlauf könnte auf die ablaufende Thiol-En und Thiol-In Dunkelreaktion zurückzuführen sein, welche anfangs hauptsächlich die Homopolymerisation der MA Monomere und anschließend die Kettentransfer- und Stufenwachstumsreaktion initiiert.⁷³ Im zeitlichen Verlauf entstehen dadurch immer größer werdende Polymerisationsprodukte, was zu den deutlichen Viskositätsanstiegen gegen Ende der Messung führen könnte.^{74,76}

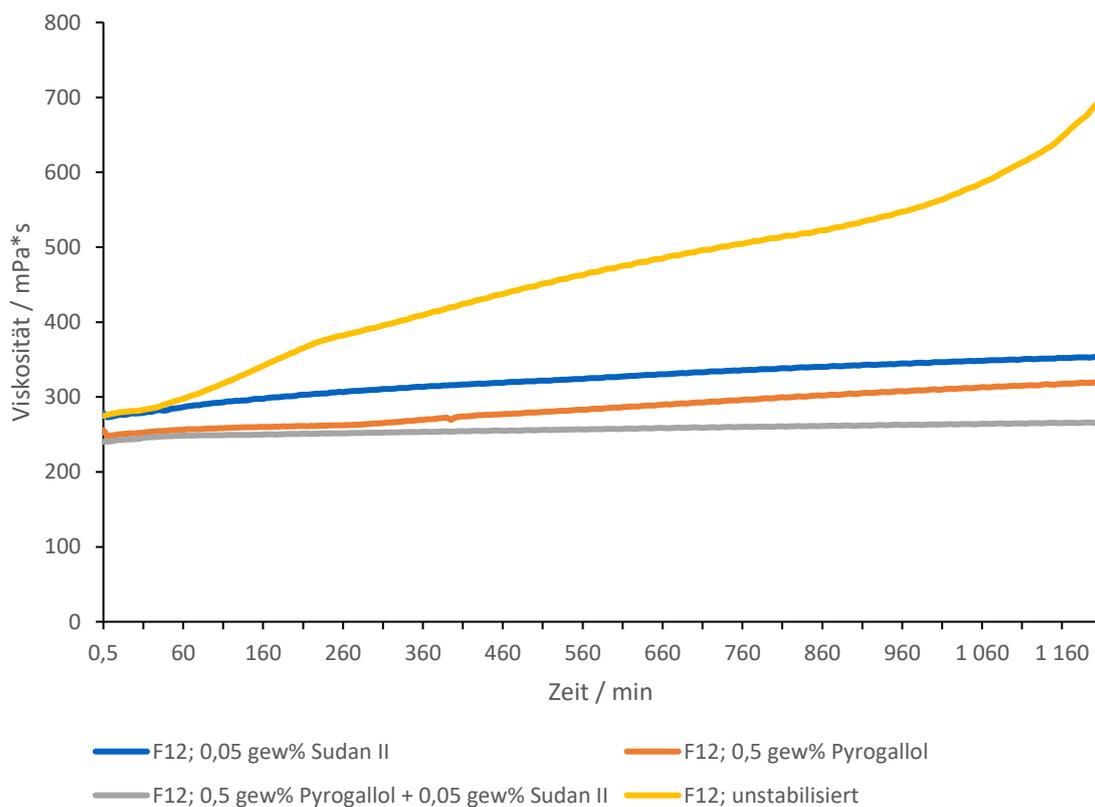


Abbildung 58: Viskositätsverlauf des Rheologiedauerversuches der Formulierung 12 unstabilisiert (gelb), mit 0,05 gew. % Sudan II (blau), mit 0,5 gew. % Pyrogallol (rot) und 0,5 gew. % Pyrogallol und 0,05 gew.% Sudan II (grau).

Im Gegensatz zum nicht stabilisierten Harz wurde durch die Formulierung 12 mit 0,05 gew. % des Absorbers Sudan II (Abbildung 58 blauer Graph) eine signifikant geringere Viskositätszunahme von insgesamt 70 mPa*s beobachtet. Der blaue Graph der Abbildung

58 zeigt zwar eine konstante Viskositätszunahme über den gesamten Zeitraum von 20 h, jedoch ist diese Steigung deutlich geringer als bei dem nicht stabilisierten System.

Pyrogallol gilt als effektivster Radikalfänger, dessen Wirksamkeit in Thiol-En Harzen mehrfach publiziert wurde.^{75,141} Dieser Stabilisator wurde ebenfalls in dem hier beschriebene System verwendet, indem 0,5 gew.% Pyrogallol dem Harz F12 zugegeben wurde. Der entsprechende Rheologiedauerversuch ist in der Abbildung 58 durch den rot eingefärbten Graphen dargestellt. Die Formulierung weist erst nach ca. 250 min einen ersten Steigungsanstieg auf. Die Steigung des Graphen bleibt anschließend bis zum Versuchsende konstant niedrig.

Der geringste Viskositätsanstieg wurde durch die Verwendung von 0,05 gew. % Sudan II und 0,5 gew. % Pyrogallol in der Formulierung 12 erzielt (grauer Graph). Der Stabilisierungseffekt beider Verbindungen scheint sich positiv zu addieren und dadurch zu dem besten Ergebnis zu führen. Über den gesamten Zeitraum zeigt das Harz keine signifikante Viskositätserhöhung, sodass der Endwert der Messung im Vergleich zum Startwert lediglich um 25 mPa*s erhöht war.

3.3.14.2 Charakterisierung der Stabilität unter Variation des Sudan II und Propylgallat Anteils

Zusätzlich zu den Rheologie-Dauermessungen wurde der Einfluss des Absorbers anhand der Formulierung 12 bei 70 °C über mehrere Tage weiterführend untersucht. Dem Harz wurden neben unterschiedlichen Sudan II Konzentrationen außerdem der Stabilisator Propylgallat (PPG) zugesetzt. Propylgallat wird in der Lebensmittelindustrie in diversen Produkten als Stabilisator zugegeben und gilt im Gegensatz zu Pyrogallol als nicht toxisch, was hinsichtlich einer Anwendung des Harzes als medizinisches Produktmaterial eine entscheidende Rolle darstellt.¹⁴²

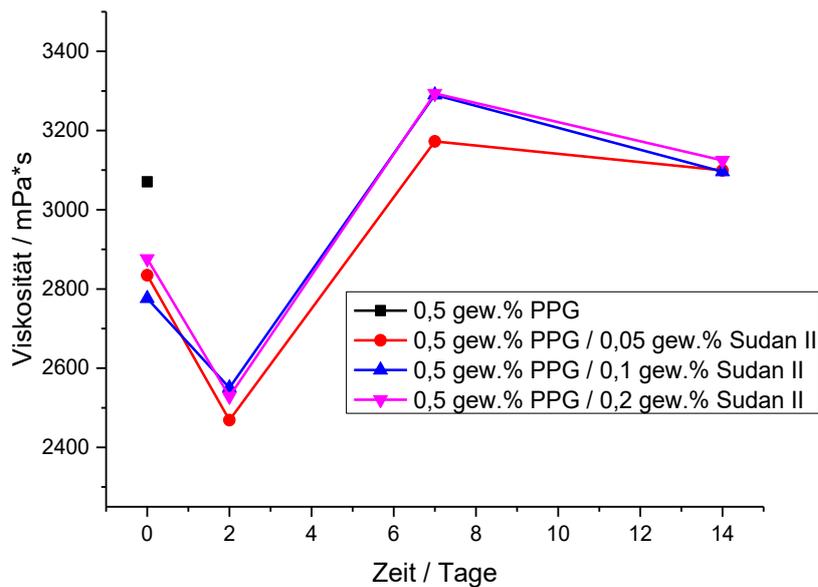


Abbildung 59: Einfluss von 0,5 gew. % Propylgallat unter Variation der Sudan II Menge auf die Stabilität der Formulierung 12.

Die Abbildung 59 zeigt die Viskositätsänderung der Formulierung 12 unter Variation des Sudan II Anteils in Abhängigkeit zur Versuchsdauer. Die Menge des Propylgallats wurde dabei konstant auf 0,5 gew% gehalten. Die Viskosität der Harze wurde nach 2, 7 und 14 Tagen Lagerung bestimmt. Als Referenzprobe wurde eine Formulierung ohne Sudan II angefertigt, welche bereits nach einem Tag vollständig ausgehärtet vorlag (Abbildung 59 schwarzer Punkt), sodass ein zweiter Messpunkt der Probe nicht aufgenommen werden konnte. Die gemessene Startviskosität dieser Formulierung war bereits höher, als bei den Formulierungen mit Sudan II Anteilen, was wahrscheinlich aus Polymerisationsreaktionen während des Mischungsprozesses der Monomere resultierte.

Im Gegensatz dazu wurde durch die Zugabe von 0,05 gew. % Sudan II ein Viskositätsanstieg des Harzes von lediglich ~10% (~300 mPa*s) nach 14 Tagen Versuchsdauer beobachtet (Abbildung 59, roter Graph). Eine Erhöhung der Absorbermenge hatte keinen signifikanten Effekt auf die Stabilität, was durch die ähnlichen Kurvenverläufe des roten, blauen und pinken Graphen der Abbildung 59 gezeigt wird.

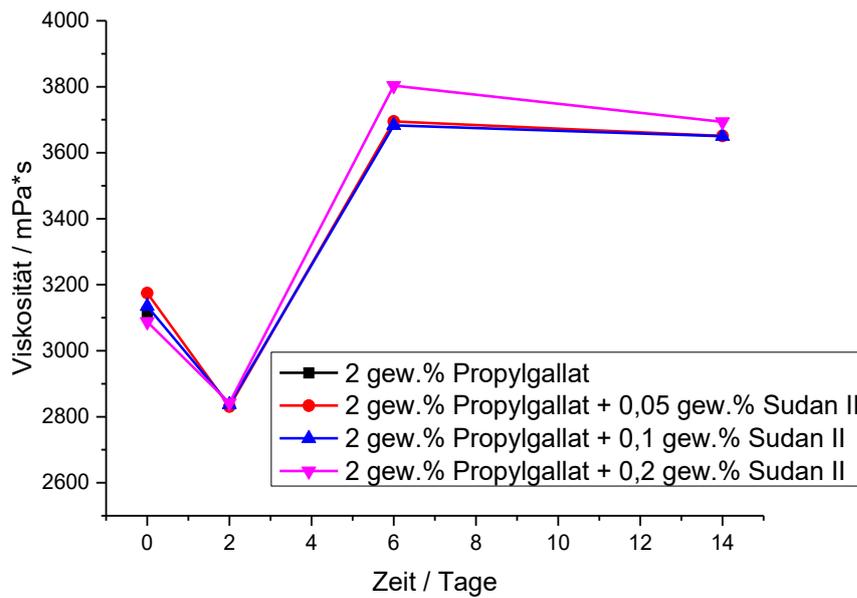


Abbildung 60: Einfluss von 2 gew. % Propylgallat unter Variation der Sudan II Menge auf die Stabilität der Formulierung 12.

Zur Überprüfung des stabilisierenden Effektes des Propylgallats in Kombination mit Sudan II wurde der Massenanteil des Stabilisators auf 2 gew. % erhöht und die Konzentration des Sudan II mit 0,05 gew. %, 0,1 gew. % und 0,2 gew. % im Harz variiert. Das Ergebnis dieser Messreihe (Abbildung 60) zeigt keine signifikanten Stabilitätsunterschiede der Harze im Vergleich zu der vorherigen Messreihe mit 0,5 gew. % PPG (Abbildung 59). Lediglich die Startviskositäten der vier Formulierungen mit 2 gew. % PPG waren konstant, was aus der besseren Stabilisierung während des Mischvorgangs resultiert.

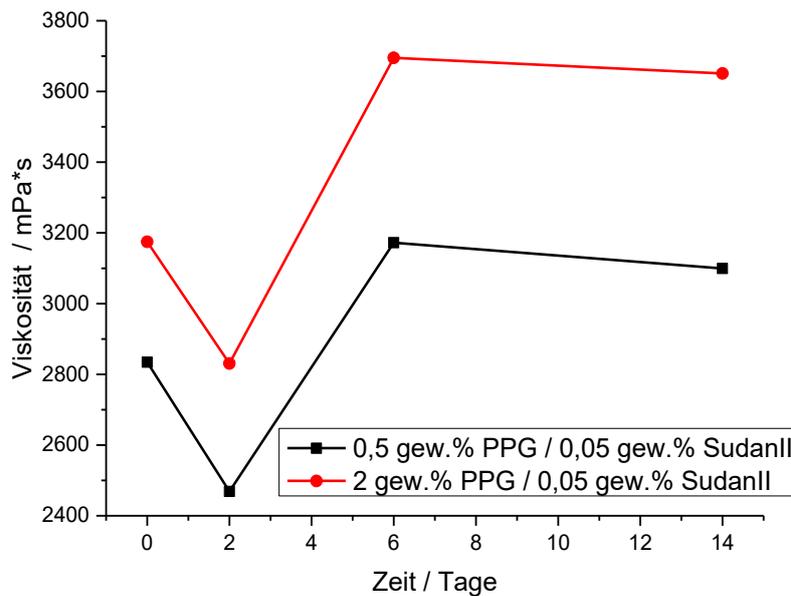


Abbildung 61: Vergleich der Viskositätsverläufe der Formulierung 12 mit 0,5 gew.% und 2 gew.% Propylgallat mit jeweils 0,05 gew.% Sudan II.

Die Abbildung 61 zeigt den direkten Vergleich beider Versuche, woraus deutlich wird, dass die Startviskosität durch den vermehrten Zusatz des PPG zunimmt, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den anschließenden Kurvenverlauf ausübt.

Insgesamt scheint der Einfluss der Konzentration des PPG Stabilisators anhand der beschriebenen Ergebnisse eher gering auf das Harzsystem zu sein. Allerdings ist zu beachten, dass diese Tests bei 70 °C durchgeführt wurden, was eher harschen Stabilitätsbedingungen entspricht.

Die Lagerversuche der Harze mit Sudan II Anteilen zeigen einen auffällig konstanten Viskositätsabfall nach 2 Tagen Einlagerungszeit um ca. 300 mPa*s. Dieser ist entgegen den üblichen Erwartungen eines Viskositätsanstiegs durch Polymerisationsprozesse während der Lagerung bei erhöhter Temperatur. Diesbezüglich wurden weitere Experimente zur Aufklärung dieses Sachverhalts unternommen, welche im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden.

3.3.14.3 Charakterisierung der Stabilität ausgewählter Formulierungen

Zur Überprüfung der Sudan II Auswirkung auf andere Monomer-Zusammensetzungen wurden mit den Formulierungen F5 und F5_UDA (siehe Kapitel 3.3.8.3) ebenfalls Stabilitätsuntersuchungen bei 70 °C durchgeführt. Die Formulierungen beinhalten neben 0,5 gew. % Propylgallat und 0,05 gew. % Sudan II zusätzlich 4 gew.% Miramer A99. Der Stabilitätseinfluss des Miramer A99 wird durch die Phosphonsäuregruppe des Moleküls initiiert. Derivate dieses Moleküls wurden mehrfach in Thiol-En Harzen neben Radikalfängern wie Propylgallat und Pyrogallol erfolgreich zur Verbesserung der Lagerstabilität eingesetzt.^{75,143}

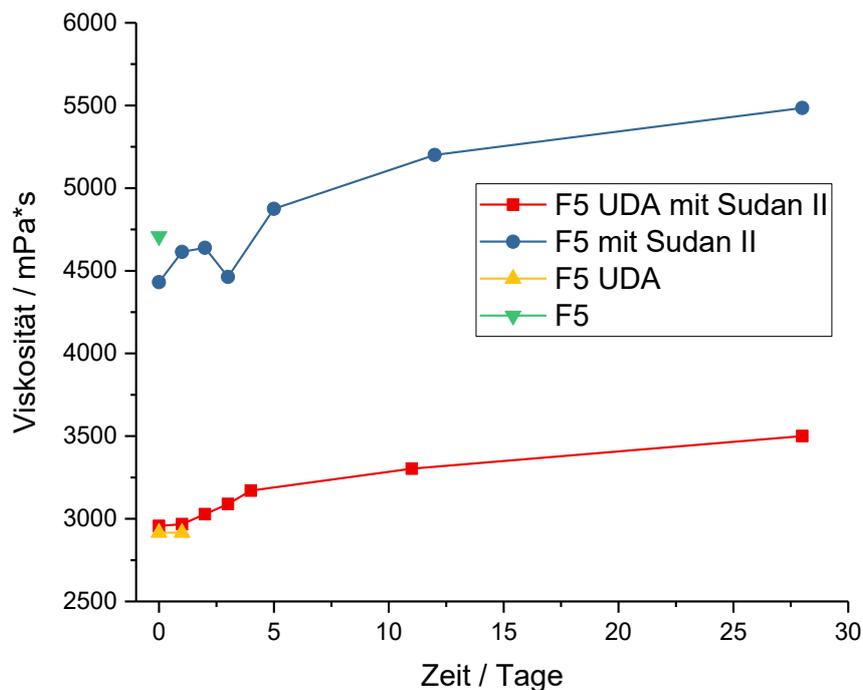


Abbildung 62: Viskositätsverlauf der Formulierungen F5 und F5_UDA über einen Zeitraum von 28 Tagen bei 70 °C.

Als Referenzproben wurden die Formulierungen ohne Sudan II verwendet. Beide Referenzproben waren bereits nach 4 h (F5 grüne Linie Abbildung 62) bzw. nach zwei Tagen (F5_UDA gelbe Linie Abbildung 62) bei 70 °C auspolymerisiert. Die mit Sudan II befüllten Proben wiesen im Gegensatz dazu nach 28 Tagen Versuchsdauer eine Viskositätszunahme von 18% (550 mPa*s) der Probe F5_UDA mit Sudan II (rote Linie) bzw. von 22%

(1000 mPa*s) der Probe F5 mit Sudan II (blaue Linie) auf (Abbildung 62). Der Viskositätsanstieg nach 14-tägiger Versuchsdauer der Formulierung 5 mit Sudan II ist mit ~16% höher, als der der Formulierung 12 mit Sudan II von ~10% (Abschnitt 3.3.14.2). Dieser Unterschied ist vermutlich auf vermehrte Homopolymerisationsprozesse durch den höheren MA-Anteil in der Formulierung 5 im Vergleich zur Formulierung 12 zurückzuführen.

Besonders auffällig ist, dass die Viskosität der Formulierung 5 mit Sudan II nach 3 Tagen abnahm, jedoch die Probe F5_UDA einen kontinuierlichen Viskositätsanstieg über die gesamte Versuchsdauer aufwies. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass das Alkinmonomer in Kombination mit dem Absorber Sudan II ausschlaggebend für die beschriebene Viskositätsänderung sein könnte.

Von der Formulierung 5 wurden daraufhin ¹H-NMR-Spektren zu Beginn des Stabilitätsversuches (vor der Lagerung bei 70 °C), nach drei und nach fünf Tagen Lagerung bei 70 °C Umgebungstemperatur aufgenommen. Durch Überlagerung der Spektren wurde keine Peakveränderung über den zeitlichen Verlauf festgestellt, weshalb ein Zersetzungsprozess einzelner Komponenten, wie z.B. eine Esterspaltung des Thiols unwahrscheinlich ist. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Viskositätsabnahme und Veränderungen innerhalb des Harzsystems wurde durch diese Methode nicht nachgewiesen.

Zusätzlich wurde die binäre Thiol-En Formulierung aus UDA und 1,6-Hexandithiol (HexDT), mit Sudan II (blaue Linie, Abbildung 66) und ohne Sudan II (rote Linie, Abbildung 64) auf ihre Stabilität bei 70 °C über einen Zeitraum von 4 Tagen untersucht.

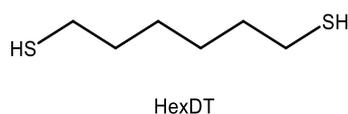


Abbildung 63: Darstellung des Thiolmonomers Hexandithiol (HexDT).

Das Thiol HexDT beinhaltet im Vergleich zu dem in den Formulierungen 12 und 5 verwendeten Thiol PETMP keine spaltbaren Estergruppen und ist aufgrund seiner geringeren Größe und signifikant geringeren Viskosität deutlich reaktiver (Abbildung 63). Aufgrund der Bifunktionalität führt dieses Monomer im Vergleich zum sonst verwendeten Thiolmonomer PETMP zu signifikant niedrigeren thermo-mechanischen Eigenschaften der gebildeten Polymere und weist zudem einen deutlich intensiveren Geruch auf, weshalb es nicht als Komponente im untersuchten ternären Harzsystems eingesetzt wurde. Beiden

Formulierungen wurden zusätzlich 0,2 gew. % Propylgallat und 4 gew. % Miramer A99 zugegeben.

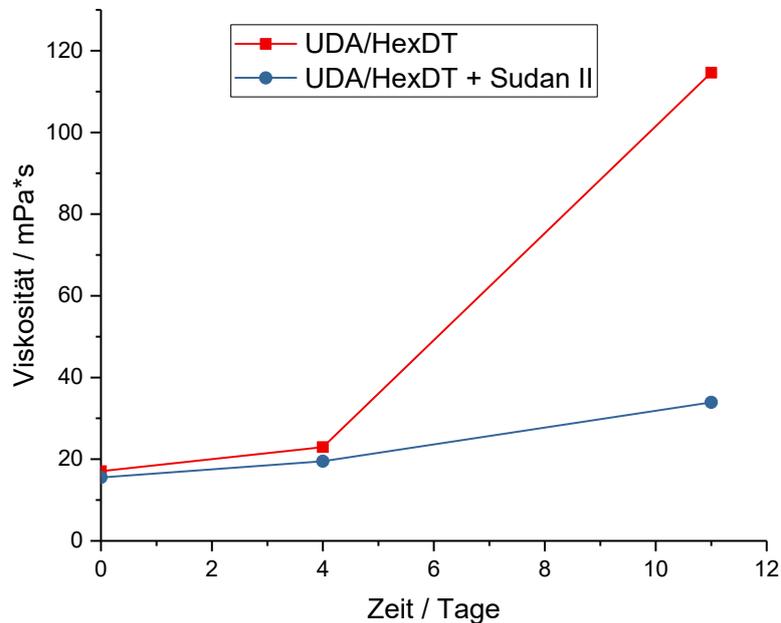


Abbildung 64: Viskositätsverlauf der Formulierung UDA/HexDT mit und ohne Sudan II über einen Zeitraum von 11 Tagen bei 70 °C.

Der Versuch zeigt deutlich den stabilisierenden Effekt des Sudan II hinsichtlich der Inhibierung der Thiol-En-Dunkelreaktion zwischen den Allyl- und Thiol-Gruppen. Während das Harz ohne Absorber nach 11 Tagen Lagerzeit eine sechsfach höhere Viskosität als zu Beginn der Messung aufwies, wurde durch das Harz mit Absorber eine Viskositätssteigerung von lediglich 7 mPa*s beobachtet (Abbildung 64).

3.3.14.4 Untersuchung des Einflusses ausgewählter metallkomplexierender Verbindungen auf die Stabilität

Bereits 1939 wurde von Fairbairn und Drew die metallkomplexierenden Eigenschaften, von 2:1 Azofarbstoff:Chrom Komplexen beschrieben.¹⁴⁴ Diese Metallkomplexe wurden von diversen Firmen dazu genutzt, um eine Vielzahl an Azofarbstoffen als Färbereagenzien für die Textilindustrie zu entwickeln.¹⁴⁵

Eine mögliche Erklärung des Stabilisierungseffekts des Sudan IIs könnte dessen Fähigkeit sein, Metallionen innerhalb der Harzformulierungen zu komplexieren. Während des

Herstellungsprozesses der Monomere ist eine geringe Verunreinigung mit Metallionen (z.B. durch Destillationsapparaturen, Metallbehälter) im speziellen durch Fe^{3+} -Ionen nicht auszuschließen. Diese Metallionen katalysieren bereits in geringen Spuren die Polymerisation der Monomere, was zu einer Destabilisierung der Formulierungen führt.¹⁴⁶ Zur Überprüfung dieser Überlegung wurden Stabilitätsversuche mit den Komplexbildnern 8-Hydroxychinolin, Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA), 2,2-Dihydroxyazobenzen (DHA), Sudan Orange G und 4-Phenylazophenol (PAP) anhand der Formulierung 12 bei 70 °C über einen Zeitraum von zwei Tagen durchgeführt (Abbildung 65). Den Proben wurden 0,05 gew. % des jeweiligen Komplexbildners und 0,2 gew. % Propylgallat zugegeben. Gleichzeitig wurde der Einfluss von Miramer A99 überprüft, indem 4 gew. % dieses Stabilisators mit der jeweiligen Probe ohne Stabilisator verglichen wurde (Tabelle 7).

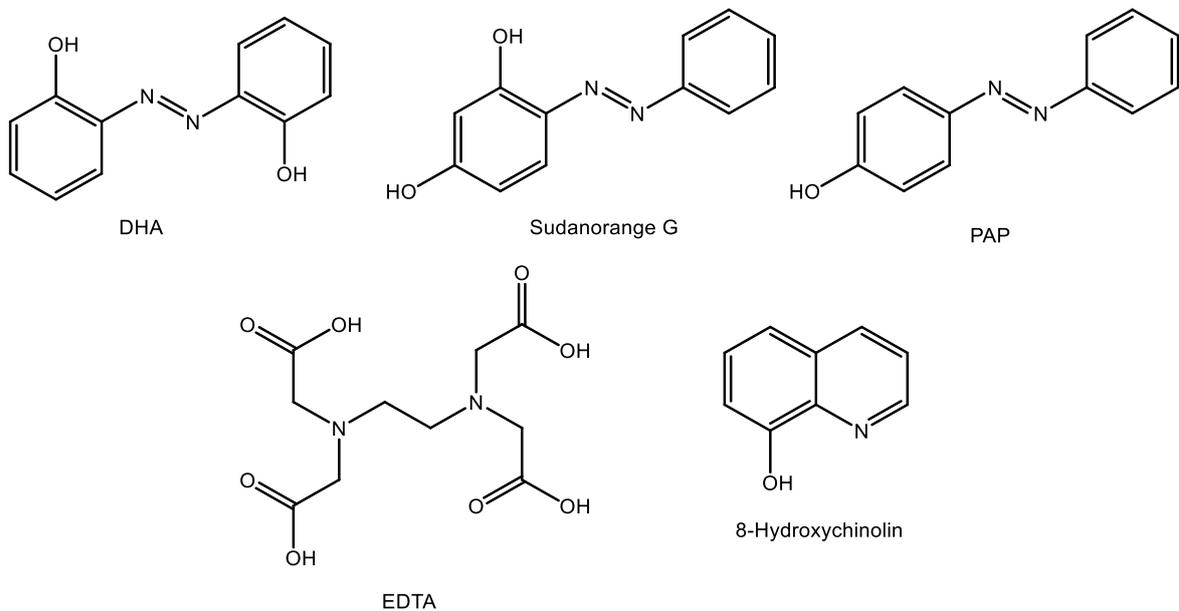


Abbildung 65: Getestete Komplexbildner in der Formulierung 12.

Bis auf die Proben mit Sudanorange G (mit und ohne Miramer A99) und DHA mit Miramer A99 polymerisierten die Proben bereits nach einem Tag aus. Die genauen Viskositätsänderungen der verbliebenen Proben sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Viskosität der Formulierung 12 unter Zugabe der Komplexbildner vor der Lagerung und nach 2 Tagen bei 70 °C.

	DHA mit MA99	DHA mit MA99	Sudanorange G	Sudanorange G mit MA99
Tag 0 / mPa*s	2895	2900	3095	2950
Tag 2 / mPa*s	-	9850	5345	4450

Insgesamt wurden durch den Einsatz des Miramer A99 niedrigere Viskositätszunahmen als ohne verzeichnet. Die Probe mit DHA zeigte einen Anstieg um ca. 7 Pa*s, was auf deutliche Gelierungsprozesse des Harzes hindeutet. Die Proben mit Sudanorange G wiesen nach zwei Tagen eine um 80% höhere Viskosität als zu Beginn auf, was ebenfalls auf starke Polymerisationsprozesse im Harz zurückzuführen ist. Trotzdem zeigt dieses Ergebnis, dass im Vergleich zu den anderen getesteten Komplexbildnern, diese Verbindungen einen positiven, wenn auch geringen Effekt auf die Stabilität des Harzes ausüben.

Sowohl Sudan II als auch Sudanorange G und DHA beinhalten in *ortho*-Position zur Azogruppe mindestens eine Hydroxygruppe. Diese strukturelle Besonderheit wird ebenfalls in der Literatur zur Komplexierung von Metallionen zur verbesserten Einfärbung von Leder beschrieben, was wiederum die Vermutung des darauf beruhenden Stabilitätseffektes stützt.¹⁴⁷ Auffällig ist zusätzlich, dass Verbindungen mit einer Hydroxygruppe einen stärkeren Effekt ausüben, als Verbindungen mit zwei Hydroxygruppen.

Die weiterführende Aufklärung des genauen Zusammenhangs zwischen Azoverbindungen und der signifikant verbesserten Lagerstabilität von Harzformulierungen ist Bestandteil derzeitiger Forschungsarbeiten.

3.3.14.5 Charakterisierung der Stabilität verschiedener Thiol-En und Thiol-In Harze mit Sudan II

Die Abbildung 67 zeigt die Ergebnisse der Lagerstabilitätsuntersuchungen binärer Harzformulierungen bestehend aus den verschiedenen En- bzw. In-Monomeren 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione (TATT), Di(prop-2-in-1-yl) carbonat (DPC) und Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA), welche mit dem Thiolmonomer PETMP entsprechend ihrer Funktionalitäten stöchiometrisch vermengt wurden (Abbildung 66). Die Verbindung DPC

wurde analog zu einer Vorschrift von Oesterreicher et al. zur Herstellung der Verbindung DBC unter Verwendung von Prop-2-in-1-ol anstelle von But-2-in-1-ol mit einer Ausbeute von 93% synthetisiert.¹⁵

Die Formulierungen wurden mit 0,05 gew. % Sudan II und ohne Sudan II bei 70 °C über einen Zeitraum von 17 Tagen gelagert. Außerdem wurde diesen Formulierungen 0,5 gew. % Propylgallat und 4 gew. % Miramer A99 als zusätzliche Stabilisatoren zugegeben.

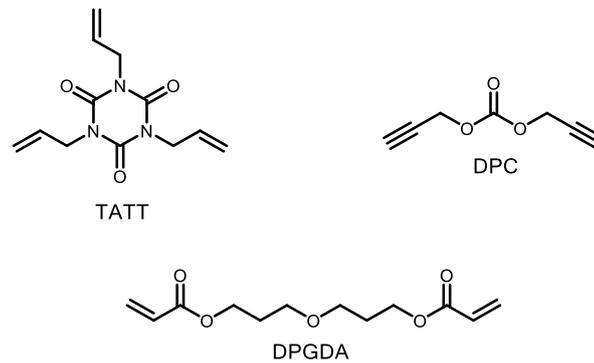


Abbildung 66: Verwendete In- und En-Monomere der untersuchten Formulierungen.

Das Ergebnis dieser Messreihe war, dass bei allen Harzen ein signifikant niedrigerer Viskositätsanstieg mit Sudan II im Vergleich zu den Harzen ohne Sudan II beobachtet wurde. Die Viskositätszunahme des PETMP / DPGDA Thiol-En Harzes wurde durch die Zugabe des Absorbers halbiert, während das PETMP / DPC Thiol-In Harz und das PETMP / TATT Thiol-En Harz lediglich eine sehr geringe Zunahme im Vergleich zur Startviskosität aufwiesen (Abbildung 67).

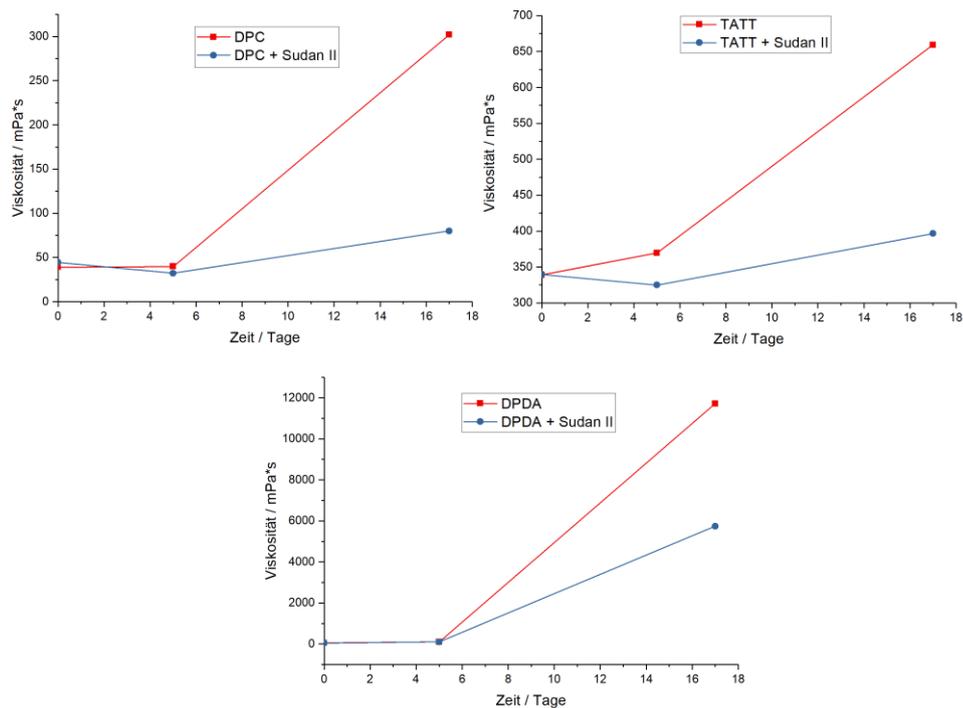


Abbildung 67: Viskositätsverlauf der Stabilitätsversuche bei 70 °C verschiedener En- und In-Monomere mit PETMP, 0,5 gew. % Propylgallat und 4 gew. % Miramer A99. Links oben: DPC mit und ohne Sudan II. Rechts oben: TATT mit und ohne Sudan II. Unten: DPDA mit und ohne Sudan II.

Aufgrund der hohen Reaktivität von Thiolmonomeren mit elektronenreichen Vinyl-, Allyl- und (Meth)acrylatgruppen und der zusätzlich unter Lichtausschluss ablaufenden Dunkelreaktion, gelten diese Harze als besonders schwierig zu stabilisieren.^{74,76} Durch die gezeigten Stabilisierungseigenschaften des Absorbers Sudan II wird eine neue Möglichkeit eröffnet Stufenwachstumspolymerisationen, wie die Thiol-In- und die Thiol-En-Reaktion langfristig zu stabilisieren. Besonders hervorzuheben ist, dass bereits sehr geringe Konzentrationen des Moleküls (0,05 gew. %) zu einer erheblichen Verbesserung der Stabilität führen.

3.4 Zusammenfassung

Der zweite Teil dieser Doktorarbeit beschreibt die Charakterisierung eines ternären Thiol-In-MA Harzsystems, welches zur stereolithographischen Fertigung von Medizinprodukten entwickelt wurde. Durch eine gezielte Monomerauswahl und -synthese wurden mit stöchiometrisch variierenden Zusammensetzungen Photopolymere mit gezielt adaptierbar hohen thermo-mechanischen Eigenschaften erhalten, welche den physikalischen Anforderungen von medizinischen Gewebeersatzmaterialien entsprechen. Die Untersuchungen der Netzwerk- und der thermo-mechanischen Eigenschaften der insgesamt 12 verschiedenen ternären Formulierungen und den resultierenden Polymeren zeigten im Vergleich zu binären Thiol-En Polymeren signifikant höhere Glasübergangstemperaturen unter ähnlich niedrigerer Entwicklung von Schrumpfspannung und nahezu quantitativen Monomerumsätzen. Entsprechend der jeweiligen Zusammensetzungen wurden außerdem Polymere mit Steifigkeiten von bis zu 2300 MPa und Schlagzähigkeitswerten $> 70 \text{ kJ/m}^2$ erhalten, wodurch diese Materialien auch im orthopädischen Bereich als Ersatzmaterialien Anwendung finden könnten.

In Vitro Degradationstests von ausgewählten Thiol-In-MA Polymeren zeigten, dass in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmenge, signifikant schnellere Abbauraten mit wenigen bis keinen Degradationsrückständen, im Vergleich zum Untersuchten reinen MA Polymer, erzielt wurden. Die Materialien könnten dadurch als resorbierbare Implantate eingesetzt werden, deren Degradationszeit durch den eingesetzten Thiol-In Anteil gesteuert werden kann.

Weiterhin wurden mit einer optimierten Harzzusammensetzung erste stereolithographisch gefertigte Prüfkörper hergestellt, welche durch einen optimierten Nachhärtungsprozess einen T_g onset von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Schlagzähigkeitswert von 28 kJ/mol erreichten. Zudem wurden verschiedene feinstrukturierte Objekte mit einer horizontalen Auflösung von $50 \text{ }\mu\text{m}$ und einer hohen Oberflächengüte gedruckt, welche das Potenzial des Materials zu Fertigung von hochqualitativen Medizinprodukten untermauern.

Ausgewählte Polymere wurden nach ISO-10993-4 als hämokompatibel eingestuft. Zusätzlich ergaben Adhäsionstest mit Osteosarcomazellen ein signifikant höheres Anwachsverhalten der Zellen an Thiol-In-MA Polymeroberflächen, im Vergleich zu Acrylat- und Methacrylat-Referenzmaterialien. Außerdem wurden antimikrobielle Oberflächenmodifikationen der Polymere mit einem quartären Ammoniumsalz durchgeführt, wodurch effektive antimikrobielle Wirksamkeiten gegen die Bakterienstämme *E. Coli* und *S. Aureus* erzielt werden konnten.

Stabilitätsuntersuchungen von ternären Thiol-In/En-MA Harzen und von binären Thiol-In und Thiol-En Harzen ergaben, dass Azoverbindungen mit einer *ortho*-ständigen Hydroxylgruppe einen signifikant positiven Effekt auf die Lagerstabilität der Harze ausüben. Dieser Effekt wurde bereits ab einer Zugabe von 0,05 gew. % Sudan II beobachtet und deutet darauf hin, dass die Stabilitätsverbesserung aus den metallkomplexierenden Eigenschaften von Azoverbindungen resultiert.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass das evaluierte ternäre Harzsystem potenziell zur stereolithographischen Herstellung von personalisierten, medizinischen Produkten geeignet ist und zudem eine signifikante Verbesserung zu kommerziellen MA Harzsystemen darstellt.

3.5 Experimentalteil

3.5.1 Materialien

2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959) (*Sigma-Aldrich*, 98%), Pyrogallol (*Sigma-Aldrich*, 99%), Isobornylmethacrylat (IBOMA) (*Sigma-Aldrich*, 90%), Propyl gallate (*Sigma-Aldrich*, 98%), Miramer A99 (*Miwon Specialty Chemical Co. Ltd.*), (1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione (TATT) (*Sigma-Aldrich*, 98%); Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA) (TCI, > 80%), 1,6-Hexanedithiol (*Sigma-Aldrich*, 96%), 8-Hydroxychinolin (*Sigma-Aldrich*, 99%), Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) (*Sigma-Aldrich*, 99%), 2,2-Dihydroxyazobenzen (DHA) (*Sigma-Aldrich*, 99%), Sudan II (TCI, > 95%), Sudan Orange G (TCI, > 95%), 4-Phenylazophenol (PAP) (*Sigma-Aldrich*, 98 %) und 1,6-bis-(2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan (*Sigma-Aldrich*, > 97%) wurden kommerziell erworben. Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinat (Irgacure TPO-L) und Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure 819) wurden von *BASF* zur Verfügung gestellt. Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgerman (Ivocerin) wurde von *Ivoclar Vivadent AG* zur Verfügung gestellt. (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(3-mercaptopropionat) (TEMPIC), 2,2-bis((2-mercaptoacetoxymethyl)propane-1,3-diyl) bis(2-mercaptoacetat) (PETMA), dipentaerythritolhexakis(3-mercaptopropionat) (DiPETMP) und Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (PETMP) wurden von *Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG* erworben. 1,3,5-Tris(3-mercaptopropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-trion (TTT) wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.¹³³ Di(but-3-in-1yl)carbonat (DBC) wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.¹⁵

3.5.2 Geräte und Methoden

3.5.2.1 RT-NIR-Photorheologie-Spektroskopie

Die RT-NIR-Photorheologie-Experimente wurden auf einem *Anton Paar* MCR 302 WESP Gerät durchgeführt mit einer P-PTD 200/GL Peltier Glasplatte und einem Einweg PP25 Messsystem. Das Rheometer war zusätzlich an ein *Bruker* Vertex 80 FT-IR Spektrometer mit einem externen MCT-Detektor gekoppelt. Durch eine externe Spiegelkonstruktion wurde der NIR-Strahl durch die Probe während der Rheologiemessung geleitet, welcher von dem Metallkegel anschließend reflektiert wurde und in den Detektor geleitet wurde.

Pro Messung wurden 150 μL Harzformulierung auf die Glasplatte appliziert. Der Kegel wurde anschließend im Abstand von 200 μm zur Glasplatte installiert und die Scherung der Proben bei 20 °C mit einer Deformation von 1% und einer Oszillationsfrequenz von 1 Hz durchgeführt. Zur Initiierung der Polymerisation wurde über einen Lichtschlauch UV-Lichtimpulse einer Exfo OmniCureTM 2000 Hg-Lampe über 300 s (320-500 nm, 1 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ an der Spitze des Lichtleiters und $\sim 15 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ an der Probenoberfläche) von unten durch die Glasplatte auf das Probenmaterial geleitet. Die IR-Kammer wurde konstant mit trockener Luft geflutet. Während der Polymerisation wurden der Speicher und Verlustmodul mit einer Frequenz von 5 Hz innerhalb der ersten Minute und anschließend bei 1 Hz über eine Dauer von vier Minuten aufgenommen. Alle 0,25 s wurde zudem ein IR Spektrum gemessen und die Messung wurde 5 s vor der UV Belichtung gestartet. Die Doppelbindungsumsätze des Methacrylates wurden anhand der Integraländerung der IR-Absorptionsbanden bei $\sim 6164 \text{ cm}^{-1}$ und der terminalen Dreifachbindung bei $\sim 6502 \text{ cm}^{-1}$ zwischen Start und Ende der Messung bestimmt.

3.5.2.2 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren wurden auf einem Varian 400-NMR Spektrometer bei 399.66 MHz bzw. 100.5 MHz aufgenommen und wurden auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ kalibriert. Die Akquisition des ^1H -NMR-Spektrums wurde mit einer Relaxationsverzögerung von 10 s und ein 45 °-Puls durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf die in der Literatur angegebenen Peakwerte der verwendeten Lösungsmittel referenziert.⁹⁹

3.5.2.3 Rheometer

Die Viskositäten der Formulierungen wurden mittels Kegel-Platte-Rheometers (MCR-102) der Firma *Anton Paar* (Graz, Österreich) bestimmt. Es wurde ca. 1 mL der zu untersuchenden Harze zwischen Kegel und Platte aufgetragen. Der verwendete Kegel (MK22) aus Titan hatte einen Durchmesser von 60 mm sowie einen Öffnungswinkel von 0,58°. Die Schergeschwindigkeit des Kegels betrug 300 s^{-1} , während im Abstand von 30 s 10 Messpunkte aufgenommen wurden. Während der Langzeitversuche aus Abschnitt 3.3.14.1 wurden während der ersten 10 min alle 30 s und anschließend im Intervall von 10 min ein Messpunkt aufgenommen. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Der Fehler der erzielten Messergebnisse beläuft sich auf $\pm 5 \%$.

3.5.2.4 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die viskoelastischen Eigenschaften wurden mit Hilfe des DMA-Analysegeräts DMA/SDTA 861 der Firma *Mettler Toledo* charakterisiert. Hierfür wurden die Proben während der Messung auf Zug beansprucht. Das Gerät besaß eine Heizrate von 2 K/min in einem Temperaturbereich von -40 °C bis 120 °C. Die Frequenz während den Messungen wurde auf 1 Hz festgelegt. Die genaue Bestimmungsmethode der Parameter ist in Abschnitt 3.3.5 beschrieben.

3.5.2.5 Gerät zur Ermittlung der Schlagzähigkeit

Die Schlagbiegeversuche nach CHARPY wurden auf dem Gerät CEAST RESIL 25 der Firma *ITW Test and Measurement Italia S.r.l Intron CEAST Division* laut der ISO 179 durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die angezeigte Schlagarbeit aufgrund der auftretenden Reibungsverluste korrigiert.

3.5.2.6 Gerät zur Ermittlung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur

Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur wurde auf einem Gerät HDT/VICAT 6510 der Firma *ITW Test and Measurement Italia S.r.l Intron CEAST Division* laut der ISO 75-1/75-2 durchgeführt.

3.5.2.7 mUve 3D DLP Drucker

Der Drucker basiert auf dem DLP-Prozess und ist von der Firma *mUve 3D* (Grand Rapids, USA) hergestellt worden. Die Belichtung des Photopolymers erfolgte durch einen *ViewSonic* Projektor (PJD7720HD, Full-HD 1920 x 1080 Pixel, 3200 ANSI Lumen, 22000:1 Kontrast) der unterhalb des transparenten Harzbehälters angebracht wurde. Oberhalb des Harzbeckens befand sich die bewegliche Plattform (3 x 10 cm²), welche Hausintern angefertigt worden war. Die Schichtdicke der gedruckten Strukturen betrug 100 µm. Zur Herstellung der Druckergebnisse wurden ~20 mL des entsprechenden Harzes im Harzbecken unterhalb der Druckplattform platziert.

3.5.2.8 3D-Prototypendrucker auf Basis der STL-Technologie

Der Aufbau des Prototypendruckers ist in Abschnitt 3.3.13.4 beschrieben. Der Projektor des Gerätes wurde von der Firma *Wintech Digital* (Carlsbad, USA) gefertigt. Die Belichtungseinheit hatte bei 405 nm ein Emissionsmaximum mit einer Leistung von

1,2 mW/cm². Die Schichtdicke der gedruckten Strukturen betrug 50 µm. Zur Herstellung der Druckergebnisse wurde das Harzbecken mit ~100 mL des entsprechenden Harzes befüllt, sodass die Druckplattform zu Beginn des Druckprozesses mit einem dünnen Harzfilm bedeckt wurde.

3.5.2.9 Light Hammer

Der Light Hammer 6 ist ein UV-Aushärtungssystem der Firma *Heraeus Noblelight* (Gaithersburg, USA). Die Aushärtung der Proben erfolgte mittels Quecksilberdampfampe.

3.5.2.10 Vortex Mixer

Die Formulierungen wurden mittels Vortex Mixer VM-200 der Firma *StateMix* (Winnipeg, Kanada) homogenisiert (3 x Stufe 10 für 60 s).

3.5.2.11 Power Puck II

Der UV Power Puck II von *EIT Instrument Markets* (Virginia, USA) wurde zur Messung der Strahlungsleistungen verwendet.

3.5.2.12 Prüfmethode der antimikrobiellen Oberflächenmodifikation nach ISO 22196:2011-08

Die Antimikrobiellen Untersuchungen wurden bei der Firma *HygCen Austria GmbH* (Bischofshofen) nach der ISO 22196:2011-08 durchgeführt.

Jedes Prüfstück wurde mit 0,4 mL Keimsuspension kontaminiert und anschließend mit einer Polyethylenfolie (4 x 4 cm²) bedeckt. Jeweils mindestens ein Prüfstück wurde unmittelbar nach der Okulation für die Nullzeitbestimmung verwendet. Die verbleibenden Prüfstücke wurden nach einer Kontaktzeit von 24 h bei 37 °C und 90% relative Feuchte verwendet. Die Rückgewinnung der Prüfbakterien erfolgte durch 2 min schütteln bei 150 u/min der Prüfstücke in 10 mL SCDLP-Medium mit Glaskugeln auf einem Kreisschüttler. Die Keimzahlbestimmung der Prüfkörper erfolgte durch Verdünnung des Eluat und Übergießen von 1,0 mL mit Zählagar. Die Prüfung erfolgte in dreifach Bestimmung.

3.5.2.13 Adhäsionsuntersuchungen mit Osteosarcomazellen

Die Adhäsionsuntersuchungen mit Osteosarcomazellen wurden an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Fröhlich durchgeführt.

Die Adhäsionsuntersuchungen wurden mit Zellen der Zelllinie U-2OS durchgeführt. Die Zellen wurden in Minimal Essential Medium (MEM, *Life technologies*) unter Zugabe von Antibiotika, 10% fetal bovine serum (*Gibco*) und 2 mM L-glutaminlösung bei 37 °C und 5% CO₂ in 175 cm² Kulturgläsern (*Costar Corning*) kultiviert. Jeweils 300.000 der U-2OS Zellen werden zu den Proben gegeben und nach 24 h bei 37 °C Inkubationszeit mit einer Hoechst 33342 Lösung (1 µg/mL) 15 min lang eingefärbt. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden an einem invertierten Breitfeld Mikroskop (Olymps IX51, *Olympus*) und an einem Konfokalmikroskop (LSM510, *Zeiss*) durchgeführt. Anschließend wurden die Zellen durch Trypsinzugabe von den Oberflächen gelöst und in einem CASY Cell Couter +Analyzer System Model TT der Firma *Innovatis* gezählt.

3.5.2.14 Prüfmethode des Hämokompatibilitätstests nach ISO 10993-4

Die Hämokompatibilitätstests nach ISO 10993-4 wurden an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Fröhlich durchgeführt.

Die Studie wurde von der ethnischen Kommission der Medizinischen Universität Graz (Votum 29-535 ex16/17) genehmigt.

Die verwendeten Blutproben wurden einem gesunden Probanden mittels einer 21 G Schmetterlingsnadel entnommen. Das plättchenarme Plasma (PPP) wurde durch Zentrifugieren des Blutes erhalten (2000 x g, 20 min, 4 °C).

Die Proben wurden nach ISO10993-1 in PBS extrahiert.

3.5.2.15 Koagulationstest (Rekalzifizierungszeit)

Die Koagulationstests wurden an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Fröhlich durchgeführt.

100 µL PPP werden mit 100 µL der Probe (Eluate in verschiedenen Verdünnungen) bei 37 °C für 20 min inkubiert. Anschließend werden 50 µL einer CaCl₂ Lösung (250 mM) dem Gemisch zugegeben und die Absorption bei 405 nm im Intervall von 30 s auf einem

Spektrometer (*BMG*) gemessen. Als Blindprobe werden 100 µL PPP mit 100 µL PBS verwendet. Die Negativkontrolle besteht aus 100 µL PPP, 100 µL EDTA (93 mg/mL) und 50 µL CaCl₂ (250 mM). Die Positivkontrolle besteht aus 100 µL PPP und 100 µL Thromboplastin.

3.5.2.16 Beta-Thromboglobulintest

Der Beta-Thromboglobulintest wurde an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Fröhlich durchgeführt.

PPP von heparinisierem Blut wurde mit den reinen Eluaten (1+1) gemischt und 20 min bei 37 °C inkubiert. PBS (1+1) wurde als Negativkontrolle verwendet und PBS (1+1) mit 20 µM ADP als Positivkontrolle. Nach der Inkubation wurden die Proben 10 s bei 13000 x g zentrifugiert. Der menschliche Beta Thromboglobulin Kit der Firma *Elabscience* wurde wie vom Hersteller beschrieben verwendet und die Absorption bei 450 nm mittels SpectraMax (*Molecular Devices*) gemessen.

3.5.2.17 Mikroskopische Evaluierung der Blutplättchenaktivierung

Die mikroskopische Evaluierung der Blutplättchenaktivierung wurde an der medizinischen Universität Graz am Zentrum für medizinische Grundlagenforschung unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Fröhlich durchgeführt.

Das Citratblut wurde mit den reinen Eluaten (1+1) gemischt und 2 min bei RT inkubiert. Als Negativkontrolle wurden 450 µL Citratblut mit 50 µL PBS vermengt und als Positivkontrolle 450 µL Citratblut, 50 µL PBS mit 50 µL ADP (20 µM) verwendet. Mit jeweils 5 µL der Gemische wurden Blutaussstriche auf Glasplatten hergestellt und drei mittels einer May-Grünwald Lösung eingefärbt. Die anschließenden mikroskopischen Untersuchungen wurden an einem aufrechten Mikroskop (Olympus BX51, *Olympus*) durchgeführt.

3.5.3 Probenpräparation

3.5.3.1 Stabilisatoren und Photoinitiatoren

Soweit nicht anders beschrieben wurden den Harzen 3 gew % IrgTPOL als Photoinitiator und 0,2 gew. % Propylgallat als Stabilisator zugegeben.

3.5.3.2 Schlagzähigkeitsprüfkörper nach Charpy ISO 179

Nach der ISO 179 wurden je 10 Prüfkörper der Maße 80 mm x 10 mm x 4 mm hergestellt. Dazu wurde das Harz zwischen zwei Glasplatten mit einem Lighthammer 6 (*Fusion UV System*) mit einer Hg-Lampe mehrschrittig gehärtet. Schritt 1: 5 Durchgänge mit einer Bahngeschwindigkeit von 8 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 1,6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Schritt 2: 10 Durchgänge mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 7,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Anschließend wurden die Proben aus den Probenformen gelöst. Schritt 3: Die Proben wurden auf 100 °C aufgeheizt und erneut 5 Durchgänge lang bei 40%iger Lichtintensität mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min ohne den Einsatz von Glasplatten ($E = 13,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) gehärtet. Die Probenkörper wurden anschließend wie im Kapitel 3.3.8 beschrieben teilweise nachgehärtet.

3.5.3.3 Nachhärtung

Die Nachhärtung erfolgte mit einer Nachbelichtungs-Apparatur mit höhenverstellbaren LEDs mit einer Wellenlänge von 405 nm. Unterhalb der Lampen wurde eine Heizplatte platziert (Abbildung 68). Die Nachhärtung erfolgte bei 100 °C und die LEDs wurden in einem Abstand von 14 cm über den zwischen zwei Glasplatten liegenden Probenkörpern positioniert. Die Intensität wurde konstant auf 100% eingestellt, was einer Leistung von 13,5 mW/cm² entspricht. Die Prüfkörper wurden 30 min pro Seite (insgesamt 60 min) belichtet.



Abbildung 68: Nachhärtungs Apparatur mit Heizplatte.

3.5.3.4 DMA Prüfkörper

Zur Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften wurden von den Harzen Prüfkörper der Maße 2 x 5 x 80 mm³ innerhalb einer PTFE beschichteten Probenform mit einer Glasplattenabdeckung hergestellt. Die Proben wurden mit einem Lighthammer 6 mit einer Hg-Lampe von jeder Seite mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min bei 40% Lichtintensität ($E = 3,8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) gehärtet.

3.5.3.5 Wärmeformbeständigkeit Prüfkörper nach ISO 75-1 und ISO 75-2

Nach der ISO 75-1 und 75-2 wurden mindestens 2 Prüfkörper der Maße 80 x 10 x 4 mm³ hergestellt. Die Proben wurden gemäß der Herstellungsweise der Schlagzähigkeitsprüfkörper hergestellt und nachgehärtet. Die Prüfung wurde in der flach aufliegen Position nach der Methode A (1,8 MPa) durchgeführt.

3.5.3.6 *In vitro* Degradation

Zur Evaluierung des hydrolytischen Degradationsverhaltens wurden Prüfkörper gemäß der Herstellungsweise der Schlagzähigkeitsprüfkörper hergestellt und nachgehärtet. Von diesen Prüfkörpern wurden Probenstücke in den Maßen 4 x 4 x 1 mm³ herausgeschnitten und in 1 M NaOH bei 50 °C eingelagert. Die Proben wurden während der Versuchszeit im getrockneten Zustand gewogen.

3.5.3.7 Antimikrobielle Oberflächenmodifikation

Die Prüfkörper der Formulierung 12 wurden durch Aufrakeln des Harzes auf Alufolie und anschließendem Härtingsprozess, nach der zuvor beschriebenen Durchführung der Schlagzähigkeitsprüfkörper, erhalten. Der Polymerfilm wurde vom Substrat abgelöst und anschließend zugeschnitten (5 cm x 5 cm). Die Dicke betrug 0,2 mm.

Zur Modifikation wurde eine Lösung aus 500 mg des QHAAHD in 20 mL EtOH durch Lösen im Ultraschallbad bei RT (15 min) hergestellt und mit 0,1 mL Triethylamin versetzt. Die Probenkörper wurden 48 h in der Lösung eingelegt und anschließend mit Wasser und Ethanol gründlich gereinigt. Anschließend wurden die Proben bei 50 °C für 24 h getrocknet.

3.5.3.8 Hämokompatibilitätstests

Zur Charakterisierung der Hämokompatibilität wurden Probenkörper mit einer Oberfläche von 3 cm² und einer Höhe von 2 mm nach ISO10993-1 hergestellt. Dazu wurden auf

beschichteter Aluminiumfolie Glasplättchen mit einer Wandstärke von 2 mm so angebracht, dass die geforderte Probenform als Aussparung auf der Folie zurückblieb. Die so entstandene Mulde wurde mit dem jeweiligen Harz aufgefüllt und mittels Handrakel die Oberfläche geglättet. Falls nicht anders beschrieben erfolgte die Härtung und Nachhärtung nach der zuvor beschriebenen Durchführung der Schlagzähigkeitsprüfkörper.

3.5.3.9 Adhäsionstests mit Osteosarcomazellen

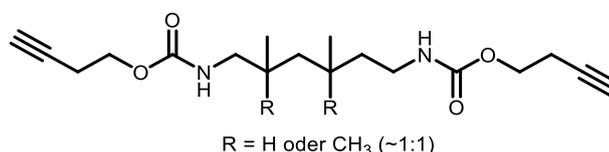
Die Formulierungen wurden mittels Rotationsbeschichtung (*Electronic Micro Systems LTD*, Spin Coater Model 4000, 1200 U/min, 10 s) in einem Aluminiumtiegel gleichmäßig verteilt. Die Proben wurden mittels Light Hammer 6 in 5 Durchgänge bei 40%iger Lichtintensität mit einer Bahngeschwindigkeit von 4 m/min ($E = 13,3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) gehärtet. Die Proben wurden aus den erhaltenen Polymerfilmen kreisrund ausgeschnitten ($d = 22 \text{ mm}$, $h \approx 0,1 \text{ mm}$).

3.5.3.10 Oxidation der Probenoberflächen

In 10 mL Acetonitril wurden 3 mg MTO (0,012 mmol) und 1,3 g 30%ige H_2O_2 Lösung (12 mmol) gelöst. Die Probenkörper wurden anschließend 150 min bei RT in der Lösung inkubiert und danach mit Acetonitril, Ethanol und Isopropanol abgewaschen und bei 50 °C 2 h getrocknet.

3.5.4 Monomersynthesen

3.5.4.1 Di(but-3-in-1-yl) (2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl) dicarbamat (UDB)



In einem 250 mL Rundkolben werden 10 g 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethylhexane (47,6 mmol) mit 100 mL Toluol gemischt. Dem Gemisch werden eine katalytische Menge (0,5 gew.% bezogen auf But-3-in-1-ol) Diazabicyclooctan (DABCO) und 7,7 g But-3-in-1-ol (109,5 mmol) über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktion wird bei 60 °C für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das

Rohprodukt in 50 mL Dichlormethan (DCM) aufgenommen. Das Gemisch wird einmal mit 30 mL 10%iger Salzsäure und zweimal mit 50 mL H₂O gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als hochviskose farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 99% erhalten.

Analytik

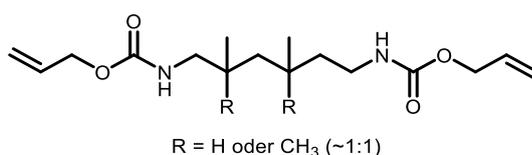
Summenformel: C₁₉H₃₀N₂O₄

Molare Masse: 350,46 g/mol

¹H NMR (δ 400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 4.99 – 4.65 (m, 2H, -NH), 4.15 (t, 4H, -CH₂-O), 3.21 – 2.85 (m, 4H, -CH₂-NH-), 2.51 (m, 4H, -CH₂-C≡C), 1.99 (t, 2H, -C≡CH), 1.70 (m, 1H, CH₂-CH(-CH₃)-CH₂), 1.51 – 0.99 (m, 4H, -CH₂-CH), 0.92 (m, 9H, -C-(CH₃)₂; CH-CH₃) ppm.

¹³C NMR (δ 101 MHz, CDCl₃, 25 °C): 198.82 (s, 2C, -COO-NH), 80.63 (s, 2C, -C≡CH), 69.82 (s, 2C, -C≡CH), 62.61 (s, 2C, C≡C-CH₂-CH₂-O), 48.65 (s, 1C, NH-CH₂-C-(CH₃)₂-CH₂), 46.08 (s, 1C, (CH₃)₂-C-CH₂-CH-(CH₃)-CH₂), 39.44 (s, 1C, CH₂-CH₂-NH), 37.36 (s, 1C, CH₂-CH₂-NH), 33.03 (s, 1C, C-CH₃), 29.58 (s, 1C, C-CH₃), 27.62 (s, 1C, C-(CH₂)₂-(CH₃)₂), 22.48 (s, 1C, CH-CH₃), 20.07 (s, 1C, CH₃-CH) 19.57 (s, 2C, C≡C-CH₂-CH₂) ppm.

3.5.4.2 Diallyl (2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dicarbamate (UDA)



In einem 250 mL Rundkolben werden 10 g des Isomerengemisches 1,6-Diisocyanat-2,2,4-trimethylhexane und 1,6-Diisocyanat-2,4,4-trimethylhexane (47,6 mmol) mit 100 mL Toluol gemischt. Dem Gemisch werden eine katalytische Menge (0,5 gew. % bezogen auf Allylalkohol) Diazabicyclooctan (DABCO) und 6,4 g Allylalkohol (109,5 mmol) über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktion wird bei 60 °C für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 50 mL Dichlormethan (DCM) aufgenommen. Das Gemisch wird einmal mit 30 mL 10%iger Salzsäure und zweimal mit 50 mL H₂O gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als hochviskose farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 99% erhalten.

Analytik

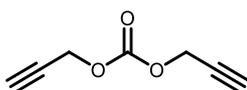
Summenformel: C₁₇H₃₀N₂O₄

Molekulare Masse: 326,44 g/mol

¹H NMR (δ 400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 5.86 (m, 2H, CH₂=CH-), 5.28 – 5.10 (m, 4H, CH₂=CH-), 5.07 – 4.77 (m, 2H, -NH), 4.50 (m, 4H, CH₂=CH-CH₂-), 3.18 – 2.80 (m, 4H, NH-CH₂-), 1.70 – 1.58 (m, 1H, CH₂-CH(-CH₃)-CH₂), 1.45 – 0.93 (m, 4H, -CH₂-CH-CH₂), 0.86 (m, 9H, -C(CH₃)₂; CH-CH₃) ppm.

¹³C NMR (δ 101 MHz, CDCl₃, 25 °C): 156.55 (s, 2C, -COO-NH), 133.06 (s, 2C, CH₂=CH-), 117.43 (s, 2C, CH₂=CH-), 65.34 (2, 2C, =CH-CH₂-O), 48.54 (s, 1C, NH-CH₂-C-(CH₃)₂-CH₂), 45.99 (s, 1C, (CH₃)₂-C-CH₂-CH-(CH₃)-CH₂), 41.96 (s, 1C, CH₂-CH₂-NH), 37.21 (s, 1C, CH₂-CH₂-NH), 35.08 (s, 1C, C-CH₂-(CH₃)₂), 32.87 (s, 2C, C-(CH₃)₂), 22.34 (s, 1C, -CH-CH₃), 20.56 (s, 1C, -CH-CH₃) ppm.

3.5.4.3 Di(prop-2-in-1-yl) carbonat (DPC)



Das Molekül wurde analog zu einer Vorschrift von Oesterreicher et al. zur Herstellung des Dibutylcarbonats (DBC) unter Verwendung von Prop-2-in-1-ol anstelle von But-2-in-1-ol mit einer Ausbeute von 93% synthetisiert.¹⁵

Analytik

Summenformel: C₇H₆O₃

Molekulare Masse: 138,12 g/mol

¹H NMR (δ 400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 4.75 (s, 4H, O-CH₂-C), 3.41 (s, 2H, C≡CH) ppm.

^{13}C NMR (δ 101 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 156.41 (1C, $\text{C}=\text{O}$); 79.64 (2C, $\text{CH}_2\text{-C}$); 75.41 (2C, $\text{C}\equiv\text{CH}$); 55.47 (2C, $\text{CH}_2\text{-C}$) ppm.

4 Selbstreduzierender Silberlack zur Herstellung druckbarer Leiterbahnen

Die folgenden Arbeiten wurden in Kooperation mit der Firma Schmid Rhyner AG durchgeführt.

4.1 Einleitung

Der innovative Bereich der gedruckten Elektronik (Printed Electronics (PE)) zählt derzeit zu den weltweit am schnellsten wachsenden Technologien, da durch Druckverfahren die Herstellung von Elektronik im Vergleich zu konventionellen Fertigungsprozessen deutlich kostengünstiger, einfacher und in großem Maßstab realisierbar wird.³⁵ Durch traditionelle Druckverfahren wie dem Gravur-, Flexo-, Sieb- und Ink-Jet-Druck können PEs auf rigiden, flexiblen und sogar dehnbaren Substraten hergestellt werden, wodurch sich ein breites Anwendungsspektrum ergibt.^{35,148,149} Ein Report der IDTechEx sagt voraus, dass das Marktvolumen an PEs von 31,7 Milliarden US\$ im Jahr 2018 auf bis zu 77,3 Milliarden US\$ im Jahr 2029 ansteigen soll. Den derzeitigen größten Marktanteil mit 26 Milliarden US\$ machen dabei flexible Displays aus, deren Volumen allein in den letzten 24 Monaten (Stand 2019) um mehr als 10 Milliarden US\$ angestiegen ist.³¹ Neben Displays umfassen weitere Anwendungsmöglichkeiten von gedruckten Leiterbahnen und Elektroden, Energiespeicher- und Umwandlungsgeräten wie Solarzellen¹⁵⁰ und Transistoren, als auch RFID-Antennen, (Bio)Sensoren und intelligente/interaktive Verpackungen.^{34,148,151} Außerdem wird derzeit an der Entwicklung von tragbaren und flexiblen PEs geforscht, welche sowohl im textilen Bereich zum Ausbau des Internets der Dinge, als auch im medizinischen Bereich wie z.B. als Elektroden zur Überwachung menschlicher Vitalfunktionen eingesetzt werden könnten.^{34,35,152–155}

4.1.1 Metall basierte Lacksysteme

Zur Entwicklung und Produktion von anwendungsorientierten PEs wurden verschiedene organische und anorganische Materialien entwickelt. Dazu zählen leitfähige Polymere, welche als Kondensatoren und Sensoren eingesetzt werden, sowie karbonbasierende Tinten

zur Herstellung transparenter Elektroden, Transistoren und Energiespeicher.^{35,156} Zudem werden in Lacken leitfähige Füllstoffe, wie z.B. Metallnanodrähte,¹⁵⁷ Metallmikropulver¹⁵⁸ und Metallpartikel mit Größen von einigen Mikrometern sog. „Flakes“¹⁵⁹ bis hin zu wenigen Nanometern¹⁶⁰ eingesetzt. Auch unterschiedliche Kombinationen von Füllstoffen wurden untersucht und beschrieben.¹⁶¹ Makroskopische Füllstoffe, wie die genannten „Flakes“, weisen häufig eine sehr raue Oberfläche auf, welche die Leitfähigkeit der PEs durch den schlechten Partikelkontakt bzw. geringe Perkolation limitieren. Selbst hochgefüllte Lacksysteme mit über 60%igem Partikelanteil weisen dadurch spezifische Widerstände von über $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ auf.¹⁶² Eine Möglichkeit die Leitfähigkeit signifikant zu verbessern ist die Verwendung von Metallnanopartikeln (MNP), welche aufgrund ihres kleinen Durchmessers besser perkolieren und zudem durch die große Oberfläche eine niedrigere Schmelztemperatur als makroskopische Metallpartikel aufweisen.^{34,35,40} Um eine stabile Druckbarkeit zu gewährleisten, beinhalten Metallnanopartikellacke zusätzlich zu den Partikeln eine nicht unerhebliche Menge an nicht leitfähigen Zusatzstoffen, wie Lösungs-, Binder- und Dispergiermittel.^{35,163} Nanopartikel neigen zur Agglomeration, weshalb in verschiedenen Lacksystemen Nanopartikel mit Polymeren oberflächlich beschichtet werden, welche als Tenside zur Verbesserung der Lackstabilität beitragen.¹⁶⁴ Zur Generierung von gut leitfähigen Druckstrukturen sind deshalb lange Sinterungsprozesse bei hohen Temperaturen (bis zu 300 °C) zur Verdampfung der organischen Zusatzstoffe und anschließender Sinterung der MNP notwendig.^{37,165} Geeignete Substrate müssen dementsprechend den hohen thermischen Belastungen standhalten, weshalb die Verarbeitung von Kunststoffsubstraten mit niedrigen Glasübergangstemperaturen eine Herausforderung darstellt.^{155,165,166} Das am häufigsten verwendete Metall ist Silber, aufgrund seiner sehr hohen Leitfähigkeit, hohen Stabilität gegenüber Oxidationsprozessen und vergleichsweise geringen Preises (günstiger als Gold).³⁴ Als alternative Metalle werden Gold, Kupfer und Aluminium verwendet.³⁵ Ein Ziel derzeitiger Lackentwicklungen ist es, Wasser als Lösungsmittel zu verwenden, da es das wohl umweltfreundlichste, günstigste und ungiftigste Lösungsmittel mit einem relativ niedrigen Siedepunkt ist.³⁵ Eine Herausforderung stellt dabei der Druck von wasserbasierenden Lacken auf Kunststoffoberflächen, aufgrund der häufig sehr unterschiedlichen Oberflächenspannungen, dar. Diese Unterschiede können teilweise durch die Zugabe eines organischen Co-Lösungsmittels, wie auch in dem hier beschriebenen Kontext, kompensiert werden.^{34,35,167}

Neben den gefüllten Lacksystemen werden PEs durch metallorganische Komplexe (MOK) in partikelfreien Lacken hergestellt.^{34,35,152–155} Durch thermische Behandlung werden die organischen Bestandteile der partikelfreien Lacke verdampft (was bis zu 90% des Lackvolumens ausmachen kann) und die MOK zu Metallnanopartikeln reduziert, welche anschließend zu leitfähigen Strukturen gesintert werden.^{35,152,165}

Da MOK Lacke keine Partikel beinhalten wird das Problem der Partikelagglomeration, wie bei MNP Lacken, umgangen, weshalb auf hochsiedende Dispergiermittel und Tenside verzichtet wird und sich dadurch der Verdampfungsprozess kosteneffektiver und einfacher gestaltet.³⁵ Die meisten der bisher publizierten selbstreduzierenden Lacke benötigen trotzdem, zur Zersetzung der häufig temperaturstabilen Metallsalze, Temperaturen oberhalb von 150 °C.^{153–155,168} Alternative Reduktionsmethoden bei niedrigen Temperaturen der MOK Lacke basieren auf chemischen Reduktionsmitteln, Mikrowellen, UV-Strahlung, elektrischer Sinterung, Lasersinterung und Plasma Behandlung.^{35,155,165,169}

Eine Ausnahme stellt ein von Lewis et al. veröffentlichter selbstreduzierender Silberlack dar, welcher bereits bei 90 °C vollständig reduziert. Dieser basiert auf einer Modifikation des Tollens' Prozesses unter Ausbildung eines Diaminosilber(I)acetatkomplexes, welcher *in situ* ausgehend von Silberacetat und / oder dem weitaus günstigeren Silber(I)oxid in wässriger Ammoniaklösung gebildet wird (Abbildung 69, siehe Reaktion (1) und (2)).

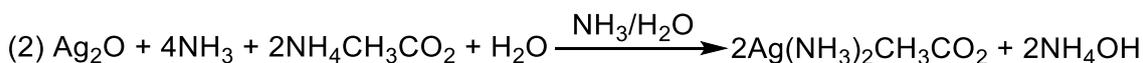
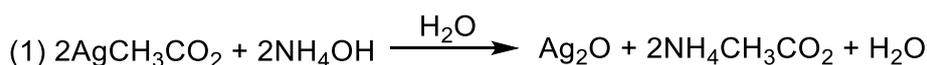


Abbildung 69: Reaktionsgleichungen (1) und (2) beschreiben die Ausbildung des stabilen Diaminosilber(I)acetatkomplexes ausgehend von Silberacetat und Silber(I)oxid. Die Reaktionsgleichung (3) beschreibt den thermischen Zersetzungsprozess des Komplexes durch die Zugabe von Ammoniumformiat.

Durch die Zugabe von Ammoniumformiat findet ein Ionenaustausch vom Silber(I)acetatkomplex zum bevorzugten Silber(I)formiatkomplex statt, welcher unter thermischer Behandlung durch die Verdampfung der Ammoniakliganden zu elementarem Silber, Wasser und Kohlendioxid zerfällt (Abbildung 69, Gleichung (3)). Durch diesen Prozess ist es möglich, leitfähige Strukturen ohne verbleibende Reduktionsmittel, welche die Perkolation beeinträchtigen, herzustellen, die die spezifische Leitfähigkeit von reinem („bulk“) Silber aufweisen.⁴¹

4.1.2 Drucktechnologien zur Darstellung von PE

4.1.2.1 Ink-Jet Druck

Die Funktionsweise und der Aufbau des Ink-Jet Drucks werden ausführlich in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben. Aufgrund der geringen Düsendurchmesser des Ink-Jet Drucks werden häufig zur Vermeidung von Düsenverschlüssen hochqualitative monodisperse MNP Lacke eingesetzt, deren Herstellung sehr aufwendig und dadurch kostenintensiv ist.^{38–40} Zudem weisen partikelhaltige PE Lacke durch ihre sehr komplexen Dispersionsmedien teilweise physikalische Parameter weit oberhalb des druckbaren Bereiches auf.²⁰⁰ Trotzdem werden sie erfolgreich als Ink-Jet Lacke eingesetzt, was zeigt, dass die Ohnesorge Nummer nur bestenfalls aber nicht notwendigerweise zur Herstellung von DOD Ink-Jet gefertigten PEs im beschriebenen Bereich liegen muss.^{34,170}

Dadurch, dass MOK Lacke keine Partikel aufweisen, wurden sie als Alternativen zu teuren MNP Lacken hauptsächlich für den Ink-Jet Druck entwickelt und eingesetzt.^{40,41,153,155} Die Auflösung der Ink-Jet gedruckten PEs wird durch die Düsengröße, die Druckbedingungen, die hydrodynamischen Eigenschaften des Lacks, sowie dessen Oberflächenspannung als auch durch die Oberflächenspannung des Substrat bestimmt.¹⁷¹

4.1.2.2 Siebdruck

Der Siebdruck ist eine sehr einfache, vielseitige und kostengünstige Herstellungsmethode von PEs auf unterschiedlichen Substraten und Materialien.^{35,172} Der Druckprozess wird in vier Teilprozesse untergliedert, wovon der erste die Befüllung der Siebporen mit dem Lack ist. Anschließend wird durch partiellen Kontakt zwischen Sieb und Substrat (Schritt 2) der Lack mit einer Rakel durch die befüllten Poren des Siebes auf das Substrat gepresst, welcher durch Adhäsionskräfte am Substrat anhaftet (Schritt 3). Der vierte Schritt umfasst den Ablösevorgang des Siebs von der Substratoberfläche, woraufhin die finale Druckstruktur auf dem Substrat zurückbleibt (Abbildung 70).³⁴

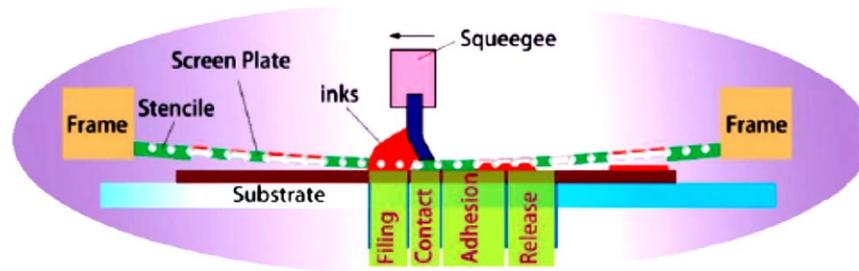


Abbildung 70: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse während des Siebdrucks.³⁴

Die Siebe werden meist aus Nylon- oder Stahlgeweben gefertigt, welche durch (Photo)resists zu den gewünschten Druckmustern strukturiert werden.⁴⁴ Dabei können bei sehr feinen Stahlsieben bis zu 850 Fäden pro Inch zu einem Gewebe verarbeitet werden, während Nylonsiebe zwischen 150 - 400 Fäden pro Inch aufweisen. In Abhängigkeit von der Gewebestärke und Porengröße, ergeben sich daraus Auflösungen im Standardbereich zwischen 30 – 100 µm. Durch die Verwendung entsprechend engmaschigerer Siebe kann die Auflösung auf bis zu ~10 µm gesteigert werden. Typische Viskositäten von Siebdrucklacken liegen im Bereich von 500 – 5000 mPa*s.^{34,49} Durch den Siebdruck können Druckerzeugnisse, in Abhängigkeit von der Porengröße, mit Schichtdicken von bis zu 500 µm hergestellt werden, wodurch, die Leitfähigkeit von PEs stark verbessert werden kann.¹⁷³ Nachteilig ist die atmosphärische Exposition der Lacke, weshalb geeignete Siebdrucklacke keine leichtflüchtigen Inhaltsstoffe beinhalten sollten, um eine ausreichend lange „Open Time“ für einen industriellen Prozess zu gewährleisten.¹⁷⁴

4.1.2.3 Rolle-zu-Rolle (R2R) Fertigungsverfahren

Die R2R Fertigung von PEs wird hauptsächlich im industriellen Bereich durchgeführt und involviert großräumige Apparaturen und hohe Anschaffungskosten. Unter R2R-Technologien fallen die typischen vier Druckvarianten Gravur-, Flexo-, Offset- und Rotationssiebdruck, welche im Unterschied zu traditionellem Sieb- und Ink-Jet Druck über stationäre Walzen das Druckbild auf ein mobiles Substratband übertragen (Abbildung 71).³⁴

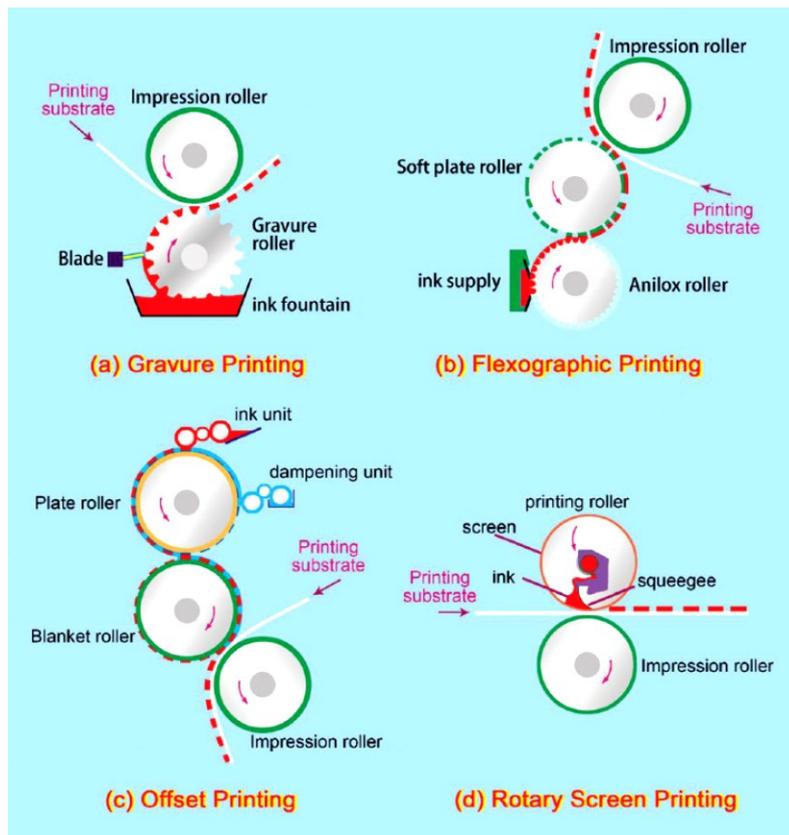


Abbildung 71: Schematische Darstellung der vier R2R Fertigungsmethoden: a) Gravurdruck, b) Flexodruck, c) Offsetdruck, d) Rotationssiebdruck.³⁴

Für den Gravurdruck wird das Druckmuster in die Oberfläche eines Metallzylinders mit einer Tiefe von 10-30 μm (maximal 50 μm) und einer Wandstärke von 3-5 μm eingefräst bzw. eingraviert.³⁴ Der Druckzylinder durchläuft während des Druckprozesses ein Lackbecken, durch das die eingravierten Stellen mit Lack gefüllt werden. Durch einen nachgeschalteten Abzieher werden überschüssige Lackreste von der Metallrolle entfernt, bevor diese durch Kontakt mit dem Substrat das Druckmuster durch Adhäsionskräfte auf das Substrat überträgt. Um eine gleichmäßige Übertragung zu erzeugen, wird durch die Impressionsswalze ein konstanter Druck zwischen Substrat und Druckzylinder generiert (Abbildung 71 a)). Geeignete Lacke weisen ein sehr gutes Fließverhalten und Viskositäten in einem Bereich von ca. 50-200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ auf, da durch die hohen Druckgeschwindigkeiten von bis zu 15 m/s die Kapilarkräfte und Oberflächenspannungen zwischen Lack, Rolle und Substrat entscheidende Kriterien für eine effiziente Lackübertragung darstellen.¹⁷⁵ Mit Punktgrößen unter 10 μm ist diese R2R Methode eine der schnellsten und am höchsten aufgelösten Drucktechnologien, weshalb diese Drucktechnik zukünftig als meist verwendete Drucktechnik zur Herstellung von PEs eingesetzt werden könnte.^{32,176}

Der Flexodruck ist eine R2R Drucktechnik, bei der der Lack zuerst von einer Aniloxrolle (Rasterwalze) aufgenommen und anschließend gleichmäßig auf die Druckrolle mit einem erhabenen Druckmuster übertragen wird. Der Druck selbst findet unter Gegendruck einer Impressionsrolle, durch den Kontakt des Druckzylinders mit dem Substrat statt (Abbildung 71 b)). Dabei werden Druckgeschwindigkeiten zwischen 0,9 - 30 m²/s mit Auflösungen im Bereich von 20 - 50 µm erreicht. Die Viskosität der Lacke liegt bei 50 - 500 mPa*s.³⁴

Eine weitere R2R Technik stellt der Offset Druck dar, bei welchem der Druckzylinder im Gegensatz zu anderen R2R Druckmethoden nicht mit dem Substrat in Kontakt gebracht wird. Offsettinten werden durch die separate Auftragung der Druckfarbe und des Feuchthaltemittels auf dem Druckzylinder erzeugt, welcher in weiterer Folge das Tintengemisch auf eine Gummirolle überträgt. Die Gummirolle druckt anschließend unter Gegendruck einer Impressionsrolle das Druckbild auf das Substrat (Abbildung 71 c)). Der Druck findet mit Geschwindigkeiten zwischen 10 - 90 m²/s statt. Das Druckverfahren ist mit Tintenviskositäten zwischen 100 – 10000 mPa*s und mittleren Auflösungen von 10 – 50 µm durchführbar. Die Herstellung von PEs mittels Offset Druck wurde bisher nur selten beschrieben.³⁴

Die Funktionsweise und Druckparameter des Rotationssiebdrucks sind ähnlich dem des flachen Siebdrucks. Innerhalb des Siebzylinders wird der Lack vorgelegt, welcher durch die Rotation des Siebes mittels festgestellter Rakel auf das Substrat übertragen wird. Wie bei allen R2R Technologien wird auch beim Rotationssiebdruck der Kontaktfläche von Sieb und Substrat eine Impressionswalze gegenübergestellt (Abbildung 71 d)). Die Siebzylinder können als geschlossenes System betrieben werden, was einen Vorteil hinsichtlich der Verwendung von leichtflüchtigen Lackinhaltsstoffen gegenüber anderen R2R Verfahren darstellt. Die Viskosität der Lacke und Auflösungen der Drucke sind ähnlich denen des flachen Siebdrucks, während die Druckgeschwindigkeiten von 10 – 90 m²/s des Rotationsdruckes deutlich höher sind als die des flachen Siebdrucks mit Maximalgeschwindigkeiten von ~4 m²/s.³⁴ Die Herstellung von PEs durch Rotationssiebdruck mit Metalpartikel befüllten Lacken wurden bereits in verschiedenen Veröffentlichungen und Patenten beschrieben.^{32,177} Typische Anwendungsprodukte des (Rotation)-Siebdrucks sind innerhalb von gedruckten Solarzellen, Brennstoffzellen, organische Feldeffekttransistoren und organischen Dünnschichttransistoren zu finden.^{35,173,178}

4.1.3 Trocknungs- und Sinterungsmethoden von Lacken zur Herstellung von PEs

Zur Herstellung von PEs werden neben leitfähigen Polymertinten hauptsächlich metallpartikelhaltige Lackformulierungen auf Wasserbasis oder auf Basis organischer Lösungsmittel verwendet. Sowohl das Lackmedium als auch diverse stabilisierende Tenside und rheologische Additive fungieren in den Lacken als isolierende Zusatzstoffe, welche die Perkolation der Partikel verhindern. Zur Perkolation der Partikel ist es notwendig einen Sinterungsprozess dem Druckprozess nachzuschalten. Dieser kann neben der klassischen Ofensinterung bei hohen Temperaturen ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) und langen Trocknungszeiten (ca. 30 – 120 min) auch mittels photonischer Sinterung im sichtbaren Längenwellenbereich mittels Intensed Pulsed Light (IPL) Geräte oder intensiver Infrarot- (IR) bzw. Nahinfrarotbestrahlung (NIR) erfolgen. Die alternativen Verfahren bieten den Vorteil eines stark beschleunigten Sinterungsprozesses mit einer möglichst geringen Substratschädigung durch selektive Hitzeentwicklungen der gedruckten Strukturen.¹⁷⁹

Die IPL Technologie emittiert durch Xenonlampen Photonen, deren Energie durch die im Lack enthaltenen Partikel absorbiert wird und punktuell zur Sinterung dieser Partikel führt. Das Substrat wird durch diesen Prozess kaum erhitzt, weshalb die IPL-Nachhärtung auch auf thermisch leicht zersetzbaren Substraten Anwendung findet.¹⁸⁰

Im Gegensatz zur IPL-Technologie basiert die Sinterung durch IR-Strahler auf der Erwärmung der gesamten Lackkomponenten. Durch die resultierende Hitze verdampfen die leicht flüchtigen Verbindungen der Lacke und die Partikel sintern zu perkolierten Strukturen. Da viele Polymersubstrate hohe Absorptionsbanden im IR-Bereich aufweisen werden diese ebenfalls während des Sinterungsprozesses erhitzt, weshalb dieses Verfahren nur bei thermisch stabilen Substraten eingesetzt werden kann.^{181,182}

Das elektromagnetische Spektrum von NIR-Strahlern der Firma *Adphos* befindet sich im Bereich von 700 – 1200 nm mit einem Maximum bei ca. 800 nm. In diesem Bereich weisen die meisten Polymersubstrate im Gegensatz zum IR-Bereich keine stark ausgeprägten Absorptionsbanden auf. Die NIR-Strahler eignen sich außerdem zur Trocknung von wasserbasierenden und lösungsmittelbasierenden Lacken, welche im NIR-Bereich stark absorbieren. Zusätzlich werden Metallpartikel durch NIR-Strahlung effektiv erhitzt, was ebenfalls bei größeren Schichtdicken aufgrund der hohen Eindringtiefe der NIR-Strahlen den Sinterungs- und Trocknungsprozess auf wenige Sekunden verkürzt. Diese Vorteile machen die NIR-Technologie zu einer außergewöhnlich effizienten Sinterungsmethode, welche

sowohl auf thermisch instabilen Substraten, als auch bei Lacken mit hohem Wassergehalt eingesetzt werden kann.^{182,183}

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines selbstreduzierenden Silberlackes auf Wasserbasis zur kostengünstigen Herstellung druckbarer Leiterbahnen auf kunststoffbeschichteten und unbeschichteten Papiersubstraten. Der von Lewis et. al. beschriebene Silberkomplex wurde dabei als Ausgangsverbindung aufgrund der geringen Sinterungstemperaturen und der hohen spezifischen Leitfähigkeit verwendet.⁴¹ Als Druckmethode wurde der Siebdruck ausgewählt. Die Grundlagenentwicklung des Lacks wurde im Labormaßstab mittels flachem Siebdruck durchgeführt. Die Trocknung sollte dabei möglichst schnell und ohne Substratschädigung durchführbar sein, sodass bei einer industriellen R2R Fabrikation die Trocknungsdauer des Lacks auf wenige Sekunden reduziert werden kann. Als geeignete Methode wurde deshalb die NIR-Technologie verwendet, welche neben einer weitaus schnelleren Trocknung ebenfalls zu einer starken Verbesserung der Leitfähigkeit, als die deutlich zeitintensivere Ofentrocknung führte. Der evaluierte Lack wurde außerdem an einer industriellen Testanlage im Gravur- und Flexodruck getestet. Zudem wurde die Grundformulierung des Lackes für eine Anwendung im Ink-Jet Druck optimiert. Erste Drucktests konnten erfolgreich durchgeführt werden und zeigen die vielseitige Einsetzbarkeit des selbstreduzierenden, leitfähigen Silberlacks.

4.2.1 Entwicklung und Charakterisierung des Siebdrucklacks

4.2.1.1 Evaluierung der Lackzusammensetzung

Die Lackzusammensetzung des entwickelten Siebdrucklacks basierte auf dem von Lewis et al. beschriebenen Silberformiat-Komplex. Der thermisch instabile Komplex wird während der Trocknung durch das Verdampfen der Aminoliganden zu elementarem Silber selbstreduziert.⁴¹ Obwohl viele Silbercarboxylat-diamino-komplexe sich stabil unter Wasserausschluss bilden (z.B.: Silberactetat gelöst in Pyridin, Silbercarbamatdiamin, etc.), wurde beobachtet, dass Silberformiat-Komplexe nur in wässriger Lösung ausreichend stabil

sind. Tatsächlich wird in allen Veröffentlichungen, in welchen Silberformiat-Komplexe beschrieben werden, Wasser in den Lackformulierungen verwendet.^{41,184}

Die Grundformulierung (GF) des Lacks wurde ausgehend vom kostengünstigen Ag_2O in einer wässrigen Ammoniaklösung unter Zugabe von Ammoniumacetat (äquimolar zur eingesetzten Silbermenge) hergestellt.⁴¹ Der gebildete Silberacetatkomplex beinhaltet zwei Ammoniakliganden, weshalb zusätzlich zu den Ammoniumionen des Ammoniumacetats Ammoniak in einem 2,7-fachen molaren Überschuss zur eingesetzten Silbermenge der Lösung zugegeben wurde. Nach der Aktivierung der GF, durch die Zugabe von Ammoniumformiat (äquimolar zur eingesetzten Silbermenge), führten Versuche mit niedrigeren Ammoniakanteilen zu einer zu schnellen Verdampfung des Ammoniaks und zu einer Reduktion des Lackes während des Druckprozesses, wodurch teilweise die Poren des Siebes verstopften und der Druckzeitraum stark limitiert wurde. Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des optimalen Ammoniak zu Wasser Volumenverhältnisses zeigten, dass erst ab einem Volumenverhältnis von 0,2 (Ammoniak:Wasser) eine ausreichend hohe Löslichkeit des Silberacetatkomplexes vorlag, sodass die eingesetzte Ag_2O Menge nahezu vollständig zum Komplex umgesetzt wurde. Zur stabilen Komplexierung der Silberionen wurde dadurch unter Miteinbeziehung der eingesetzten Ammoniumionen des Acetat- und Formiatsalzes in einem 4,7-fachen molaren Überschuss Ammoniak zur Silbermenge eingesetzt. Die GF (Silberacetatkomplex) war über ein Jahr bei RT in einem luftdicht verschlossenen Gefäß stabil lagerbar.

Zur Optimierung der Druckeigenschaften auf den verwendeten Papiersubstraten wurde Ethanolamin (EtA) dem Lack zugegeben. Ethanolamin diente innerhalb des Lackes neben Ammoniak als ein hochsiedender Aminoligand der Silberkomplexe, wodurch zusätzlich die Reduktion des Silberformiatkomplexes während des Druckprozesses verlangsamt wurde. In einer Versuchsreihe mit steigendem Anteil an Ethanolamin konnte gezeigt werden, dass die Substratbenetzung sich sukzessive bis zu einem Anteil von 23 gew. % Ethanolamin, durch die Senkung der Oberflächenspannung des Lackes verbesserte, während sich dazu die Trocknungsdauer der Lacke mittels NIR-Strahler sich lediglich um einen NIR-Durchgang verlängerte (s. Abschnitt 4.2.1.3). Ähnliches wurde bereits in der Literatur zur Verbesserung der Substratbenetzung von unpolaren Oberflächen mit wasserbasierenden Tintenformulierungen beschrieben.¹⁶⁷ Abbildung 72 zeigt ein Druckbild nach 10-minütiger Lagerung bei Raumtemperatur, welches durch den Siebdruck von drei unterschiedlichen Lackformulierungen mit 23 gew. % EtA, 15 gew. % EtA und 7 gew. % EtA hergestellt wurde. Während die Lacke mit 15 gew. % und 7 gew. % EtA deutliche Reduktionsprodukte aufwiesen (gelb, bzw. braun in Abbildung 72), war der Lackfilm mit 23 gew. % EtA weiterhin transparent.

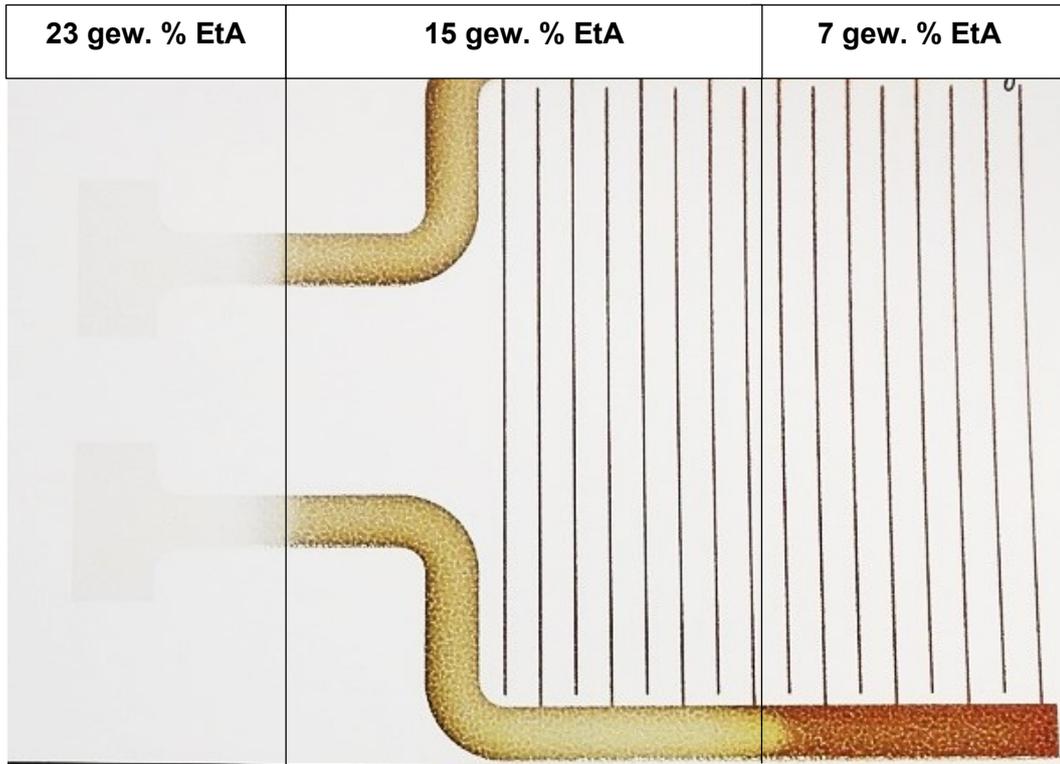


Abbildung 72: Druckbild nach 10-minütiger Lagerung bei Raumtemperatur; links: Lack mit 23 gew. % EtA; mittig: Lack mit 15 gew. % EtA; rechts mit 7 gew. % EtA.

Weitere Versuche Ammoniak vollständig durch Ethanolamin zu ersetzen führten zu einem vergleichsweise weniger stabilen Lack. Nach zweitägiger Lagerung bei RT, wies der Lack einen Silberspiegel an der Lackoberfläche auf. Durch den hohen Siedepunkt des Amins mussten außerdem die Druckergebnisse deutlich länger mittels NIR-Strahler (7-9 Durchgänge auf schwarzem Substrat und 12 - 15 Durchgänge auf weißem Substrat) gehärtet werden, wodurch das Substrat thermisch angegriffen wurde.

Als weiteres hochsiedendes Amin wurde 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) anstelle von Ammoniak getestet, welches in thermisch reduzierbaren Kupferformiatlacken eingesetzt wurde und dessen thermische Zersetzung unter der Bildung von tertiären Carbokationen stattfindet.¹⁸⁵ Die stabile Lackformulierung hatte eine gute Substratadhäsion, wodurch gute Druckbilder entstanden. Die Trocknung und Sinterung mittels NIR-Strahler gelang jedoch nur durch eine signifikant höhere NIR-Durchlaufanzahl, als durch die Verwendung von Ammoniak. Die tiefliegenden Schichten des Lacks wurden dabei nur teilweise vollständig getrocknet. Außerdem wurde während der mehrfachen Bestrahlung eine sogenannte Kocherbildung innerhalb der Leiterbahnen beobachtet, welche das Aufplatzen der gedruckten Strukturen durch die Ausgasung verdampfender Substanzen unterhalb der Oberfläche beschreibt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung eines Polymerfilms durch AMP und CO₂ an der Oberfläche des gebildeten Silberfilms sein,

welcher die darunterliegenden Schichten zu Beginn des Sinterungsprozesses überdeckt. Im weiteren Trocknungsverlauf führen die Gasprodukte der unteren Schichten zum Aufplatzen der Oberfläche. Eine ähnliche Erklärung zur verminderten Leitfähigkeit von Kupferformiatlacken durch die Einlagerung eines aus AMP und CO₂ gebildeten Polymers wurde von Magdassi et al. beschrieben.¹⁸⁵

Der Verlauf des optimierten Lackes wurde auf beiden Substraten zusätzlich durch die Zugabe von 2 - 4 gew. % des Oberflächenadditivs BYK 3400 verbessert, sodass eine gleichmäßigere Lackanhaftung insbesondere auf dem schwarzen unpolaren Substrat erhalten wurde (Abbildung 73).

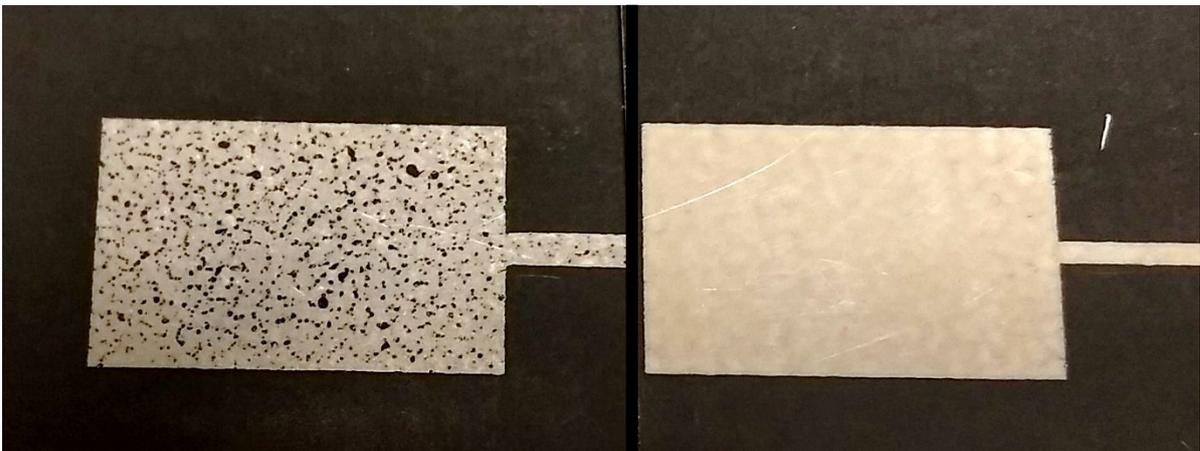


Abbildung 73: Druckbilder des Silberlacks ohne Additiv BYK 3400 (links) und mit 2 gew. % BYK 3400 (rechts).

4.2.1.2 Viskositätsanpassung des Silberlacks durch Hydroxyethylzellulose

Die Viskosität des Lackes wurde durch die Zugabe von 0,5 – 1,1 gew. % Hydroxyethylzellulose (HEC) mit einer hohen molaren Masse ($M_w = 1,3 \cdot 10^6$ g/mol) für die Anwendung im Siebdruck auf 250 – 500 mPa*s angepasst. Während der Zugabe der Zellulose wurde der Lack erst gelblich und mit zunehmender Zeit grau, was durch die teilweise Reduktion des Silberkomplexes zu erklären ist (Abbildung 74).

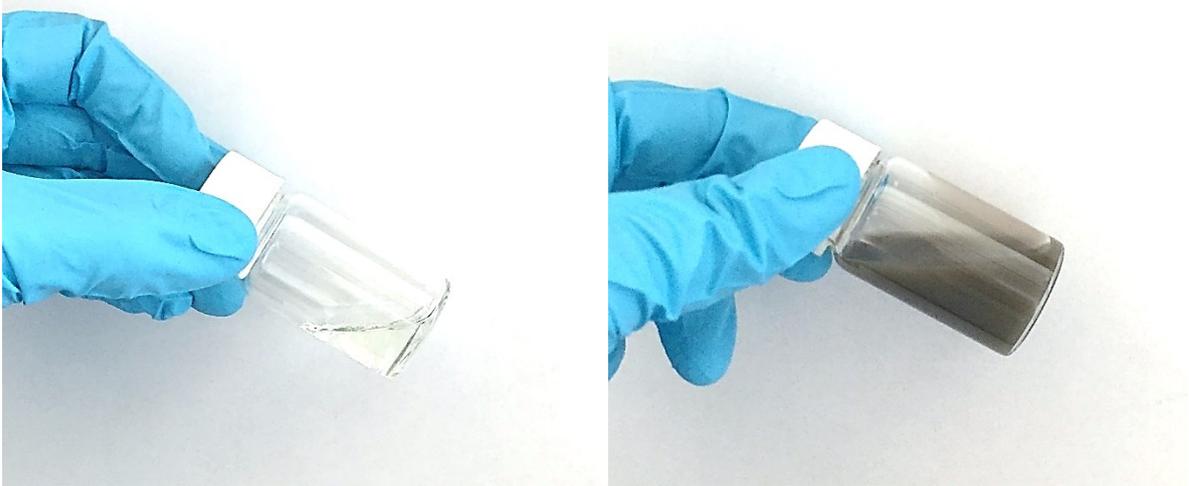


Abbildung 74: links: GF ohne HEC nach 14 Tagen; rechts: eingedickter Lack mit HEC nach 14 Tagen Lagerungsdauer.

Diese Farbänderung des flüssigen Lacks wurde hauptsächlich während der Lagerung in der ersten Woche beobachtet, anschließend stagnierte die Farbänderung. Die dünnen Druckfilme des Lackes hingegen hatten eine hohe optische Transparenz und waren im Wesentlichen farblos (Abbildung 75).



Abbildung 75: Druckbild des eingedickten Siebdrucklacks vor der Trocknung auf schwarzem, Kunststoffbeschichtetem und weißem unbeschichtetem Papiersubstrat.

Nach 3 Monaten Lagerungsdauer wurden keine Fällungsprodukte im Lack beobachtet, was darauf hindeutet, dass die anfängliche Reduktion vermutlich nur an reduzierbaren Endgruppen der Zellulosefasern stattfand. Wurde die Zellulose der GF vor der Zugabe der organischen Komponenten (EtA und BYK 3400) zugegeben, so belief sich die minimale Quellzeit des Lacks auf 5 Tage. Nach der Zugabe der organischen Komponente wurde der

Lack nochmals 12 h stehen gelassen, sodass eine homogene Verteilung der Komponenten erzielt wurde. Wurde die Zellulose der GF zusammen mit der organischen Komponente zugegeben, so wurde eine Quellzeit von mindestens 10 Tagen benötigt. Die Quellgeschwindigkeit der Zellulose war in wässrigen und polaren Medien (reine GF) deutlich höher, als in weniger polaren Lösungsmittelgemischen, wie sie nach der Zugabe der organischen Komponente zur GF vorlag.

Zur Entfernung von mikroskopischen HEC Agglomeraten, welche zum Verstopfen der Siebporen hätten führen können, wurde der Lack durch einen Siebfilter filtriert (Abbildung 76).

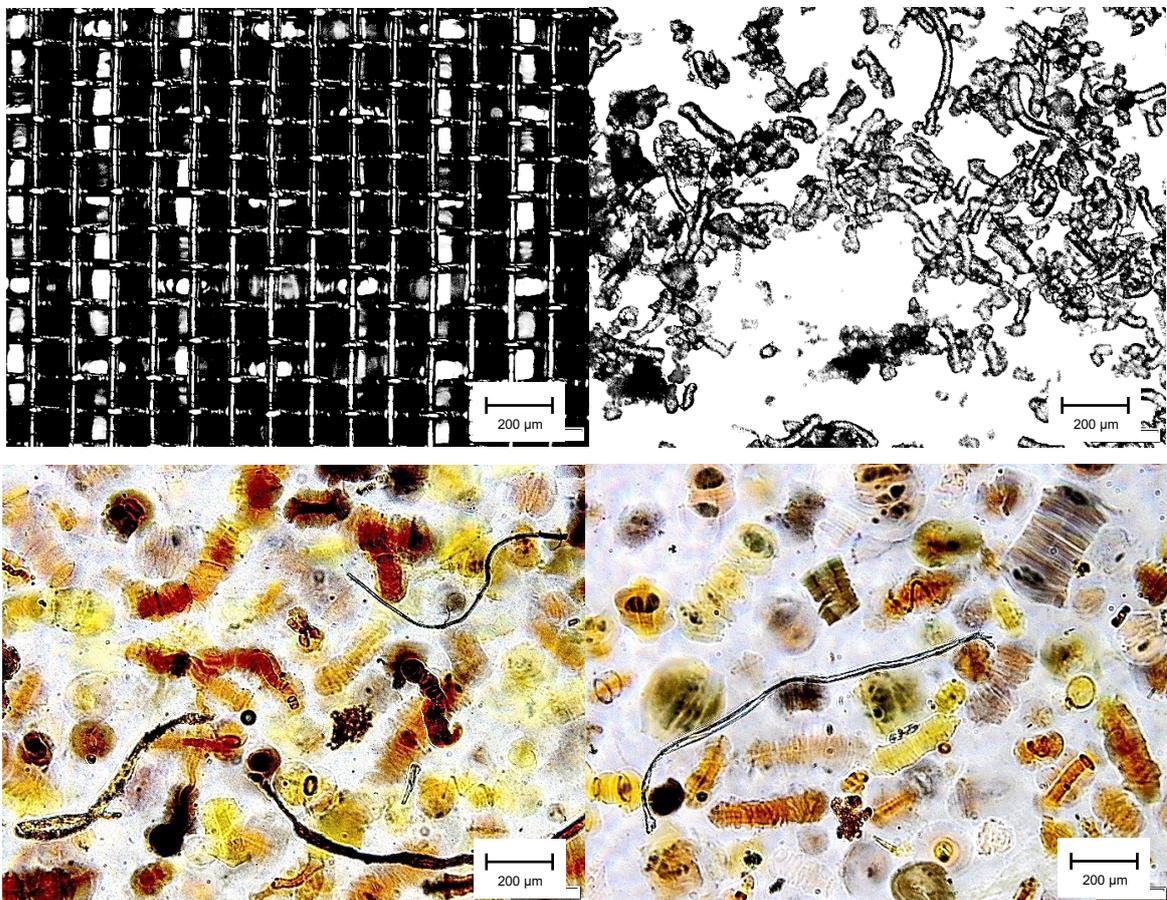


Abbildung 76: mikroskopische Aufnahmen des verwendeten Metallfilter (oben links), der trockenen Zellulose (oben rechts) und der Filtrückstände nach vier Wochen Lagerungszeit (unten links und rechts).

Die Abbildung 76 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Stahlgewebes des Filters (oben links), HEC in getrocknetem Zustand (oben rechts) und zwei Ausschnitte des Filtrückstands nach einer Quellzeit von 4 Wochen. Die getrocknete Zellulose beinhaltete Partikel mit Größen von über 200 µm. Die gequollenen Zellulosepartikel erreichten Größen von bis zu 400 µm, was deutlich die Maschengröße des verwendeten Siebes überstieg.

Die gequollenen Partikel wiesen eine gelbbraune bis schwarze Färbung auf, während der umgebende Lack im Lichtmikroskop transparent war. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass die Verdunklung des Lackes durch die Zugabe des HECs nur auf Reduktionsprozesse innerhalb der Zellulosefasern zurückzuführen ist, jedoch der Lack selbst während der Lagerung stabil gegenüber Reduktionsprozessen ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Filtrierung des Lackes zur Verhinderung des partiellen Verstopfens der Siebporen einen notwendigen Prozessschritt darstellt.

Eine Analyse der Silberkonzentration mittels thermisch gravimetrischer Analyse (TGA) an sauerstoffhaltiger Atmosphäre ergab eine Silberkonzentration von 14 gew. % innerhalb des mit HEC versetzten Lacks. Der von Walker et al. publizierte Lack weist einen Silbergehalt von 22 gew. % auf.⁴¹ Die geringere Silberkonzentrationen des untersuchten Lacks, ist auf den volumetrisch höheren Anteil der organischen Komponenten und Lösungsmittel zurückzuführen.

4.2.1.3 Verarbeitung des Lacks mittels Siebdruck und anschließender thermischer Umwandlung

Der Siebdruck wurde an einer Handsiebdruckmaschine manuell durchgeführt. Die besten Druckergebnisse wurden mit einem feinporigen Stahlsieb (59/32 Drahtstärke; 280 mesh) und einer Lackviskosität von 230 mPa*s erhalten. Die Auftragsmenge des Lackes wurde durch die Maschengröße so eingestellt, dass die Druckergebnisse sehr schnell mittels der NIR-Lampen getrocknet bzw. gesintert werden konnten. Abbildung 77 zeigt den Trocknungsprozess mittels NIR-Lampen (Bahngeschwindigkeit 10 m/min, Leistungsstufe 10) des Lacks auf schwarzem beschichtetem und weißem unbeschichtetem Substrat. Die vollständige Trocknung des Lacks benötigte auf schwarzem Substrat zwei und auf dem weißen Substrat fünf NIR Durchläufe. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Trocknungsvorgänge ist, dass durch die Kunststoffbeschichtung des schwarzen Substrates die NIR-Strahlen stärker reflektiert werden, als durch das unbeschichtete weiße Substrat. Zusätzlich absorbieren die schwarzen Pigmente stärker IR-Strahlungsanteile der Lampen, wodurch sich das Substrat stärker erwärmt, als das weiße Substrat. Beide Faktoren führten zu einer gesteigerten Hitzeentwicklung und schnelleren Trocknung bzw. Reduzierung des Lackes bzw. Silber-Komplexes auf schwarzem Substrat.

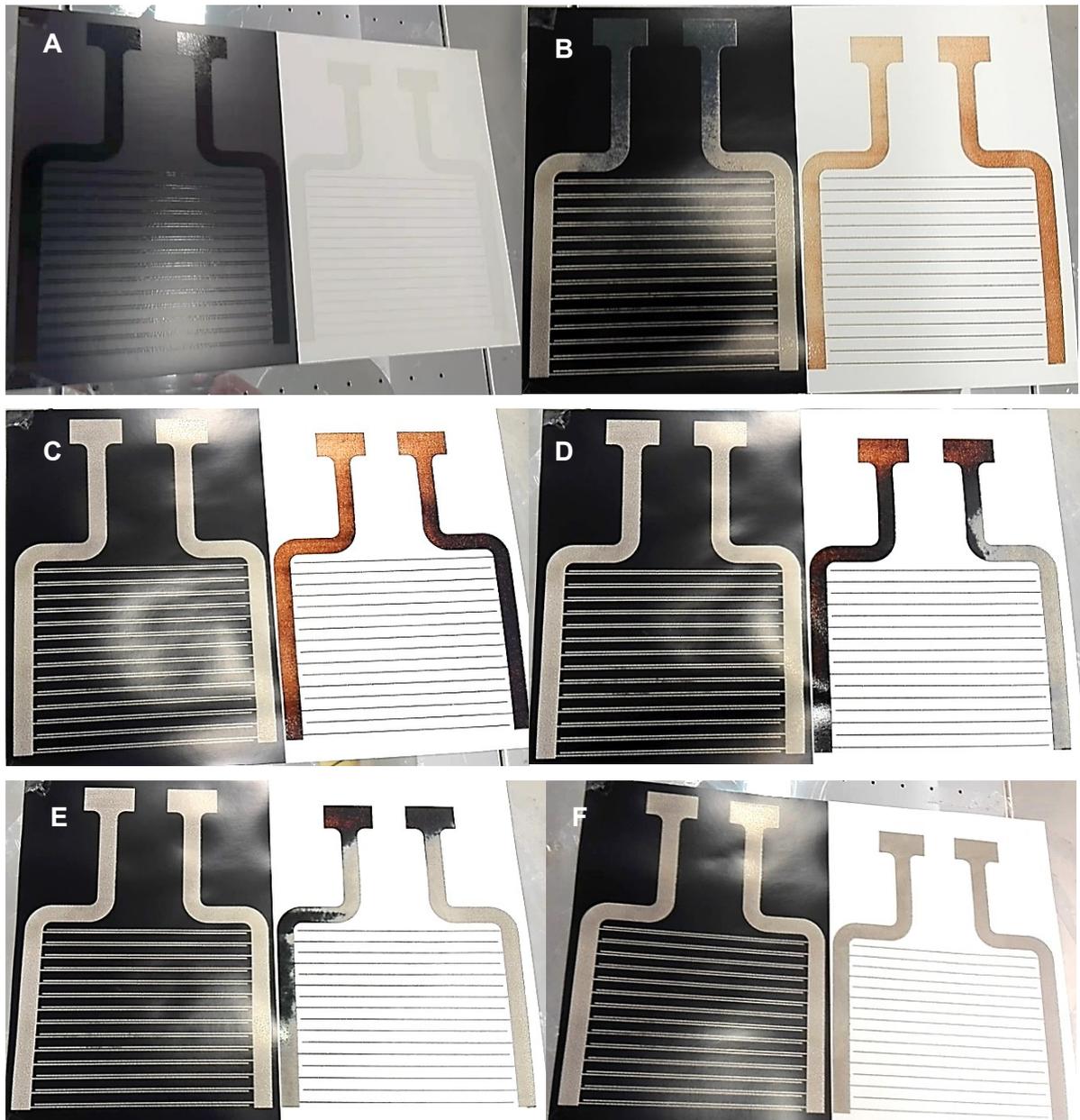


Abbildung 77: Sinterungsprozess mittels NIR-Lampen bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min; A: Druckbild vor der Sinterung; B-F: Druckbild nach 1 (B), 2 (C), 3 (D), 4 (E) und 5 (F) Durchläufen.

Die mit einem Multimeter bestimmten Widerstände der dünnen Drucklinien (11,5 cm x 0,7 mm), der in Abbildung 77 F dargestellten Druckerzeugnisse des schwarzen Substrats waren um den Faktor 3,7 geringer, als die des weißen Substrats. Versuche mit verringerter Strahlerleistung (Bahngeschwindigkeit 10 m/min, Leistungsstufe 8) zeigten, dass der Widerstand innerhalb der Leiterbahnen mit wachsender Durchgangszahl bis zur vollständigen Sinterung zunahm. Zusätzlich zeigten Leiterbahnen, welche vor der NIR-Trocknung im Ofen bei 100 °C für 10 min vorgetrocknet wurden, ebenfalls höhere Widerstände als direkt NIR-gehärtete Strukturen. Als Referenz wurden Proben bei 130 °C für

30 min im Ofen gehärtet. Diese zeigten vielfach höhere Widerstände auf dem schwarzen Substrat, im Gegensatz zu NIR getrockneten Proben und keine Leitfähigkeiten auf dem weißen Substrat. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Widerstandsmessung mittels Multimeter der untersuchten Trocknungsmethoden.

	Leistungsstufe der NIR-Emitter		Ofentrocknung	Mit Vortrocknung
	8	10		
Widerstand auf schwarzem Substrat / Ω/mm^2 (Anzahl der Durchläufe)	2,5 (5 - 6)	1,5 (2)	>10	4,5
Widerstand auf weißem Substrat / Ω/mm^2 (Anzahl der Durchläufe)	6,8 (8-9)	5,5 (5)	-	>10

Die Ergebnisse zeigen, dass zur Herstellung von Leiterbahnen der Trocknungsprozess einen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Strukturen hat. Die besten Ergebnisse wurden durch eine möglichst schnelle NIR-Trocknung erhalten, was vermutlich auf eine vermehrte Sinterung der *in situ* gebildeten Silberpartikel zu perkolierten Strukturen, als bei vergleichsweise langsameren Trocknungen zurückzuführen ist.

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Leiterbahnen zeigten, dass der Lack teilweise in das unbeschichtete weiße Substrat diffundierte, sodass seitlich der Silberschicht 50 – 70 μm breite braune Diffusionsbereiche entstanden. Der diffundierte Lackanteil trägt vermutlich nicht zur leitfähigen Schicht bei, wodurch zusätzlich die Leitfähigkeit auf dem weißen Substrat gemindert wurde. Auf dem kunststoffbeschichteten schwarzen Substrat fanden hingegen keine sichtbaren Diffusionsprozesse des Lacks statt, was außerdem zu einer verbesserten Linienstabilität führte (Abbildung 78).

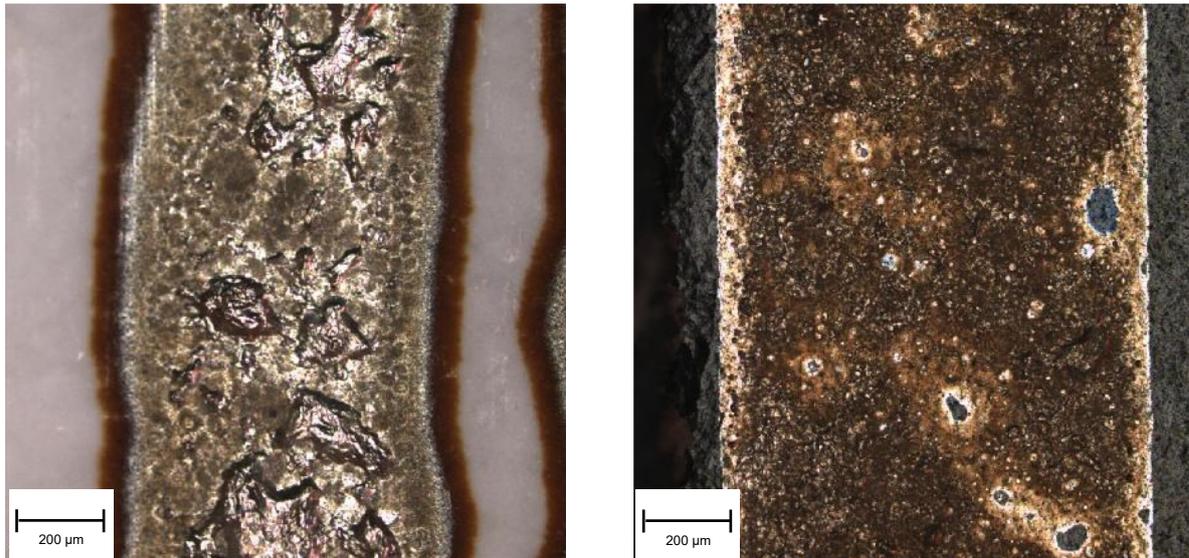


Abbildung 78: Mikroskopaufnahmen NIR gehärteter Druckbilder; links: weißes Substrat; rechts: schwarzes Substrat.

4.2.1.4 Schichtdickenbestimmung gedruckter Linien mittels Elektronenmikroskopie

Die Schichtdicke der Leiterbahnen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) an NIR- und ofengetrockneten Proben auf schwarzem Substrat bestimmt. Die Proben wurden entlang der Schnittkanten in ein Epoxidharz eingebettet und anschließend mit einem Wasserstrahl poliert. Die Druckstrukturen beider Proben zeigten eine hohe Beständigkeit und sehr gute Substratanhaftungen trotz der mechanischen Bearbeitungsschritte während der Probenvorbereitung. Die REM-Aufnahmen der erhaltenen Querschnitte sind in Abbildung 79 dargestellt.

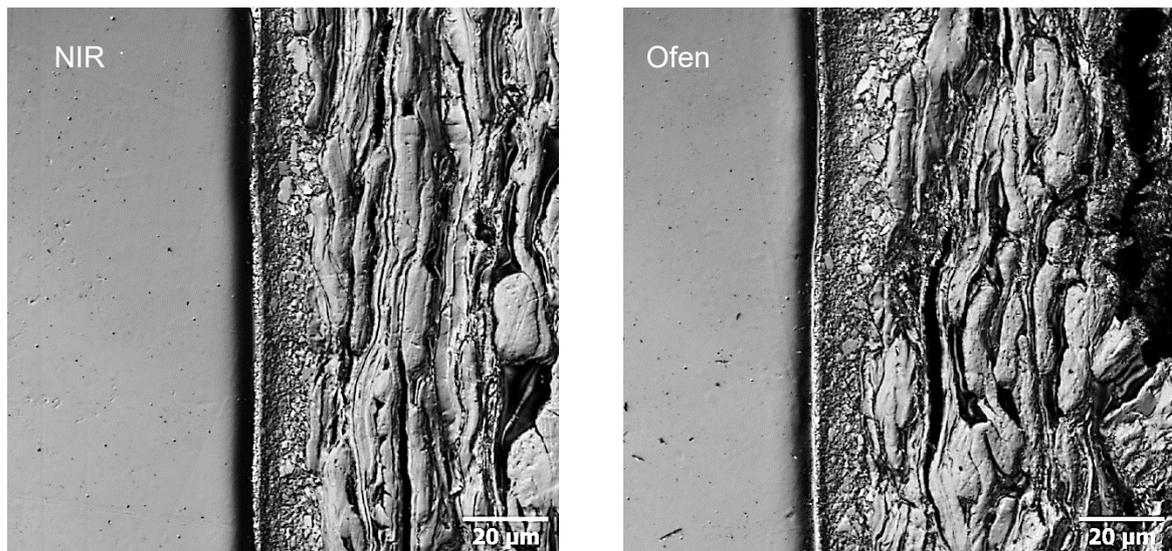


Abbildung 79: REM Aufnahmen einer NIR getrockneten Proben (links) und einer im Ofen bei 130 °C für 30 min getrockneten Probe (rechts).

Die Schichtdicken beider Proben unterschieden sich nur unwesentlich und lagen im Bereich von $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Der Widerstand der Leiterbahnen wurde an gedruckten Linien mit einer Breite von 1,8 mm und variierenden Längen (von 20 mm – 100 mm) gemessen. Der spezifische Widerstand der mittels NIR getrockneten Proben belief sich auf $1,6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, während die ofengetrocknete Probe (130 °C, 45 min) einen signifikant höheren spezifischen Widerstand von $5,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ aufwies. Die Leitfähigkeiten der NIR getrockneten Proben lagen somit oberhalb der Leitfähigkeit von kommerziellen Mikropartikel-Lacken mit einem Silberflakeanteil von 70 - 80%.^{162,186,187} Die REM Aufnahmen der Abbildung 79 zeigen, dass durch die NIR-Trocknung eine ähnlich homogene Schichtdickenverteilung erzielt wurde, wie durch die Ofentrocknung. Bei beiden Proben grenzte sich der Substratbereich unterhalb der Silberbeschichtung deutlich von der restlichen Substratmorphologie ab. Der Beschichtungslack des Substrats wurde während der Trocknung durch die hohe Hitzeentwicklung innerhalb der Druckbereiche aufgeschmolzen, wodurch eine effektive Anhaftung der Leiterbahnen mit der darunterliegenden Substratschicht erreicht wurde.

4.2.1.5 Intensed Pulsed Light (IPL) Nachbehandlung

Die IPL Bestrahlung wird zur Sinterung von Metallnanopartikel, Nanodrähten und Mikro-Flakes eingesetzt. Dabei wird durch Lichtimpulse im sichtbaren Wellenlängenbereich die Oberfläche der Silberpartikel kurzfristig stark erhitzt, sodass diese zu perkolierten Strukturen versintern.¹⁸⁸ Interessanterweise wurde kein Effekt der IPL Bestrahlung auf NIR vorgehärtete

Proben festgestellt. Diese Ergebnisse ließen darauf schließen, dass durch die NIR-Trocknung eine weitgehend vollständige Ausgasung der nicht leitfähigen, verdampfbaren Substanzen des Lackes stattfand. Zusätzlich war die Sinterung der Silberschicht soweit abgeschlossen, dass durch IPL keine Verbesserung erzielt wurde.

Versuche den Silberlack ohne Vortrocknung mittels IPL zu härten, konnten durch den hohen Wasseranteil des Lackes nicht zielführend durchgeführt werden. Abbildung 80 zeigt mikroskopische Aufnahmen bei einer 10-fachen Vergrößerung während der IPL Härtung (links) und des finalen Härtungsergebnisses (rechts). Die IPL Bestrahlung führte dazu, dass nur die obere Schicht getrocknet bzw. reduziert wurde, während die darunterliegenden Schichten flüssig blieben. Durch fortschreitende Bestrahlung versinterten die Mikrosilberstrukturen unter starker Koherbildung zu einer übergeordneten Struktur.

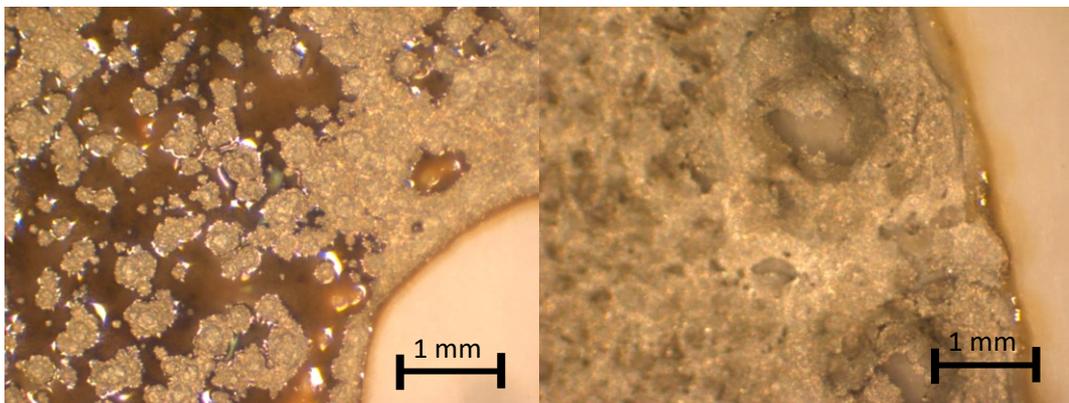


Abbildung 80: Auflichtmikroskopische Aufnahmen mit einer 10-fachen Vergrößerung der mittels IPL getrockneten Proben; links: nicht vollständig getrocknete Probe; rechts: vollständig getrocknete Probe.

4.2.1.6 Herstellung von Demonstratoren

Zur Demonstration von Anwendungsmöglichkeiten des evaluierten Lacksystems wurden mittels Siebdruckes hergestellte und NIR-getrocknete Druckergebnisse dazu genutzt verschiedene Demonstratoren zu bauen. Unter anderem wurden dafür mittels Batterie LED-Lampen betrieben, als auch ein elektronisches Klavier unter Verwendung eines Touchboards (Arduino, *Bare Conductive*) hergestellt (Abbildung 81).

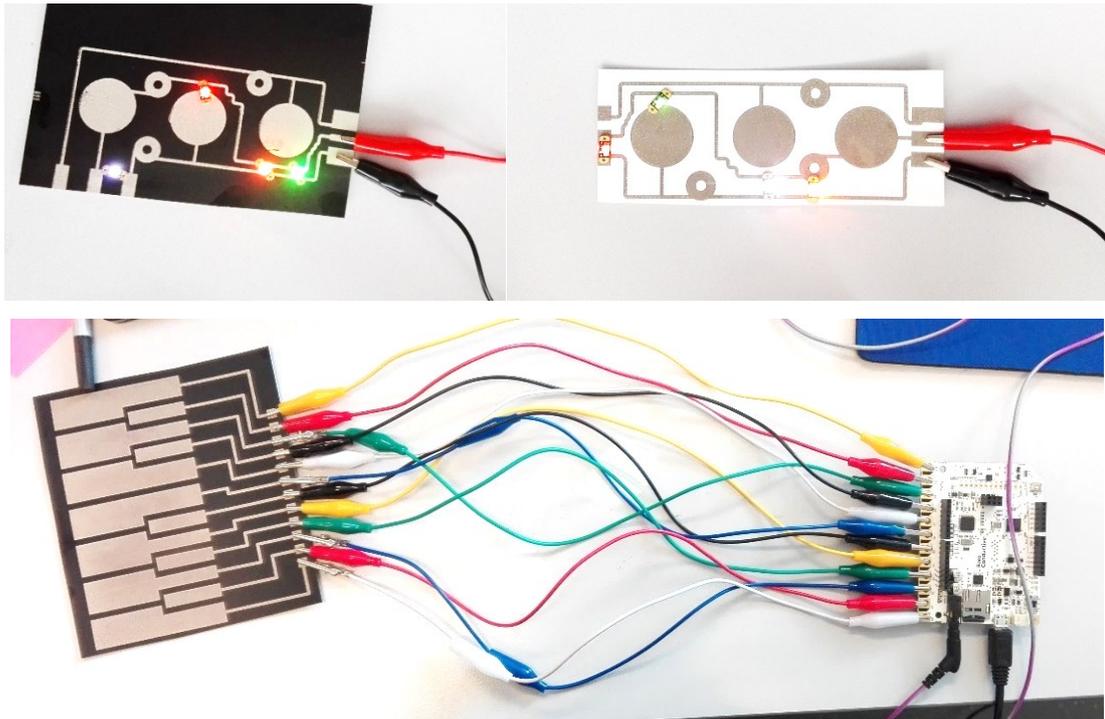


Abbildung 81: Demonstratoren mit LED-Lampen (oben), sowie eines elektronischen Klaviers mit Touchboard (unten).

4.2.1.7 Erste R2R Druckversuche

Neben den flachen Siebdruckexperimenten wurde der Lack auch in R2R Druckversuchen bei der Firma *Schmid Rhyner AG* an einer Testdruckanlage im Flexodruck und im Gravurdruck getestet. Die Viskosität des Lacks wurde durch eine Reduktion der zugegeben HEC Menge für den Flexodruck auf ca. 150 mPa*s ($\sim 0,3$ gew. % HEC) und für den Gravurdruck auf ca. 100 mPa*s ($\sim 0,2$ gew. % HEC) eingestellt. Die Druckgeschwindigkeit des Flexodrucks betrug 1,1 m/s, während beim Gravurdruck die besten Druckergebnisse mit einer Geschwindigkeit von 3 m/s erzielt wurden. Bei Druckgeschwindigkeiten unterhalb 3 m/s wurde eine ungleichmäßige Lackverteilung innerhalb der Druckbereiche beobachtet, welche im Trocknungsprozess zu stark inhomogenen Silberschichtverteilungen führte. Da nur eine NIR Strahlungseinheit verwendet wurde, wurden die Proben durch zwei NIR-Durchläufe vollständig gehärtet. Durch eine Anlagenoptimierung mit zwei hintereinander aufgebauten NIR-Lampen könnte eine vollständige Härtung in einem Durchlauf erzielt werden. Abbildung 82 zeigt die Ergebnisse beider Druckversuche.

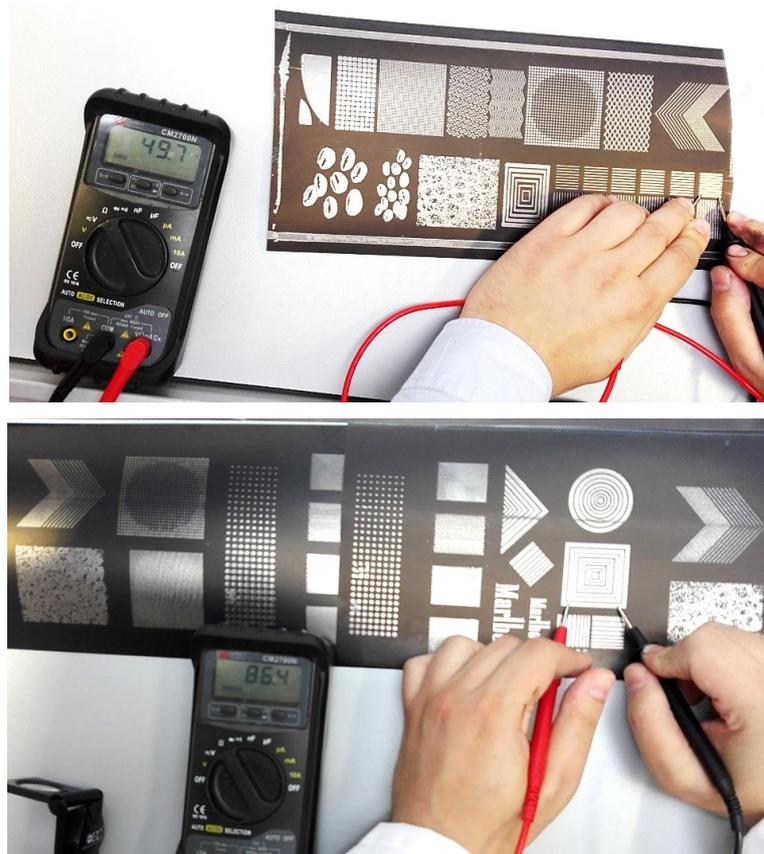


Abbildung 82: Druckergebnisse des Flexodrucks (oben) und des Gravurdrucks (unten), während der Widerstandsmessungen der Druckergebnisse mittels Multimeter.

Durch den Flexodruck wurden Druckbilder mit Widerständen von $\sim 50 \Omega$ auf $1 \times 15 \text{ mm}$ und durch den Gravurdruck mit $\sim 86 \Omega$ auf $2,5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ erhalten (s. Abbildung 82). Durch beide Druckverfahren wird signifikant weniger Lack als im Siebdruck auf das Substrat übertragen^{34,35}, woraus etwas höhere Widerstände pro Fläche zwischen $1,2 - 3,5 \Omega/\text{mm}^2$ im Vergleich zu ca. $0,3 \Omega/\text{mm}^2$ (gemessen auf $2,5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) der Siebdruckergebnisse resultierten. Die Anhaftung des Lackes war von ähnlich guter Qualität. Lediglich der Verlauf des Lackes erwies sich als nicht ausreichend, wodurch inhomogene Lackverteilungen innerhalb der Druckbereiche und eine verminderte Auflösung resultierten. In zukünftigen Versuchen soll daher der Verlauf mittels entsprechender Additive an einer R2R Testanlage optimiert und anschließend der spezifische Widerstand beider Lacksysteme mittels REM evaluiert werden.

4.2.2 Entwicklung und Charakterisierung eines Ink-Jet fähigen Lacks

Selbstreduzierende partikelfreie Silberlacke wurden aufgrund ihrer geringen Viskosität und zur Umgehung der Agglomeration von Nanopartikeln, wie sie in MNP Lacken auftritt, hauptsächlich für die Herstellung von Ink-Jet gefertigten Leiterbahnen entwickelt.^{41,184,189} Somit wurde der selbstreduzierende Silberlack neben dem Sieb-, Flexo und Gravurdruck auch auf seine Anwendbarkeit im Ink-Jet Druck getestet und optimiert.

4.2.2.1 Lackzusammensetzung und Druckparameter des Ink-Jet Silberlacks

Die Lackzusammensetzung bestand aus 3 g Grundformulierung (s. Abschnitt 4.4.2.2) und 6 g EtA. Die Tinte hatte eine Viskosität von 17,8 mPa*s bei 25 °C und eine Oberflächenspannung von 52 mN/m. Die Viskosität des Lackes befand sich im Toleranzbereich des verwendeten Druckkopfs (bis zu 25 mPa*s), wohingegen die Oberflächenspannung den Toleranzbereich zwischen 28 – 33 mN/m deutlich überstieg (siehe Abschnitt 2.1.2). Die hohe Oberflächenspannung des Lacks wird wahrscheinlich durch die selbstreduzierenden Silbersalze bzw. Silberkomplexe hervorgerufen. Verschiedene in der Literatur beschriebene partikelhaltige PE Lacke weisen ebenfalls sehr hohe Oberflächenspannungen auf, mit welchen trotzdem ein stabiler Tropfenflug generiert werden kann. Dies zeigt, dass die Normwerte nicht zwangsläufig für PE Lacke eingehalten werden müssen.^{34,170} Gleiches gilt für die in diesem Zusammenhang beschriebene Tintenformulierung, mit welcher ein stabiler Tropfenflug mit einer Druckgeschwindigkeit von 6 m/s bei ~25 V Druckspannung und 2 kHz Druckfrequenz erzielt werden konnte. Das Tropfenfilament des Tropfens holte nach 50 µs den Haupttropfen vollständig ein (Abbildung 83). Die Waveform bestand aus vier Segmenten, mit einer einfachen Impulsabfolge (Abbildung 84). Die „Open time“ (Zeit zwischen Ein- und Ausschalten der Düsen ohne, dass es zu deren Verstopfung kommt) betrug etwa ~5 min. Die Tinte war bis zu 4 Tage im Reservoir des Druckkopfes bei 7 °C lagerstabil, ohne bei wiederholter Druckkopfverwendung die Düsenfunktion zu beeinträchtigen.

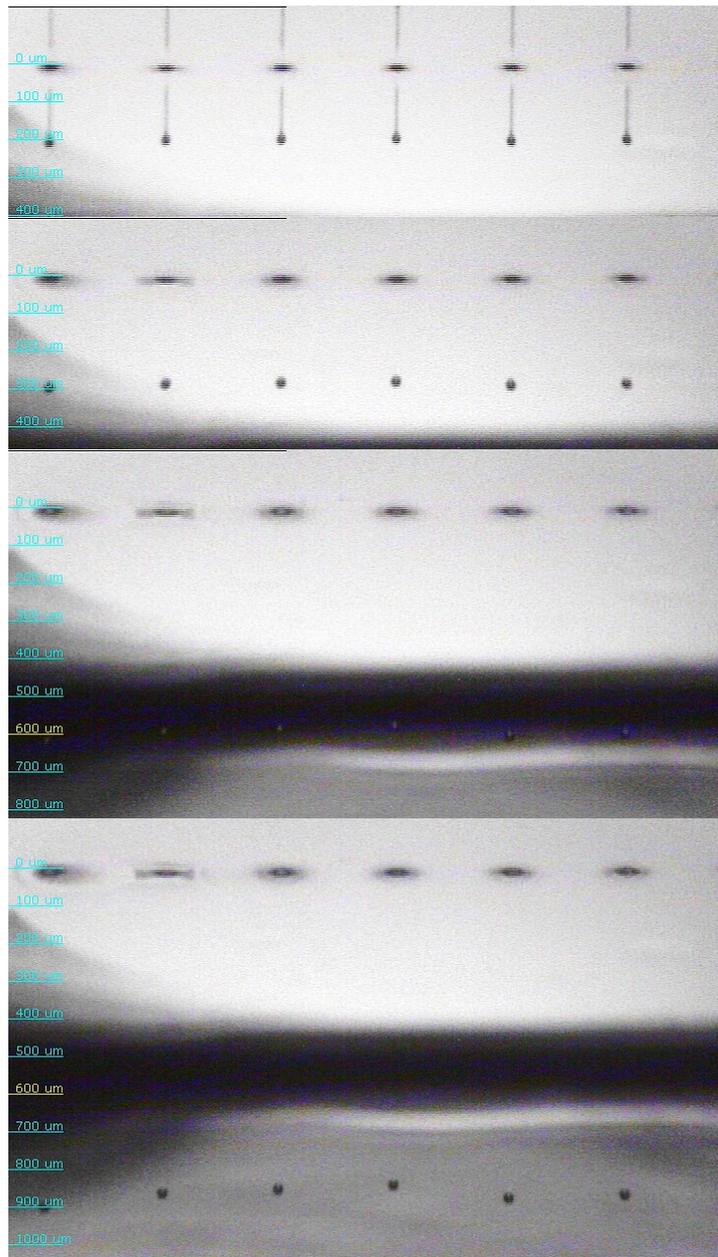


Abbildung 83: Tropfenflug des selbstreduzierenden Ink-Jet Lacks. Von oben nach unten nach 30 μs ; 50 μs ; 100 μs und 130 μs .

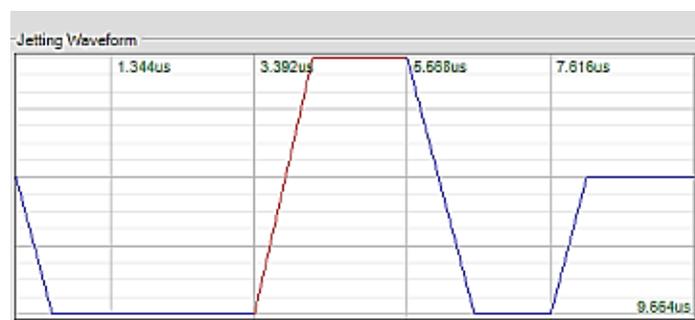


Abbildung 84: „Waveform“ des selbstreduzierenden Ink-Jet Lacks.

4.2.2.2 Ink-Jet Druck auf verschiedenen Substraten

Die dargestellten Druckergebnisse wurden auf einem Testdrucker (Dimatix Material Printer-2381) hergestellt. Die Härtung der Druckstrukturen wurde mittels NIR-Strahler mit den gleichen Einstellungen wie bei den zuvor beschriebenen Siebdruckergebnissen durchgeführt. Alle Druckbilder wurden mit einem Tropfenabstand von 30 μm (847 dpi) hergestellt. Versuche mit höheren Auflösungen zeigten, dass durch die erhöhte Lackmengenauftragung die Druckbilder während des Druckvorgangs verliefen. Wurde ein höherer Tropfenabstand als 30 μm gewählt, so wurde kein kontinuierlicher Druck aufgrund der zu geringen Lackauftragung erreicht.

Der Testdrucker verfügte nur über eine Reihe an Druckdüsen, weshalb mehrere Schichten appliziert werden mussten, um leitfähige Schichtdicken zu erzielen. Durch sechsfach überlagerten Druck wurden leitfähige Strukturen mit einem Widerstand von ca. 5,7 Ω/mm^2 auf dem weißen Substrat hergestellt (Abbildung 85). Dies entspricht in etwa der Leitfähigkeit, wie sie im Siebdruck, beschrieben in Abschnitt 4.2.1.3, erzielt wurde.

Bei Mehrfachdrucken kam es wiederholt (ab ca. 4 - 5 Wiederholungen) nach einiger Zeit zur Linienbildung außerhalb des eigentlichen Druckbildes (Abbildung 85 vergrößerter Ausschnitt). Dies ist vermutlich auf getrocknete Lackreste an der Düsenplatte zurückzuführen, welche durch die zu hohe Oberflächenspannung der Tinte bei längerer Verwendung des Druckkopfes entstanden. Diese Verunreinigungen lenken den eigentlich senkrechten Tropfenflug seitlich ab, woraus die dargestellten Linieneffekte resultierten.

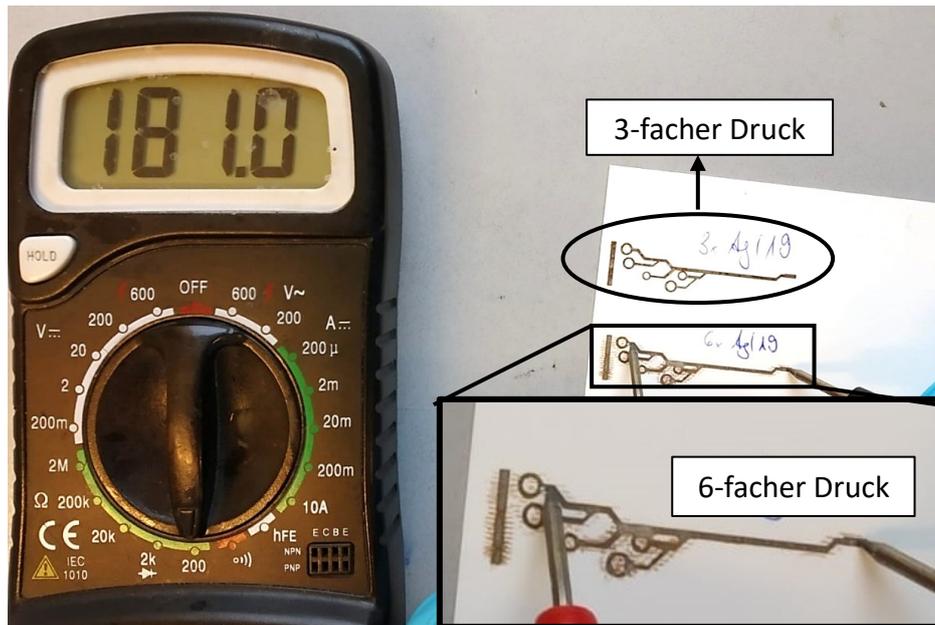


Abbildung 85: Messung des Widerstandes einer Druckstruktur auf weißem unbeschichtetem Substrat; oben: nicht-leitfähiges Druckbild nach 3-fachem Wiederholungsdruck; unten: leitfähiges Druckbild nach 6-fachem Wiederholungsdruck mit Linien außerhalb des Druckbereichs.

Die gehärteten Druckstrukturen auf dem schwarzen, beschichteten Substrat (Invercote G) wiesen eine inhomogene Silberstruktur auf, welche von wiederkehrenden Unterbrechungen durchsetzt war. Aufgrund dieser Unterbrechungen war es nicht möglich die Leitfähigkeit bzw. den Widerstand der Druckstrukturen zu ermitteln (Abbildung 86, linkes Bild). Im Gegensatz zu den Druckergebnissen auf weißem Substrat wurden diese Ergebnisse durch 3-fache Applikation hergestellt. Interessanterweise traten die Unterbrechungen erst während des NIR Trocknungsprozesses auf. Das nicht-gehärtete Druckbild zeigte einen homogenen Verlauf des Lackes, welcher vermutlich erst während der Trocknung, durch das Verdampfen des EtA signifikant polarer wurde und sich auf der unpolaren Oberfläche des schwarzen Substrats zusammenzog. Ähnliche Problematiken mit wasserbasierenden Tinten auf unpolaren Substraten wurden bereits in der Literatur beschrieben.^{34,35}

Im Gegensatz zum vorgestellten Ink-Jet Lack wurde mit dem eingedickten Siebdrucklack kein Benetzungsproblem auf dem unpolaren Substrat beobachtet. Dies ist zum einen auf das Verlaufsadditiv BYK 3400 zurückzuführen und zum anderen auf die benetzungsstabilisierenden Eigenschaften der gequollenen Zellulose. Beide Zusätze konnten nicht zielführend im Ink-Jet Lack eingesetzt werden, da das Additiv nicht wasserlöslich war und die Zellulose zur Teilreduktionen des Lackes führte, welche im Siebdruck kein Problem darstellten, jedoch im Ink-Jet Druck zum frühzeitigen Verstopfen der Düsen beiträgt. Das rechte Bild der Abbildung 86 zeigt ~0,5 mm dünne Silberlinien, welche vor der NIR Trocknung wie im verwendeten Druckbild 1 mm Stärke aufwiesen.



Abbildung 86: Druckergebnisse auf dem schwarzen, beschichteten Substrat.

Darum wurde ein schwarzes, baumwollbasierendes Substrat getestet, welches über eine höhere Polarität wie Invercote G aufwies, da dadurch ein besserer Verlauf des Lackes zu erwarten wäre. Hierbei konnten leitfähige und homogene Druckergebnisse erzielt werden (Abbildung 87).

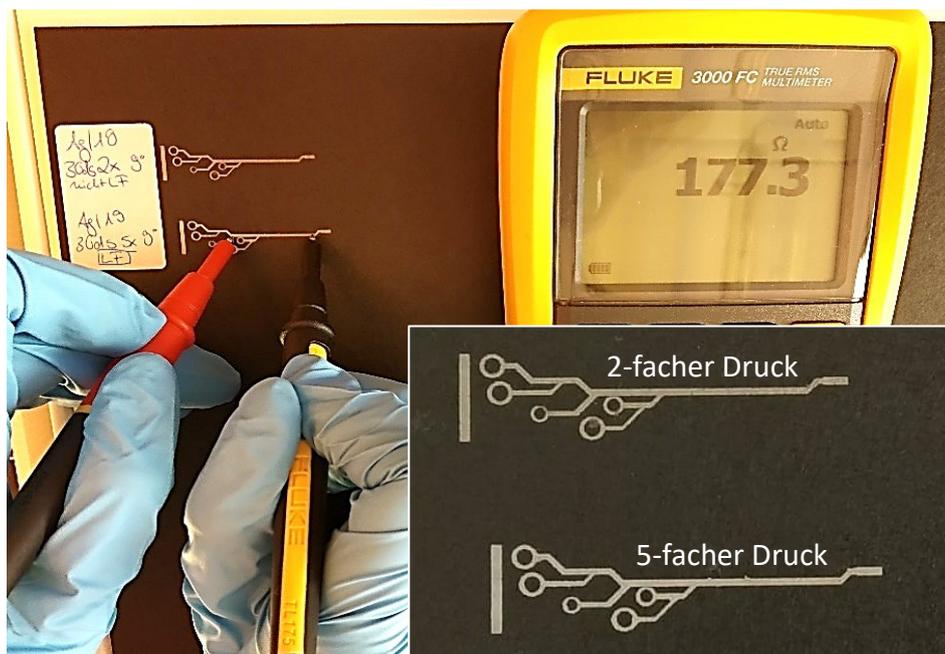


Abbildung 87: Leitfähigkeitsmessung der Druckbilder auf Baumwollsubstrat mit vergrößerter Darstellung der Druckergebnisse; oben: dreifache Schichtapplizierung (nicht leitfähig); unten: fünffache Schichtapplizierung (leitfähig).

Das Baumwollsubstrat hatte eine raue Oberfläche, weshalb erst ab einer fünffachen Drucküberlagerung leitfähige Strukturen erzeugt werden konnten. Im Vergleich erscheint die obere nicht-leitfähige Struktur (zweifache Drucküberlagerung) der Abbildung 87 bräunlicher, als das untere leitfähige Druckbild, welches durch 5-fache Drucküberlagerung hergestellt wurde. Durch die höhere Substratpolarität wird der Lack nach Auftrag teilweise ins Substrat

absorbiert. Die Perkolation der Mikropartikel zu makroskopischen leitfähigen Silberstrukturen ist somit vermutlich erst ab einer höheren Silberkonzentration an der Oberfläche effektiv möglich. Der Widerstand pro Fläche wurde mittels Multimeter bestimmt und war nach fünffacher Schichtapplizierung auf dem Baumwollsubstrat mit ca. $6 \Omega/\text{mm}^2$ ähnlich niedrig, wie auf dem weißen Substrat nach sechsfacher Schichtapplizierung. Entsprechend der sehr geringen Auftragungsmenge des Lackes und des teilweisen Eindringen der Silberpartikel in beide Substrate ist die Leitfähigkeit der Ink-Jet Druckergebnisse geringer als die der R2R bzw. Siebdruckergebnisse (siehe Abschnitt 4.2.1.7).

4.3 Zusammenfassung

Durch die Adaptierung des von Lewis et al. beschriebenen selbstreduzierenden Silberaminokomplexes, wurde ausgehend von Silber(I)oxid ein wasserbasierendes Lacksystem entwickelt, welches im Siebdruck, Gravurdruck, Flexodruck und Ink-Jet Druck zur Herstellung von Leiterbahnen verarbeitet wurde. Die vollständige Trocknung und Sinterung des Lacks zu perkolierten Silberschichten konnte mittels NIR-Strahler innerhalb weniger Sekunden durchgeführt. Die NIR-behandelten, mittels Siebdruck hergestellten Leiterbahnen wiesen einen spezifischen Widerstand von $1,6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ auf, welcher 3,5-fach geringer war, als jener der ofengetrockneten Leiterbahnen, bei gleich guter Anhaftung, homogener Schichtdickenverteilung und Oberflächenbeschaffenheit der Druckstrukturen. Der ermittelte spezifische Widerstand liegt damit unterhalb jener von kommerziellen Silberlacken mit einem Mikropartikelanteil (Flakes) von 70 – 80 gew.%.^{162,186} Eine Nachbehandlung der Leiterbahnen mittels IPL hatte keinen Effekt auf die Leitfähigkeit der Strukturen, wodurch gezeigt wurde, dass die Sinterung und Perkolation durch die NIR-Trocknung vollständig stattfand und eine weitere Nachbehandlung nicht notwendig war. Dieser Vorteil würde insbesondere im Bereich der industriellen Anwendung zu einer erheblichen Kostenreduktion und Beschleunigung bei der Herstellung von Leiterbahnen führen. Erste R2R Druckversuche mittels Flexo- und Gravurdruck führten trotz der hohen Druckgeschwindigkeiten und geringen Auftragsschichtdicken zu leitfähigen Druckbildern, welche bereits durch zwei NIR-Durchläufen vollständig gehärtet werden konnten.

Durch geringfügige Modifizierung des Siebdrucklackes gelang es zudem einen über mehrere Tage lagerbaren Ink-Jet Lack herzustellen. Die Druckparameter wurden soweit optimiert, dass ein stabiler Tropfenflug des Lackes mit einer „Open Time“ von ~5 min erzielt wurde. Auf unpolaren Substraten zog sich während des Trocknungsprozesses der Lack zusammen, woraus inhomogene Druckbilder resultierten. Auf polaren Substraten jedoch konnten erfolgreich leitfähige Strukturen in Kombination mit homogenen Druckbildern mit hoher Auflösung erzeugt werden.

Diese Arbeit zeigt die vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten des evaluierten Lacksystems zur Fertigung von Leiterbahnen, welcher als eine kostengünstige Alternative zu kommerziellen Silberlacken in industriellen Herstellungsverfahren eingesetzt werden könnte.

4.4 Experimentalteil

4.4.1 Materialien

Silber(I)oxid (*Sigma-Aldrich*, 99%), Ammoniakwasser (*Sigma Aldrich*, 32%), Ammoniumacetat (*Sigma Aldrich*, 98%), Ammoniumformiat (*Sigma Aldrich*, 98%), Ethanolamin (*Sigma Aldrich*, 99%), 2-Amino-2-methyl-1-propanol (*Sigma-Aldrich*, 95%), 2-Hydroxyethylcellulose (*Sigma Aldrich*, $M_w = 1,3 \cdot 10^6$ g/mol). Die verwendeten Additive wurden von der Firma *BYK* zur Verfügung gestellt.

4.4.2 Geräte und Methoden

4.4.2.1 Substrat

Als Substrat wurde ein 330 μm starkes unbeschichtetes weißes Papier (*Invercote G*) und ein 330 μm starkes schwarzes beschichtetes Papier (*Invercote G*; bedruckt mit 400% CYMK-Lack der Firma *Antalis*) verwendet. Das Substrat wurde von der Firma *Schmid-Rhyner AG* zur Verfügung gestellt.

4.4.2.2 Herstellung des Siebdrucklacks

A – Silbergrundformulierung (GF): In einer Schraubdeckelflasche (100 mL) wurden 40 mL deionisiertes (DI) Wasser mit 40 mL Ammoniakwasser (30%ig) versetzt. Der Lösung wurden 15,5 g (200 mmol) Ammoniumacetat unter Rühren zugegeben und gelöst. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit 23,2 g (100 mmol) Silber(I)oxid (Ag_2O) versetzt und das Gemisch bei RT gerührt, bis die Suspension größtenteils transparent war. Nach ca. 4 h Rühren wurde die Lösung durch Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 oder 1-2 μm filtriert. Alternativ wurde für größere Mengen die Filtration mittels einer *Cobetter* Filtrationsanlage mit einem PFSA2-0500-47-5 (5 μm ; $\text{Ø} = 47$ mm) Filter durchgeführt. Die Grundformulierung wird als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von ~98% erhalten.

Warnung: Die Zugabe des Ammoniumacetats ist immer vor der Zugabe des Silber(I)oxids durchzuführen, da ansonsten hochexplosives Silbernitrid entstehen kann.

B – Eingedickte Silbergrundformulierung: Unter starkem Rühren wurde mit einem labortechnischen Homogenisierungsapparat (Ultra Turrax) dem Filtrat A 1,3 g (1,1 gew. %) zugesetzt.

HEC zugegeben und anschließend das Gemisch ~7 min gerührt, bis keine größeren HEC-Agglomerate mehr vorhanden waren. Der Lack wurde luftdicht verschlossen und bei Raumtemperatur für mindestens 5 Tage bis zur Quellung des HECs stehen gelassen.

C – Organische Lackkomponente: Zur eingedickten Grundformulierung B wurden 35 g (23 gew. %) Ethanolamin und 6,12 g (4 gew. %) des Oberflächenadditivs BYK 3400 zugegeben und anschließend in einem biaxialen Zentrifugalmischer (*StateMix*, Vortex Mixer VM-200) homogenisiert. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Wird die Komponente B vor der Zugabe des HECs der Grundformulierung A zugefügt, so verlängert sich die Quelldauer des Lackes von 5 Tagen auf mindestens 10 Tage.

D – Formiat Silberlack: Zur Aktivierung des Silberlackes aus B und C wurden 12,6 g (200 mmol) Ammoniumformiat zugegeben und anschließend in einem biaxialen Zentrifugalmischer (*StateMix*, Vortex Mixer VM-200) homogenisiert. Der Lack wurde durch einen Stahlnetzfilter (*Cobetter Filtration*; CSSC-7000-47-10; 70 μm ; $\varnothing = 47 \text{ mm}$) filtriert und anschließend entweder direkt für Druckversuche eingesetzt oder im Kühlschrank bei 4-8 °C gelagert.

4.4.2.3 Herstellung des Ink-Jet Lacks

Zu 3 mL der Silbergrundformulierung A wurden 6 mL Ethanolamin und 320 mg Ammoniumformiat gegeben. Der Lack wurde mittels biaxialem Zentrifugalmischer (*StateMix*, Vortex Mixer VM-200) homogenisiert und anschließend durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 μm filtriert.

4.4.2.4 Rheometer

Die Viskositäten der Formulierungen wurden mittels Kegel-Platte-Rheometers (MCR-102) der Firma *Anton Paar* (Graz, Österreich) bestimmt. Der verwendete Kegel (MK22) aus Titan hat einen Durchmesser von 60 mm sowie einen Öffnungswinkel von 0,58°. Die Schergeschwindigkeit des Kegels betrug 300 s^{-1} während im Abstand von 30 s 10 Messpunkte aufgenommen wurden. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Der Fehler der erzielten Messergebnisse beläuft sich auf $\pm 5\%$.

4.4.2.5 Oberflächenspannung und Dichtebestimmung

Die Oberflächenspannung wurde an einem Kontaktwinkelmessgerät DSA100 (*Krüss*, Hamburg, Germany) durch die hängende Tropfen Methode gemessen. Die angegebene INL Dichte wurde mit einem Pyknometer bei 20 °C bestimmt.

4.4.2.6 Siebdruck

Der Lack wurde auf einem beschichteten schwarzen und unbeschichteten weißen Papiersubstrat (~ DINA4) durch einen Handsiebdrucker (*Siebdruckversand*, FLAT-DX 100) aufgetragen. Dazu wurde ein 59/32 (280 mesh) Stahlsieb der Firma *Siebtronic* mit einer Gewebegesamtstärke von 66 µm und einer Rahmengröße von 55 x 47 cm verwendet.

4.4.2.7 NIR- und Ofenhärtung

Die Härtung der gedruckten Strukturen wurde mittels drei HB31-NIR Nahinfrarot Emittern der Firma *Adphos* mit einer maximalen Leistung von 31 kW pro Emitter durchgeführt. Zur Härtung wurde das Substrat mit einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min (Maximalgeschwindigkeit der Testanlage) in einem Abstand von 1,5 cm unterhalb der NIR-Strahler durchgefahren. Als Referenzproben wurden die gedruckten Strukturen auf beiden Substraten zusätzlich im Ofen bei 130 °C für 30 min gehärtet.

4.4.2.8 Photonische Härtung (IPL)

Die photonische Härtung gedruckter Strukturen wurden mit einem PulseForge 1200 IPL-Gerät (*Novacentrix*, USA) durchgeführt. Zur Sinterung wurden die Strukturen mit 8 µs-Pulsen in einem Spannungsbereich zwischen 240 und 280 V (entspricht 634 und 959 mJ*cm⁻²) über eine Zeitspanne von 3000 µs belichtet.

4.4.2.9 Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie

Die gedruckten Strukturen (1,8 mm x 20 mm) wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM – Zeiss LEO 1525) charakterisiert. Dazu wurde mittels Rasierklinge eine möglichst glatte Schnittkante durch die Druckstrukturen erzeugt, welche in ein Epoxidharz eingebettet und mittels Wasserstrahls anschließend poliert wurde.

4.4.2.10 Thermische gravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA Experimente wurden an einem Gerät STA 499C der Firma *Netzsch* in Verbindung mit einem *Bruker* Tensor 27 IR-Spektrometer mit einer TGA/IR Zelle ($V = 8,7$ mL), ausgestattet mit einem MTC Detektor durchgeführt. Die IR-Zelle und der Transferkanal wurden auf 500 °C geheizt. 10 mg des Silberlacks wurden in einem Aluminiumtiegel mit einem perforierten Deckel vorgelegt und schnell in die TGA überführt. Der Gasstrom wurde auf 20 mL/min N_2 und 5 mL/min O_2 eingestellt.

4.4.2.11 Ink-Jet Drucker

Die Ink-Jet Druckexperimente wurden an einem Dimatix Material Printer (DMP)-2381 (*FujiFilm*® *Dimatix*, Santa Clara, USA) durchgeführt. Dabei wurden piezo Einwegdruckerpatronen mit 16 Druckdüsen verwendet, welche in einem Abstand von 254 μ m linear angeordneten waren. Das Tropfenvolumen des verwendeten Druckkopfes betrug 10 pL (DMC-11610).

4.4.2.12 Industrielle R2R-Testanlage für den Gravur- und Flexodruck

Die Druckversuche wurden an einer Testacolor 700 Druckmaschine der Firma *Schlaefli* durchgeführt. Im Flexodruck wurde ein Flexomodul mit Designwalze (Typ Reliefplatte) der Firma *Saueressig* und eine Aniloxwalze der Firma *Praxair* (Schöpfungsvolumen 35 cm²; 90 Linien/cm, Gravurtyp ART) verwendet. Im Gravurdruck wurde ein Tiefdruckmodul mit Gravurwalze der Firma *Saueressig* (Zylinderspezifikation: Rasterweite = 48 Linien/cm; Rasterwinkel = 0° ; Näpfchentiefe = 65 μ m) eingesetzt.

5 Veröffentlichungen

5.1 Patent

D. Hartmann, A. Oesterreicher, M. Edler and T. Griesser, Resin Composition suitable for Printing and Printing Methods, WO2020/016343 A3, 2020.¹⁰⁰

5.2 Publikationen

B. Buchroithner, D. Hartmann, S. Mayr, Y. J. Oh, D. Sivun, A. Karner, B. Buchegger, T. Griesser, P. Hinterdorfer, T. A. Klar and J. Jacak, 3D multiphoton lithography using biocompatible polymers with specific mechanical properties, *Nanoscale Advances*. (eingereicht)

D. Hennen, D. Hartmann, P. Rieger, A. Oesterreicher, J. Wiener, F. Arbeiter, Feuchter, Michael, Fröhlich, Elenore, M. Pichelmayer, S. Schlögl, G. Pinter and T. Griesser, Exploiting the Carbon and Oxa Michael Addition Reaction for the Synthesis of Yne-Monomers: Towards the Conversion of Acrylates to Biocompatible Building Blocks, *chemphotochem*, DOI: 10.1002/cptc.201900199. (akzeptiert)

5.3 Konferenzbeiträge

5.3.1 Vorträge

Delara Hartmann, Andreas Oesterreicher, Matthias Edler, Andreas Moser, Gerald Pinter, Thomas Grießer, Thiol-Yne derives photopolymers from low-cytotoxic 3D-printing resins, 14.09.2016, 6th EuCheMS Chemistry Congress 11.9.2016 – 15.09.2016, Sevilla, Spanien.

Delara Hartmann, Andreas Oesterreicher, Andreas Moser, Thomas Grießer, Thiol-Yne Photochemistry: Towards Tough Photopolymers for 3D Printing, 23.8.2017, International Materials Research Congress (IMRC) 2017, 20.08.2017 – 25.08.2017, Cancun, Mexico.

Delara Hartmann, Andreas Oesterreicher, Matthias Edler, Andreas Moser, Gerald Pinter, Thomas Grießer, Biocompatible Photopolymers for 3D Printing of Medical Devices, 7.09.2017, Danube Vitava Sava Polymer Meeting – DVSPM 2017, 05.09.2017 – 08.09.2017, Wien, Österreich.

Delara Hartmann, Andreas Oesterreicher, Markus Ast, Thomas Rockenbauer, Thomas Grießer, Low-cytotoxic thiol/yne formulations for the 3D printing of tailor-made medical devices, 01.04.2019, ACS Spring 2019 National Meeting & Expo, 31.03.2019 – 04.04.2019, Orlando, USA.

5.3.2 Poster

Delara Hartmann, Matthias Edler, Andreas Oesterreicher, Thomas Grießer, UV-curable Inkjet-Inks for the Printing on Surfaces with Frequent Skin Contact, 3.09.2018, ESPS 2018: European Symposium of Photopolymer Science, 3.09.2018 – 6.09.2018 Mulhouse, Frankreich.

Delara Hartmann, Andreas Oesterreicher, Thomas Grießer, Thiol-Yne Photo-Click Chemistry – Towards Biocompatible and Tough Photopolymers for 3D Printing, 26.11.2018, MRS Fall Meeting & Exhibit 2018, 25.11.2018 – 30.11.2018, Boston, USA.

5.3.3 Auszeichnung

Margit Pichelmayer, Thomas Grießer, Heidi Grießer, Andreas Oesterreicher, Delara Hartmann, Thomas Rockenbauer, Evaluierung von biokompatiblen photoreaktiven Monomeren für den 3D-Druck von kieferorthopädischen Zahnschienen, Deutsche Gesellschaft für Aligner Orthodontie (DGAO) – Wissenschaftspreis 2018, 1. Platz, 23.11.2018, Köln, Deutschland.

6 APPENDIX

6.1 Akronym- und Abkürzungsverzeichnis

ADP *Adenosindiphosphat*

AM *additive Fertigungsverfahren*

AMP *2-Amino-2-methyl-1-propanol*

BDA *1,4-Butandiol diacrylat*

BuBE *1,4-Butandioldibut-3-in-1-ylether*

BuPE *1,4-Butandioldipropargylether*

CAD *computer aided designe*

CIJ *Continuousinkjet*

CLIP *Continuous Liquid Interface Production*

DABCO *1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan*

DBC *Dibutylcarbonat*

DCM *Dichlormethan*

DHA *2,2-Dihydroxyazobenzen*

DiPETMP *Dipentaerythriolhexa(3-mercaptopropionat)*

DLP *digital light Processing*

DMA *dynamisch-mechanische Analyse*

DMD *digital micromirror device*

DNA *Desoxyribonukleinsäure*

DOD *Drop-on-Demand*

DPC *Dipropargylcarbonat*

DPGDA *Dipropylenglycoldiacrylat*

dpi *Dots per inch*

EDTA *Ethylendinitrilotetraessigsäure*

En *Alken*

EtA *Ethanolamin*

EWG *elektronenziehender Effekt funktioneller Gruppen*

FGE *Formgedächnisseffekt*

F_N *Normalkraft in N*

FWHM *Peak-Halbwertsbreiten des tan δ*

GF *Grundformulierung*
HDT *Wärmeformbeständigkeitstemperatur*
HEC *Hydroxyethylzellulose*
HexDT *1,6-Hexandithiol*
IBOMA *Exo-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl methacrylat*
IJL *Ink-Jet Lack*
In *Alkin*
IPL *Intensed Pulsed Light*
KBE *Kolonie bildenden Einheit*
KOH *Kaliumhydroxid*
M *Mol*
m.N. *mit Nachbelichten / Nachhärten*
MA *Methacrylat*
MBDA *1,4-Butandiol dimethylacrylat*
MNP *Metallnanopartikel*
MOK *Metall-organische-Komplexe*
MPE *Bis(prop-2-yn-1-yloxy)methan*
MTO *Methyltrioxorhenium*
NIR *Nahinfrarot*
NMR *Kernresonanzspektroskopie*
Oh *Ohnesorge Nummer*
PAP *4-Phenylazophenol*
PBS *phosphat gebufferten Salzlösung*
PE *printed Electronics*
PETMA *2,2-bis((2-mercaptoacetoxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-mercaptoacetate)*
PETMP *2,2-Bis(((3-mercaptopropanoyl)-oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-mercaptopropanoat)*
PPG *Propylgallat*
Pyr *Pyrogallol*
QAAHD *N-(2-(acryloyloxy)ethyl)-N,N-dimethylhexadecan-1-ammonium-bromid*
R2R *Rolle-zu-Rolle*
Re *Reynolds Nummer*
RT-FT-IR *Realzeit-Fourier-Ttransformations-Infrotspektrometer*
SEM *Elektronenmikroskop*
SL *Stereolithographie*

SLA *Stereolithographie Apparat*
 ST *Silantetrayltetrakis(propan-1-thiol)*
 Sudan II *1-[(E)-(2,4-Dimethylphenyl)diazenyl]-2-naphthol*
 TATT *1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione*
 TBABr *Tetrabutylammoniumbromid*
 TEA *Triethylamin*
 TEMPIC *(2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(3-mercaptopropanoat)*
 T_g *Glasübergangstemperatur*
 TGA *thermisch gravimetrischer Analyse*
 t_{gel} *Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes*
 TMPMP *Trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionat)*
 TTT *(2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tris(ethane-2,1-diyl) tris(2-mercaptoacetate)*
 UDA *Diallyl (2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat*
 UDB *Di(but-3-in-1-yl) (2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat*
 UDMA *1,6-bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan*
 UV *Ultraviolett*
 We *Weber Nummer*
 XPS *Röntgenphotoelektronenspektroskopie*

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einfluss der physikalischen Tintenparameter auf die Druckeigenschaften in Bezug auf Reynolds und Weber Nummer. ⁵¹	6
Abbildung 2: 3D-Druckergebnisse einer Thiol-In Formulierung. ¹³	10
Abbildung 3: Verwendete Thiolmonomere der untersuchten Thiol-In Formulierungen.	12
Abbildung 4: Strukturen der Vergleichsmonomere 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) und 1,4-Butandiol dimethylacrylat (MBDA).	13
Abbildung 5: EC ₅₀ Vergleichswerte der Monomere BuPE ¹⁴ , BuBE ¹⁴ , BDA ¹⁴ , MBDA ¹⁴ , DBC ¹⁵ und MPE.	14
Abbildung 6: Realzeit FT-IR Messungen: links: Dreifachbindungs- und Thiolgruppenumsatz der Monomere MPE (Δ) und TMPMP (□); rechts: Doppelbindungsumsatz der (Meth)acrylatmonomere MBDA (Δ) und BDA (□). ¹⁴	16

Abbildung 7: links: DMA Kurven der Thiol-In Formulierungen MPE / DiPETMP (schwarz) und MPE / PETMP (rot); rechts: DMA Kurven des BDA ¹⁴ . Der Speichermodul (E') wird als durchgängige und der Verlustfaktor (tan δ) als unterbrochene Linie in der Farbe der jeweiligen Formulierung dargestellt.	18
Abbildung 8: Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen MPE / PETMP, MPE / DiPETMP und des Acrylats BDA ¹⁴	19
Abbildung 9: links: Tropfenflug des IJL; rechts: verwendete „Waveform“.	21
Abbildung 10: Thiol-In IJL Druckergebnis auf beschichteter Alufolie nach UV-Härtung. Das Bild wurde mit der druckerinternen Kamera aufgenommen.	22
Abbildung 11: XPS Scan des S2p Signals der nicht oxidierten (rot) und oxidierten Oberfläche (schwarz) des IJL.	24
Abbildung 12: Mikroskopiebilder der Osteosarcomazellen auf der Zellkulturplatte (A), auf der unbehandelten Oberfläche des Ink Jet Lacks (B), auf der oxidierten Oberfläche der Ink Jet Lacks (C) und auf 1,4-Butandiol diacrylat (BDA) (D).	25
Abbildung 13: Synthese des Acrylatmonomers QAAHD.	26
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation mit QAAHD.	27
Abbildung 15: XPS Scan des N1s Signals des nicht modifizierten (schwarz) und modifizierten Oberfläche des Ink-Jet Lacks.	28
Abbildung 16: Druckanordnung eines von Hull patentierten SLA 3D-Druckers. ¹⁰¹	40
Abbildung 17: links: Druckanordnung eines DLP 3D-Druckers; ¹⁰¹ rechts: DLP-Chip der Firma Texas Instruments. ¹⁰⁸	41
Abbildung 18: Die verwendeten Monomere des untersuchten ternären Systems.	52
Abbildung 19: Reaktionsgleichung zur Darstellung des Alkinmonomers UDB.	52
Abbildung 20: Auftragung δδ der Formulierungen A, B, C, sowie 1 - 12 entsprechend ihrer Monomierzusammensetzungen in mol%. Die seitlichen Pfeile beschreiben die Reaktionsarten zwischen den einzelnen Monomeren.	55
Abbildung 21: Schematischer Aufbau des verwendeten Rheometers mit gekoppelter UV-Quelle und einem RT-FT-NIR- Photorheometer.	57
Abbildung 22: DMA Kurven der Formulierung 5 (rot) im Vergleich zur Formulierung A (schwarz). Der Speichermodul (E') wird als durchgängige und der Verlustfaktor (tan δ) als unterbrochene Linie in der Farbe der jeweiligen Formulierung dargestellt.	58
Abbildung 23: Auswertung der Methacrylatumsätze am Gelpunkt mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.	59
Abbildung 24: (Meth)acrylatumsatz am Gelpunkt der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmengen.	60

Abbildung 25: Auswertung der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunkts mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.	61
Abbildung 26: Auswertung der Methacrylatgesamtumsätze mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.....	63
Abbildung 27: Farbliche Darstellung der durch den Polymerisationsschrumpf erzeugten Normalkraft der Formulierungen innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungsmatrix.	64
Abbildung 28: Auswertung der T_g onset Werte mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungsmatrix.....	66
Abbildung 29: T_g onset Werte der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmenge.	67
Abbildung 30: Auswertung des Speichermoduls (E') bei 37 °C mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.....	68
Abbildung 31: E' bei 37 °C der Formulierungen entlang der Dreiecksseiten in Abhängigkeit der eingesetzten Thiolmengen.	69
Abbildung 32: Auswertung der Halbwertsbreite des $\tan \delta$ Peaks (FWHM) mittels Heatmap innerhalb der Dreiecksgrenzen der stöchiometrischen Formulierungen.	71
Abbildung 33: HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen 4, 5, 12 und A mit Nachhärten (m.N.) und ohne Nachhärten.	73
Abbildung 34: Struktur des verwendeten Reaktivverdünners IBOMA.	74
Abbildung 35: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12, F5 und F4 ohne IBOMA, mit 10 mol% IBOMA und mit 20 mol% IBOMA.	75
Abbildung 36: Oben: Synthese des Allylmonomers UDA. Unten: Struktur des Alkinmonomers DBC.	76
Abbildung 37: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12 und F5 unter Verwendung von UDA und DBC.....	77
Abbildung 38: Strukturen der untersuchten Thiolmonomere.....	79
Abbildung 39: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F12, F5 und F4 unter Verwendung von PETMA, TEMPIC und TTT.	80
Abbildung 40: Viskosität, HDT und Schlagzähigkeitswerte der Formulierungen F4_TTT unter Verwendung von DBC, IBOMA und die des reinen UDMA's der Referenzformulierung A.	81
Abbildung 41: Gewichtsverlust der Probenkörper der Formulierungen F12, F5 und A in Abhängigkeit der Einlagerungszeit bei 50 °C in 1 M NaOH Lösung.	83
Abbildung 42: Prozentuale Absorption (blau) und die Steigung der Messreihen (orange) durch die Gerinnungsdichte der Verdünnungsreihen der Proben I, II und	

III im Vergleich zu der Negativkontrolle mit EDTA und der Positivkontrolle mit Thromboplastin (wurde als Referenz auf 100% gesetzt).	86
Abbildung 43: Effekt der Probeneluat auf die Bildung des beta-Thromboglobulins als Indikator für die Blutplättchenaktivierung. Die Eluate wurden 1+1 mit Blut verdünnt. Die Absorption der Positivkontrolle wurde als 100% gesetzt.....	87
Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahmen der Blutausrichungen, angefärbt mit May-Grünwaldtinte der Negativkontrolle (NK, PBS), Positivkontrolle (PK, ADP) und des reinen Probeneluates (PE). Die lilafarbenen Punkte sind einzelne Blutplättchen (in der NK durch Pfeile gekennzeichnet) und deren Aggregate (in der PK durch rote Sternchen gekennzeichnet). Die in der NK abgebildeten größeren Zellen (mit G gekennzeichnet) sind neutrophile Granulozyten, welche bei der Gerinnung keine weitere Rolle spielen.	88
Abbildung 45: Fluoreszenz- (links) und Konfokal- (rechts) Mikroskopiebilder der Osteoblastzellen nach der Kultivierung auf der Zellkulturplatte (A), auf Formulierung 12 oxidiert (B) und auf reinem UDMA (C). Zur Aufnahme der Fluoreszenzbilder wurden die Zellen mit einer Hoechst 33342 Lösung eingefärbt.	91
Abbildung 46: Prozentuelle Zellanzahl der angewachsenen Osteoblastzellen auf den verschiedenen Substraten. Die Zellanzahl der Zellkulturplatte wurde als 100% gesetzt. Die Proben mit * entsprechen den Ergebnissen aus Abschnitt 2.2.5.....	92
Abbildung 47: mUve 3D DLP Testdrucker.....	94
Abbildung 48: Struktur des Absorbermoleküls Sudan II.	94
Abbildung 49: Druckergebnisse mit steigendem Sudan II Mengenanteil von links nach rechts.....	95
Abbildung 50: Speichermodul (durchgängige Linie) und $\tan \delta$ (gestrichelte Linie) der gedruckten Prüfkörper mit 10 min (rot) und 30 min (schwarz) Nachhärtezeit. Der Speichermodul und $\tan \delta$ der 10 Minuten nachgehärteten Probe wurden aufgrund des Rauschens, resultierend aus einer unvollständigen Aushärtung, nur bis 45 °C abgebildet.	96
Abbildung 51: Speichermodul (durchgängige Linie) und $\tan \delta$ (gestrichelte Linie) der gedruckten Prüfkörper nach 120 min Nachhärtezeit.....	97
Abbildung 52: Schlagzähigkeitswerte der gedruckten Prüfkörper bei unterschiedlichen Nachhärtezeiten.....	98
Abbildung 53: links: Prototyp einer Zahnschiene; rechts: Prototypen von Knochenschrauben.	99
Abbildung 54: Darstellung des FGE-Zyklus anhand eines gedruckten Drachens. I: Ausgangsform (Druckform) des Drachens im Wasserbad bei 80 °C; II: Manuelle	

Verformung der Drachenschwingen; III: Erstarren der neuen Form bei RT; IV: Erneutes Erhitzen des Drachens auf 80 °C in Wasser und Rückbildung der Schwingen; V: Weiterführende Rückbildung der Schwingen bis diese die Ursprungsform aus I erreicht haben.	101
Abbildung 55: Prototypendrucker mit versenkbarer Basisplattform.	102
Abbildung 56: links: Druckergebnisse mit $\varnothing = 1$ cm der Harze F12_DBC und F5_DBC; rechts: Druckergebnisse mit $\varnothing = 0,5$ cm der Harze F12_DBC (nicht nachbelichtet) und F5_DBC.	103
Abbildung 57: FGE der gedruckten Struktur. Links: verformte Struktur; rechts: Druckstruktur nach Erhitzen in einem Wasserbad bei 80 °C in der zurückgebildeten Ursprungsform.....	103
Abbildung 58: Viskositätsverlauf des Rheologiedauerversuches der Formulierung 12 unstabilisiert (gelb), mit 0,05 gew. % Sudan II (blau), mit 0,5 gew. % Pyrogallol (rot) und 0,5 gew. % Pyrogallol und 0,05 gew.% Sudan II (grau).....	105
Abbildung 59: Einfluss von 0,5 gew. % Propylgallat unter Variation der Sudan II Menge auf die Stabilität der Formulierung 12.	107
Abbildung 60: Einfluss von 2 gew. % Propylgallat unter Variation der Sudan II Menge auf die Stabilität der Formulierung 12.	108
Abbildung 61: Vergleich der Viskositätsverläufe der Formulierung 12 mit 0,5 gew.% und 2 gew.% Propylgallat mit jeweils 0,05 gew.% Sudan II.	109
Abbildung 62: Viskositätsverlauf der Formulierungen F5 und F5_UDA über einen Zeitraum von 28 Tagen bei 70 °C.....	110
Abbildung 63: Darstellung des Thiolmonomers Hexandithiol (HexDT).	111
Abbildung 64: Viskositätsverlauf der Formulierung UDA/HexDT mit und ohne Sudan II über einen Zeitraum von 11 Tagen bei 70 °C.	112
Abbildung 65: Getestete Komplexbildner in der Formulierung 12.....	113
Abbildung 66: Verwendete In- und En-Monomere der untersuchten Formulierungen.	115
Abbildung 67: Viskositätsverlauf der Stabilitätsversuche bei 70 °C verschiedener En- und In-Monomere mit PETMP, 0,5 gew. % Propylgallat und 4 gew. % Miramer A99. Links oben: DPC mit und ohne Sudan II. Rechts oben: TATT mit und ohne Sudan II. Unten: DPDA mit und ohne Sudan II.	116
Abbildung 68: Nachhärtungs Apparatur mit Heizplatte.	125
Abbildung 69: Reaktionsgleichungen (1) und (2) beschreiben die Ausbildung des stabilen Diaminosilber(I)acetatkomplexes ausgehend von Silberacetat und Silber(I)oxid. Die Reaktionsgleichung (3) beschreibt den thermischen Zersetzungsprozess des Komplexes durch die Zugabe von Ammoniumformiat.	133

Abbildung 70: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse während des Siebdrucks. ³⁴	135
Abbildung 71: Schematische Darstellung der vier R2R Fertigungsmethoden: a) Gravurdruck, b) Flexodruck, c) Offsetdruck, d) Rotationssiebdruck. ³⁴	136
Abbildung 72: Druckbild nach 10-minütiger Lagerung bei Raumtemperatur; links: Lack mit 23 gew. % EtA; mittig: Lack mit 15 gew. % EtA; rechts mit 7 gew. % EtA.	141
Abbildung 73: Druckbilder des Silberlacks ohne Additiv BYK 3400 (links) und mit 2 gew. % BYK 3400 (rechts).	142
Abbildung 74: links: GF ohne HEC nach 14 Tagen; rechts: eingedickter Lack mit HEC nach 14 Tagen Lagerungsdauer.....	143
Abbildung 75: Druckbild des eingedickten Siebdrucklacks vor der Trocknung auf schwarzem, Kunststoff-beschichtetem und weißem unbeschichtetem Papiersubstrat.	143
Abbildung 76: mikroskopische Aufnahmen des verwendeten Metallfilter (oben links), der trockenen Zellulose (oben rechts) und der Filterrückstände nach vier Wochen Lagerungszeit (unten links und rechts).	144
Abbildung 77: Sinterungsprozess mittels NIR-Lampen bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min; A: Druckbild vor der Sinterung; B-F: Druckbild nach 1 (B), 2 (C), 3 (D), 4 (E) und 5 (F) Durchläufen.	146
Abbildung 78: Mikroskopaufnahmen NIR gehärteter Druckbilder; links: weißes Substrat; rechts: schwarzes Substrat.	148
Abbildung 79: REM Aufnahmen einer NIR getrockneten Proben (links) und einer im Ofen bei 130 °C für 30 min getrockneten Probe (rechts).	149
Abbildung 80: Auflichtmikroskopische Aufnahmen mit einer 10-fachen Vergrößerung der mittels IPL getrockneten Proben; links: nicht vollständig getrocknete Probe; rechts: vollständig getrocknete Probe.....	150
Abbildung 81: Demonstratoren mit LED-Lampen (oben), sowie eines elektronischen Klaviers mit Touchboard (unten).....	151
Abbildung 82: Druckergebnisse des Flexodrucks (oben) und des Gravurdrucks (unten), während der Widerstandsmessungen der Druckergebnisse mittels Multimeter.	152
Abbildung 83: Tropfenflug des selbstreduzierenden Ink-Jet Lacks. Von oben nach unten nach 30 µs; 50 µs; 100 µs und 130 µs.	154
Abbildung 84: „Waveform“ des selbstreduzierenden Ink-Jet Lacks.	154
Abbildung 85: Messung des Widerstandes einer Druckstruktur auf weißem unbeschichtetem Substrat; oben: nicht-leitfähiges Druckbild nach 3-fachem	

Wiederholungsdruck; unten: leitfähiges Druckbild nach 6-fachem Wiederholungsdruck mit Linien außerhalb des Druckbereichs.	156
Abbildung 86: Druckergebnisse auf dem schwarzen, beschichteten Substrat.	157
Abbildung 87: Leitfähigkeitsmessung der Druckbilder auf Baumwollsubstrat mit vergrößerter Darstellung der Druckergebnisse; oben: dreifache Schichtapplizierung (nicht leitfähig); unten: fünffache Schichtapplizierung (leitfähig).	157

6.3 Schemataverzeichnis

Schema 1: Reaktionsmechanismus der Thiol-In Reaktion. ⁶⁹	9
Schema 2: Synthese des Alkinmonomers MPE.	11
Schema 3: Ablaufender Reaktionszyklus der Thiol-En Reaktion mit nicht homopolymerisierbaren En-Monomeren. ¹⁸	46
Schema 4: Ablaufender Reaktionszyklus der Thiol-En Reaktion mit homopolymerisierbaren Acrylatmonomeren. ¹⁸	47

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Materialeigenschaften des MPE Alkinmonomers und dessen fotogehärteten Thiol-In Formulierungen, im Vergleich zu den Referenzproben BDA und MBDA.	16
Tabelle 2: Ergebnisse der antimikrobiellen Untersuchungen.	29
Tabelle 3: Zusammensetzungen der drei Monomere in mol% und den entsprechenden funktionellen Gruppenverhältnissen (in Klammern). Weiß: Referenzformulierung A reines MA, B reine Thiol-En-Reaktion, C reine Thiol-In-Reaktion; grün (1-3): Thiol-En Harze mit Überschuss MA zu Thiol; blau (4-6): Thiol zu Alkin stöchiometrisch mit variierendem MA Anteil; rot (7-9): Thiol stöchiometrisch zu Alkin und MA; gelb (10-12): Überschuss Thiol zu Alkin, aber Unterschuss Thiol zu MA.	53
Tabelle 4: Ergebnisse der antimikrobiellen Untersuchungen.	89
Tabelle 5: Belichtungszeiten einzelner Druckschichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Sudan II Menge.	95

Tabelle 6: Prüfkörperabmessungen nach Norm und Geometrie der hergestellten Prüfkörper.	96
Tabelle 7: Viskosität der Formulierung 12 unter Zugabe der Komplexbildner vor der Lagerung und nach 2 Tagen bei 70 °C.	114
Tabelle 8: Ergebnisse der Widerstandsmessung mittels Multimeter der untersuchten Trocknungsmethoden.	147

7 Literaturverzeichnis

- 1 B. de Gans, P. C. Duineveld and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 203–213.
- 2 C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, *Radiation curing of polymeric materials. Photocurable Coatings*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, vol. 417.
- 3 C. N. Ionita, M. Mokin, N. Varble, D. R. Bednarek, J. Xiang, K. V. Snyder, A. H. Siddiqui, E. I. Levy, H. Meng and S. Rudin, eds., *Challenges and limitations of patient-specific vascular phantom fabrication using 3D Polyjet printing*, International Society for Optics and Photonics, 2014, vol. 9038.
- 4 A. Hancock and L. Lin, *Pigm. Resin. Technol.*, 2004, **33**, 280–286.
- 5 S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl and R. Liska, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 257–286.
- 6 G. Russmueller, R. Liska, J. Stampfl, C. Heller, A. Mautner, K. Macfelda, B. Kapeller, R. Lieber, A. Haider, K. Mika, C. Schopper, C. Perisanidis, R. Seemann and D. Moser, *Materials*, 2015, **8**, 3685–3700.
- 7 G. T. Klein, Y. Lu and M. Y. Wang, *World Neurosurg.*, 2013, **80**, 233–235.
- 8 E. Farré-Guasch, J. Wolff, M. N. Helder, E. A. Schulten, T. Forouzanfar and J. Klein-Nulend, *J. Oral and Maxillofac. Surg.*, 2015, **73**, 2408–2418.
- 9 C. D. Calnan, *Contact Derm.*, 1980, **6**, 53–54.
- 10 L. S. Andrews and J. J. Clary, *J. Toxicol. Environ. Health*, 1986, **19**, 149–164.
- 11 M. Friedman, J. F. Cavins and J. S. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3672–3682.
- 12 a) C. E. Hoyle and C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2010, **49**, 1540–1573; b) C. Decker, *Acta Polym.*, 1994, **45**, 333–347.
- 13 A. Oesterreicher, J. Wiener, M. Roth, A. Moser, R. Gmeiner, M. Edler, G. Pinter and T. Griesser, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 5169–5180.
- 14 A. Oesterreicher, S. Ayalur-Karunakaran, A. Moser, F. H. Mostegel, M. Edler, P. Kaschnitz, G. Pinter, G. Trimmel, S. Schlögl and T. Griesser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 3484–3494.
- 15 A. Oesterreicher, C. Gorsche, S. Ayalur-Karunakaran, A. Moser, M. Edler, G. Pinter, S. Schloegl, R. Liska and T. Griesser, *Macromol. Rapid Commun*, 2016, **37**, 1701–1706.
- 16 A. Oesterreicher, A. Moser, M. Edler, H. Griesser, S. Schlögl, M. Pichelmayer and Griesser Thomas, *Macrom. Mater. Eng.*, 2017, **302**, 1600450.
- 17 B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2009, **42**, 211–217.
- 18 A. Lowe and C. Bowman, *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, RSC Publishing, Cambridge, 2013.

- 19 J. W. Chan, J. Shin, C. E. Hoyle, C. N. Bowman and A. B. Lowe, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4937–4942.
- 20 H. Peng, C. Wang, W. Xi, B. A. Kowalski, T. Gong, X. Xie, W. Wang, D. P. Nair, R. R. McLeod and C. N. Bowman, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6819–6826.
- 21 A. Mautner, X. Qin, H. Wutzel, S. C. Ligon, B. Kapeller, D. Moser, G. Russmueller, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2013, **51**, 203–212.
- 22 J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski and J. M. DeSimone, *Science (New York, N.Y.)*, 2015, **347**, 1349–1352.
- 23 a) B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülder and E. Schmachtenberg, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, **293**, 799–809; b) R. Liska, M. Schuster, R. Inführ, C. Turecek, C. Fritscher, B. Seidl, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, F. Varga, H. Lichtenegger and J. Stampfl, *J. Coat. Technol. Res.*, 2007, **4**, 505–510.
- 24 M. Lipowiecki, M. Ryvolová, Á. Töttösi, N. Kolmer, S. Naher, S. A. Brennan, M. Vázquez and D. Brabazon, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2014, **102**, 4127–4135.
- 25 B. Husár, C. Heller, M. Schwentenwein, A. Mautner, F. Varga, T. Koch, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2011, **49**, 4927–4934.
- 26 A. Mautner, B. Steinbauer, S. Orman, G. Russmüller, K. Macfelda, T. Koch, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 1987–1997.
- 27 S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr and R. Mülhaupt, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10212–10290.
- 28 A. B. Lowe, *Polym. Chem*, 2010, **1**, 17.
- 29 N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7964–7969.
- 30 S. Ye, N. B. Cramer, I. R. Smith, K. R. Voigt and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2011, **44**, 9084–9090.
- 31 R. Das, X. He and K. Ghaffarzadeh, *IDTechEx*, 2019.
- 32 M. Pudas, N. Halonen, P. Granat and J. Vähäkangas, *Prog. Org. Coat.*, 2005, **54**, 310–316.
- 33 V. Subramanian, J. B. Chang, A. de La Fuente Vornbrock, D. C. Huang, L. Jagannathan, F. Liao, B. Mattis, S. Molesa, D. R. Redinger and D. Soltman, eds., *Printed electronics for low-cost electronic systems: Technology status and application development*, IEEE, 2008.
- 34 W. Wu, *Nanoscale*, 2017, **9**, 7342–7372.
- 35 Y. Aleeva and B. Pignataro, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 6436–6453.
- 36 L. Liu, X. Wan, L. Sun, S. Yang, Z. Dai, Q. Tian, M. Lei, X. Xiao, C. Jiang and W. Wu, *RSC Advances*, 2015, **5**, 9783–9791.

- 37 S. B. Fuller, E. J. Wilhelm and J. M. Jacobson, *J. Microelectromech. Syst.*, 2002, **11**, 54–60.
- 38 Z. Wu, S. Yang and W. Wu, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1237–1259.
- 39 J. Park and J. Moon, *Langmuir*, 2006, **22**, 3506–3513.
- 40 Y. Chang, D.-Y. Wang, Y.-L. Tai and Z.-G. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 25296–25301.
- 41 S. B. Walker and J. A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1419–1421.
- 42 H. P. Le, *J. Imaging Sci. Techn.*, 1998, **42**, 49–62.
- 43 S. H. Ko, J. Chung, H. Pan, C. P. Grigoropoulos and D. Poulikakos, *Sens. Actuators, A*, 2007, **134**, 161–168.
- 44 P. F. Moonen, I. Yakimets and J. Huskens, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5526–5541.
- 45 E. Tekin, P. J. Smith and U. S. Schubert, *Soft Matter*, 2008, **4**, 703–713.
- 46 J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Publisher, New York, 1995.
- 47 J. V. Koleske, *Paint & Coatings Industry*, 2002, **18**, 70.
- 48 a) P. Calvert, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3299–3305; b) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E. P. Woo, *Science*, 2000, **290**, 2123–2126; c) H. M. Dante, G. Karles and A. Basak, *NIP & Digital Fabrication Conference*, **2000**, 519–522.
- 49 E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon and J. A. Rogers, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1117–1160.
- 50 D. N. Breslauer, S.J. Muller, L. P. Lee, *Biomacromolecules* 2010, **3**, 643–647.
- 51 B. Derby, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2010, **40**, 395–414.
- 52 N. Reis, C. Ainsley and B. Derby, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 94903.
- 53 a) B. Derby and N. Reis, *MRS bulletin*, 2003, **28**, 815–818; b) D. Jang, D. Kim and J. Moon, *Langmuir*, 2009, **25**, 2629–2635.
- 54 A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer, *Photopolymerization: Fundamentals and Applications*, American Chemical Soc, Washington, DC, 1997, vol. 673.
- 55 N. S. Allen, *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier Applied Science, London, 1st edn., 1989.
- 56 J. P. Fouassier and X. Allonas, eds., *Basics and applications of photopolymerization reactions. New highly reactive acrylate monomers: The importance of the hydrogen abstraction reaction*, Research Signpost, Kerala, India, 2010, vol. 2.
- 57 C. S. Pfeifer, N. D. Wilson, Z. R. Shelton and J. W. Stansbury, *Polymer*, 2011, **52**, 3295–3303.
- 58 N. Caiger, S. Herlihy, M. H. Lee and D. S. Weiss, *IS & NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies on Digital Printing Technologies. Oxygen inhibition*

- effects in UV-curing ink-jet inks*, The Society for Imaging Science and Technology, Springfield, Va, 1999.
- 59 a) L. S. Andrews and J. J. Clary, *J. Toxicol. Environ. Health*, 1986, **19**, 149–164; b) T. R. Crompton, *Additive migration from plastics into foods. A guide for analytical chemists*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, U.K, 2007; c) M. J. Forrest, *Coatings and inks for food contact materials*, Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K, 2006, vol. 186.
- 60 J. Surakka, T. Lindh, G. Rosen and T. Fischer, *Ann. Occup. Hyg.*, 2000, **44**, 635–644.
- 61 a) C. Heller, M. Schwentenwein, G. Russmüller, T. Koch, D. Moser, C. Schopper, F. Varga, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2011, **49**, 650–661; b) C. Heller, M. Schwentenwein, G. Russmueller, F. Varga, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2009, **47**, 6941–6954;
- 62 A. Mautner, X. Qin, G. Kapeller, G. Russmüller, T. Koch, J. Stampfl and R. Liska, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 2046–2052.
- 63 F. H. Mostegel, M. Roth, M. Gassner, A. Oesterreicher, R. Piock, M. Edler and T. Griesser, *Prog. Org.*, 2016, **94**, 116–123.
- 64 Y. Ikada, *J. R. Soc. Interface*, 2006, **3**, 589–601.
- 65 a) J. V. Crivello, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, 1999, **151**, 8–21; b) J. V. Crivello, K. Dietliker and G. Bradley, *Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints*, 2nd edn., 1998.
- 66 J. V. Crivello and E. Reichmanis, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 533–548.
- 67 R. Hoogenboom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3415–3417.
- 68 A. B. Lowe, C. E. Hoyle and C. N. Bowman, *J. Mater. Chem*, 2010, **20**, 4745.
- 69 A. B. Lowe, *Polymer*, 2014, **55**, 5517–5549.
- 70 C. Finzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, **60**, 798–811.
- 71 E. Kobayashi, T. Yoshino, S. Aoshima and Furukawa, *J.J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1995, 2403–2414.
- 72 B. D. Fairbanks, E. A. Sims, K. S. Anseth and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4113–4119.
- 73 Z. Belbakra, Z. M. Cherkaoui and X. Allonas, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **110**, 298–307.
- 74 G. Kühne, J. S. Diesen and E. Klemm, *Angew. Makromol. Chemie*, 1996, **242**, 139–145.
- 75 P. Esfandiari, S. C. Ligon, J. J. Lagref, R. Frantz, Z. Cherkaoui and R. Liska, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51**, 4261–4266.
- 76 E. Klemm, S. Sensfuß, U. Holfter and J. J. Flammersheim, *Angew. Makromol. Chemie*, 1993, **212**, 121–127.

- 77 a) N. Moszner, W. Schöb and V. Rheinberger, *Polym. Bull.*, 1996, **37**, 289–295; b) C. Hoyle, R. Hensel and M. Grubb, *Polymer Photochemistry*, 1984, **4**, 69–80; c) A. L. Andrady, ed., *Plastics and the environment*, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.
- 78 C. E. Hoyle, T. Y. Lee and T. Roper, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2004, **42**, 5301–5338.
- 79 M. Podgórski, E. Becka, M. Claudino, A. Flores, P. K. Shah, J. W. Stansbury and C. N. Bowman, *Dent. Mater.*, 2015, **31**, 1255–1262.
- 80 M. Roth, A. Oesterreicher, F. H. Mostegel, A. Moser, G. Pinter, M. Edler, R. Piock and T. Griesser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 418–424.
- 81 a) E. D. Bergmann, D. Ginsburg and R. Pappo, *Org. react.*, 1959, **10**, 179–556; b) D. P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli and C. N. Bowman, *Chem. Mater*, 2014, **26**, 724–744.
- 82 C. E. Hoyle, A. B. Lowe and C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev*, 2010, **39**, 1355.
- 83 A. R. Molenberg, E. Zamparo, L. Rapillard, S. Cerritelli, WO 2011004255, Compositions for Tissue Augmentation, 2011.
- 84 A. Burmester, B. Luthringer, R. Willumeit and F. Feyerabend, *Biomatter*, 2014, **4**, e967616.
- 85 D. A. Scudiero, R. H. Shoemaker, K. D. Paull, A. Monks, S. Tierney, T. H. Nofziger, M. J. Currens, D. Seniff and M. R. Boyd, *Cancer Res.*, 1988, **48**, 4827–4833.
- 86 A. Pae, S.-S. Kim, H.-S. Kim and Y.-H. Woo, *Int. J. Oral. Max. Impl.*, 2011, **26**, 475–481.
- 87 F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli and R. M. Toscano, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3291–3293.
- 88 J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, 2019.
- 89 a) D. M. Monack, A. Mueller and S. Falkow, *Nat. Rev. Microbio.*, 2004, **2**, 747–765; b) A. S. Chitnis, J. R. Edwards, P. M. Ricks, D. M. Sievert, S. K. Fridkin and C. V. Gould, *Infect. Control Hosp.*, 2012, **33**, 993–1000; c) Y. Ren, M. A. Jongsma, L. Mei, H. C. van der Mei and H. J. Busscher, *Clin. Oral Investig.*, 2014, **18**, 1711–1718; d) T. Wall, K. Nasseh and M. Vujicic, *Health Policy Resources Center Research Brief. American Dental Association. January*, 2014.
- 90 J. C. Tiller, C.-J. Liao, K. Lewis and A. M. Klibanov, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2001, **98**, 5981–5985.
- 91 C. J. Waschinski and J. C. Tiller, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 235–243.
- 92 P. Thebault, E. Taffin de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, F. Guittard and S. Gèribaldi, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, **44**, 717–724.
- 93 C. E. Hoyle and C. N. Bowman, *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 1584–1617.

- 94 J. Yue, P. Zhao, J. Y. Gerasimov, M. van de Lagemaat, A. Grotenhuis, M. Rustema-Abbing, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, A. Herrmann and Y. Ren, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 6756–6767.
- 95 S. P. Wong, W. H. Lim, S. F. Cheng and C. H. Chuah, *Colloid Surface B*, 2012, **89**, 48–52.
- 96 G.-Z. Li, R. K. Randev, A. H. Soeriyadi, G. Rees, C. Boyer, Z. Tong, T. P. Davis, C. R. Becer and D. M. Haddleton, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1196–1204.
- 97 a) M. Labandeira-Rey, F. Couzon, S. Boisset, E. L. Brown, M. Bes, Y. Benito, E. M. Barbu, V. Vazquez, M. Höök, J. Etienne, F. c. Vandenesch and M. G. Bowden, *Science*, 2007, **315**, 1130–1133; b) H. Karch, R. Wiss, H. Gloning, P. Emmrich, S. Aleksić and J. Bockemühl, *Dtsch. Med. Wochenschr*, 1990, **115**, 489–495; c) U. Sonnenborn and R. Greinwald, *Dtsch. Med. Wochenschr*, 1990, **115**, 906–912.
- 98 a) R. Köck, A. Mellmann, F. Schaumburg, A. W. Friedrich, F. Kipp and K. Becker, *Dtsch Arztebl International*, 2011, **108**, 761–767; b) K.-F. Bodmann, *Der Chirurg*, 2010, **81**, 38–49.
- 99 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem*, 1997, **62**, 7512–7515.
- 100 D. Hartmann, A. Oesterreicher, M. Edler and T. Griesser, *Resin Composition suitable for Printing and Printing Methods*. WO2020/016343 A3, 2020.
- 101 B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen and D. M. Spence, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 3240–3253.
- 102 H. Kodama, *Rev. Sci. Instrum.*, 1981, **52**, 1770–1773.
- 103 J. A. Herbert, *J. Appl. Photogr. Eng.*, 1982, **8**, 185–188.
- 104 J.-C. Andre, A. Le Mehaute and O. de Witte, *French patent*, 1984, **84**, 241.
- 105 C. Hull, *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*. US 4575330 A, 1986.
- 106 D. L. Bourell, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2016, **46**, 1–18.
- 107 T. P. Glenn, S. Webster and R. D. Hollaway, *Micromirror device package fabrication method*, Google Patents, 2003.
- 108 C. Sun, N. Fang, D. M. Wu and X. Zhang, *Sensors Actuat. A- Phys*, 2005, **121**, 113–120.
- 109 a) D. B. Pedersen, Y. Zhang, J. S. Nielsen and H. N. Hansen, *A self-peeling vat for improved release capabilities during DLP materials processing. Proceedings of the 2nd International Conference on Progress in Additive Manufacturing*, 2016, 241-245; b) J.-Y. Lee, J. An and C. K. Chua, *Appl. Mater. Today*, 2017, **7**, 120–133.
- 110 A. Dolenc and I. Mäkelä, *Aided Des.*, 1994, **26**, 119–126.

- 111 a) F. P. W. Melchels, J. Feijen and D. W. Grijpma, *Biomaterials*, 2010, **31**, 6121–6130;
b) N. A. Waterman and P. Dickens, *World Class Design to Manufacture*, 1994, **1**, 27–
36; c) D. T. Pham and R. S. Gault, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 1998, **38**, 1257–1287.
- 112 R. Januszewicz, J. R. Tumbleston, A. L. Quintanilla, S. J. Mecham and J. M. DeSimone, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2016, **113**, 11703–11708.
- 113 D. J. O'sullivan, *Stabilized adhesive and curing compositions*. US4100141A, 1978.
- 114 W. A. Green, *Industrial photoinitiators. A technical guide*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- 115 a) F. Goncalves, Y. Kawano, C. Pfeifer, J. W. Stansbury and R. R. Braga, *Eur. J. Oral Sci.*, 2009, **117**, 442–446; b) B. Steinmann, J.-P. Wolf, A. Schulthess and M. Hunziker, *Photosensitive compositions*. US5476748, 1995.
- 116 a) A. L. Coats, J. P. Harrison, J. S. Hay and M. J. Ramos, *Stereolithography resins and methods* US7211368B2, 2007; b) L. U. Kim, J. W. Kim and C. K. Kim, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 2680–2687.
- 117 N. Moszner and U. Salz, *Macromol. Mater. Eng.*, 2007, **292**, 245–271.
- 118 B. Husár, S. C. Ligon, H. Wutzel, H. Hoffmann and R. Liska, *Prog. Org. Coat.*, 2014, **77**, 1789–1798.
- 119 M. S. Karasch and F. R. Mayo, *Chem. Ind.*, 1938, 752.
- 120 C. E. Hoyle, A. B. Lowe and C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1355–1387.
- 121 M. D. Dickey, E. Collister, A. Raines, P. Tsiartas, T. Holcombe, S. V. Sreenivasan, R. T. Bonnecaze and C. G. Willson, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2043–2049.
- 122 N. B. Cramer and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2001, **39**, 3311–3319.
- 123 A. K. O'Brien, N. B. Cramer and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 2007–2014.
- 124 S. K. Reddy, N. B. Cramer and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3681–3687.
- 125 T. Y. Lee, T. M. Roper, C. A. Guymon, E. S. Jonsson and C. E. Hoyle, eds., *Copolymerization mechanism of photoinitiator free thiol-vinyl acrylate systems*, 2006, vol. 941.
- 126 T. Y. Lee, J. Carioscia, Z. Smith and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1473–1479.
- 127 T. Y. Lee, Z. Smith, S. K. Reddy, N. B. Cramer and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1466–1472.
- 128 J. C. Middleton and A. J. Tipton, *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335–2346.
- 129 B. D. Fairbanks, E. A. Sims, K. S. Anseth and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4113–4119.
- 130 C. Gorsche, T. Koch, N. Moszner and R. Liska, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 2038–2047.

- 131 H. van Oosterwyck, J. Duyck, J. Vander Sloten, G. van der Perre, M. de Coomans, S. Lieven, R. Puers and I. Naert, *Clin. Oral Implant. Res.*, 1998, **9**, 407–418.
- 132 a) J.P. Fouassier and J.F. Rabek, eds., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology. Volume 4. Practical Aspects and Applications*, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993, 1-44; b) R. Schwalm, U.V. Coatings Basic, ed., *Recent Developments and New Applications*, Elsevier Science Publishers Ltd., Amsterdam, 2007, 1-139.
- 133 S. Reinelt, M. Tabatabai, N. Moszner, U. K. Fischer, A. Utterodt and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 1415–1425.
- 134 M. Ueda, K. Takase and T. Kurosawa, *Stereolithography resin compositions and three-dimensional objects made therefrom*. US8980971, 2015.
- 135 X. Yuan, A. F. Mak and K. Yao, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **75**, 45–53.
- 136 T. Weigel, G. Schinkel and A. Lendlein, *Expert Rev. Med. Devices*, 2014, **3**, 835–851.
- 137 a) I. Vroman and L. Tighzert, *Materials*, 2009, **2**, 307–344; b) E. A. Emmett, *Contact Derm.*, 1977, **3**, 245–248.
- 138 A. E. Rydholm, C. N. Bowman and K. S. Anseth, *Biomaterials*, 2005, **26**, 4495–4506.
- 139 R. Bail, J. Y. Hong and B. D. Chin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, **38**, 141–145.
- 140 K. Gall, C. M. Yakacki, Y. Liu, R. Shandas, N. Willett and K. S. Anseth, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2005, **73A**, 339–348.
- 141 E. Klemm, U. Gorski, M. Helbig, K. Gattnar, D. Gorski, 2001. International Application WO.
- 142 a) Final Report on the Amended Safety Assessment of Propyl Gallate, *Int. J. Toxicol.*, 2007, **26**, 89–118; b) Final Report on the Safety Assessment of Pyrogallol, *Int. J. Toxicol.*, 1991, **10**, 67–85.
- 143 A. Holy, J. Jindrich, J. Balzarini, E. De Clercq. EU0454, 427, 1991.
- 144 H. D. K. Drew and R. E. Fairbairn, *J. Chem. Soc.*, 1939, 823–835.
- 145 G. Schetty and H. Ackermann, *Angewandte Chemie*, 1958, **70**, 222–231.
- 146 H. Becker, *Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten*. Dissertation, Darmstadt, 2004.
- 147 A. Püntener, *Azofarbstoffe, Metallkomplexe dieser Farbstoffe, deren Herstellung und Verwendung*. 0079858 A1, 1983.
- 148 A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay and A. Salleo, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3–24.
- 149 M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi and Z. Bao, *Adv. Func. Mater.*, 2012, **22**, 421–428.
- 150 M. Pagliaro, R. Ciriminna and G. Palmisano, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008, **1**, 880–891.

- 151 W. S. Wong and A. Salleo, *Flexible electronics: materials and applications*, Springer Science & Business Media, 2009.
- 152 K. F. Teng and R. W. Vest, *IEEE Electron Dev. Lett.*, 1988, **9**, 591–593.
- 153 A. L. Dearden, P. J. Smith, D. Shin, N. Reis, B. Derby and P. O'Brien, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 315–318.
- 154 P. J. Smith, D.-Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby and N. Reis, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 4153–4158.
- 155 S. F. Jahn, T. Blaudeck, R. R. Baumann, A. Jakob, P. Ecorchard, T. Ruffer, H. Lang and P. Schmidt, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3067–3071.
- 156 a) G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 1–12; b) X. Han, Y. Chen, H. Zhu, C. Preston, J. Wan, Z. Fang and L. Hu, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 205304.
- 157 a) B.-U. Hwang, J.-H. Lee, T. Q. Trung, E. Roh, D.-I. Kim, S.-W. Kim and N.-E. Lee, *ACS nano*, 2015, **9**, 8801–8810; b) V. Martinez, F. Stauffer, M. O. Adagunodo, C. Forro, J. Vörös and A. Larmagnac, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13467–13475.
- 158 A. Larmagnac, S. Eggenberger, H. Janossy and J. Vörös, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 7254.
- 159 a) J. Suikkola, T. Björninen, M. Mosallaei, T. Kankkunen, P. Iso-Ketola, L. Ukkonen, J. Vanhala and M. Mäntysalo, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 25784; b) N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Jinno, K. Kuribara, T. Sekitani and T. Someya, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7461.
- 160 Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. Di Prima, X. Su, J.-G. Kim, S. J. Yoo, C. Uher and N. A. Kotov, *Nature*, 2013, **500**, 59.
- 161 a) N. Matsuhisa, D. Inoue, P. Zalar, H. Jin, Y. Matsuba, A. Itoh, T. Yokota, D. Hashizume and T. Someya, *Nat. Mater.*, 2017, **16**, 834; b) Y. Yoon, K. Samanta, H. Lee, K. Lee, A. P. Tiwari, J. Lee, J. Yang and H. Lee, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 14177.
- 162 J. Wang, Z. Chen, Y. Hu, X. Jiang, D. Chen and W. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 230–233.
- 163 a) D. Kim, S. Jeong, B. K. Park and J. Moon, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 264101; b) J. Doggart, Y. Wu, P. Liu and S. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 2189–2192.
- 164 a) B. M. Amoli, S. Gumfekar, A. Hu, Y. N. Zhou and B. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20048–20056; b) L. Polavarapu, K. K. Manga, K. Yu, P. K. Ang, H. D. Cao, J. Balapanuru, K. P. Loh and Q.-H. Xu, *Nanoscale*, 2011, **3**, 2268–2274.
- 165 J. Perelaer, P. J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S. K. Volkman, V. Subramanian, J. G. Korvink and U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8446–8453.
- 166 J. R. Greer and R. A. Street, *Acta Materialia*, 2007, **55**, 6345–6349.
- 167 H. M. Schiefer, K. S. McClarnon, *Method of printing on plastic substrate using a water-based ink*. US4765243A, 1988.

- 168 a) K. Black, J. Singh, D. Mehta, S. Sung, C. J. Sutcliffe and P. R. Chalker, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 20814; b) X. Nie, H. Wang and J. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **261**, 554–560; c) Chung Kwang-Choon, Cho Hyun-Nam, Gong Myoung-Seon, Han Yi-Sup, Park Jeong-Bin, Nam Dong-Hun, Uhm Seong-Yong and Seo Young-Kwan, *Organic Silver Complexes, Their Preparation Methods and Their Methods for Forming Thin Layers*. US20090120800, 2006.
- 169 J.-T. Wu, S. L.-C. Hsu, M.-H. Tsai and W.-S. Hwang, *Thin Solid Films*, 2009, **20**, 5913–5917.
- 170 F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso and P. J. Paul, *ACS nano*, 2012, **6**, 2992–3006.
- 171 M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 673–685.
- 172 Y. Wen, Y. Liu, Y. Guo, G. Yu and W. Hu, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3358–3406.
- 173 R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen and F. C. Krebs, *Mater. Today*, 2012, **15**, 36–49.
- 174 F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 394–412.
- 175 a) X. Yin and S. Kumar, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 1146–1156; b) D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram and J. Zhang, *Printed organic and molecular electronics*, Springer Science & Business Media, 2013.
- 176 a) J. Noh, D. Yeom, C. Lim, H. Cha, J. Han, J. Kim, Y. Park, V. Subramanian and G. Cho, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2010, **33**, 275–283; b) J. D. Park, S. Lim and H. Kim, *Thin Solid Films*, 2015, **586**, 70–75.
- 177 a) B.-O. Choi, B.-S. Ryu, K.-J. Lim, K.-Y. Kim, D.-S. Kim, S.-N. Yun, Y.-B. Ham, T.-M. Lee, J.-D. Jo and H.-E. Lim, *Method and apparatus for manufacturing electronic device using roll-to-roll rotary pressing process*. US20060254440A1, 2006; b) M. Hösel, R. R. Søndergaard, D. Angmo and F. C. Krebs, *Adv. Eng. Mater.*, 2013, **15**, 995–1001.
- 178 C. Gray, J. Wang, G. Duthaler, A. Ritenour and P. S. Drzaic, eds., *Screen printed organic thin film transistors (OTFTs) on a flexible substrate*, International Society for Optics and Photonics, 2001, vol. 4466.
- 179 M. Allen, J. Leppäniemi, M. Vilkmann, A. Alastalo and T. Mattila, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 475204.
- 180 H.-S. Kim, S. R. Dhage, D.-E. Shim and H. T. Hahn, *Appl. Phys. A*, 2009, **97**, 791.
- 181 I. Mabbett, J. Elvins, C. Gowenlock, P. Jones and D. Worsley, *Prog. Org. Coat.*, 2013, **76**, 1184–1190.
- 182 M. Cherrington, T. C. Claypole, D. Deganello, I. Mabbett, T. Watson and D. Worsley, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 7562–7564.

- 183 T. Watson, I. Mabbett, D. Worsley, H. Wang and L. Peter, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2011, **19**, 482–486.
- 184 M. Vaseem, S.-K. Lee, J.-G. Kim and Y.-B. Hahn, *Chem. Eng. J.*, 2016, **306**, 796–805.
- 185 Y. Farraj, M. Grouchko and S. Magdassi, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 1587–1590.
- 186 H. P. Wu, X. J. Wu, M. Y. Ge, G. Q. Zhang, Y. W. Wang and J. Z. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 1116–1120.
- 187 a) C. Yang, Y. Xie, M. M. Yuen, B. Xu, B. Gao, X. Xiong and C. P. Wong, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2580–2587; b) B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S.-I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers and J. A. Lewis, *Science*, 2009, **323**, 1590–1593.
- 188 a) K. A. Schroder, S. C. McCool and W. F. Furlan, *NSTI Nanotech May*, 2006, **7**, 11; b) E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 241; c) H.-W. Cui, J.-T. Jiu, S. Nagao, T. Sugahara, K. Suganuma, H. Uchida and K. A. Schroder, *RSC Advances*, 2014, **4**, 15914–15922.
- 189 S.-P. Chen, Z.-K. Kao, J.-L. Lin and Y.-C. Liao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 7064–7068.

8 Curriculum Vitae

Name: Delara Hartman, M.Sc.
Geburtsdatum: 10.09.1989, Waldbröl
Nationalität: Deutsch
E-Mail: delara_hartmann@web.de

Ausbildungen und Qualifikationen

- 2016 – 2020** Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe
Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Assoc. Prof. DI Dr. Thomas Grießer
Titel: Funktionelle Lack- und Harzsysteme zur additiven Fertigung von Medizinprodukten und gedruckten Leiterbahnen
- 2008 – 2015** Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn – Chemiestudium
Masterarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger
Titel: Dendronsubstituierte molekulare Speichenräder
- 2005 – 2008** Gymnasium Nümbrecht
- 1999 – 2005** St.-Theresien-Gymnasium Schönberg