

Herstellung und Charakterisierung von Calciumphosphat Keramikfasern für den Einsatz in der Knochenrekonstruktion

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

Zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Alexander Müller

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. M. R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. J. Bill

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2013

Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf

Institut für Textilchemie und Chemiefasern

2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Hr. Prof. Dr. M. R. Buchmeiser für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit am ITCF Denkendorf durchzuführen, sowie ihm und Hr. Dr. Clauß für Ihr großes wissenschaftliches Interesse und Ihre wertvollen Ratschläge bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Jens Neumann, Volker Bauch und Achim Philipp für die produktive gemeinsame Zeit und Atmosphäre im Labor.

Meinen Mitdoktoranden im Allgemeinen und Rebekka Klaas, Stephanie Zinn, Lisa Steudle, Maria Speiser sowie Hannah Winter im Speziellen für die gemeinsame Zeit und Zusammenarbeit.

Hr. Hageroth und Fr. Henzler danke ich für die Anfertigung der zahlreichen REM-Aufnahmen für diese Arbeit.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der ITV Prüflabore des DITF für die Durchführung der Zytotoxizitätstests danken, speziell Fr. Dipl. Biol. Müschenborn.

Dank gilt auch dem Institut für Unfallchirurgische Forschung der Universität Ulm für die Durchführung der Zellisolationen und Zellkultivierungen, speziell Fr. Prof. Dr. Ignatius und Fr. Dr. Tautzenberger.

Mein größter Dank gilt meiner gesamten Familie und meiner Freundin Mina Lalli, für die zahlreichen gemeinsamen Stunden und Ratschläge, die mich bis zum Ende dieser Doktorarbeit getragen haben.

„Verlier den ganzen Verstand, ein halber verwirrt nur“.

C. F. Hill

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach anderen gedruckten oder im Internet verfügbaren Werken entnommen sind, habe ich durch genaue Quellenangaben kenntlich gemacht.

Esslingen, 05.08.2013

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Müller', written in a cursive style.

Alexander Müller

Abkürzungsverzeichnis

ACP	amorphes Calciumphosphat
CaP	Stoffklasse der Calciumphosphate
CDHA	Calcium-defizitäres Hydroxylapatit
(Cl/OH)Ap	Chlor/Hydroxylapatit
DCPD	Dicalciumphosphat-Dihydrat
DCPA	Dicalciumphosphat-Anhydrat
DSC/TG	Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FAp	Fluorapatit
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
MCPM	Monocalciumphosphat-Monohydrat
MCPA	Monocalciumphosphat-Anhydrat
OCP	Octacalciumphosphat
OHAp	Hydroxylapatit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TCP	Tricalciumphosphat
TE	tissue engineering/Geweberekonstruktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TTCP	Tetracalciumphosphat/ <i>Hilgenstockit</i>
Vol.-%	Volumenprozent
VSG	Verseifungsgrad
XRD	X-ray diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Einleitung	4
2.1 Zielstellung	6
3. Allgemeiner Teil	8
3.1 Chemie der Calciumphosphate	8
3.1.1 Monocalciumphosphat Monohydrat/Anhydrat (MCPM/MCPA)	10
3.1.2 Dicalciumphosphat Dihydrat/Anhydrat (DCPD/DCPA)	10
3.1.3 Tricalciumphosphat (TCP)	12
3.1.4 Apatite (Ap)	12
3.2 Geweberekonstruktion	13
3.2.1 Methoden der Geweberekonstruktion	13
3.2.2 Biomaterialien zur Geweberekonstruktion	14
3.2.3 Knochenrekonstruktion und Biokeramiken	15
3.2.4 Calciumphosphat-Biokeramiken (CaP-Biokeramiken)	17
3.3 Keramikfasern	19
3.4 Verfahrenswege der Keramikfaserherstellung	19
3.4.1 Indirekte Faserherstellung von CaP-Keramikfasern	20
3.4.2 Direktherstellung von CaP-Keramikfasern	20
3.4.3 Slurry Prozess: grobkörnig disperse Präkursoren	22
3.5 Struktureigenschaften der Spinnssysteme	22
3.6 Rheologie	24
3.6.1 Beanspruchung und resultierende Deformation	24
3.6.2 Linear-viskoelastisches Verhalten	27
3.7 Sintern und Sinteradditive	31

3.8 Phasenanalyse über Pulverdiffraktometrie	33
4. Experimenteller Teil	38
4.1 Herstellung von Calciumphosphat-Keramikfasern	38
4.2 Keramische Präkursoren und anorganische Additive	38
4.3 Polymere Spinnadditive	40
4.4 Stabilisierungsreagenzien	41
4.5 Synthese der molekulardispersen Spinnssysteme	41
4.5.1 Präkursoren für CaP-Keramiken	41
4.5.2 Präkursoren für M_xO_y -Keramiken	42
4.5.3 Polymere Spinnadditive und Stabilisatoren	42
4.5.4 Reduktion des Lösungsmittels und resultierende Spinnssysteme	43
4.6 Faserherstellung	45
4.6.1 Manuelle Faserherstellung	45
4.6.2 Rotations-Jet-Spinnprozess	46
4.7 Trocknung und Pyrolyse	46
4.8 Sintern und Phasenbildung	46
4.9 Charakterisierungsmethoden	47
4.9.1 pH-Wert Messung	48
4.9.2 Rheologie	48
4.9.3 Tensiometrie	48
4.9.4 Ultraschallbehandlung	49
4.9.5 Dynamische Lichtstreuung	49
4.9.6 Lichtmikroskopische Untersuchungen	49
4.9.7 DSC/TG	49
4.9.8 Röntgenbeugung (XRD)	50

4.9.9	Infrarotspektroskopie	50
4.9.10	Rasterelektronenmikroskopie	50
4.9.11	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	51
5.	Biokompatibilitätstests	51
5.1	Bestimmung der in-vitro Zytotoxizität (TOX)	51
5.2	Zellisolation/-kultivierung und Analysen	53
5.2.1	Reagenzien	53
5.2.2	Verbrauchsmaterialien	54
5.2.3	Medien	54
5.2.4	Geräte	55
5.2.5	Kits	55
5.2.6	Primerpaare	56
5.2.7	Methoden	56
6.	Prinzipien der Faserherstellung	61
6.1	Keramische Präkursoren	62
6.1.1	CaX_2 -Salze als Calciumoxid-Präkursoren	62
6.1.2	Verbindungen des Typs $\text{P}(=\text{O})\text{R}_3$ als P_2O_5 -Präkursoren	63
6.1.3	Polymere Spinnadditive	64
6.2	Die Herstellung der Spinnssysteme	64
6.3	Struktureigenschaften und Stabilitäten	65
6.3.1	Spinnssysteme auf Basis von Poly(vinylpyrrolidon)/K1-K7/ H_2O	65
6.3.2	Stabilisierte Spinnssysteme auf Basis von PVP/K1+K6/ H_2O	65
6.3.3	Poly(vinylpyrrolidon)/K8/EtOH Spinnssysteme	72
6.3.4	Poly(vinylalkohol)/K6/ H_2O Spinnssysteme	75
6.3.5	Poly(ethylenoxid)/K6/ H_2O Spinnssysteme	79

6.3.6	Modifikation der Spinnsysteme zur Generierung multinärer Systeme	87
7.	Faserherstellung im Labormaßstab	88
7.1	PVP/K1+K6/CA Grünfasern aus Wasser	88
7.2	PVP/K8 Grünfasern aus Ethanol	91
7.3	PEO/K6 Grünfasern aus Wasser/Ethanol	92
8.	Faserherstellung über das RJS-Verfahren	98
9.	Der Brennprozess	104
9.1	Thermische Umsetzung von PVP/K1+K6/CA Fasern aus H ₂ O	106
9.2	Thermische Umsetzung von PEO/K6 Fasern aus H ₂ O/EtOH	109
9.2.1	Thermogravimetrische/Kalorimetrische Analytik	109
9.2.2	Zusammensetzung und Phasenumwandlung	111
9.2.3	Intermediär- und Finalstrukturen der Keramikfasern aus PEO/K6	122
9.3	Optimierung der (Cl/OH)Ap-Keramikfaser-Mikrostruktur	127
9.3.1	Variablen der thermischen Umsetzung von PEO/K6 Grünfasern	127
9.3.2	Optimierung der PEO/K6 Grünfasern	131
9.3.3	PEO/K6 Grünfasern mit Sinteradditiven	133
9.3.4	PEO/K6 Keramikfasern mit erhöhtem theoretischen Glasbildneranteil	135
10.	Biokompatibilität	144
10.1	Herstellung der Probekörper	144
10.2	Zytotoxizität	144
10.3	Zellwachstum und osteogene Differenzierung	147
10.3.1	Probekörper aus (Cl/OH)Ap/Al ₂ O ₃ -Keramikfaserwatten	148
10.3.2	Probekörper aus Ca ₃ (PO ₄) ₂ -Keramikfaserwatten	149
11.	Zusammenfassung	153

1. Abstract

The demand for materials for the reconstruction of damaged or missing tissue grew rapidly in all areas of medicine within the last 50 years; the European market for orthopaedic materials with 70 major suppliers solely generated an annual turnover of EUR 263 million in 2012. The causes of defects are just as diverse as the materials used to fix them. Diseases, accidents, and a steadily increasing average age represent the main causes of the need for replacement materials. Mainly due to the rising average age and the progressive aging of the population, load-bearing tissues can't keep up in their functionality. Classical methods for tissue reconstruction as the allogeneic or autologous approaches are limited by their points of availability and potential to emerge diseases. Man-made, physiologically acceptable so-called biomaterials have filled some of these shortfalls for almost 20 years. The use of biomaterials allows the reconstruction and reparation of hard tissue, for example, defective pine or teeth. Even joint and bone damage can be restored to a degree, with the result that patients can continue their lives close to their old standard of living. The development of such functional biomaterials for medical care, especially for use in reconstructive surgery is, for various reasons, still one of the most challenging areas of research in materials science. Broken or missing, often complex natural scaffold materials are ideally repaired or replaced by different materials with equivalent mechanical, chemical and biological properties as well as corresponding medical function. The damaged tissue is actively reconstructed (tissue engineering, TE). The medical treatment of bone fractures and the reconstruction of bone defects are often called osteosynthesis in case the damaged tissue is reconstructed with an artificial material. In order to develop materials specifically for the osteosynthesis, the composition and function of the bone tissue must be fully understood and substituted with most analogous materials. An ideal material therefore has equivalent properties in terms of its structure and biocompatibility. Calcium orthophosphates represent with 86 wt.-% the main component of the inorganic bone tissue, which with 60 wt.-% is more than half the total weight of bone tissue. By

guided biomineralization in association with organic matter (30 wt.-%), primarily of type I collagen (90 wt.-%) and non-collagenous proteins, a natural composite material is thus formed (10 wt.-% water). This complex, just because naturally formed biocomposite claims highest requirements in case of damage to his replacing grafts and implants. In particular, the calcium phosphate ceramics (CaP) have been and are still attractive materials for bone reconstruction. This is due to their mentioned unique properties and their physiological similarity to the bone. CaP ceramics show biotolerance, bioactivity and controllable degradation rates adaptable to the rate of new bone formation. Their mechanical and thermal properties and controllable porosity complete the application profile of CaP ceramics as structural material for bone reconstruction. Such functional ceramic framework materials exhibit, despite their fragility, sufficient intrinsic strength. This strength must maintain under physiological applied stress while simultaneously be adjusted in its value to the degree of new bone formation.

Despite intensive efforts, it has not yet been possible to develop an artificial CaO/P₂O₅/(H₂O) implant material exhibiting a reversible flexibility while maintaining bone-like structures (spongiosa-like, trabeculae scaffold). Such, new material has great potential as a filling material for bone defects in conjunction with bone cements of higher biodegradation rate or as reinforcing component of CMC-moldings (CMC = ceramic matrix composites) for osteosynthesis.

One approach to realize such materials could be the processing of CaO/P₂O₅/(H₂O) ceramic fibers into non-woven materials with reversible deformation. In the present thesis "preparation and characterization of calcium phosphate (CaP) ceramic fibers for use in bone reconstruction" a contribution is to be made to open new ways of fabricating such attractive materials. This should be achieved by the development of long-term stable spinning systems with adapted flow characteristics, which can be processed into fiber materials by dry spinning processes. The required process characteristics of the systems are identified by means of rheological measurement

methods and tensiometry and can be flexible adjusted to the spinning processes. The fibers of the spun non-woven are composed of polymeric spinning additive, inorganic salts suitable to be converted into a CaP-ceramic (ceramic precursors) and should be examined by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. These precursor fibers can be converted to CaP ceramic fibers via thermal treatment and sintering at elevated temperatures while maintaining fiber structure. The polymeric spinning additives should be removed by a customized intermediate step of thermal treatment. The implementation process of the green fibers (precursor fibers) to the ceramic fibers can be elucidated using powder X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy and DSC/TG measurements and scanning electron micrographs. Non-woven materials from CaP ceramic fibers ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}/\text{Cl})$) are generated with fiber diameters between 10 and 20 microns. Both the structure and composition of the resulting CaP-ceramic fibers can be determined by X-ray and FT-IR spectroscopy. The open porosity and the pore diameter of the non-woven ceramic material above 100 μm is an important property with regard to their colonization with cells and the supply of blood vessels. The porous, spongiosa-like CaP ceramic fiber non-woven materials should then be examined in relation to a medical application. The test specimens are tested for cytotoxic properties and potential cell tests are performed to determine the cell viability. The final objective of this research is to obtain open a porous, mechanically stable, flexible filler for use in osteosynthesis.

2. Einleitung

Der Bedarf an Werkstoffen zur Rekonstruktion defekten oder fehlenden Gewebes wuchs in allen Teilbereichen der Medizin innerhalb der letzten 50 Jahre rasant an, allein der Europäische Markt für orthopädische Werkstoffe erwirtschaftete dabei mit 70 Hauptanbietern einen Jahresumsatz von 263 Mio. Euro in 2012^[1, 2]. Die Ursachen der Defekte sind dabei genauso vielfältig wie die angewandten Werkstoffe zu deren Behebung^[3-5]. Krankheiten, Unfälle sowie ein stetig steigendes Durchschnittsalter stellen die Hauptursachen des Bedarfs an Ersatzwerkstoffen dar. Vor allem bedingt durch das steigende Durchschnittsalter sowie die fortschreitende Überalterung der Gesellschaft werden lasttragende Gewebeteile in ihren Funktionalitäten überlebt. Klassische Methoden zur Geweberekonstruktion wie die allogenen oder autologen Ansätze sind durch ihre Verfügbarkeit und potentiell auftretende Erkrankungen an der Entnahmestelle limitiert^[6-8]. Künstlich hergestellte, physiologisch akzeptierte Biomaterialien füllen bereits seit knapp 20 Jahren einen Teil dieser Versorgungslücke. Der Einsatz von Biomaterialien erlaubt unter anderem die Rekonstruktion und Reparatur von Hartgewebe, z.B. fehlerhafter Gebisse oder Zähne. Auch Gelenk- und Knochenschäden können in einem Maß wiederhergestellt werden, so dass Patienten ihr Leben nahe ihrem alten Standard fortführen können. Die Entwicklung eines solchen funktionellen Biomaterials für die medizinische Versorgung, speziell für den Einsatz in der rekonstruierenden Chirurgie, stellt aus vielfältigen Gründen immer noch einen der anspruchsvollsten Forschungsbereiche der Materialwissenschaften dar^[9]. Defekte oder fehlende, oft komplexe Gewebematerialien werden idealerweise ihren mechanischen, chemischen, biologischen Eigenschaften und ihrer medizinischer Funktion entsprechend, durch den Einsatz unterschiedlichster Materialien repariert oder ersetzt^[10]. Das beschädigte Gewebe wird dabei aktiv rekonstruiert (engl. = *tissue engineering*, TE)^[11]. Bei der medizinischen Versorgung von Knochenbrüchen oder der Rekonstruktion von Knochendefekten spricht man im Falle einer entsprechenden Geweberekonstruktion oft von Osteosynthese.

Um optimale Werkstoffe speziell für die Osteosynthese entwickeln zu können, muss die Zusammensetzung und Funktionalität des Knochengewebes verstanden und möglichst analog nachgeahmt werden. Ein optimaler Werkstoff besitzt äquivalente Eigenschaften bezüglich seiner Struktur und Biokompatibilität. Calcium-orthophosphate stellen mit 86 Gew.-% die Hauptkomponente dieses zu ersetzenden, anorganischen Knochengewebes dar, das mit 60 Gew.-% mehr als die Hälfte dessen Gesamtgewichts ausmacht^[12, 13]. Durch orientierende Biomineralisation im Verbund mit organischen Bestandteilen (30 Gew.-%), maßgeblich zusammengesetzt aus Typ-I-Kollagen (90 Gew.-%) und nicht kollagenen Proteinen, bildet sich so ein natürliches Kompositmaterial (10 Gew.-% Wasser)^[2]. Dieses komplexe, natürlich gebildete Biokomposit stellt im Schadensfall bis heute höchste Ansprüche an seine ersetzenden Transplantate und Implantate.

Insbesondere die Calciumphosphat-Keramiken (CaP) waren und sind in diesem Zusammenhang attraktive Werkstoffe zur Knochenrekonstruktion. Grund dafür sind ihre einzigartigen Eigenschaften und ihre Ähnlichkeit zum physiologischen Knochen. CaP-Keramiken zeigen Biotoleranz, Bioaktivität sowie regulierbare und an den Knochenaufbau anpassbare Abbauraten. Ihre mechanischen und thermischen Eigenschaften, sowie steuerbare Porosität runden das Anwendungsprofil von CaP-Keramiken als Gerüstmaterial für die Knochenrekonstruktion ab. Derartige funktionelle, keramische Gerüstmaterialien besitzen trotz ihrer Brüchigkeit eine intrinsische Festigkeit. Diese Festigkeit muss jedoch unter physiologisch applizierten Belastungen unter gleichzeitigem an den Knochenaufbau angepasstem Abbau erhalten bleiben.

Trotz intensiver Bemühungen ist es bisher noch nicht gelungen, ein künstliches CaO/P₂O₅/(H₂O) Implantatmaterial zu entwickeln, das eine reversible Flexibilität unter Erhalt knochenähnlicher Strukturen (spongiosa-ähnlich, Trabekelgerüst) aufweist. Ein solches, neuartiges Material besitzt hohes Potential als Knochenfüllstoff in Verbindung mit Knochenzementen höherer biologischer Abbaurate oder als

Verstärkungsmöglichkeit von CMC-Formkörpern (engl. = *ceramic matrix composites*) in der Osteosynthese.

2.1 Zielstellung

Ein Lösungsansatz zur Realisierung dieser innovativen Materialien ist der Weg, keramische $\text{CaO/P}_2\text{O}_5/(\text{H}_2\text{O})$ -Fasern zu Watten mit reversibler Deformation zu verarbeiten. In der vorliegenden Arbeit zum Thema „Herstellung und Charakterisierung von Calciumphosphat (CaP)-Keramikfasern für den Einsatz in der Knochenrekonstruktion“ soll ein Beitrag dazu geleistet werden, neue Wege zur Herstellung solch attraktiver Werkstoffe zu ermöglichen. Ziel dieser Arbeit war es, Stoffsysteme zu entwickeln, die über klassische Prozesse der Faserherstellung zu Watten umgesetzt werden können. Hierzu sollen in ihren Fließeigenschaften angepasste, langzeitstabile Stoffsysteme entwickelt werden, die über Trockenspinnprozesse zu Fasermaterialien verarbeitet werden können. Die benötigten Prozesskenndaten der Systeme sollen mittels rheologischer Messverfahren und Tensiometrie identifiziert und flexibel Spinnprozessen angepasst werden. Die Fasern der gesponnenen Watten setzen sich dabei aus einem polymeren Spinnadditiv und keramischen Ausgangsverbindungen (keramische Präkursoren) zusammen und sollen mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht werden. Diese Vorstufenfasern können durch thermische Behandlung und folgendem Sintern bei erhöhten Temperaturen zu CaP-Keramikfasern unter Erhalt der Faserstruktur umgesetzt werden. Das polymere Spinnhilfsmittel soll über einen angepassten Zwischenschritt der Temperaturbehandlung ausgebrannt werden. Der Umsetzungsprozess der Grünfasern (Vorstufenfasern) zu den Keramikfasern kann mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, FT-IR-Spektroskopie und DSC/TG-Messungen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aufgeklärt werden. Es sollen watteähnliche Materialien aus CaP-Keramikfasern ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH/Cl})$) mit Faserdurchmessern zwischen 10 und 20 μm generiert werden. Das Gefüge und die Zusammensetzung der erhaltenen Keramikfasern können mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und FT-

IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die offene Porosität und ein durchschnittlicher Porendurchmesser der Watten $> 100 \mu\text{m}$ sind dabei wichtige Eigenschaften im Hinblick auf deren Besiedlung mit Zellen und Integration mit Blutgefäßen. Die so zu erhaltenden offenporösen, spongiosa-ähnlichen CaP-Keramikfaserwatten sollen anschließend in Bezug auf eine medizinische Anwendung untersucht werden. Die anzufertigenden Probekörper werden auf eventuelle zytotoxische Eigenschaften geprüft und Zelltests zur Ermittlung der Zellviabilität durchgeführt.

Die finale Zielsetzung dieses Forschungsvorhabens ist es, ein offenporöses, mechanisch stabiles, flexibles Füllmaterial für die Anwendung in der Osteosynthese zu erhalten.

Literaturquellen

- [1] M. R. Group, *European Markets for Orthopedic Biomaterials 2012*, <http://mrg.net/Products-and-Services/Syndicated-Report.aspx?r=RPEU20OB11>, 2012
- [2] F. Barrère, T. A. Mahmood, K. de Groot, C. A. van Blitterswijk, *Mater. Sci. Engin. R*, 2008, 59, 38.
- [3] E. Wintermantel, S.-W. Ha, *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren, Vol. 3. ed*, Springer Verlag, Heidelberg, 2002.
- [4] L. L. Hench, *Biomaterials*, 1998, 19, 1419.
- [5] L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 1705.
- [6] E. B. Hunziker, *Osteoarthr. Cartilage*, 2002, 10, 432.
- [7] L. L. Hench, J. M. Polak, *Science*, 2002, 295, 1014.
- [8] S. Lalan, I. Pomerantseva, J. P. Vacanti, *World J. Surg.*, 2001, 25, 1458.
- [9] S. V. Dorozhkin, *Biomaterials*, 2010, 31, 1465.
- [10] R. L. Reis, J. S. Román, *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, CRC Press, 2005.
- [11] S. Barginov, V. Komlev, *Calcium Phosphate based bioceramics for bone tissue engineering*, Trans Tech Publications Ltd, 2008.
- [12] M. J. Olszta, X. Cheng, S. S. Jee, R. Kumar, Y.-Y. Kim, M. J. Kaufman, E. P. Douglas, L. B. Gower, *Mater. Sci. Engin. R*, 2007, 58, 77.
- [13] R. Z. LeGeros, G. Daculsi, J. P. LeGeros, in *Orthopedic Biology and Medicine: Musculoskeletal Tissue Regeneration, Biological Materials and Methods* (Eds.: W. S. Pietrzak, C. A. Vacanti), Humana Press, Totowa, 2008.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Chemie der Calciumphosphate

Die Calciumorthophosphate (CaPs) sind Salze der dreiwertigen Phosphorsäure H_3PO_4 und bilden Verbindungen, die PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} und H_2PO_4^- -Ionen enthalten können^[14]. Die biologisch und mineralogisch auftretenden Verbindungen setzen sich dabei fast ausschließlich aus HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} -Ionen zusammen, Verbindungen mit H_2PO_4^- -Anteil bilden sich nur unter sehr sauren Bedingungen aus^[15, 16]. Die Herstellung und die Chemie der CaPs, Ortho- und Polyphosphate sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Chemie, variierend in ihrer Methodik und Zielgröße der CaPs, sind umfassend in der Literatur beschrieben und zusammengefasst^[17-21]. Speziell die Herstellungsmethoden sind dabei in ihrer Vielfalt kaum zu überblicken. Die Verfahrenswege reichen von klassischer thermischer Umsetzung eines $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems^[22] über zementartige Abbinde-reaktionen saurer und basischer CaPs^[23-25] bis hin zu Sol-Gel-Verfahren^[26] und Prozessen der Biomineralisation^[27-29].

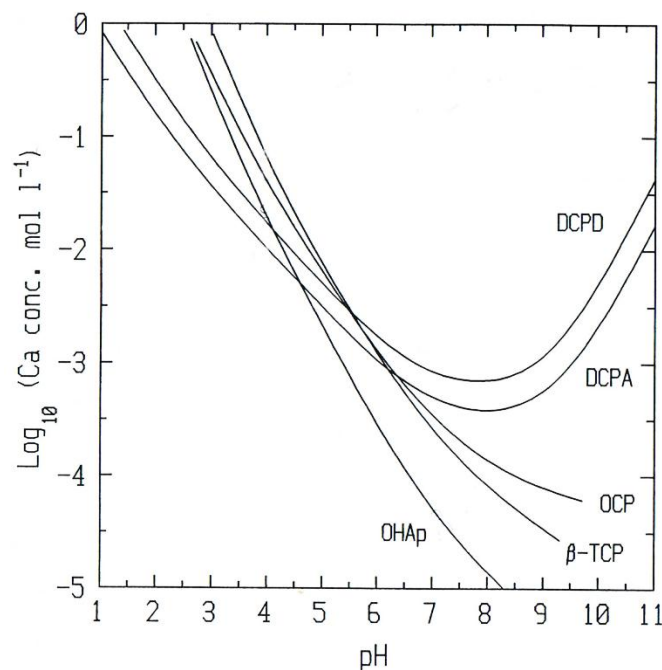


Abbildung 3.1^[14]: Löslichkeitsisothermen von CaPs im System $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bei 37 °C.

Die Referenzen für die Berechnungen, Löslichkeitsprodukte und Stabilitätskonstanten sind in J. C. Elliotts „*Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*“ aufgelistet.

In dieser Arbeit soll spezieller Fokus auf die Herstellung von CaPs aus wässrigen Lösungen und folgender thermischer Umsetzung des $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Systems gesetzt werden. Das Lösungsverhalten der relevanten CaPs in wässrigen Lösungen bei 37°C ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die so synthetisierten CaPs lassen sich anhand unterschiedlichster Charakteristika einteilen, die häufigsten sind dabei das molare Ca/P-Verhältnis und, wie gezeigt, ihre Löslichkeiten. Erweiterte Einsicht in die Chemie der CaPs für wässrige Systeme bietet die grafische Auftragung (Abbildung 3.2) der CaP Spezies bei konstanter Ca^{2+} -Konzentration. Dominierende Spezies im Bereich zwischen $\text{pH} = 0$ bis 2 sind die „freie“ Phosphorsäure sowie H_2PO_4^- und Ca^{2+} -Ionen. Eine schrittweise Erhöhung des pH-Wertes führt zu sequentieller Ausbildung von stabilen Ionenpaaren, sowie einer ersten Fällung von CaHPO_4 ab einem $\text{pH} \approx 6,8$.

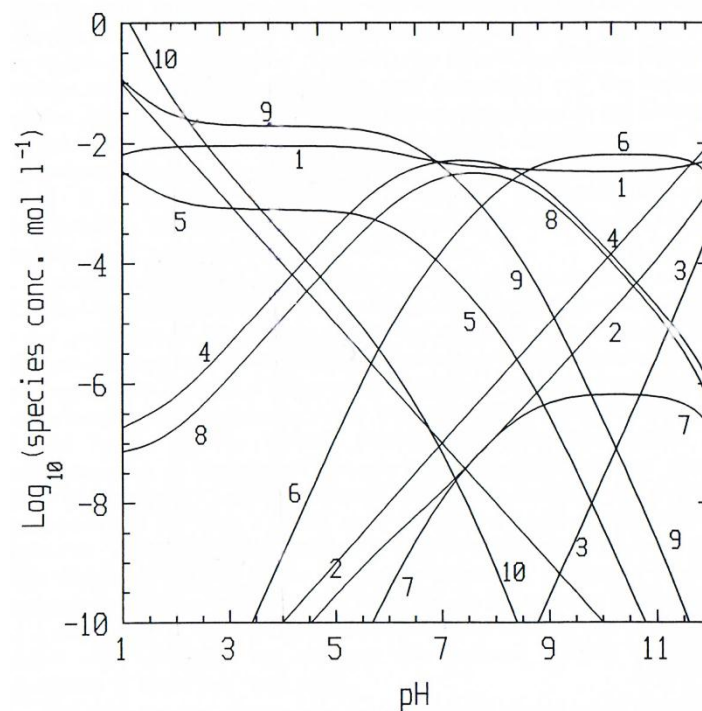


Abbildung 3.2^[14]: Spezies der CaPs für das System $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bei 37°C und einer Gesamtkonzentration an Ca^{2+} von $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. (1) Ca^{2+} ; (2) $[\text{CaOH}]^+$; (3) $[\text{Ca}(\text{OH})_2]^0$; (4) $[\text{CaHPO}_4]^0$; (5) $[\text{CaH}_2\text{PO}_4]^+$; (6) $[\text{CaPO}_4]^-$; (7) PO_4^{3-} ; (8) HPO_4^{2-} ; (9) H_2PO_4^- ; (10) H_3PO_4 .

Die Verbindungen hoher Löslichkeiten des Systems $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ können durch Erhöhung der Temperatur und/oder des Drucks in die schwerlöslichen CaP-Keramiksyste me überführt werden^[30-32]. So können Apatite, Tricalciumphosphate sowie Calciumpyrophosphat Keramiken mit maximalen theoretischen Dichten und

Festigkeiten synthetisiert werden. Im Folgenden sollen die CaPs bezüglich ihrer Eigenschaften und Möglichkeiten zur Herstellung kurz beschrieben werden. Die Reihenfolge der aufgeführten Verbindungen entspricht der Tendenz abnehmender Löslichkeiten.

3.1.1 Monocalciumphosphat Monohydrat/Anhydrat (MCPM/MCPA)

Monocalciumphosphat Monohydrat tritt im $(\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O})$ -Phasendiagramm im Bereich des niedrigsten pH-Bereichs als Monohydrat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MCPM und als wasserfreie Form $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MCPA auf. MCPM hat eine triklone Raumgruppe, $P\bar{1}$ und eine Elementarzelle mit $a = 5,6261(5)$, $b = 11,889(2)$ sowie $c = 6,4731(8)$ Å, $\alpha = 98,633(6)$, $\beta = 118,262(6)$ und $\gamma = 83,3446(6)^\circ$ (25 °C) mit $Z = 2$. MCPA hat ebenfalls eine monokline Raumgruppe, $P\bar{1}$ und eine Elementarzelle mit $a = 7,5577(5)$, $b = 8,2531(6)$, $c = 5,5504(3)$ Å, $\alpha = 109,87(1)$, $\beta = 93,68(1)$ und $\gamma = 109,15(1)^\circ$ (25 °C) mit $Z = 2$.

Beide Formen können einfach aus übersättigten Lösungen ($\text{Ca}/\text{P} = 1$) mit saurem pH-Wert (siehe Abbildung 3.2) gefällt werden. MCPM ist stabil unter Normalbedingungen und kann ab einer Temperatur von 106 °C unter Abgabe von Wasser in MCPA oder $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ umgewandelt werden^[13, 14, 20, 33].

3.1.2 Dicalciumphosphat Dihydrat/Anhydrat (DCPD/DCPA)

Dicalciumphosphat Dihydrat hat die chemische Formel $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD, mineralog. = *Brushit*). DCPD kann als Intermediat bei der Fällung bzw. Kristallisation von OHAp nachgewiesen werden und hat eine monokline Raumgruppe Ia mit den Gitterparametern $a = 5,812 \pm 0,002$, $b = 15,180 \pm 0,003$, $c = 6,239 \pm 0,002$ Å sowie $\beta = 116^\circ \pm 2$ ($Z = 4$). DCPD kann ebenfalls über Fällung aus wässriger Lösung synthetisiert werden (25 °C, pH = 4 bis 5, $\text{Ca}/\text{P} = 1$). Das Anhydrat (DCPA, mineralog. = *Monetit*) kann durch Trocknung von DCPD bei einer Temperatur von 180 °C erhalten werden, ab einer Temperatur von 320 °C bis 340 °C tritt Kondensation zu γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ein^[13, 21, 34].

Zur Herstellung von schwerlöslichen CaP-Biokeramiken über thermische Umsetzung von leichtlöslichen CaPs, ist eine genaue Betrachtung der Phasenverhältnisse unabdingbar. Dabei zeigen sich die Komplexität der Verhältnisse und Umsetzungsmöglichkeiten sowie die Relevanz exakter stöchiometrischer Verhältnisse bei der Herstellung beider CaP-Klassen. Abbildung 3.3 zeigt das Phasendiagramm für das System CaO/P₂O₅ für Temperaturen ab 200 °C. Eine β-Tricalciumphosphat-Keramik kann dabei beispielsweise durch Temperaturerhöhung auf 1100 °C eines CaO/P₂O₅-Gemenges mit dem Verhältnis 3 CaO : 1 P₂O₅ erhalten werden^[35]. Die Keramiken apatitischer Zusammensetzung (10 CaO : 3 P₂O₅ : x H₂O/HCl/HF) werden in erweiterten Phasendiagrammen (Ca(OH)₂/H₃PO₄ /H₂O/HCl/HF) in der Literatur diskutiert, eine exakte Beschreibung sämtlicher Phasenverhältnisse dieser komplexen Systeme liegt bis heute grafisch nicht vor. Trotz ihrer Komplexität kann ein generell gültiger Temperaturbereich zur Synthese apatitischer Keramiken zwischen 600 °C und 1150 °C definiert werden.

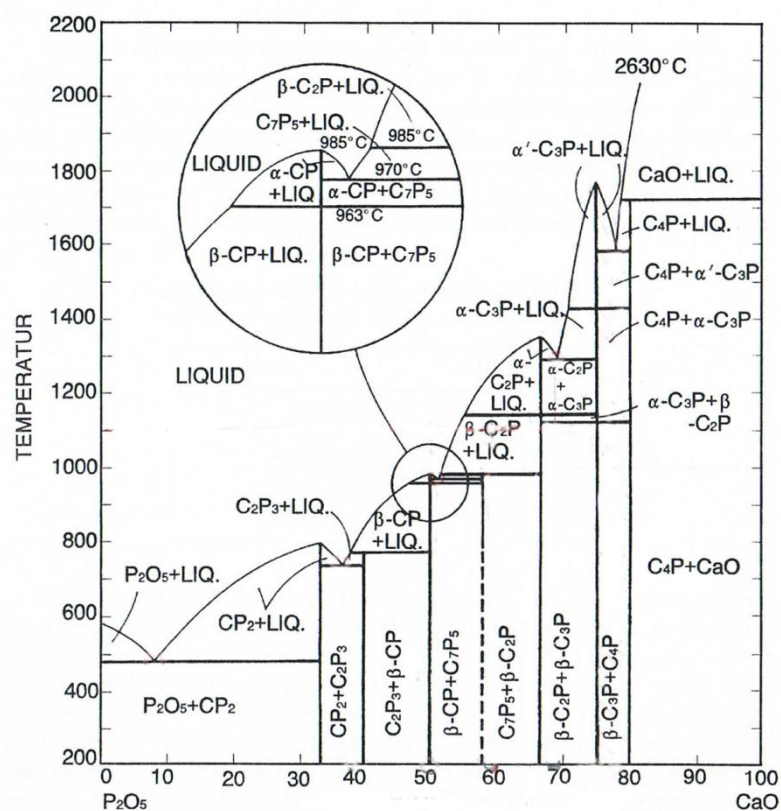


Abbildung 3.3^[36]: Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System CaO/P₂O₅ mit Schmelzpunkten und Inversionstemperaturen, C = CaO, P = P₂O₅, entnommen aus der Literatur von Kreidler und Hummel.

3.1.3 Tricalciumphosphat (TCP)

Wasserfreies Tricalciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kann abhängig von der Temperatur, in verschiedenen Modifikationen, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, auftreten. Die Umwandlungstemperatur liegt dabei bei $1125\text{ }^\circ\text{C}$. Beide TCPs können über thermische Umsetzung von leichtlöslichen CaPs hergestellt werden, eine Synthese aus wässrigen Systemen ist unter Normalbedingungen nicht möglich. $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,887(2)$, $b = 27,280(4)$, $c = 15,219(2)$ Å und $\beta = 126,20(1)^\circ$ mit $Z = 24$. $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R3c$ mit der Elementarzelle $a = 10,439(1)$, $c = 37,375(6)$ Å mit 21 Formeleinheiten pro Elementarzelle. $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Pulver kann durch Umsetzung von DCPA und beispielsweise CaCO_3 , mit einem Ca/P-Verhältnis von $3/2$, nach 24 h bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Nach der Herstellung von $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, der bis $1125\text{ }^\circ\text{C}$ stabilen Phase, kann $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ durch Phasenumwandlung bei Temperaturen über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1430\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Eine Umkehr der Phasen zur bei niedrigen Temperaturen stabilen Form $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erfolgt bei Temperaturen zwischen $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $950\text{ }^\circ\text{C}$ [14, 20, 37-40].

3.1.4 Apatite (Ap)

Die Apatite lassen sich generell mit der Formel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ bzw. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ beschreiben. Dabei kann X beispielsweise von F-Ionen (= $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, Fluorapatit, FAp), OH-Ionen (= $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Hydroxylapatit, OHAp) oder Cl-Ionen (= $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, Chlorapatit, ClAp) und weiteren besetzt werden. Die Apatit-Struktur ist gegenüber Substitutionen seiner Ionen mehr als tolerant, es können zahlreiche substituierte Varianten sowohl im physiologischen Umfeld als auch in Form von Mineralien gefunden werden. Durch einfache Substitutionen der Kationen können beide Ca^{2+} -Positionen sowie die Positionen der Anionen im Apatitgitter ersetzt werden. Gekoppelte Substitutionen können stattfinden, wenn beispielsweise Ca^{2+} durch ein Kation gleicher Größe, jedoch unterschiedlicher Ladung ersetzt wird. Die Elektroneutralität der Verbindung wird dann gewährleistet, indem Anionenpositionen im Gitter ausgleichend mit Ionen angepasster Ladung, ersetzt werden.

Bekannte Ca^{2+} -Substituenten sind dabei die im Folgenden aufgeführten Kationen Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Y^{3+} , Eu^{3+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} sowie Pb^{2+} (die Substitution kann dabei sowohl einfach als auch gekoppelt erfolgen). Eine ebenfalls einfache sowie gekoppelte Anionen-Substitution konnte für folgende Anionen nachgewiesen werden: F^- , OH^- , O^{2-} , Cl^- , S^{2-} , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , MnO_4^{3-} , AsO_5^{3-} , CrO_4^{3-} , VO_4^{3-} , BO_3^{3-} , BO_2^- sowie GeO_4^{4-} . Diese Beispiele der Ionen-Substitution zeigen die Vielfalt der möglichen Verbindungen mit Apatitstrukturen in technischen sowie biologischen Anwendungsbereichen.

Die Grundstruktur der meisten Apatitvarianten ist hexagonal mit der Raumgruppe $P6_3/m$ und Gitterparametern im Rahmen von $a = 9,4 \text{ \AA}$ und $c = 6,9 \text{ \AA}$ mit $Z = 2$. Die meisten Apatite sind stabil gegenüber Zersetzung bis zu einer Temperatur von ca. 1200 bis 1250 °C. Ab dieser Temperatur folgt die thermische Zersetzung zu TCP und CaO, die durch Additive auch bei tieferen Temperaturen induziert werden kann. Apatite können sowohl nasschemisch als auch über thermische Umsetzung von leichtlöslichen CaPs und einer weiteren Calciumquelle, beispielsweise CaCO_3 , mit einem Ca/P Verhältnis von 5/3 synthetisiert werden^[14, 30, 41-47]. Die beiden schwerlöslichen CaPs sind dabei sowohl alleine als auch in Mischungen die CaP-Keramiken mit der häufigsten Anwendung in der Geweberekonstruktion.

3.2 Geweberekonstruktion

3.2.1 Methoden der Geweberekonstruktion

In den Fällen, in denen eine rein pharmazeutische Behandlung nicht mehr ausreicht um die Funktion des Gewebes wiederherzustellen gibt es zwei generelle Verfahrenswege, um die benötigte Funktionalität über Ersatzgewebe zu sichern. Zunächst ist die Entnahme von natürlichem Gewebe von einer Spenderstelle zu nennen (Transplantation), der zweite Weg folgt dem Einsatz synthetischer, vom Körper akzeptierter Materialien (Implantation von Biomaterialien). Die Ersatzmaterialien werden dabei in ihrer Herkunft unterschieden. Wird das Material einem humanen Spender entnommen, wird von allogenen Transplantaten gesprochen, stammt das Material zur Rekonstruktion von einer Entnahmestelle des

Patienten, werden diese als autologe Transplantate deklariert^[5, 48, 49]. Beide dieser Methoden zur Rekonstruktion sind durch Nebenrisiken behaftet. Bei autologen Transplantaten kann das entnommene Gewebe durch den chirurgischen Eingriff absterben, allogene Transplantate können Abstoßungseffekte induzieren. Um solche Probleme zu umgehen, können Implantate über zwei Herangehensweisen optimiert werden. Die erste Möglichkeit besteht in der Besiedlung des Gerüstmaterials mit lebenden Stammzellen, die zu verschiedenen Zelllinien differenzieren können^[7, 50, 51]. Die zweite Möglichkeit besteht im Einsatz von Biomaterialien, die in situ die lokale Geweberekonstruktion anregen. An der Erforschung, Entwicklung und Herstellung solcher Biomaterialien wird seit dem letzten Jahrzehnt des letzten Jahrhunderts interdisziplinär gearbeitet.

3.2.2 Biomaterialien zur Geweberekonstruktion

Die aktuellste Definition des Begriffs „Biomaterialien“ lautet wie folgt: „Ein Biomaterial ist eine Substanz, die mit einer bestimmten Formgebung entwickelt wurde, um alleine oder als Teil eines komplexen Systems den Heilungsprozess therapeutischer oder diagnostischer Behandlungen in der Human- oder Veterinärmedizin zu kontrollieren. Diese Kontrolle verläuft dabei über die Interaktionen mit den Komponenten des umgebenden, lebenden Gewebes“^[52]. Solche Biomaterialien finden bereits zahlreiche klinische Anwendung z.B. als Verbandsmaterialien für Brandwunden, Ergänzung des Gebisses oder sie dienen als komplexe Hüftendoprothetik. Allen synthetischen Materialien des Gewebeersatzes ist gemein, dass es sich um biokompatible Materialien handelt. Unter Biokompatibilität versteht man die Verträglichkeit zwischen einem technischen und biologischen System. Man unterscheidet zwischen Strukturkompatibilität (angepasste, oft anisotrope Implantatstruktur) und Oberflächenkompatibilität (biologische, chemische, morphologische und physikalische Oberflächeneigenschaften des Implantats).

Dabei variieren die Biomaterialien genauso in ihrer chemischen Zusammensetzung wie in ihrer Verweilzeit im Körper. Die meist verwendeten Materialklassen stellen

sicherlich Metalle, Polymere und Keramiken bzw. Gläser sowie kombinierte Kompositmaterialien dar. Die Metalle (oft Permanentimplantate genannt, aufgrund sehr langer Verweilzeiten) zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilitäten, hohe Elastizitäten und einfache, vergleichsweise günstige Herstellung aus^[3]. Polymere und Keramiken bzw. Gläser finden hingegen oft Anwendung in Form von Temporärimplantaten, wie z.B. abbaubaren Knochenzementen oder Knochenschrauben sowie als bioaktive Beschichtungen zur Fixierung nicht-bioaktiver Materialien. Mit genäherter Beschreibung sinken in genannter Reihenfolge die mechanischen Stabilitäten, das Gewicht und die Bioaktivität nehmen dabei tendenziell zu. Biokeramiken bzw. Biogläser finden dabei vor allem zur Rekonstruktion nicht-lasttragender Knochendefekte Anwendung.

3.2.3 Knochenrekonstruktion und Biokeramiken

Das optimale, künstliche Gerüst zur Knochenrekonstruktion aus anorganischen Biomaterialien ahmt das zu ersetzende Knochengewebe möglichst genau nach. Es muss dazu als dreidimensionale Vorlage dienen, in die Zellen anbinden, sich vermehren, wandern und eine Funktionalität ausbilden können. Die Kriterien für ein erfolgversprechendes Implantatmaterial können dabei, wie von *Jones* und *Hench* postuliert, wie folgt zusammengefasst werden^[53]:

- (1) Das Gerüst besteht aus einem biokompatiblen Material, d.h. es ist nicht zytotoxisch.
- (2) Es bietet wachsendem Gewebe eine dreidimensionale Gerüststruktur.
- (3) Die Gerüststruktur ist charakterisiert durch ein verbundenes makroporöses Netzwerk mit Porengrößen größer als 100 μm . Diese Struktur ermöglicht es Zellen das Material zu infiltrieren, Gewebe auszubilden und eine Blutversorgung zu gewährleisten. Eine Nährstoffversorgung des regenerierenden Gewebes nach der Implantation ist über ein solches Gerüst ebenfalls gewährleistet.

- (4) Das Material gewährleistet eine Anbindung an das umliegende Gewebe ohne das Ausbilden von Narbengewebe, es besteht beispielsweise aus osteokonduktivem Material.
- (5) Es ist eine Oberflächenstruktur vorhanden, welche eine Zelladhäsion fördert, sowie Möglichkeiten zur Adsorption von biologischen Metaboliten bietet.
- (6) Das Material beeinflusst im Idealfall die Gene der knochenbildenden Zellen zu Zelldifferenzierung und -ausbreitung.
- (7) Es resorbiert in derselben Rate in der das Gewebe wieder aufgebaut wird, die Abbauprodukte sind nicht-toxisch und können entweder einfach vom Körper ausgeschieden werden oder wirken positiv auf die Neubildung des Gewebes.
- (8) Der Herstellungsprozess des Gerüstmaterials erlaubt eine flexible Formgebung die dem Defekt angepasst werden kann.
- (9) Das Material ist durch mechanische Festigkeiten, die dem defekten Gewebe angepasst sind, charakterisiert.
- (10) Es besitzt das Potential kommerziell nach den internationalen Standards z. B. (ISO), herstellbar zu sein.

Unter den vielfältigen Biomaterialien, die die genannten Kriterien erfüllen können, finden sich für die Knochenrekonstruktion auch die Klasse der Biokeramiken. Zu den Biokeramiken zählen polykristalline Materialien, Gläser, Glaskeramiken und klassische Keramiken^[9]. Dabei sind sie durch die Stoffsysteme auf wenige Zusammensetzungen beschränkt. Bekannte Beispiele angewandter, biokeramischer Implantatmaterialien sind (beinahe) inertes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ oder ZrO_2 , Keramiken basierend auf Apatiten ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, Hydroxylapatit), A/W-Keramiken ($\text{CaCO}_3/\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$), Tricalciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Ceravital® ($\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$) oder 45S5 Bioglas® ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$)^[54]. Besonders die CaP-Keramiken können individuell in ihren Eigenschaften als Biomaterialien angepasst werden. Die dem anorganischen Anteil des humanen Knochengewebes und Zähnen ähnliche Zusammensetzung machen CaP-Keramiken besonders attraktiv für die

Rekonstruktion von Hartgewebe^[49, 55, 56]. Die exakte Kenntnis des Stoffsystems $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ erlaubt dabei, durch Verschieben des Verhältnisses $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ Gerüstmaterialien mit sowohl bioresorbierbaren als auch bioaktiven Eigenschaften herzustellen.

3.2.4 Calciumphosphat-Biokeramiken (CaP-Biokeramiken)

Implantate aus CaP-Biokeramiken sind nicht zytotoxisch (1), biokompatibel und bioaktiv. Sie sind osteokonduktiv (4) und unterstützen die Adhäsion von Osteoblasten und deren Verbreitung (5)^[13, 57, 58]. Nachteile dieser Materialien sind ihre hohe Brüchigkeit und ihre geringe Resistenz gegenüber Ermüdungsbrüchen. Diese vergleichsweise schlechten mechanischen Eigenschaften in Kombination mit der benötigten Porosität (3) eines angepassten Implantats beschränken die Anwendung von CaP-Keramiken auf nicht-lasttragende Rekonstruktionen^[59, 60]. Weiterhin ist dadurch die Größe der rekonstruierbaren Defekte auf geringe Volumina beschränkt. Dabei bietet die Stoffklasse der Calciumphosphate ein breites Spektrum möglicher Zusammensetzung, eine Übersicht über die möglichen Verbindungen wurde von *Dorozhkin* tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 3.1). Es können nicht alle Verbindungen dieses Systems den Einsatz als einphasige Biomaterialien finden. Die Verbindungen mit einem molaren Ca/P-Verhältnis < 1 besitzen zu große Löslichkeiten und zu hohe Azidität ihrer Lösungen, sie können nur in Verbindung mit anderen Calciumphosphaten Anwendung zur Rekonstruktion finden.

Tabelle 3.1^[9, 21, 34, 49]: Verbindungen des Systems CaO/P₂O₅/H₂O und ihre Haupteigenschaften.

- ^a Diese Verbindungen können nicht aus wässriger Lösung gefällt werden.
^b Kann nicht exakt bestimmt werden. Die Tendenz für Löslichkeit in einem sauren Puffer verläuft wie folgt ACP >> α-TCP >> β-TCP > CDHA >> HA > FA.
^c Stabil bei Temperaturen über 100 °C.
^d Metastabil.
^e Für gewöhnlich wird CDHA als gefälltes OHAp bezeichnet.
^f Für den Fall, dass x = 1, CDHA = Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅(OH).

Ca/P	Verbindung	Summenformel	Löslichkeit (25°C, -log(K _s))	Löslichkeit (25°C, g·l ⁻¹)	pH-Bereich Stabilität
0,5	MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1,14	~18	0,0-2,0
0,5	MCPA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,14	~17	c
1,0	DCPD	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	6,59	~0,088	2,0-6,0
1,0	DCPA	CaHPO ₄	6,90	~0,048	c
1,33	OCP	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	96,6	~0,0081	5,5-7,0
1,5	TCP	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	25,5	~0,0025	a
1,5	TCP	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	28,9	~0,0005	a
1,2-2,2	ACP	Ca _x H _y (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O, n = 3-4,5; 15-20 % H ₂ O	b	b	~5-12
1,5-1,67	CDHA ^e	Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} (0 < x < 1) ^f	~85,1	0,0094	6,5-9,5
1,67	OHAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116,8	~0,0003	9,5-12 ^d
1,67	FAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120,0	~0,0002	7-12
2,0	TTCP	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38-44	~0,0007	a

Die meisten Biokeramiken zur Knochenrekonstruktion beschränken sich in ihrer chemischen Zusammensetzung auf Tricalciumphosphat (α und β), Hydroxylapatit (OHAp) sowie zweiphasiges Calciumphosphat (BCP) und einer Mischung aus α- oder β-TCP. Werden diese Hauptkeramiken in ihren Eigenschaften verglichen zeigt sich Hydroxylapatit, gegenüber α- und β-Tricalciumphosphat, als stabilere Phase unter physiologischen Bedingungen. Grund dafür ist seine geringere Löslichkeit und die daraus resultierende verlangsamte Resorptionsrate^[61, 62]. Anpassen lassen sich die Eigenschaften der CaP-Keramiken durch Variation in Richtung sekundärer Systeme. BCP ist dabei in seinen Resorptionsraten flexibel anpassbar, die Rate nimmt mit steigendem TCP/OHAp-Verhältnis zu.

3.3 Keramikfasern

Die Klasse der anorganischen Fasern beinhaltet Fasern unterschiedlichster Zusammensetzung, eigene Klassen stellen dabei die metallischen und nichtmetallischen Fasern. Zu den nichtmetallischen Fasern werden Keramik- und Glasfasern gezählt. Keramikfasern unterscheiden sich stark in ihren anorganischen Zusammensetzungen und dadurch in ihren Anwendungsprofilen. Allen Keramikfasern ist jedoch gemein, dass sie hochtemperaturstabil sind. Anwendung finden Keramikfasern durch ihre einzigartigen Eigenschaften in unterschiedlichsten Bereichen. Die wohl häufigste Anwendung finden sie in der thermischen, akustischen und elektrischen Isolation^[63]. Mittlerweile steigt auch das Interesse an medizinischer Anwendung, sowohl als Fasermatrix für keramische Matrix-Kompositmaterialien (CMC) als auch in Verbindung mit zementartig abbindenden Füllmaterialien^[64]. Die interessantesten und kompetentesten Stoffsysteme zur Rekonstruktion bestehen dabei aus CaO, SiO₂, P₂O₅, weiteren Alkalioxid- und Erdalkalioxid-Additiven sowie B₂O₃ und Al₂O₃^[65-67].

3.4 Verfahrenswege der Keramikfaserherstellung

Zur Herstellung von anorganischen Fasern zur potentiellen Knochenrekonstruktion stehen die schwerlöslichen CaPs als Zielkeramiken zur Diskussion. Diese CaPs zeichnen sich durch die besten mechanischen Belastbarkeiten sowie optimale Eigenschaften zur Verwendung als Biokeramik zur Knochenrekonstruktion aus^[20, 23, 34]. Um Fasern aus CaPs zu generieren, kann zwischen verschiedenen, allgemeinen Verfahrensansätzen zur Herstellung anorganischer Fasern ausgewählt werden^[68, 69].

3.4.1 Indirekte Faserherstellung von CaP-Keramikfasern

Beim Ansatz der „indirekten“ Faserherstellung wird eine Templatfaser mit keramischen Präkursoren getränkt oder beschichtet. Die anorganische Faser bildet sich im Verlauf der thermischen Umsetzung aus, bei Verwendung einer anorganischen Kernfaser (CVD-Prozess) bleibt diese erhalten. Bei Verwendung einer organischen Hilfsfaser im CVD-Prozess oder bei Tränkung der organischen Faser mit Präkursoren (Relikt-Prozess) wird diese Templatfaser ausgebrannt. Die Nachteile dieses Ansatzes liegen in der schwer zu regulierenden Verteilung bei Infiltration bzw. dem Generieren einer keramischen CaP-Hohlfaser durch den Templatprozess^[70].

3.4.2 Direktherstellung von CaP-Keramikfasern

Der zweite Ansatz geht vom Verspinnen von keramischen Präkursoren zu sogenannten Grünfasern aus, einer „direkten“ Faserherstellung. Für die direkte Faserherstellung anorganischer CaP-Fasern stehen generell vier Verfahrenswege basierend auf den Spinnsystemen zur Auswahl. Diese Wege haben gemeinsam, dass eine sogenannte „Grünfaser“ über einen Spinnprozess hergestellt wird. Für das Spinnen dieser Grünfasern werden Spinnsysteme benötigt, die in ihrem Fließverhalten dem Spinnprozess angepasst sind. Solche Systeme beinhalten im Allgemeinen die keramischen Präkursoren und können zusätzlich ein polymeres Spinnadditiv enthalten. Als Präkursoren werden dabei die ungebrannten Ausgangsmaterialien der keramischen Endphase bezeichnet. Solche Vorstufenmaterialien können Polymere^[71], gelöste Salze^[72], Sol/Gel-Systeme und partikuläre Feststoffe^[73] sein. Eine Unterscheidung der Prozesse erfolgt anhand der genannten Vorstufen. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung mineralischer Fasern ist das Schmelzspinnen von Gemengen, die der Zielkeramik in ihrer Zusammensetzung entsprechen^[74].

PDC-Prozess: polymere Präkursoren

Keramische Präkursoren können in Form von anorganischen und organischen Polymeren vorliegen, versponnen und thermisch umgesetzt werden, wie z.B. Polysilazane (Schmelzspinnen) zur Umsetzung zu anorganischen SiCN-Keramikfasern^[71, 75]. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass keine zusätzlichen organischen Spinnhilfsmittel benötigt werden, die während des Brennprozesses entfernt werden müssen. Die Lösung des anorganischen Polymers (Trockenspinnen) bzw. die Schmelze (Schmelzspinnen) des organischen Polymers muss viskoelastische Fließeigenschaften für den Spinnprozess aufweisen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ohne polymeres Spinnadditiv liegt in den vergleichsweise hohen keramischen Ausbeuten. Bis dato sind keine polymeren, verspinnbaren Verbindungen bekannt, die über einen PDC Prozess zu CaP-Keramikfasern umgesetzt werden können.

Sol/Gel-Prozess : kolloidal-disperse Präkursoren

In diesem Prozess finden kolloidal verteilte anorganische Präkursoren in den Spinnsystemen Anwendung. Oft werden Sol/Gel-Prozesse genutzt, um diese anorganischen Präkursoren kleinstmöglich und homogen (partikuläre Sole) im Lösungsmittel/Spinnpolymer-Gemisch zu generieren^[66]. Diese Spinnsysteme auf Sol/Gel-Basis können über Trockenspinn- sowie Elektrospinnverfahren verarbeitet werden und finden breite Anwendung. Ein Nachteil dieser Sol/Gel-Prozesse liegt in den Stabilitäten der Spinnsysteme gegenüber nicht-induzierten Partikelbildungen und damit verbundenen Änderungen der Fließeigenschaften. Eine Verarbeitung dieser Systeme erfolgt beispielsweise über ein Elektrospinnverfahren.

Lösungsprozess : molekular-disperse Präkursoren

Im Lösungsprozess finden Salze, die zur Zielkeramik umgesetzt werden, Einsatz. Die Salze werden dabei in ihren stöchiometrischen Verhältnissen und Gegenionen so gewählt, dass sie bei kleinen Volumina der Spinnsysteme größtmögliche Löslichkeiten aufweisen. Zu den Salzen werden organische Polymere als

Spinnhilfsmittel zugesetzt, um die benötigten viskoelastischen Fließeigenschaften für den Spinnprozess zu generieren. Diese Polymere werden im Verlauf des Brennprozesses der Grünfasern zu den Keramikfasern ausgebrannt. Der Vorteil solcher Spinnssysteme liegt in den individuell anpassbaren Fließeigenschaften, sowie den meist ausgezeichneten Stabilitäten gegenüber Änderung dieser. Ein Nachteil liegt in den meist geringen keramischen Ausbeuten unter 30 Gew.-%, bedingt durch den Einsatz großer Mengen polymerer Additive. Die in dieser Arbeit vorgestellten Spinnssysteme wurden über den Lösungsprozess hergestellt und zählen zu den molekular-dispersen Spinnssystemen.

3.4.3 Slurry Prozess: grobkörnig disperse Präkursoren

Als Slurry Prozess bezeichnet man die Verarbeitung von Spinnssystemen (Sol/Gel und molekular dispers), zu denen grobkörnige, keramische Partikel zur Steigerung der keramischen Ausbeute und Reduktion des Faserschrumpfes zugegeben wurden. Oft finden hier bereits Partikel der Zielkeramik Anwendung. Diese partikulären Additive können bei zu hohen Zusatzmengen oder zu großen Partikelgrößen die viskoelastischen Fließeigenschaften der Spinnmassen reduzieren. Solche Systeme werden oft nur über ein Ablegeverfahren nach Extrusion in Faserform gebracht^[76].

3.5 Struktureigenschaften der Spinnssysteme

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung bzw. des gewählten Herstellungsprozesses werden Spinnssysteme vor ihrer Verarbeitung dem Spinnverfahren in ihren Fließeigenschaften angepasst. Die Charakterisierung und das Einstellen der Fließeigenschaften erfolgt über rheologische Untersuchungen. Die Spinnssysteme dieser Arbeit wurden an den Herstellungsprozess von Grünfasern mittels Trockenspinnverfahren bzw. Rotationsspinnverfahren angepasst. Ihre rheologischen Eigenschaften wurden untersucht, miteinander verglichen und bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit klassifiziert. Die Spinnssysteme wurden anfänglich mit großem Lösungsmittelvolumen hergestellt. Bei der Charakterisierung solcher Lösungen mit Polymeren wird zwischen verdünnten Partikellösungen und

konzentrierten Netzwerklösungen unterschieden. In den so genannten Partikellösungen sind die gelösten Makromoleküle weit voneinander entfernt, sie können keine bis kaum Verschlaufungen ausbilden. Die Betrachtung der Polymermoleküle kann somit, rheologisch, einzeln erfolgen. Steigt die Polymerkonzentration in der Lösung, wie z.B. bei Reduktion des Lösungsmittelvolumens, nimmt die Anzahl der verschlaufenden Polymermoleküle zu. Oberhalb einer kritischen Konzentration (Überlappungskonzentration) kann das Ausbilden von Netzwerken beobachtet werden. Alle genannten Struktur motive haben direkten Einfluss auf die Fließeigenschaften von polymerhaltigen Lösungen. Das Maß der Überlappung bzw. der Verschlaufungen ist dabei stark von der Solvatisierung des Polymers, intermolekularen Wechselwirkungen, der Temperatur und dem Molekulargewicht der Polymere abhängig. Der Übergang dieser Lösungszustände kann durch einen Anstieg der Viskosität mit steigendem Polymergehalt der Lösung nachgewiesen werden^[77]. Um eine Verarbeitung über Spinnverfahren zu ermöglichen, muss ein bestimmtes Verhalten zwischen viskosem und elastischem Fließverhalten vorliegen, dieses Verhältnis ist in den meisten Spinnsystemen individuell. Anzupassende Systeme können auch durch Zusätze in ihrem Fließverhalten modifiziert werden^[78].

Werden angepasste Spinnsysteme über einen Spinnprozess verarbeitet, kommt es bei den Spinnprozessen zur Änderung dieser Lösungsstrukturen. Die Polymere entknäulen teilweise und werden im Verlauf der Extrusion durch die Düsen teilweise parallelisiert und durch die folgende Verstreckung orientiert. Grundlegend sind Spinnbarkeit eines Systems und sein Fließverhalten direkt miteinander in Korrelation^[79]. Die exakte Charakterisierung solcher Lösungen und das Einstellen der Fließeigenschaften sind über die Rheologie zugänglich^[80].

3.6 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre von den Fließeigenschaften und der Deformation von Körpern. Rheometrische Untersuchungen zeigen die Gesetzmäßigkeiten dieser Vorgänge von Flüssigkeiten, Festkörpern und kolloidalen Systemen unter Einwirkung äußerer Kräfte. Die zentrale Aufgabe der Rheologie ist demnach das Messen, Beschreiben und Erklären des Stoffverhaltens unter Einwirkung von äußeren Kräften und resultierenden Verformungen. Diese Deformationen können über konstitutive Gleichungen mit den applizierten Kräften in Bezug gebracht werden (konstitutive Gleichungen = beschreibende Gleichungen (teilweise exakt, teilweise empirisch)). Die Fließeigenschaften eines Materials sind für seine Produktion, Lagerung und Anwendung von großer Bedeutung.

Beispiele angewandter Rheologie lassen sich dabei in den unterschiedlichsten wissenschaftlichen Teilbereichen finden^[81-85].

3.6.1 Beanspruchung und resultierende Deformation

Um Substanzen bezüglich ihres Fließverhaltens zu charakterisieren, werden diese definierten Kräften ausgesetzt und die resultierenden Deformationen in Abhängigkeit verschiedener Parameter detailliert beschrieben. Dabei unterscheidet man je nach Richtung der einwirkenden Kraft auf die zu deformierende Substanz zwischen drei für die Rheometrie relevanten Fällen (Dehnung, Stauchung, Scherung). Die zur Beschreibung dieser Fälle erforderlichen physikalischen Größen werden mit Hilfe eines Zwei-Platten Modells definiert. Um ein Material einer Scherung auszusetzen existieren zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum Einen kann die Scherung kontinuierlich erfolgen (Rotation), zum Anderen in Form einer oszillierenden Bewegung um eine Ruhelage (Oszillation)^[86].

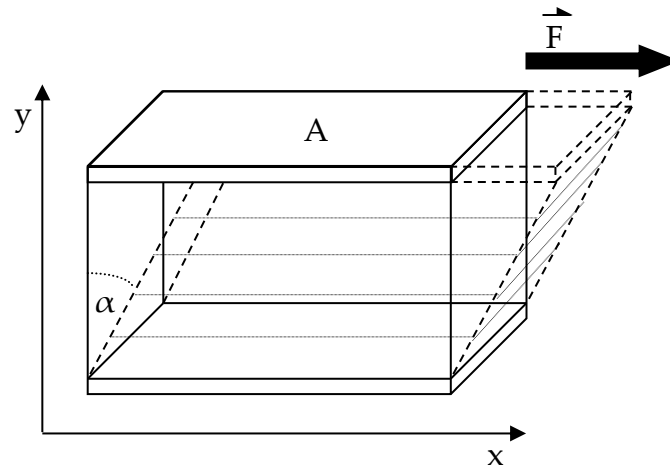


Abbildung 3.4: Zwei-Platten-Modell: Kontinuierliche Scherung (Rotation) unter Einwirkung von Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$ und einer Schubspannung τ . Dabei ist α der Winkel zwischen der Ursprungslage und der resultierenden Lage nach der Scherung (Geschwindigkeitsgefälle).

Lässt man beispielsweise eine obere Platte der Fläche A mit einer Kraft \vec{F} eine Scherbewegung auf eine Substanz zwischen den Platten ausüben, wird diese fließende Substanz in laminarer Strömung um eine Strecke dx in x -Richtung verschoben (Abbildung 3.4). Dabei nehmen die Geschwindigkeiten der laminaren Schichtströmungen linear mit dem Abstand von der bewegten Platte zur ruhenden Platte hin ab. Es resultiert ein Geschwindigkeitsgradient der Strömungsgeschwindigkeiten $\frac{dv}{dy}$. Diesen Gradienten nennt man Deformations- oder auch Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Die rheologischen Grundgleichungen zur Beschreibung eines solchen Schervorgangs im Zwei-Platten-Modell sind dabei:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

Deformation, [-]: $\gamma \equiv \frac{dx}{dy} = \tan \alpha \quad (1.2)$

Deformationsgeschwindigkeit, [$1 \cdot s^{-1}$]: $\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.3)$

Schubspannung, [Pa]:
$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

Stationäre Scherviskosität, [Pa·s]:
$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.5)$$

Die für die Scherung aufzubringende Kraft \vec{F} wird dabei auf die Plattenfläche A bezogen, so wird die Schubspannung τ erhalten. Eine Verknüpfung der Schubspannung mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist über Gleichung 1.4 gegeben. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit (Gleichung 1.5) verläuft dabei für verschiedene Stoffsysteme charakteristisch. Man unterscheidet zwischen newtonschem, strukturviskosem und dilatantem Fließverhalten. Von newtonschem Fließverhalten spricht man, wenn die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit ist, d.h. die Schubspannung ist proportional zur Schergeschwindigkeit. Nimmt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit ab spricht man von Strukturviskosität, dieses Verhalten ist charakteristisch für Polymerschmelzen und konzentrierte Polymerlösungen. Nimmt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit zu, so liegt dilatantes Verhalten vor.

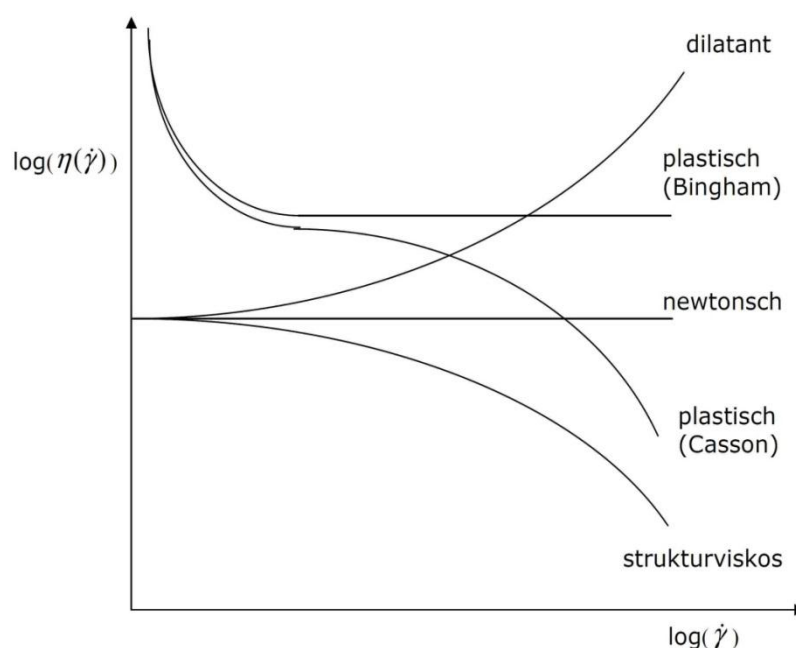


Abbildung 3.5: Charakteristische Viskositätskurven zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens.

3.6.2 Linear-viskoelastisches Verhalten

Viele Materialien weisen gleichzeitig viskoses und elastisches Verhalten auf. Das Konzept einer solchen Viskoelastizität beschreibt die Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit. Die Theorie der linearen Viskoelastizität beschreibt hierbei diejenigen rheologischen Phänomene, die mit dem Erhalt der Ruhestuktur eines temporären Netzwerkes aus verschlauften Molekülketten verbunden sind. Die Theorie der nichtlinearen Viskoelastizität beschreibt viskoelastische Phänomene, die mit einem Abbau der temporären Netzwerkstruktur verbunden sind. Die rheologischen Kenngrößen zur Charakterisierung der linearen Viskoelastizität werden mit Hilfe der Oszillationsmessungen ermittelt. Eine Beanspruchung der Stoffsysteme mit Oszillationsmessungen hat im Vergleich zur Messung über Rotationsbewegungen den Vorteil, dass die oszillatorischen Bewegungen mit kleinsten Frequenzen und Amplituden um die Ruhelage ausgeführt werden können. Sie können, da sie die Ruhestuktur der Probesubstanz kaum ändern, als Sonde zur Betrachtung der temporären Netzwerkstruktur fungieren. Die getrennte Darstellung der viskosen und elastischen Anteile ist somit möglich. Bei den oszillatorischen Messungen der Stoffsysteme werden diese in einem Spalt zwischen zwei Platten mit einer periodischen Deformation $\gamma(t)$ beansprucht, wobei resultierend in der Probe eine ebenfalls periodische Spannung $\tau(t)$ erzeugt wird, die gegenüber der vorgegebenen Deformation eine Phasenverschiebung δ aufweist.

$$\text{Periodische Deformation:} \quad \gamma = \gamma_0 \cdot \cos\{\omega \cdot t\} \quad (1.6)$$

$$\text{Periodische, verschobene Antwort:} \quad \tau = \tau_0 \cdot \cos\{\omega \cdot t + \delta\} \quad (1.7)$$

$$\text{Kreisfrequenz der Schwingung, [rad}\cdot\text{s}^{-1}\text{]:} \quad \omega$$

$$\text{Spannungsamplitude, [Pa]:} \quad \tau_0$$

$$\text{Deformationsamplitude, [-]:} \quad \gamma_0$$

Unter Einbeziehung der Phasenverschiebung δ kann das rheologische Verhalten der Stoffsysteme folgendermaßen kategorisiert werden:

elastisches Verhalten: $\delta = 0$

viskoses Verhalten: $\delta = \frac{\pi}{2}$

viskoelastisches Verhalten: $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$

Zur Veranschaulichung der Schwingungsprozesse werden komplexe Zahlen eingeführt. Dazu werden die Schubspannung und die Deformation durch die entsprechenden imaginären Anteile erweitert und wie folgt dargestellt:

$$\tau^* \equiv \tau_0 (\cos\{\omega \cdot t + \delta\} + i \cdot \sin\{\omega \cdot t + \delta\}) = \tau_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (1.8)$$

$$\gamma^* \equiv \gamma_0 (\cos\{\omega \cdot t\} + i \cdot \sin\{\omega \cdot t\}) = \gamma_0 \cdot e^{i \cdot \omega t} \quad (1.9)$$

$$\dot{\gamma}^* \equiv \frac{d}{dt}(\gamma^*) = i \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot e^{i \cdot \omega t} \quad (1.10)$$

Das viskoelastische Verhalten kann mit Hilfe des komplexen Modul G^* beschrieben werden. Der komplexe Modul G^* ist definiert als Quotient aus komplexer Spannung und komplexer Deformation:

$$G^* \equiv \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \exp\{i \cdot \delta\} = G' + i \cdot G'' \quad (1.11)$$

Der Speichermodul G' gilt als definierendes Maß des elastischen Charakters, d.h. für die im Stoffsystem gespeicherte Deformationsenergie (elastisch, mechan. Äquivalent = Feder) während der Scherung. Der Verlustmodul G'' ist das definierende Maß für den viskosen Charakter des Systems, d.h. für die im Stoffsystem verteilte Energie (viskos, mechan. Äquivalent = Dämpfer):

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (1.12)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (1.13)$$

Als Verhältnis aus Verlust- und Speichermodul wird der Verlustfaktor, $\tan \delta$ postuliert:

$$\tan \delta \equiv \frac{G''}{G'} \quad (1.14)$$

Wobei gilt:

$\tan \delta < 1$: dominantes elastisches Verhalten

$\tan \delta > 1$: dominantes viskoses Verhalten

Der Betrag des komplexen Moduls entspricht dem Verhältnis aus Spannungsamplitude und Deformationsamplitude (Gleichung 1.15). Kombiniert mit der Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens über die komplexe Viskosität η^* ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (1.15)$$

$$\eta^* \equiv \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} \quad (1.16)$$

$$\eta^* = \frac{\tau_0}{i \cdot \omega \cdot \gamma_0} \cdot \exp\{i \cdot \delta\} = \frac{G^*}{i \cdot \omega} = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (1.17)$$

η' stellt ein Maß für das viskose Verhalten dar, η'' beschreibt das elastische Verhalten. Für η' und η'' gelten dabei folgende Einzelbedingungen:

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} \cdot \cos \delta = \frac{G'}{\omega} \quad (1.18)$$

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} \cdot \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (1.19)$$

Und folgend für den Betrag der komplexen Viskosität:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \quad (1.20)$$

Dieser entspricht damit dem Verhältnis aus Spannungsamplitude und Deformationsgeschwindigkeitsamplitude.

In dieser Arbeit wurden neue Spinnsysteme bezüglich ihrer Fließeigenschaften über Oszillationsmessungen an einem Rheometer mit Platte/Platte Geometrie charakterisiert. Gemessen wurden dabei der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$. Um zwischen den Einflussgrößen auf das Fadenziehvermögen differenzieren zu können, wurde $\tan \delta$ aufgetragen und zur reduzierten Darstellungsform der rheologischen Stoffwertfunktionen übergegangen, bei der sowohl der Einfluss der Konzentration als auch der Temperatur eliminiert werden kann. Die Spinnsysteme wurden, mit Hinblick auf die Herstellung über ein Trockenspinnverfahren, bei Temperaturen zwischen 5 °C und 55 °C in Schritten von 5 °C vermessen. Die Messung bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht unter Anwendung des Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzips die Konstruktion von temperaturunabhängigen Masterkurven. Mit Hilfe solcher Masterkurven lässt sich das Fließverhalten der Systeme über große Frequenzbereiche ermitteln und beschreiben. Alle erhaltenen Viskositätsfunktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, mit Hilfe eines dreiparametrischen Carreau-Ansatzes parametrisiert.

3.7 Sintern und Sinteradditive

Der Sinter- oder auch Brennprozess ist zur Generierung kompakter keramischer Materialien mit optimalen Eigenschaften unerlässlich. Dabei ist der Prozess des Sinterns im Detail nicht einheitlich definiert. Allen Definitionen ist jedoch gemein, dass beim Prozess durch eine Temperaturbehandlung eine Verfestigung bzw. eine Verdichtung des aus kompaktierten Pulverteilchen bestehenden Grünkörpers zum mehr oder minder dichten keramischen Körper führt^[63]. Dabei wird der Grünkörper vor dem Sintern oft unter Druck verdichtet, ein druckloses Sintern von CaP-Keramiken bis zur theoretischen Dichte ist bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C möglich. Der so grob beschriebene Vorgang definiert eine möglichst dichte Packung von Partikeln als Ausgangsform, die für einen chemischen Stofftransport erforderliche Wärmebehandlung und dem dabei in der Regel auftretenden Schwund des umzusetzenden Körpers. Charakteristika des Sinterns sind dabei vor allem die Formveränderungen der Gefüge bildenden Partikel durch Diffusionsprozesse und stattfindende chemische Reaktionen. Diese Sintermechanismen sind kontrolliert durch Oberflächen- und Volumendiffusion von Festkörpern bei erhöhten Temperaturen. Generell wandern so Atome oder Ionen des umzusetzenden Materials in Poren oder offene Kanäle zwischen den Körnern des Materials, um die Differenzen der Oberflächenenergien konvexer und konkaver Oberflächen zu kompensieren. Die anzuwendenden Heizraten, Pyrolyse- und Sintertemperaturen und Haltezeiten sind dabei stark vom Ausgangsmaterial abhängig. Im Fall von OHAp Keramiken befinden sich diese meist in den Bereichen von 0,5 K·min⁻¹ bis 3 °C·min⁻¹, 1000 °C bis 1250 °C und 2 bis 5 h^[87]. Miteinander reagierende Ausgangsstoffe können neben der Reduktion der Oberflächenenergie über das chemische Potential eine weitere chemische Triebkraft für den Sinterprozess stellen. Man spricht bei solchen Prozessen von Reaktionssintern, beim Auftreten einer Schmelze im umzusetzenden System unter den gewählten Parametern spricht man von Flüssigphasensintern. Das Sintern von schwerlöslichen CaP-Keramiken wird allgemein dem Festphasensintern zugeordnet. Wird die CaP-Keramik dabei, wie in

dieser Forschungsarbeit, während des Sinterns aus zwei Komponenten generiert, wird dieser Prozess als mehrphasiges Festphasensintern mit Reaktion klassifiziert. Allen aufgeführten Sinterprozessen sind drei Hauptphänomene gemein, (i) die Poreneliminierung, (ii) das Kornwachstum und, (iii) das Porenwachstum. Man gliedert den theoretischen Sinterverlauf in Anfangs- oder Frühstadium, Zwischen- und Endstadium, da die oft komplexen Prozesse nicht mit nur einem Mechanismus zu beschreiben sind. Im Anfangsstadium bilden sich Sinterhalse zwischen den Partikeln aus, die in ihren Halsdurchmessern zunehmen, dabei findet Schwund bis zu 5 Vol.-% statt. Das Zwischenstadium und das Endstadium, in dem die Kanalporen in geschlossene Porosität übergehen, resultieren in Summe im größten Schwund der keramischen Körper. Während dieses Verdichtens ist für gewöhnlich ein Ansteigen der Dichte^[88] und der Festigkeit^[89, 90] der gesinterten CaP-Keramik nachzuweisen. Für die CaP-Keramiken konnten spezifische Prozesse während des Sinterns identifiziert werden. Der erste Schritt beinhaltet das Austreiben von Restfeuchtigkeit, eventuell vorhandener Carbonate und aller flüchtigen Reagenzien, die über die Synthese der Partikel eingeführt wurden. Der zweite Schritt ist das direkte Resultat aus dem ersten und führt zu einer Verdichtung der Keramiken vor dem Sinterprozess. Beim Reaktionssintern führen im Schritt drei alle chemischen Umsetzungen zu Kristallwachstum und weiterführender Abnahme der spezifischen Oberflächen. Im vierten und letzten Schritt werden alle sauren Orthophosphate in andere Phosphate umgewandelt.

Um die Eigenschaften drucklos gesintertter CaP-Keramiken zu verbessern, sind generell zwei Ansatzpunkte möglich. Der Erhalt der CaP-Keramik als Hauptkomponente unter Einsatz von Sinteradditiven^[59, 67, 91, 92] in substöchiometrischen Mengen sowie die Erhöhung des glasbildenden Anteils der Keramik^[93] unter simultaner Variation der Endkeramik in stöchiometrischem Maßstab. Mögliche Sinteradditive für CaP-Keramiken müssen bezüglich ihres Einflusses auf mechanische sowie physiologische Eigenschaften selektiert werden. Es hat sich gezeigt, dass Verbindungen mit Ca^{2+} , P^{5+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , B^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} und F^- , Cl^- ,

O²⁻ sowie CO₃²⁻ als Sinteradditive für schwerlösliche CaP-Keramiken, speziell Ap-Keramiken unter Erhalt oder Verbesserung der oben genannten Eigenschaften Einsatz finden können. Gleiche Kriterien gelten für glasbildende Additive, hier finden vor allem oxidische Verbindungen der genannten Elemente Anwendung.

3.8 Phasenanalyse über Pulverdiffraktometrie

Feststoffe in kristalliner Form sind regelmäßig aufgebaute Systeme, deren Anordnung sich in allen drei Raumrichtungen in periodischen Abständen replizieren lässt. Sie weisen sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung auf. Ein Kristall ist somit ein homogener, aber anisotroper Körper dessen kleinste Struktureinheit als Elementarzelle beschrieben wird. Der Aufbau eines Kristalls auf atomarer Ebene lässt sich mit der Durchführung von Beugungsexperimenten rekonstruieren. Das Beugungsbild hängt dabei von der räumlichen Verteilung der Atome in der Struktur ab (Metrik, Symmetrie, Anordnung). Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlung größenordnungsgemäß den Atom-Abständen in Kristallen entspricht, verhalten sich Kristalle gegenüber Röntgenstrahlung wie dreidimensionale, optische Gitter, welche die Strahlung beugen. Die Beugung der Strahlung findet an sogenannten Netzebenen statt, deren Lage durch die *Miller*-Indizes (h, k und l) im reziproken Raum beschrieben wird. Für eine konstruktive Interferenz ist Bedingung, dass der Gangunterschied der Wellen bei der Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen mit dem Abstand d_{hkl} unter dem Winkel Θ einem ganzzahligen Vielfachen (n) der Wellenlänge (λ) entspricht. Sind diese Bedingungen erfüllt, gilt nach *Bragg*:

$$2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} = n\lambda \quad (1.21)$$

Aus der Intensität und der Lage der gemessenen Röntgenreflexe kann die Kristallstruktur ermittelt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten von Winkeln, Kantenlängen und vorhandener Symmetrie ermöglichen die Unterscheidung zwischen sieben Kristallsystemen (triklin, monoklin, orthorhombisch, rhomboedrisch/trigonal, hexagonal, tetragonal, kubisch)^[94, 95]. Für die Phasenanalyse von Grün- und Keramikfasern lassen sich Messungen am Pulverdiffraktometer

durchführen. Solche Messungen sind vor allem dazu geeignet, Phasenreinheiten und Zusammensetzungen zu überprüfen und zu identifizieren. Dazu wird das bei einer Messung gewonnene Diffraktogramm auf die Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen bereits gemessener Verbindungen bekannter und verifizierter Zusammensetzung überprüft. Amorphe Verbindungen lassen dabei keine Beugung zu, der Anteil kristalliner Substanzen muss zu deren Nachweis mehr als 2 % betragen. Die gemessenen Diffraktogramme werden mittels Software ausgewertet^[96-100].

Literaturquellen

- [3] E. Wintermantel, S.-W. Ha, *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren, Vol. 3. ed*, Springer Verlag, Heidelberg, **2002**.
- [5] L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 1705.
- [7] L. L. Hench, J. M. Polak, *Science*, **2002**, *295*, 1014.
- [9] S. V. Dorozhkin, *Biomaterials*, **2010**, *31*, 1465.
- [13] R. Z. LeGeros, G. Daculsi, J. P. LeGeros, in *Orthopedic Biology and Medicine: Musculoskeletal Tissue Regeneration, Biological Materials and Methods* (Eds.: W. S. Pietrzak, C. A. Vacanti), Humana Press, Totowa, **2008**.
- [14] J. C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, **1994**.
- [15] McConnell, *Am. Miner.*, **1973**, *28*, 215.
- [16] J. O. Nriagu, P. B. Moore, *Phosphate Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**.
- [17] T. Kanazawaa, *Inorganic Phosphate Materials, Vol. 52*, Elsevier, **1989**.
- [18] J. R. V. Wazers, *Phosphorus and its compounds, Vol. 1*, Interscience Publishers, **1958**.
- [19] R. A. Young, W. E. Brown, in *Biological Mineralization and Demineralization* (Ed.: G. H. Nancollas), Springer Verlag, Bering, **1982**.
- [20] M. Valletregi, *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, *32*, 1.
- [21] S. V. Dorozhkin, *Acta Biomat.*, **2010**, *6*, 715.
- [22] D. Bernach-Assolant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**, *23*, 229.
- [23] C. Canal, M. P. Ginebra, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2011**, *4*, 1658.
- [24] I. Khairoun, A. Billon, G. Daculsi, C. Merle, J. M. Bouler, *Key Eng. Mater.*, **2005**, *284-286*, 129.
- [25] S. Saska, N. S. Nunes, E. Aveiro, C. A. C. Pavan, S. H. Santagneli, J. A. D. B. Campos, A. M. M. Gaspar, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Key Eng. Mater.*, **2009**, *396-398*, 237.
- [26] D. B. Haddow, P. F. James, T. V. Noort, *J. Mat. Sc. Mat. Med.*, **1996**, 255.
- [27] L. Wang, G. H. Nancollas, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4628.
- [28] H. Colfen, M. Antonietti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5576.

- [29] R. Kniep, P. Simon, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 1427.
- [30] G. M. Biggar, *Miner. Mag.*, **1966**, 35, 1110.
- [31] H. C. W. Skinner, *Am. J. Sci.*, **1973**, 273, 545.
- [32] R. S. Roth, T. Negas, L. P. Cook, G. Smith, M. A. Clevinger, *Phase diagrams for ceramists, Vol. V*, Better World Books Ltd, Dunfermline, **1984**.
- [33] P. Sarin, S.-J. Lee, Z. D. Apostolov, W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94, 2362.
- [34] S. V. Dorozhkin, *J. Funct. Biomat.*, **2010**, 1, 22.
- [35] S. Serena, L. Carbajal, M. A. Sainz, A. Caballero, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94, 3094.
- [36] E. R. Kreidler, F. A. Hummel, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 524.
- [37] Y. Gonda, K. Ioku, T. Okuda, Y. Shibata, M. Kamitakahara, G. Kawachi, I. Yonezawa, H. Kurosawa, T. Ikeda, *Key Eng. Mater.*, **2009**, 396-398, 253.
- [38] J. T. Y. Lee, *J. Biomat. Nanotech.*, **2011**, 02, 162.
- [39] J. M. Ruan, J. P. Zou, J. N. Zhou, J. Z. Hu, *Powder Metall.*, **2006**, 49, 66.
- [40] M. Schieker, H. Seitz, I. Drosse, S. Seitz, W. Mutschler, *Eur. J. Trauma*, **2006**, 32, 114.
- [41] H. Arce, M. L. Montero, *Key Eng. Mater.*, **2009**, 396-398, 293.
- [42] A. Bigi, E. Boanini, K. Rubini, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 3092.
- [43] S. Chakraborty, S. Bag, S. Pal, A. K. Mukherjee, *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39, 385.
- [44] C.-W. Chen, C. S. Oakes, K. Byrappa, R. E. Riman, K. Brown, K. S. TenHuisen, V. F. Janas, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2425.
- [45] M. E. Fleet, X. Liu, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 2494.
- [46] R. Kniep, P. Simon, *Top Curr. Chem.*, **2007**, 270, 73.
- [47] M. Motskin, D. M. Wright, K. Muller, N. Kyle, T. G. Gard, A. E. Porter, J. N. Skepper, *Biomaterials*, **2009**, 30, 3307.
- [48] D. Bellucci, V. Cannillo, A. Sola, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2012**, 9, 455.
- [49] S. V. Dorozhkin, *Materials*, **2009**, 2, 399.
- [50] R. Langer, J. P. Vacanti, *Science*, **1993**, 260, 920.
- [51] P. X. Ma, *Mater. Today*, **2004**, 7, 30.
- [52] D. F. Williams, *Biomaterials*, **2009**, 30, 5897.
- [53] J. R. Jones, L. M. Ehrenfried, L. L. Hench, *Biomaterials*, **2006**, 27, 964.
- [54] A. Hoppe, N. S. Guldal, A. R. Boccaccini, *Biomaterials*, **2011**, 32, 2757.
- [55] S. Weiner, H. D. Wagner, *Oxford University Press*, **1989**,
- [56] S. V. Dorozhkin, *J. Mater. Sci.*, **2009**, 44, 2343.
- [57] R. Z. LeGeros, R. G. Craig, *J. Bone Miner. Res.*, **1993**, 8, 583.
- [58] K. Anselme, *Biomaterials*, **2000**, 21, 667.
- [59] W. L. Suchanek, M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **1998**, 13, 95.
- [60] K. A. Hing, S. M. Best, W. Bonfield, *J. Mater. Sc. Mater. Med.*, **1999**, 10, 135.
- [61] R. Z. LeGeros, *Calcium phosphates in oral biology and medicine*, Karger, Basel, **1991**.
- [62] R. V.daSilva, C. A. Bertran, E. Y. Kawachi, J. A. Camilli, *J. Craniofac. Surg.*, **2007**, 18, 281.

- [63] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Rainer Telle, **2007**.
- [64] V. F. Janas, K. S. TenHuisen; Ethicon, Inc; Viscous suspension spinning process for producing resorbable ceramic fibers and scaffolds, *US 6451059 B1*, **12.11.1999**.
- [65] P. Wray, in *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 90, American Ceramic Society, **2011**.
- [66] T. Jian, Y. L. Joo; Cornell Research Foundation, Inc.; Calcium phosphate nanofibers, *WO2008028194 A3*, **04.09.2007**.
- [67] W. L. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Biomaterials*, **1997**, 18, 923.
- [68] D. Schawaller, B. Clauß, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Mater. Eng.*, **2012**, 297, 502.
- [69] B. Clauß, in *Ceramic matrix composites* (Ed.: W. Krenkel), WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [70] C. Blenk, Universität Erlangen-Nürnberg (Erlangen), **2004**.
- [71] B. R. N. Yappi, Universität Darmstadt (Darmstadt), **2010**.
- [72] G. Winter, M. Mansmann, N. Schon, H. Schnoring; Production of inorganic fibers, *3,846,527*, **05.11.1974**.
- [73] S. Mohanty, A. P. Rameshbabu, S. Dhara, J. Smialek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, 95, 1234.
- [74] R. Brückner; Anorganische Faser, *EP 0586797B1*, **09.06.1993**.
- [75] E. Bernardo, P. Colombo, I. Cacciotti, A. Bianco, R. Bedini, R. Pecci, K. Pardun, L. Treccani, K. Rezwan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2012**, 32, 399.
- [76] S. Fujii, S. Mori, J. Tabuchi; Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha; Fibrous apatite and method for producing the same, *4659617*, **06.09.1984**.
- [77] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, Basel, **2010**.
- [78] D. D. Braun, M. R. Rosen, *Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application*, William Andrew, New York, **2000**.
- [79] A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Colloid. Polym. Sci.*, **1964**, 198, 60.
- [80] L. Gehm, *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*, Vincentz Verlag, Langenhagen, **1998**.
- [81] M. Dragoni, A. Tallarico, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, **1994**, 59, 241.
- [82] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Hannover, **2006**.
- [83] G. Miyamoto, S. Sasaki, *Computers & Geosciences*, **1996**, 23, 283.
- [84] M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag Düsseldorf GmbH, Düsseldorf, **1991**.
- [85] G. B. Thurston, *Biophys. J.*, **1972**, 12, 1205.
- [86] J. Schurz, *Einführung in die Strukturrheologie*, Verlag Berliner Union GmbH, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, Mainz, **1974**.
- [87] F. N. Oktar, Y. Genc, G. Goller, E. Z. Erkmen, L. S. Ozyegin, D. Tokyan, H. Demirkiran, H. Haybat, *Key Eng. Mater.*, **2004**, 264-268, 2087.
- [88] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, 20, 2377.
- [89] K. A. Khalil, S. W. Kim, N. Dharmaraj, K. W. Kim, H. Y. Kim, *J. Mater. Process. Technol.*, **2007**, 187-188, 417.

-
- [90] A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, B. K. Milthorpe, *Biomaterials*, **1995**, *16*, 409.
- [91] S. J. Kalita, S. Bose, H. L. Hosick, A. Bandyopadhyay, *Biomaterials*, **2004**, *25*, 2331.
- [92] S. J. Kalita, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Ceram. Trans.*, **2003**, *147*, 63.
- [93] R. C. Ropp, *Inorganic Polymeric Glasses*, Elsevier, **1992**.
- [94] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, Vol. 2*, Teubner-Verlag, **1996**.
- [95] Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturbestimmung, Vol. 1*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1987**.
- [96] F. S. C. GmbH, 1.04 ed., Darmstadt, **1998**.
- [97] G. M. Sheldrick, Göttingen, **1997**.
- [98] F. S. C. GmbH, 1.06 ed., Publisher, **1999**.
- [99] G. M. Sheldrick, Göttingen, **1997**.
- [100] G. M. Sheldrick, Göttingen, **1997**.

4. Experimenteller Teil

4.1 Herstellung von Calciumphosphat-Keramikfasern

Der Herstellungsweg der Calciumphosphat-Keramikfasern über molekular-disperse Spinn-systeme wird in den wie folgt aufgeführten Teilschritten diskutiert: die Wahl der keramischen Präkursoren, die Herstellung von Spinn-systemen mit angepassten Fließ-eigenschaften und Stabilitäten, die Verarbeitung der Systeme zu Grünfaser-materialien über geeignete Vorversuche und technische Spinn-verfahren und die thermische Umsetzung über Pyrolyse- und Sinterprozesse der Grünfasern zu CaP-Keramikfasermaterialien. Dabei bestimmen die Wahl der keramischen Präkursoren und der polymeren Spinnadditive maßgeblich die Fließ-eigenschaften, Verarbeitungsparameter und Stabilitäten der Spinn-systeme.

4.2 Keramische Präkursoren und anorganische Additive

Die verwendeten Ausgangsstoffe wurden im Handel aus den angegebenen Quellen bezogen und, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufarbeitung und Reinigungsschritte umgesetzt. Eine Übersicht über die als keramische Präkursoren verwendeten Substanzen ist in Tabelle 4.1 gegeben. Dabei bestimmen die gewählten chemischen Zusammensetzungen und die stöchiometrischen Verhältnisse der keramischen Präkursoren bezogen auf die polymeren Spinnadditive die keramische Ausbeute und geben die Parameter der Pyrolyse und Sinterprozesse vor. Allen verwendeten Substanzen ist gemein, dass sie sich durch gute bis sehr gute Löslichkeiten in den jeweiligen Lösemittelsystemen auszeichnen. Weiterhin wurden die keramischen Präkursoren so gewählt, dass der Masseverlust durch den folgenden Brennprozess möglichst gering gehalten wird und sich die entstehenden Abbauprodukte optimal aus den umzusetzenden Systemen entfernen lassen.

Tabelle 4.1: Verwendete Calcium- und Phosphorverbindungen als $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Präkursoren sowie eingesetzte Sinteradditive und Präkursoren zur Herstellung multinärer Zielkeramiken.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Calciumacetat, $\text{Ca}(\text{OAc})_2$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Calciumnitrat-Tetrahydrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Calciumchlorid-Dihydrat, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Ammoniumdihydrogenphosphat, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	99,999%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Diammoniumhydrogenphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Aminotris(methylenphosphorsäure), 50 Gew.-% in Wasser, $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$	k.A.	Acros, Geel
Graham'sches Salz, $(\text{NaPO}_3)_n$, $n = \text{c.a. } 25$	k.A.	Merck, Darmstadt
Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	85%	Merck, Darmstadt
Phosphorsäure, H_3PO_4	85%	Merck, Darmstadt
n-Butylphosphat	k.A.	AlfaAesar, Ward Hill
Phytinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 50 Gew.-% in Wasser	k.A.	Roth, Karlsruhe
Magnesiumchlorid-Hexahydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Siliciumdioxid, Levasil® SiO_2 , 30 Gew.-% in Wasser	k.A.	AkzoNobel, Bohus
Aluminiumhydroxychlorid, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, Locron® 50 Gew.-% in Wasser	$\geq 99\%$ k.A.	Sigma-Aldrich, St. Gallen Clariant, Sulzbach
Borsäure, H_3BO_3	$\geq 99\%$	Merck, Darmstadt

Zu ausgewählten, spinnbaren Systemen wurden anorganische Partikel in Form von wässrigen oder alkoholischen Dispersionen (bis zu 10 Gew.-%) zugegeben. Diese partikulären Additive wurden eingesetzt um ungenügende keramische Ausbeuten (< 30 Gew.-%) zu erhöhen und den Einfluss solcher Keimbildner (im Fall von $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Nanopartikel-Dispersionen) auf die resultierende Kornstruktur und Morphologie der keramischen Calciumphosphat-Fasern zu untersuchen. Der Einsatz dieser Dispersionen ermöglichte auch die Einführung der Komponenten zur Herstellung und Untersuchung multinärer Systeme bzw. den Zusatz von Sinteradditiven.

4.3 Polymere Spinnadditive

In Tabelle 4.2 ist eine Übersicht über die verwendeten polymeren Additive gegeben.

Tabelle 4.2: Verwendete polymere Additive zur Einstellung der Fließeigenschaften.
*VSG = Verseifungsgrad

Substanz	Reinheit	Anbieter
Poly(vinylpyrrolidon)	≥ 99%	
55,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
1,300,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
Poly(vinylalkohol)	≥ 99%	
56,000 g·mol ⁻¹ , 82 % bis 88 % VSG*		Sigma-Aldrich, St. Gallen
56,000 g·mol ⁻¹ , 98 % VSG*		Sigma-Aldrich, St. Gallen
Poly(ethylenoxid)	≥ 99%	
20,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
35,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
50,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
300,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
600,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
1,000,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen
2,000,000 g·mol ⁻¹		Sigma-Aldrich, St. Gallen

Sämtliche verwendeten Polymere wurden in Form von Lösungen für die Herstellung der Spinnsysteme verwendet. Die Spinnsysteme basierend auf Poly(vinylpyrrolidon) wurden durch Zugabe von Komplexierungsreagenzien stabilisiert um angepasste Viskositäten und Fließeigenschaften für die Verarbeitung generieren zu können.

Eine Zusammenfassung der verwendeten Stabilisierungsreagenzien ist in Tabelle 4.3 gegeben. Die eingesetzten Reagenzien charakterisieren sich durch folgende Eigenschaften: möglichst geringes Molekulargewicht, hohe Löslichkeiten, geringe Werte für ihren pK_{s1} , einen bei Raumtemperatur festen Aggregatzustand, einen Schmelzpunkt über 100 °C sowie ein möglichst geringes stöchiometrisches Verhältnis zur koordinativ gesättigten Komplexierung der Ca^{2+} -Ionen in wässrigen oder alkoholischen Lösungen.

4.4 Stabilisierungsreagenzien

Tabelle 4.3: Verwendete Ca^{2+} -komplexierende Reagenzien zur Herstellung stabilisierter Spinnssysteme.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Zitronensäure, $C_6H_8O_7$	99,5%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Weinsäure, $C_4H_6O_6$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Ethylendiamintetraacetat, $C_{10}H_{16}N_2O_8$	99%	FisherChemical, Schwerte
NTA, $C_6H_9NO_6$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Ethylendiamin, $C_2H_8N_2$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Glycin, $C_2H_5NO_2$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Alanin, $C_3H_7NO_2$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Serin, $C_3H_7NO_3$	99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen

4.5 Synthese der molekulardispersen Spinnssysteme

Folgend soll im Detail auf die Teilschritte der Spinnsystem-Synthese eingegangen werden. Dabei werden Calciumphosphate mit CaP, Verbindungen aus M_xO_y -Präkursoren und Phosphorsäure mit MP abgekürzt.

4.5.1 Präkursoren für CaP-Keramiken

Für die Synthesen der Spinnssysteme wurden Calcium- und Phosphorverbindungen (keramische Präkursoren) in Molverhältnissen zwischen 3 : 2 und 5 : 3 eingesetzt, um in den resultierenden Grünfasermaterialien die Zusammensetzung $3Ca(OH)_2/2H_3PO/H_2O$ und $5Ca(OH)_2/3H_3PO/H_2O$ zu erhalten. Dabei liegt für ein Molverhältnis von

3 : 2 Tricalciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) und für ein Molverhältnis von 5 : 3 Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, OHAp) als Zielstöchiometrie der keramischen Faser vor.

4.5.2 Präkursoren für M_xO_y -Keramiken

Um die keramischen Ausbeuten insuffizienter Systeme auf einen Wert > 30 Gew.-% zu erhöhen und um Additive in die CaP-Keramiken einzuarbeiten, wurden Dispersionen anorganischer Partikel oder Lösungen von Salzen zu den Spinnsystemen zugegeben. Der Gehalt der Additive betrug dabei zwischen 1 Gew.-% und 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu generierenden CaP-Keramiken. Die Additive wurden dabei sowohl in die stabilisierten Spinnlösungen als auch in die im Volumen reduzierten, hochviskosen Spinnsysteme mittels Ultra-Turrax eingearbeitet. Die so modifizierten Spinnsysteme wurden zeitnah zu Grünfasermaterialien verarbeitet und thermisch zu Keramikfaserwatten umgesetzt.

4.5.3 Polymere Spinnadditive und Stabilisatoren

Um strukturviskose Fließeigenschaften zu generieren, wurden polymere Additive mit Molekulargewichten zwischen $20,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $2,000,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowohl einzeln als auch in Mischungen mit Verhältnissen von 80 : 20 Gew.-% bis 95 : 5 Gew.-% niedermolekularem zu hochmolekularem Additiv eingesetzt. Die Verhältnisse von Präkursoren zu polymeren Additiven lagen dabei zwischen 50 : 50 und 70 : 30 Gew.-%. Die allgemeine Syntheseroute ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Zur Synthese wurden die polymeren Additive in den gewählten Lösungsmittelsystemen vor Einsatz gelöst. Nach Erhalt einer klaren Polymerlösung wurden die Lösungen der keramischen Präkursoren zugesetzt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Präkursor, H_3PO_4 -Präkursor und M_xO_y -Präkursor). Es folgte ein Einstellen des pH-Werts durch Zugabe verdünnter Mineralsäuren auf den Bereich der höchsten Löslichkeiten der leichtlöslichen CaPs zwischen $\text{pH} = 0$ bis 1 durch Zugabe von 0,1 M Salzsäure. Bei Systemen, die über eine Regulierung des pH-Wertes nicht zu stabilisieren waren, erfolgte die Zugabe von zusätzlichen Stabilisierungsreagenzien, um die Fällung der

leichtlöslichen CaPs oder MPs bei hohen Gehalten der Spinnssysteme zu unterbinden. Der pH-Wert wurde in solchen Fällen dem Bereich höchster Komplexbildungskonstanten angepasst. Die Zugabe von anorganischen Additiven in Form von Dispersionen erfolgte nach Stabilisierung der Spinnssysteme.

4.5.4 Reduktion des Lösungsmittels und resultierende Spinnssysteme

Die überschüssige Menge Lösungsmittel wurde über mehrere Stunden hinweg bei reduziertem Druck zwischen 250 mbar und 5 mbar und Temperaturen zwischen 25 °C und 50 °C entfernt. Dabei wurden bei Raumtemperatur zähflüssige, molekulardisperse Spinnssysteme mit Feststoffgehalten zwischen 40 Gew.-% und 60 Gew.-% erhalten. Es wurde so viel Lösungsmittel entfernt, dass bei den folgenden rheologischen Charakterisierungen der Fließeigenschaften Werte für die Nullviskositäten von 1 Pa·s bis 100 Pa·s erreicht wurden, maximal jedoch bis 60 Gew.-% Gesamtfeststoffgehalt. Eine weitere Reduktion des Lösungsmittelvolumens über 60 Gew.-% führte in allen Spinnssystemen zur Fällung von Salzen bzw. Gelierung der Spinnssysteme und dem daraus resultierendem Verlust der viskoelastischen Fließeigenschaften. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Destillation durch Absenken des Drucks so durchzuführen, dass es zu möglichst geringer Blasenbildung in der zunehmend viskoserer Masse kam. Die resultierenden Spinnssysteme zeigten, abhängig von den verwendeten polymeren Additiven, unterschiedliche Farben und Stabilitäten. Dabei variierten die Farben zwischen farblos und dunkelgelb, die Stabilitäten lagen zwischen einigen Stunden und mehreren Monaten. Die molekulardispersen, reduzierten Spinnssysteme wurden in Ansatzmengen zwischen 5 g und 1 kg hergestellt.

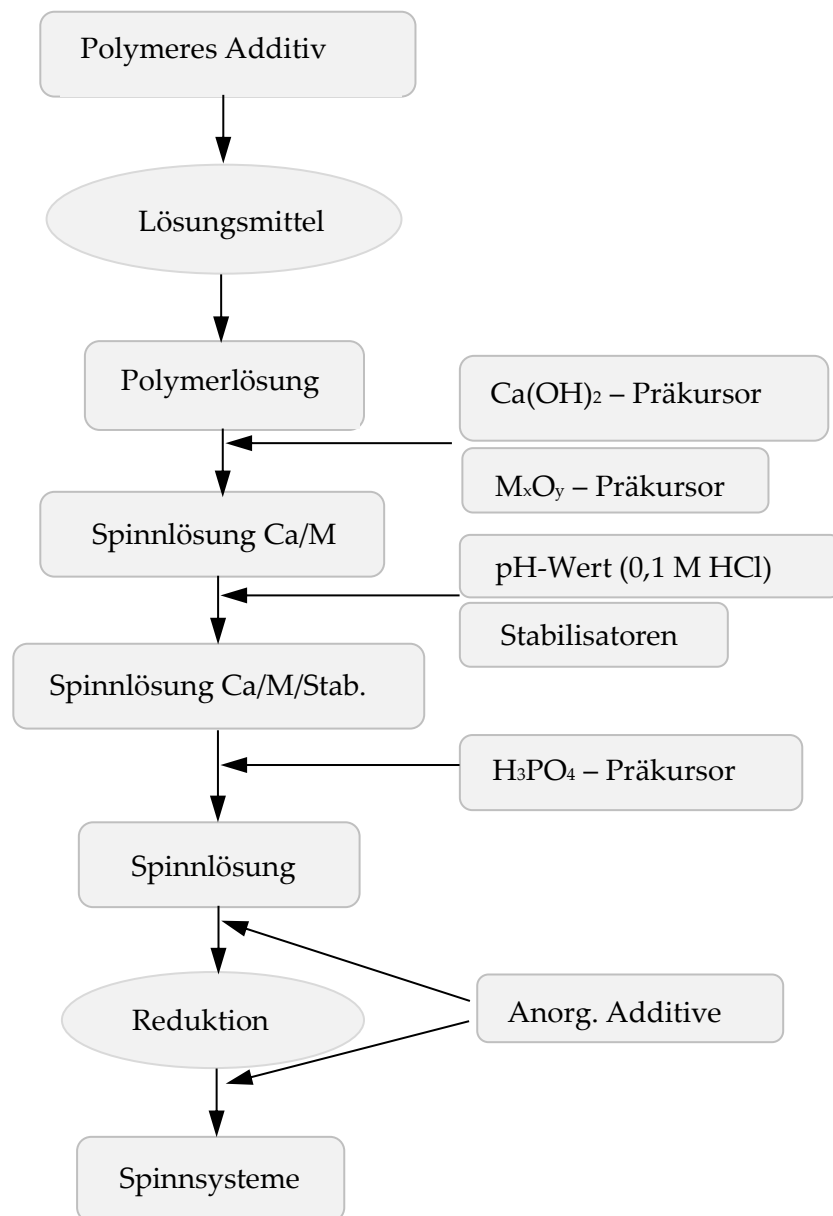


Abbildung 4.1: Allgemein gültiges Schema zur Herstellung molekulardispenser CaP-Spinnsysteme.

4.6 Faserherstellung

Die stabilisierten und bezüglich ihres Fließverhaltens charakterisierten Spinnssysteme wurden über zwei Herstellungsverfahren zu Grünfasermaterialien umgesetzt. Die manuelle Faserherstellung wurde dazu genutzt, zielführend Informationen über thermische Umsetzung und Zusammensetzung der resultierenden, schwerlöslichen CaP-Keramikfasern zu erhalten. Nach erfolgreicher Umsetzung zum CaP-Zielprodukt wurden die Spinnssysteme in größerem Maßstab hergestellt und über den RJS-Prozess zu großen Mengen Grünfaserwatten umgesetzt. Eine thermische Umsetzung der Grünfaserwatten erfolgte analog zu den manuell hergestellten Materialien.

4.6.1 Manuelle Faserherstellung

Die manuelle Faserherstellung erfolgte über zwei verschiedene Wege. Bei der Spritzenextrusion (Volumen 5 ml bis 50 ml) wurden die Spinnssysteme im Trockenschrank aus einer Spritze ohne Kanüle zu Grünfasern mit Faserlängen zwischen 10 cm und 40 cm ausgezogen und bei angepassten Zeiten und Temperaturen getrocknet. Konnten die Systeme zu Fasern verarbeitet werden, wurden Grünfasern über einen Trockenspinprozess im Labormaßstab hergestellt. Dazu wurden die Spinnssysteme über Druckluft aus einer Spritze (25 ml) extrudiert und durch einen Trockenschacht ($\varnothing = 4 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) geführt. Die getrocknete Grünfaser wurde auf eine Spule mit Geschwindigkeiten zwischen $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgewickelt. Ein vorheriges Entgasen der Spinnssysteme war nicht von Nöten. Beim Ablegeverfahren wurden die Spinnssysteme zwischen zwei Metallstücken aufgetragen, anschließend wurden die Metallstücke mit einer Geschwindigkeit von ca. $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 40 % und einer Raumtemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ gezogen. Die daraus resultierenden Grünfasermaterialien wurden auf zwei Metallstangen mit einem Abstand von 15 cm abgelegt und im Trockenschrank getrocknet. Das so getrocknete Grünfasermaterial wurde anschließend unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit verpackt gelagert.

4.6.2 Rotations-Jet-Spinnprozess

Die Spinnsysteme mit Nullviskositäten zwischen 1 - 30 Pa·s wurde in das Vorratsgefäß der Spinnanlage gefüllt (Volumen ca. 450 ml). Eine Entgasung der Spinnsysteme vor dem Spinnprozess war aufgrund der relativ geringen Viskositäten hier nicht von Nöten. Im Rotations-Jet-Spinnprozess (*rotary-jet-spinning*) wurden die Systeme unter Rotation durch eine Lochblende mit wählbarer Lochgeometrie und -Anzahl gepresst und horizontal in einen beheizbaren Zwischenraum extrudiert. Dabei erfolgte eine Verstreckung der noch nassen Grünfasern durch die hohen Rotationsgeschwindigkeiten des Spinnkopfes. Die so erhaltenen Watten aus Grünfasern wurden direkt anschließend luftdicht verpackt gelagert oder vorher einer weiteren Trocknung unterzogen.

4.7 Trocknung und Pyrolyse

Die Einzelfasern bzw. Faserwatten der Grünfasern wurden bei Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C für 1 h getrocknet. Die Fasermaterialien wurden in Abhängigkeit vom gewählten polymeren Additiv pyrolysiert. Die Pyrolyse erfolgte in Al₂O₃-Tiegeln mit Hilfe eines Muffelofens bei Temperaturen zwischen 250 °C und 500 °C unter Normalatmosphäre. Die Pyrolyse wurde durch eine Aufheizrampe mit Heizraten zwischen 1 K·min⁻¹ und 5 K·min⁻¹ initiiert und bei der jeweiligen Endtemperatur zwischen 30 min und 6 h gehalten. Das Sintern der pyrolysierten Fasermaterialien erfolgte direkt im Anschluss.

4.8 Sintern und Phasenbildung

In einem Muffelofen (Max. Temp. = 1100°C, 8 l Volumen) der Firma Nabertherm wurden diskontinuierlich Keramikfaser-Einzelfilamente und Watten hergestellt. Dabei wurden alle Materialien spannungslos in Korund-Tiegeln gebrannt. Die Heizraten, Temperaturen und Haltezeiten wurden über den Controller B130 programmiert. Somit bestand die Möglichkeit, mehrere Heizraten, Endtemperaturen und Haltezeiten aufeinanderfolgend einzustellen, ohne dass der Brennprozess unterbrochen werden musste. Die Faserproben wurden dabei über eine zweite

Aufheizrampe mit Heizraten zwischen $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf die Endtemperaturen zwischen $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Die Sinterdauer bei den gewählten Endtemperaturen betrug zwischen 2 h und 20 h, das Abkühlen der Materialien erfolgte im Muffelofen mit einer Abkühlrate von $\approx 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Das Sintern der Fasermaterialien in Form von Watten und die ungenügenden mechanischen Eigenschaften ließen keine mechanischen Prüfungen an Einzelfilamenten zu.

4.9 Charakterisierungsmethoden

Sämtliche in dieser Forschungsarbeit angewandten Methoden zur Charakterisierung der Spinnsysteme, ihrer Fließeigenschaften, der Verarbeitungsparameter sowie der Morphologie und Zusammensetzung der Grün- und Keramikfasern werden im Folgenden aufgelistet.

Die hergestellten Spinnsysteme wurden bezüglich ihres pH-Wertes charakterisiert und ihrer Fließeigenschaften klassifiziert und vermessen. Weiterhin wurde von einigen ausgewählten Spinnsystemen die Oberflächenspannung mittels Tensiometrie vermessen. Nanopartikel-Dispersionen, die Einsatz in ausgewählten Spinnsystemen fanden, wurden mittels Ultraschallbehandlung homogenisiert und über dynamische Lichtstreuung bezüglich ihrer Partikelgrößen und Homogenität charakterisiert.

Die hergestellten Grünfasern wurden über Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) charakterisiert, die Untersuchung der Pyrolyse und Sinterprozesse erfolgte mittels gekoppelter dynamischer Differential Scanning Calorimetry (DSC)/Thermogravimetry (TG). Die Zusammensetzung der keramischen Fasern wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) und Infrarotspektroskopie charakterisiert und die Morphologie über REM analysiert. Die Elementverteilung in den Keramikfasern wurde an ausgewählten Beispielen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht.

4.9.1 pH-Wert Messung

Die pH-Wert Messungen wurden mit einer Unitrode Elektrode (kombinierte Glaselektrode) der Firma Metrohm, Herisau (CH) durchgeführt und mit einem pH-Meter 827 pH Lab ausgewertet.

4.9.2 Rheologie

Die Einstellung der Viskosität und die Charakterisierung der Fließeigenschaften der Spinnssysteme erfolgten über rheologische Untersuchungen. Während des Einengens der Spinnssysteme wurden in regelmäßigen Abständen Proben mit unterschiedlichem Feststoffgehalt (Gew.-%) entnommen und sowohl die Nullscherviskosität η_0 als auch die Fließeigenschaften der Spinnssysteme untersucht. Die Messungen wurden mit einem Dynamic Stress Rheometer DSR 500 der Firma Rheometrics durchgeführt. Es wurde eine beheizbare Platte (Peltier-Element) und eine Platte-Platte-Geometrie verwendet. Die dabei verwendete obere Platte hatte einen Durchmesser von 40 mm, die untere Platte einen Durchmesser von 50 mm. Als Spaltbreite zwischen den beiden Platten wurde ein Abstand von 1 mm gewählt. Es wurde der „Dynamic Frequency Sweep“ Modus gewählt und im Frequenzbereich von $\omega = 0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $250 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels der Rheometrics Scientific Software RSI Orchestrator, Version 6.5.8. Zur Ermittlung der Masterkurve bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Spinnssysteme von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $45 \text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ vermessen. Die Bestimmung der Masterkurve zur Ermittlung der Nullscherviskosität wurde mit Hilfe der dreiparametrischen Carreau-Gleichung genähert.

4.9.3 Tensiometrie

Die Bestimmungen der Oberflächenspannung wurden mit einem dynamischen Kontaktwinkelmeßgerät und Tensiometer DCAT Serie 11 der Firma Dataphysics, Filderstadt durchgeführt. Die Auswertung und Analyse der Daten erfolgte mittels der mitgelieferten Software-Version 2.2.9 SCAT 31. Die Messung erfolgte thermostatisch mit einem Platten-Prüfkörper PT9.

4.9.4 Ultraschallbehandlung

Die Nanopartikeldispersionen wurden mit einem Ultraschallhorn SonoPuls HD 200 (200W HF) der Firma Bandelin homogenisiert und dispergiert.

4.9.5 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen der Partikelgrößen und die Bestimmung der Zetapotentiale der hergestellten und applizierten Nanopartikel-Dispersionen wurden mit einem Zetasizer ZS NanoSeries der Firma Malvern Instruments durchgeführt.

4.9.6 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen und Bildaufnahmen wurden mit zwei Mikroskopen der Firma Zeiss, Jena durchgeführt. Durchlichtaufnahmen der Fasern wurden mit einem Mikroskop Axioplan der Fa. Zeiss aufgenommen und der Software Axivision Bildanalyse analysiert. Weitere Untersuchungen und fotografische Aufnahmen wurden mit dem Gerät Axioskop und der Analysesoftware Softimaging der Fa. AnalySis durchgeführt.

4.9.7 DSC/TG

Die Differential Scanning Calorimetry und die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät Simultaneous Thermal Analysis STA 409 der Firma Netzsch bei dynamischer Luftatmosphäre durchgeführt. Eine simultane Aufzeichnung des Massenverlustes und des Thermogramms einer Probe ist durch das gleichzeitige Erhitzen einer Referenz möglich. Die dabei verwendeten Aufheizraten lagen zwischen $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, als Endtemperatur wurde $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Es wurden sowohl Grünfasern als auch Spinnsysteme nach Trocknung fein gemörsert und in Korund Tiegeln (Al_2O_3) mit Deckel eingewogen. Die Auswertung der Daten erfolgte mittels der Proteus Software der Firma Netzsch.

4.9.8 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (X-ray diffraction analysis) wurden sowohl mit einem PW 1050 Vertikalgoniometer mit der Steuereinheit PW 1710 der Firma Philips als auch mit dem Pulverdiffraktometer STADI 4 der Firma STOE in der Reflexion der Cu-K α -Strahlung aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe der ADM Software, Version 4.1 ausgewertet. Die Auswertung der STADI Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des Programmpakets XPOW. Zur vergleichenden Darstellung wurden Daten aus der ICSD herangezogen. Dabei wurden sowohl gemörserte Keramikfasern als auch gebrannte Spinnsysteme in Pulverform zur Charakterisierung herangezogen.

4.9.9 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarotspektrometer PERKIN-ELMER, System 2000 FT-IR (Fourier-Transform-IR-Spektrometrie) aufgenommen, mit Hilfe der Anwendungssoftware Spectrum v5.3.1 bearbeitet und mit dem Softwaremodul Spectrum Search Plus ausgewertet. Für die Interpretation der Spektren standen eine hauseigene Spektren-Bibliothek sowie weitere Literatur- und Archivspektren zur Verfügung.

4.9.10 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Anfertigung der REM-Aufnahmen wurden zwei Modelle verwendet. Dabei wurden sowohl Aufnahmen mit dem Gerät DSM 962 der Firma Zeiss (Detektor: Wolframkathode) als auch mit dem Gerät Auriga Feldemissions-rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss (Detektor: Silicium) aufgenommen. Zur Präparation der Proben wurden die Grün- und Keramikfasern mit Au/Pd besputtert, die Schichtdicke des Sputters betrug dabei 3 nm bis 5 nm. Es wurden Aufnahmen von Faseroberflächen und Faserbruchflächen angefertigt. Die graphische Auswertung der der Morphologie und Korngrößen erfolgte am PC. Dabei konnten in Ermangelung glatter Schnitte bei allen Fasern nur die Bruchflächen der Keramikfasern zur Ermittlung der durchschnittlichen Korngröße herangezogen

werden. Da dreidimensionale Skalierungen der Körner so nicht berücksichtigt werden, sind sämtliche Werte die im Rahmen dieser Arbeit zur Diskussion herangezogen werden, als Relativwerte zu verstehen.

4.9.11 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die EDX-Aufnahmen wurden im Auriga Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss gemacht. Als EDX Detektor fungierte der Oxford Instruments INCA Synergy XMax 50 Detektor. Dabei wurden sowohl Grün- als auch Keramikfasern bezüglich ihrer charakteristischen Elementzusammensetzungen untersucht.

5. Biokompatibilitätstests

5.1 Bestimmung der in-vitro Zytotoxizität (TOX)

Die Fasermaterialien wurden in den ITV Prüflaboren der DITF auf ihre Zellverträglichkeit getestet. Sämtliche durchgeführten Tests erfolgten nach der ISO 10993-5:2009-10, MTT Test für Medizinprodukte. Die Reagenzien für die Zellkulturen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Proben wurden vor den Tests entweder durch Autoklavieren oder Dampfsterilisation bei 121 °C für 20 min sterilisiert. Zur Vorbereitung der Tests wurden die Proben in Zellkulturmedien extrahiert, das Probengewicht betrug dabei 0,1 g·ml⁻¹ (DIN EN ISO 10993-12:2009-08). Die Extraktion des Musters erfolgte für 24 h bei 37 °C im Extraktionsverhältnis 0,1 g·ml⁻¹. Als Extraktionsmedium wurde Kulturmedium mit Serum (10 % fötales Rinderserum) eingesetzt. Da die Extrakte Trübungen aufwiesen, wurden sie 2 Mal abzentrifugiert (5,000 U min⁻¹, 3 min).

Je 10,000 L-929-Zellen (Mausfibroblasten, Bezugsquelle DMSZ, Bestellnr. ACC2) wurden 24 h vor Probenextraktauftrag in Multiwellplatten ausgesät und zur Adhäsion im Brutschrank inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Probenextrakte in den Konzentrationen 10 %, 20 %, 50 % und 100 % auf die adhärennten Zellen aufgebracht. Hierbei ist zu bemerken, dass die Extraktion wegen

ihrer Trübung vor dem Einsatz in der Zellkultur abzentrifugiert wurde. Nach einer Inkubationszeit von 24 h wurde dekantiert, die MTT-Lösung zugegeben und nach 2 h Inkubation die Zellvitalität mittels photometrischer Messung der Farbintensität bestimmt. Die Anzahl der Parallelproben (Extrakte) betrug $n = 4$.

Tabelle 5.1: Reagenzien für die Zellkultur-Bestimmung der in-vitro Zytotoxizität (TOX).

*3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid

Substanz	Haltbarkeit	Anbieter
Fötale Kälberserum (FBS)	18 Monate/-20°C	Biochrom AG
Trypsin-Lösung 0,25 %	k.A.	Biochrom AB
EDTA-Lösung in PBS	k.A.	Sigma
MEM-Trockenmedium	+4°C über 4 Wochen	Biochrom AG
MEM-Flüssigmedium/Glutamin	k.A.	Biochrom
Phosphat-Puffer (PBS ⁻) KH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄ /NaCl/KCl	k.A.	Eigensynthese
Phosphat-Puffer (PBS ⁺) KH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄ /NaCl/KCl/CaCl ₂ /MgSO ₄ *7H ₂ O	k.A.	Eigensynthese
Trypsin/EDTA/PBS ⁻ -Lösung 4 ml/1 ml/5 ml	k.A.	Eigensynthese
H. E.-Schnellfärbelösung	k.A.	Merck
MTT-Lösung*	k.A.	Sigma
Physiologische NaCl-Lsg.	k.A.	Eigensynthese
Keratinocytenmedium	k.A.	Cell Systems
Formaldehyd (37 %ig)	k.A.	Merck
Zelllinie L 929 Zellen	k. A.	DSMZ

Als Positivkontrolle wurde Formaldehyd-Lösung in den Endkonzentrationen 5 µg·ml⁻¹ und 10 µg·ml⁻¹ eingesetzt. Für die Negativkontrollen (100 %-Kontrolle) wurde das Verfahren analog mit Extraktionsmedium ohne Probenmaterial durchgeführt. Die Validierung der Zellvitalität erfolgte über die Bestimmung der optischen Dichte (Extinktion) bei 570 nm (Referenzfilter 630 – 690 nm).

5.2 Zellisolation/-kultivierung und Analysen

Die Versuche zur Zellkultivierung auf den hergestellten Keramikfaserwatten wurden am Institut für Unfallchirurgische Forschung und Biomechanik in Ulm durchgeführt. Die dabei verwendeten Reagenzien, Materialien und Geräte sind in Tabelle 5.2 bis Tabelle 5.7 aufgeführt.

5.2.1 Reagenzien

Tabelle 5.2: Verwendete Reagenzien zur Isolation und Kultivierung von Zellen.

Reagenz	Anbieter
0,5 % Trypsin/0,2 % EDTA (10x)	Biochrom A.G.
1-Propanol	Merck KGaA
Ascorbat-2-phosphat	Sigma-Aldrich®
Biocoll (1,077 g·ml ⁻¹)	Biochrom A.G.
Bleizitrat	Merck KGaA
Charakterisiertes, fötales Rinderserum „Hyclone“	Thermo Fischer Scientific Inc.
Dexamethason	Sigma-Aldrich®
Dimethylsulfoxid	Merck KGaA
Dulbecco's MEM	Biochrom AG
EPON 812	Fluka
Fungizone® antimykotisch, flüssig	Gibco®
Glutaraldehyd	Sigma-Aldrich®
Kohlenstoffdioxid	MIT IndustrieGase AG
L-Glutamin	PAA Laboratories GmbH
Oligodesoxythymidin-Puffer	Eurofins MWG Synthesis GmbH
Osmiumtetroxid	SERVA Elektrophorese
Penicilin-Streptomycin, flüssig	Invitrogen™
Phosphat-gepufferte Salzlösung	PAA Laboratories GmbH
Platin	BAL-TEC GmbH
Saccharose	Merck KGaA

Reagenz	Anbieter
Stickstoff	MIT IndustrieGase AG
Platinum® SYBR® Green qPCR SuperMix-UDG	Invitrogen™
RLT-Puffer	QIAGEN GmbH
Rnasin® RNase-Inhibitor	Promega GmbH
Rox Referenzfarbstoff	Invitrogen™
Trypanblau-Lösung	Sigma-Aldrich®
Türk's Lösung	Merck KGaA
Toluidinblau	AppliChem
Uranylacetat	Merck KGaA
Zufallshexamerprimer p(dN)	Roche
β-Glycerophosphat	Sigma-Aldrich®
β-Mercaptoethanol	Sigma-Aldrich®

5.2.2 Verbrauchsmaterialien

Tabelle 5.3: Verbrauchsmaterialien.

Verbrauchsmaterial	Anbieter
CryoTube™ Ampullen	nunc™
Probenhalter für REM	Wissenschaftliche Werkstatt Feinmechanik Ulm
Zellkulturflaschen	nunc™
Zellkulturplatten	nunc™

5.2.3 Medien

Tabelle 5.4: Medien.

Medium	Anbieter
Expansionsmedium	Dulbecco's MEM + 10 % FCS Hyclone, 1 % L-Glutamin, 1 % Penicillin-Streptomycin, 0,5 % Fungizone
Differenzierungsmedium	Expansionsmedium + 0,1 mM Dexamethason, 10 mM β-Glycerophosphat, 0,2 mM Ascorbat-2-phosphat

5.2.4 Geräte

Tabelle 5.5: Geräte.

Gerät	Typ	Firma
Einbettungsgerät	Histokinette RH/12E	Reichert-Jung
Elektronenstrahlverdampfer	BAF 300	Balzers
Inkubator	BBD 6220	Heraeus Holding GmbH
Kritisch-Punkt-Trockner	CPD 030	BAL-TEC AG
Mikrotom	Ultracut S	Leica
Gerät für cDNA-Herstellung	Thermocycler	Biometra GmbH
Photometer	infinite M200	Tecan
Rasterelektronenmikroskop	Zeiss 962	Carl Zeiss AG
RT-PCR-Gerät	StepOnePlus™ Real-Time PCR System	Applied Biosystems Inc.
Sterilbank	HERA Safe	Heraeus Holding GmbH
Sterilisator	ST 5060	Heraeus Holding GmbH
Transmissionselektronenmikroskop	JEOL 1400	JEOL GmbH
Wasserbad		GFL®
Zählkammer	Neubauer, doppelt	Jordan Gamma GmbH
Zentrifuge	UniCen FR	Herolab GmbH Laborgeräte

5.2.5 Kits

Tabelle 5.6: Kits.

Kits	Anbieter
RNase-freies DNase-Set	QIAGEN GmbH
RNeasy™ Mini Kit	QIAGEN GmbH
QIAshredder™	QIAGEN GmbH
Omniscript™ RT Kit	QIAGEN GmbH

5.2.6 Primerpaare

Tabelle 5.7: Primerpaare.

Primerpaare	Primersequenz	PCR-Produkt -größe (bp)
AP vorwärts	5'-CCT CGG AAG ACA CTC TGA CC-3'	61
AP rückwärts	5'-CCA CCA AAT GTG AAG ACG TG -3'	
BSP vorwärts	5'-CGA GGG GGA GTA CGA ATA CA-3'	79
BSP rückwärts	5'-AGG TTC CCC GTT CTC ACT TT-3'	
GAPDH vorwärts	5'-GAA GGT GAA GGT CGG AGT C-3'	224
GAPDH rückwärts	5'-GAA GAT GGT GAT GGG ATT TC-3'	

5.2.7 Methoden

Zellisolation

Humane MSCs wurden in Form von Knochenmarkaspirat aus Beckenkamm in Übereinstimmung mit den Auflagen der Ethikkommission der Universität Ulm entnommen (männlicher Spender, 18 Jahre; Institut für Klinische Transfusionsmedizin und Immungenetik, Universität Ulm). Die Zellisolation erfolgte mittels Dichtegradientenzentrifugation und Adhäsion an Zellkulturplastik^[101]. Hierfür wurden 2 ml bis 3 ml Knochenmarkaspirat auf 5 ml Biocoll geschichtet und zentrifugiert (400 g, 30 min, Raumtemperatur). Mononukleäre Zellen wurden aus der Zwischenphase des Gradienten entnommen und mit 2 bis 3 Volumen Expansionsmedium gewaschen (250 g, 10 min, Raumtemperatur). Die Zellen wurden in einer Zählkammer mit Türk's Lösung gezählt und mit einer Dichte von 80,000 Zellen·cm⁻² bis 160,000 Zellen·cm⁻² in Zellkulturflaschen ausgesät. Das Medium wurde 24 h nach Aussaat und anschließend zwei Mal pro Woche gewechselt. Nach ca. 7 Tagen wurden erste koloniebildende Fibroblasten („colony-forming unit-fibroblasts“, CFU-F) sichtbar. Nach einer weiteren Woche Kultur wurden die Zellen zwei Mal mit PBS gewaschen. Danach erfolgte die Zugabe von 1 ml Trypsin/EDTA für 1 min bei 37 °C, um die Zellen von der Zellkulturflasche abzulösen und gleichmäßig in der Flasche zu verteilen. Dann wurde frisches Medium zugegeben und nach 24 h erneut gewechselt. Die Zellen wurden bis zur Subkonfluenz kultiviert, trypsinisiert und in

flüssigem Stickstoff in Medium mit 20 % FCS und 10 % DMSO kryokonserviert.

Zellkultivierung

In flüssigem Stickstoff gelagerte MSC wurden bei 37 °C im Wasserbad aufgetaut und zu 9 ml Medium zugegeben, um das DMSO zu verdünnen. Die Zellen wurden zentrifugiert (250 g, 10 min, Raumtemperatur) und in einer Zählkammer mit Trypanblau gezählt. Anschließend wurden die Zellen mit einer Dichte von 2,000 Zellen·cm⁻² bis 3,000 Zellen·cm⁻² in Zellkulturflaschen ausgesät und in Expansionsmedium bei 37 °C, 8,5% CO₂ und gesättigter Luftfeuchtigkeit kultiviert. Der Medienwechsel erfolgte zwei Mal pro Woche. Bei Erreichen der Subkonfluenz wurden die Zellen trypsiniert und in Passage 2 für das Experiment eingesetzt. Vor Beginn des Versuchs wurden die Keramikfaserwatten bei 180 °C für 1 h im Sterilisator behandelt und steril in 24-well-Platten überführt. Jedes Scaffold wurde mit 1 ml einer Zellsuspension (1 Mio. Zellen·ml⁻¹) getränkt und 1 h bei 37 °C, 8,5% CO₂ und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert, um das Anwachsen der Zellen auf dem Scaffold statt auf Zellkulturplastik zu begünstigen. Anschließend wurden die wells mit je 1,5 ml Medium aufgefüllt, so dass die Scaffolds komplett mit Medium bedeckt waren. Zellen, die auf Zellkulturplastik kultiviert wurden, dienten als Kontrolle. Der Medienwechsel erfolgte zwei Mal pro Woche.

Osteogene Differenzierung

Auf einem Teil der Scaffolds wurden MSC in Differenzierungsmedium kultiviert, das neben den Bestandteilen des Expansionsmediums noch die Zusätze Dexamethason, β-Glycerophosphat und Ascorbat-2-phosphat enthielt, die in-vitro die osteogene Differenzierung fördern. Auf diese Weise sollte überprüft werden, ob die Scaffolds die osteogene Differenzierung der MSC erlauben.

Rasterelektronenmikroskopie

REM-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Zellmorphologie und ein mögliches Einwachsen undifferenzierter Zellen in die Scaffolds zu überprüfen. Hierzu wurden die Zellen auf den Scaffolds an Tag 7 in der Zentralen Einrichtung

Elektronenmikroskopie (Uni Ulm) mit 2,5 % Glutaraldehyd in 0,1 M PBS (pH 7,3) mit 1 % Saccharose fixiert, mit PBS gewaschen und dann mit 2 % wässrigem Osmiumtetroxid fixiert. Danach wurden die Proben in einer aufsteigenden 1-Propanol-Reihe dehydriert. Anschließend erfolgte die Kritisch-Punkt-Trocknung mit CO₂. Die Scaffolds wurden aufgeschnitten, um sowohl Zellwachstum auf der Oberfläche als auch innerhalb der Scaffolds analysieren zu können, und auf Probenhalter aufgebracht. Zum Schluss wurden die Proben mittels Elektronenstrahlverdampfung mit Platin (3 nm bis 4 nm) bzw. Gold/Palladium (20 nm) beschichtet. Die Zellen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV abgebildet.

Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Analysen (Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie, Uni Ulm) sollten detailliert Aufschluss über das Wachstum undifferenzierter Zellen auf der Scaffold-Struktur geben. Dazu wurden die Proben an Tag 7 analog zu den REM-Proben fixiert und dehydriert. Anschließend wurden die Proben mit 1 % Uranylacetat blockkontrastiert und in EPON 812 eingebettet. Daraus wurden Ultradünnschnitte (80 nm) angefertigt und mit 0,3 % Bleizitrat kontrastiert. Die Proben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV betrachtet.

Semidünnschnitte

Die Probenpräparation für die Herstellung von Semidünnschnitten erfolgte analog zur Präparation für die TEM-Analysen. Nach Einbettung in EPON 812 wurden 0,5 µm dicke Schnitte angefertigt, diese auf Objektträger aufgebracht und mit 1 % Toluidinblau in wässriger Lösung gefärbt.

„messenger“ Ribonukleinsäure (mRNA)-Expression

Die Analyse der mRNA-Expression osteogener Markergene der auf den Scaffolds kultivierten Zellen sollte Aufschluss über die osteogene Differenzierung der MSC geben. Hierzu wurde RNA aus 500 000 Zellen an Tag 0 sowie aus den von den Scaffolds abgelösten Zellen an Tag 21 gewonnen. Die Zellen wurden in RLT-Puffer

mit $10 \mu\text{l}\cdot\text{ml}^{-1}$ β -Mercaptoethanol lysiert und bei -80°C gelagert. Die Zelllysate wurden mit QIAshredderTM-Säulen homogenisiert und die RNA wurde mittels RNeasyTM Mini Kit und RNase-freiem DNase-Set nach Herstellerangaben isoliert. Die RNA-Konzentration wurde photometrisch bestimmt. $1 \mu\text{g}$ RNA wurde mittels OmniscriptTM RT Kit und Oligodesoxythymidin-Primern ($5 \mu\text{M}$), Zufallshexamerprimern ($50 \mu\text{M}$) und RNase-Inhibitor (10 Einheiten) in einem Volumen von $20 \mu\text{l}$ nach Herstellerangaben in „copy“ Desoxyribonukleinsäure (cDNA) umgeschrieben. Die cDNA wurde im Verhältnis 1:3 verdünnt und für die Polymerasekettenreaktion (PCR) eingesetzt. Die quantitative Reverse Transkriptase-PCR (RT-PCR) wurde in $25 \mu\text{l}$ Volumen in 96 well-Platten (mit Folie verschlossen) durchgeführt. Die Ansätze enthielten $12,5 \mu\text{l}$ Platinum[®] SYBR[®] Green qPCR SuperMix-UDG, $0,5 \mu\text{l}$ Rox Referenzfarbstoff, $0,4 \mu\text{l}$ jedes Primers und $2 \mu\text{l}$ cDNA. Spezifische Primerpaare (Tabelle Primerpaare; Thermo Electron GmbH) wurden mit Hilfe publizierter Gensequenzen (PubMed, NCBI Entrez Nucleotide Database) kreiert. Das Temperaturprogramm für die quantitative RT-PCR beinhaltete folgende Schritte bzw. Zyklen: 50°C für 2 min; 95°C für 2 min; 40 Zyklen bei 95°C für 15 s, 60°C für 1 min und 95°C für 15 s; 60°C für 1 min; Aufheizen in $0,3^\circ\text{C}$ Schritten auf 95°C ; 95°C für 15 s. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der $\Delta\Delta\text{Ct}$ („cycle threshold“)-Methode^[102] und Primer-Effizienzkorrektur^[103]. Die Mengen der Amplifikationsprodukte wurden relativ zum „house-keeping“ Gen Glyceraldehyd-3-phosphatdehydrogenase (GAPDH) bestimmt und auf die Werte der undifferenzierten Zellen von Tag 0 normalisiert.

Statistische Analyse

Die mRNA-Expression wurde in einem Versuch an je drei bis sechs Proben pro Gruppe durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Mittelwert und Standardabweichung. Die statistische Analyse erfolgte mittels gepaartem t-Test (SPSS® Statistics, Version 19.0.0; IBM). Statistische Unterschiede mit $p < 0,05$ galten als signifikant.

Literaturquellen

- [101] M. F. Pittenger, A. M. Mackay, S. C. Beck, R. K. Jaiswal, R. Douglas, J. D. Mosca, M. A. Moorman, D. W. Simonetti, S. Craig, D. R. Marshak, *Science*, **1999**, 284, 143.
- [102] K. J. Livak, T. D. Schmittgen, *Methods*, **2001**, 25, 402.
- [103] C. Ramakers, J. M. Ruijter, R. H. Deprez, A. F. Moorman, *Neurosci. Lett.*, **2003**, 339, 62.

Ergebnisse und Diskussionen

6. Prinzipien der Faserherstellung

Zur Herstellung von Calciumphosphat-Keramikfasern können mehrere Verfahrenswege genutzt werden, darunter fallen sowohl indirekte (z.B.: Beschichtung einer klassisch hergestellten Templatfaser mit Schlickern, Imprägnieren einer Trägerfaser mit Suspensionen) als auch direkte Prozesse (Herstellung einer Grünfaser; bestehend aus polymeren Additiven und keramischen Präkursoren und folgender thermischer Umsetzung zu Keramikfasern). Den direkten Prozessen liegen Spinnssysteme zu Grunde, die sowohl die keramischen Ausgangsmaterialien (Präkursoren) als auch polymere Hilfsstoffe enthalten, die eine Verarbeitung zu ungebrannten Grünfasern ermöglichen.

Die Herstellung von Calciumphosphat-Keramikfasern wurde im Rahmen dieser Arbeit über einen direkten Herstellungsweg realisiert. Zur Herstellung der Grünfasermaterialien, den ungebrannten Vorstufen keramischer Fasern, wurden molekulardisperse Spinnssysteme neuartiger Zusammensetzung generiert.

Die Spinnssysteme bestehen aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und H_3PO_4 -Präkursoren, die mit polymeren Additiven versetzt wurden, um eine Spinnbarkeit der Systeme zu ermöglichen. Determiniert durch die Wahl der ternären ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$) bzw. ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$) sekundären Zielkeramik und der finalen Form des keramischen Implantats (keramische Kurzfasern, Watte) sowie der Kosten einer großtechnischen Herstellung wurde der Verfahrensweg der Grünfasersysteme auf den Trockenspinnprozess und dessen Abwandlung, den Rotationsspinnprozess, begrenzt. Die Synthese von Spinnssystemen mit adäquaten Eigenschaften für die aufgeführten Faserherstellungsverfahren, deren technische Parameter, thermische Umsetzungen und Phasenumwandlungen werden im Folgenden diskutiert.

6.1 Keramische Präkursoren

6.1.1 CaX_2 -Salze als Calciumoxid-Präkursoren

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Spinnssystemen wurden Calciumoxid- bzw. Calciumhydroxyd-Präkursoren (CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) in Form von Salzen verwendet. Die Stabilitäten der Spinnssysteme sind stark durch die Löslichkeiten dieser Präkursoren im gewählten Lösungsmittelsystem gesteuert. Die thermische Umsetzung von Grünfasern zu Calciumphosphat-Keramikfasern, deren keramische Ausbeuten (KA) sowie die entstehenden Pyrolysegase der gewählten Präkursoren beeinflussen die Struktur der finalen Keramikfasern (Hydroxyapatit bzw. Tricalciumphosphat). Als keramische Ausgangsmaterialien eigneten sich Verbindungen des Typs CaX_2 , Salze mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} und OAc^- . Dabei ist Calciumchlorid mit einem Molekulargewicht von ca. $111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ der CaO -Präkursor mit dem geringsten Molekulargewicht und der daraus resultierenden, größten keramischen Ausbeute. Weiterhin ist HCl als Pyrolyseprodukt vergleichsweise einfach aus den Grünssystemen zu entfernen. Eine Übersicht über die relevanten Parameter und Kombinationen der CaO und P_2O_5 -Präkursoren ist in Tabelle 6.1 gegeben. Dabei wurden die theoretischen keramischen Ausbeuten nach den Umsetzungsreaktionen gemäß:

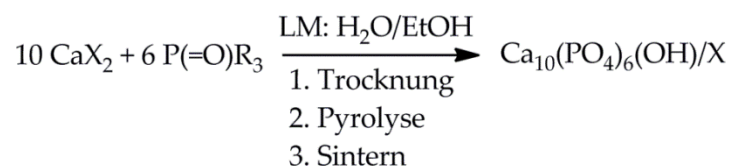


Abbildung 6.1: Theoretische, nicht ausgeglichene Umsetzungsreaktion der Präkursoren zur $(\text{X}/\text{OH})\text{Ap}$ -Zielkeramik.

bzw.

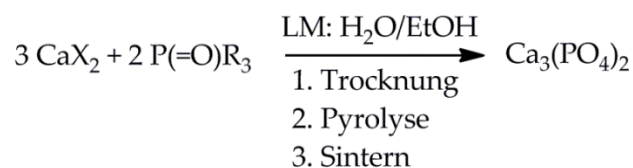


Abbildung 6.2: Theoretische, nicht ausgeglichene Umsetzungsreaktion der Präkursoren zur TCP-Zielkeramik.

berechnet. Die Spinnssysteme wurden soweit eingeeignet, dass die Fließeigenschaften und Viskositäten für die Verarbeitung zu Grünfasermaterialien angepasst waren (Verarbeitungsfenster $\eta_0 \approx 1 - 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, viskoelastisch). Die Verhältnisse der Edukte sowie die keramischen Präkursoren wurden dabei so gewählt, dass bei der thermischen Umsetzung eine keramische Ausbeute von mehr als 30 % vorliegt. Die Spinnssysteme, die auf ein Spinnvolumen mit geeigneten Eigenschaften reduziert und zu Grünfasern verarbeitet werden konnten, werden vorgestellt. Die Vor- und Nachteile der eingesetzten Präkursoren werden im Folgenden im Detail diskutiert.

6.1.2 Verbindungen des Typs $\text{P}(=\text{O})\text{R}_3$ als P_2O_5 -Präkursoren

Die Phosphorpentoxid Präkursoren des allgemeinen Typs $\text{P}(=\text{O})\text{R}_3$ (mit $\text{R} = -\text{OH}$, $-\text{O}^-$ (NH_4) $^+$, $-\text{O}^n\text{Bu}$, $-\text{Alkyl}$) fanden in dieser Arbeit in den Spinnssystemen Anwendung. Allen P_2O_5 bzw. H_3PO_4 -Präkursoren liegt zu Grunde, dass sie einen hohen Phosphorgehalt aufweisen, um den Abbrand während der Pyrolyse gering und die theoretische keramische Ausbeute maximal zu halten. Weiterhin sollten die Phosphorverbindungen unter Normalbedingungen einen festen Aggregatzustand aufweisen, ein Zerfließen der Grünfasern während des Herstellungsprozesses erschwert die Herstellung definierter Materialien. Phosphatverbindungen mit schnellen Hydrolysegeschwindigkeiten, d.h. hoher Tendenz PO_4^{3-} -Moleküle in Lösung zu generieren, wurden in wässrigen bzw. wässrig/alkoholischen Lösungsmitteln und in Kombination mit Poly(ethylenoxiden) (PEO) als Spinnadditive ohne Calcium-Stabilisatoren oder in wässrigen Systemen mit Poly(vinylpyrrolidon)en (PVP) mit Calcium-Stabilisatoren eingesetzt, um die Bildung von leicht löslichen CaPs im sauren pH-Bereich zu unterbinden. Spinnssysteme auf PVP-Basis ohne den Zusatz von Stabilisatoren wurden durch Einsatz von Hydrolyse unempfindlichen P_2O_5 -Präkursoren ($\text{P}(=\text{O})\text{R}_3$, $\text{R} = \text{O}^n\text{Bu}$, OH) in Ethanol realisiert. P_2O_5 -Präkursoren mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ konnten nicht erfolgreich zu Spinnssystemen mit ausreichenden Fließeigenschaften umgesetzt werden.

Tabelle 6.1: Kombinationen der keramischen Präkursoren und keramische Ausbeuten für OHAp.
 * Berechnung bezogen auf theoretische Umsetzung der reinen Präkursoren ohne polymere Additive.
 ** Produkte thermischer Umsetzung und Pyrolyse sowie auftretende Phänomene mit destruktivem Einfluss auf Faserstruktur oder Spinnsystemstabilität.

Komb. [Präk.]	CaO-Präkursor	P ₂ O ₅ -Präkursor	Keram. Ausbeute* [Gew.-%]	Bemerkung**
K1	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	39	(NH ₄)NO ₃
K2	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	(NH) ₂ H ₂ PO ₄	42	NO ₃ ⁻
K3	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	H ₃ PO ₄	44	NO ₃ ⁻
K4	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	H ₃ PO ₄	44	CO ₂
K5	CaCl ₂ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	44	-
K6	CaCl ₂ ·2H ₂ O	H ₃ PO ₄	49	-
K7	Ca(C ₂ O ₄)·H ₂ O	H ₃ PO ₄	54	Löslichkeit
K8	CaCl ₂ ·2H ₂ O	(O ⁿ Bu) _x P(=O)(OH) _{3-x} (x = 1,2)	48	-
K9	CaCl ₂ ·2H ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₁₈ P ₆	60	-

6.1.3 Polymere Spinnadditive

Um die Faserherstellung über einen Trockenspinnprozess (bzw. Rotationsspinnprozess) zu ermöglichen, fokussiert sich die Wahl der Additive auf wasser- oder alkohollösliche Polymere. Anwendung fanden Poly(vinylpyrrolidon), Poly(vinylalkohol) und Poly(ethylenoxid) mit unterschiedlichen Molekulargewichten (20,000 g·mol⁻¹ bis 1,000,000 g·mol⁻¹). Die polymeren Additive wurden mit den keramischen Präkursoren kombiniert und zu Spinnsystemen verarbeitet.

6.2 Die Herstellung der Spinnsysteme

Die Verarbeitung über die gewählten Verfahrenswege erfordert die Herstellung von Spinnsystemen mit strukturviskosen (scherverdünnenden) Fließeigenschaften, deren Struktur über einen ausreichenden Zeitraum erhalten bleibt. Diese Eigenschaften und Stabilitäten können gewährleistet werden, wenn eine Gelbildung durch Ausbildung temporärer oder permanenter Netzwerke sowie die Bildung von Partikeln oder Agglomeraten mit Größen > 100 nm unterbunden werden kann. Beide genannten Vorgänge ändern das Fließverhalten der Systeme und machen eine regulierbare, reproduzierbare Verarbeitung unmöglich. Sämtliche Spinnsysteme

wurden nach dem Lösungsprozess hergestellt. Beim Lösungsprozess finden im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozess keine Kondensationsreaktionen statt, wodurch Langzeitstabilitäten ohne maßgebliche Änderung der Fließeigenschaften erreicht werden konnten. Bei diesem Herstellungsprozess wurde das Lösungsmittel so weit entfernt, bis die Spinnsysteme die für den Spinnprozess benötigten Viskositäten und Fließeigenschaften zeigten. Das geringe Lösungsmittelvolumen zum Zeitpunkt der Verarbeitung und der hohe Feststoffgehalt der Spinnsysteme stellen dabei besondere Anforderungen an molekulardisperse Spinnsysteme.

6.3 Struktureigenschaften und Stabilitäten

6.3.1 Spinnsysteme auf Basis von Poly(vinylpyrrolidon)/K1-K7/H₂O

Die Spinnlösungen der genannten Zusammensetzungen wurden unter vermindertem Druck eingengt. Keines der Spinnsysteme zeigte ausreichende Stabilität und Verarbeitbarkeit. Die Spinnsysteme zeigten bei hohen Feststoffgehalten und vor Erreichen genügender Fließeigenschaften (Fadenziehvermögen und adäquate Nullscherviskositäten) voluminöse Niederschlagsbildung. Weiterhin wurde die Auswahl der keramischen Präkursoren für weiterführende Synthesen auf die Kombinationen K1 und K6 begrenzt. Zur Stabilisierung der Spinnsysteme gegenüber Fällungsreaktionen wurden alternative Ansätze verwendet.

6.3.2 Stabilisierte Spinnsysteme auf Basis von PVP/K1+K6/H₂O

Stabilisierung über den pH-Wert

Der pH-Wert der Spinnlösungen wurde im Bereich zwischen pH = 0 bis 1 eingestellt. Dieser Bereich wurde als pH-Bereich der höchsten Löslichkeiten im Stoffsystem Ca(OH)₂/H₃PO₄/H₂O gewählt, um bei hohen Feststoffgehalten der zu verarbeitenden Spinnsysteme eine Fällung zu unterbinden. Das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes der am besten löslichen Calciumphosphate (CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂, pH = 0 bis 4, RT, H₂O) macht die Herstellung von hochviskosen Spinnsystemen auch nach Regulierung des pH-Wertes in Bereichen höchster Löslichkeiten unmöglich. Es kann weiterhin vorzeitige, induzierte Fällung von

Calciumphosphat-Salzen vor Erreichen des theoretischen Löslichkeitsprodukts (RT - 45 °C) beobachtet werden. Variationen der Synthese bezüglich Synthese- und Lagertemperaturen zwischen 15 °C und 90 °C (reziproke Löslichkeit von CaHPO_4) zeigten keinerlei Einfluss auf die Stabilitäten. Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch das Fließverhalten eines pH-stabilisierten Spinnsystems mit maximal verarbeitbarem Feststoffgehalt (56 Gew.-%). Die Nullscherviskosität des Spinnsystems ohne Stabilisatoren beträgt 1,94 Pa·s bei einer Referenztemperatur von 20 °C. Die inhomogenen Fließeigenschaften sind auf die Bildung erster Kristallisationskeime und einer opaleszenten Trübung zurückzuführen.

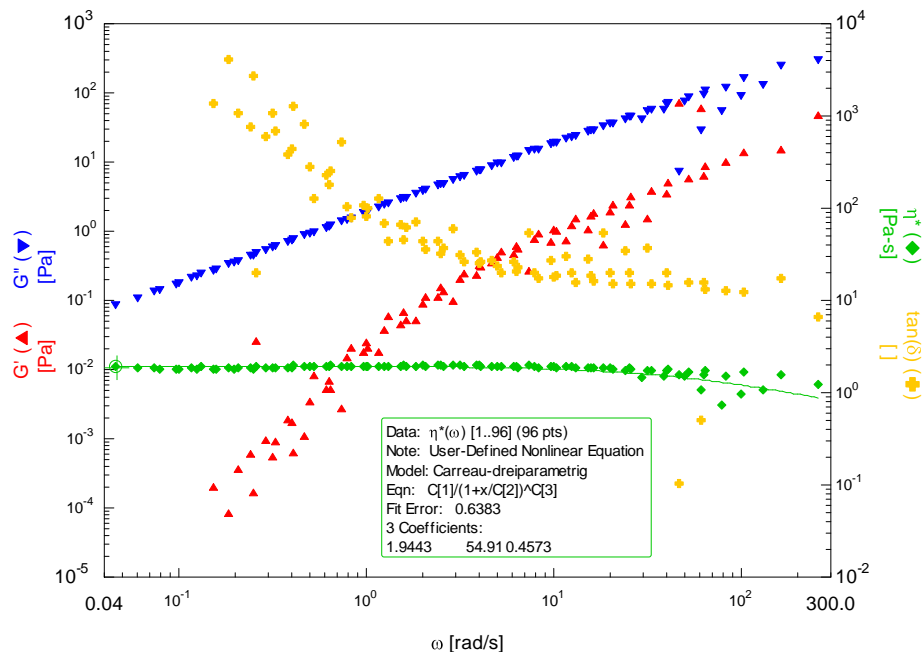


Abbildung 6.3: Temperaturunabhängige Masterkurve für eine 56 Gew.-% Spinnsystem des Typs K6/PVP (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 20 °C) ohne CA Stabilisator.

Stabilisierung über Komplexbildner

Die Stabilisierung über koordinative Sättigung der Fällungspartner erfolgte durch substöchiometrische (0,1 bis 0,9 Äquivalente, $\Delta = 0,1$) und stöchiometrische (1 bis 3 Äquivalente, $\Delta = 1$) Zugabe verschiedener Komplexreagenzien, nicht-chelatisierender und chelatisierender Konfiguration und Konformation (R_{theo} = theoretische Äquivalente maximaler Koordination, R_{exp} = eingesetzte Äquivalente). Bei Verwendung von Stabilisierungsreagenzien ist besonderer Fokus auf die

resultierende Reduktion der keramischen Ausbeute zu legen, weiterhin erschweren die zusätzlich generierten Pyrolysegase (speziell bei „CO₂-reichen“ Reagenzien) die Generierung kompakter keramischer Fasern bei Einsatz in stöchiometrischen Mengen. Eine Übersicht über die verwendeten Reagenzien und deren Parameter ist in Tabelle 6.2 gegeben.

Tabelle 6.2: Übersicht über die applizierten Zusätze zur Stabilisierung eines K1 od. K6/PVP/H₂O Spinnsystems (Berechnung der keramischen Ausbeute bezogen auf K1).
 R_{theo} = theoretisches Reagenz/Kation-Verhältnis zur vollständigen Koordination
 R_{exp} = eingesetztes Verhältnis Reagenz/Kation
 G_{max} = Gehalt der maximalen Reduktion des Lösungsmittels vor Verlust der Fließeigenschaften
 KA = Keramische Ausbeute nach thermischer Umsetzung mit G_{max}
 GF = Grünfasern, MG = Molekulargewicht

Reagenz	MG [g·mol ⁻¹]	R_{theo} [SR/M ^{y+}]	R_{exp} [SR/M ^{y+}]	G_{max} [Gew.-%]	KA [Gew.-%]	GF
-		-	-	56	32,0	-
Malonsäure	104,06	3	3	52	16,8	-
C ₃ H ₄ O ₄			2	52	19,9	-
MA			1	51	24,6	-
			0,5	50	27,8	-
			0,1	50	31,1	-
Zitronensäure	192,13	2	2	71	15,0	+
C ₆ H ₈ O ₇			1	57	20,4	+
CA			0,5	56	24,9	+
			0,25	55	28,5	+
			0,1	55	30,3	+
EDTA	292,24	2	1-4	-	-	-

Beste Stabilitäten für alle Systeme zeigten sich im Bereich zwischen pH = 0 bis 1 unabhängig von den komplexierenden Additiven. Der Einsatz von Malonsäure zeigte keinen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit der Systeme, der mögliche Maximalgehalt sank von 56 Gew.-% ohne Stabilisator auf Werte zwischen 50 Gew.-% und 52 Gew.-% mit Malonsäure (R_{exp} = 0,1 bis 2). Ein Einsatz von Malonsäure in höherer Stöchiometrie bietet somit keine Vorteile für die Herstellung von kompakten CAP Keramikfasern.

Optimierte Ergebnisse konnten durch den Einsatz von Zitronensäure erzielt werden. Bei einem Einsatz ab 0,1 bis 2 Äquivalenten Zitronensäure konnten Spinnssysteme zur manuellen Herstellung von Grünfasermaterial bei Gesamtfeststoffgehalten zwischen 48 Gew.-% und 71 Gew.-% erhalten werden. Für eine Einwaage von 0,1 bzw. 0,25 Äquivalenten resultierten Systeme mit gesteigerten, dennoch weiterhin unzureichenden Stabilitäten von nur wenigen Minuten für die großtechnische Umsetzung, die Charakterisierung ihrer Fließeigenschaften ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Der Einsatz von EDTA-Salzen ($R_{\text{theo}} = 2$, $R_{\text{prakt}} = 1$ bis 4) zeigte keinen stabilisierenden Effekt, bei einem $R_{\text{prakt}} = 2$ destabilisiert die Fällung von $\text{Ca}[\text{EDTA}]_2$ die Systeme zusätzlich.

PVP/K1 oder K6/H₂O/CA Spinnssystemen: Eigenschaften und Verarbeitung

Die verarbeiteten Spinnssysteme auf PVP-Basis mit Zitronensäure-Stabilisator sind in Tabelle 6.3 aufgezeigt.

Tabelle 6.3: Spinnssysteme auf PVP Basis mit variierenden Additivmengen (Zitronensäure).

* Spinnadditive: Verhältnis Niedermolekulares/Hochmolekulares Additiv 95/5 [Gew.-%]

** Spinnadditive: Verhältnis Niedermolekulares/Hochmolekulares Additiv 90/10 [Gew.-%]

+ Schrittweise Variation um 0,25 ab 0,25 äq. bis zu 2 äq. Zitronensäure

Komb. [Präk.]	Anorg./Org. [Gew.-%]	Spinnadditive M_w [g·mol⁻¹]	Polymer [Gew.-%]	Stabilisator⁺ [äq. Ca²⁺]
K1	50/50	55k/1,3 Mio.*	95/5	0,1–2
	60/40			0,1–2
	70/30			0,1–2
	80/20			0,1–2
	90/10	55k	100	2
	70/30	55k/1,3 Mio.**	90/10	2
	K6	50/50	55k/1,3 Mio.*	95/5
60/40		0,1–2		
70/30		0,1–2		
80/20		0,1–2		
90/10		55 k	100	2
70/30		55 k/1,3 Mio.**	90/10	2

Die Spinnlösungen (*nicht-reduzierte Systeme*) zeigen vergleichsweise geringe Nullscherviskositäten zwischen 0,1 Pa·s und 1 Pa·s (Referenztemperatur 25 °C) und

wenig ausgeprägtes strukturviskoses Fließverhalten. Die Zunahme der Nullscherviskositäten und des scherverdünnenden Charakters konnte mit fortschreitender Reduktion des Lösungsmittels erzielt werden. In Abhängigkeit der individuellen Zusammensetzungen der Systeme konnten Spinnssystemen mit Viskositäten zwischen 130 Pa·s und 360 Pa·s (Referenztemperatur 25 °C) bei maximalen Konzentrationen mit 45 Gew.-% eingestellt werden. Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 zeigen exemplarisch das rheologische Verhalten zweier Spinnssysteme der Zusammensetzung der Präkursoren K1 mit einem Präkursor/Spinnadditiv-Verhältnis von zwischen 50/50 [Gew.-%] und 70/30 [Gew.-%] und einem Gesamtfeststoffgehalt zwischen 60 Gew.-% und 80 Gew.-%. Für beide Massen liegt strukturviskoses Fließverhalten vor.

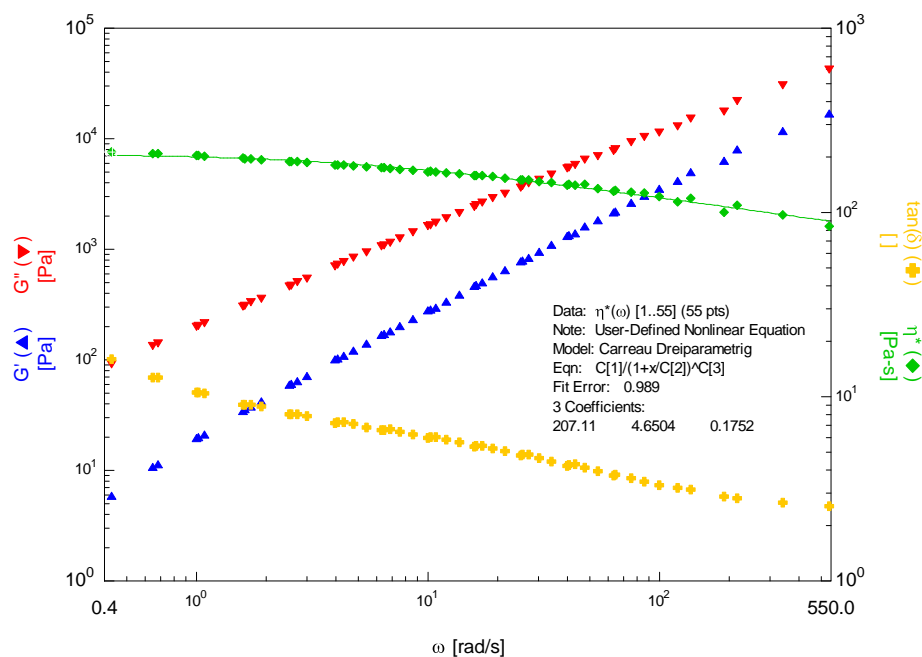


Abbildung 6.4: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnssystem mit 61 Gew.-% des Typs K1/PVP (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C) mit 2 äq. Zitronensäure.

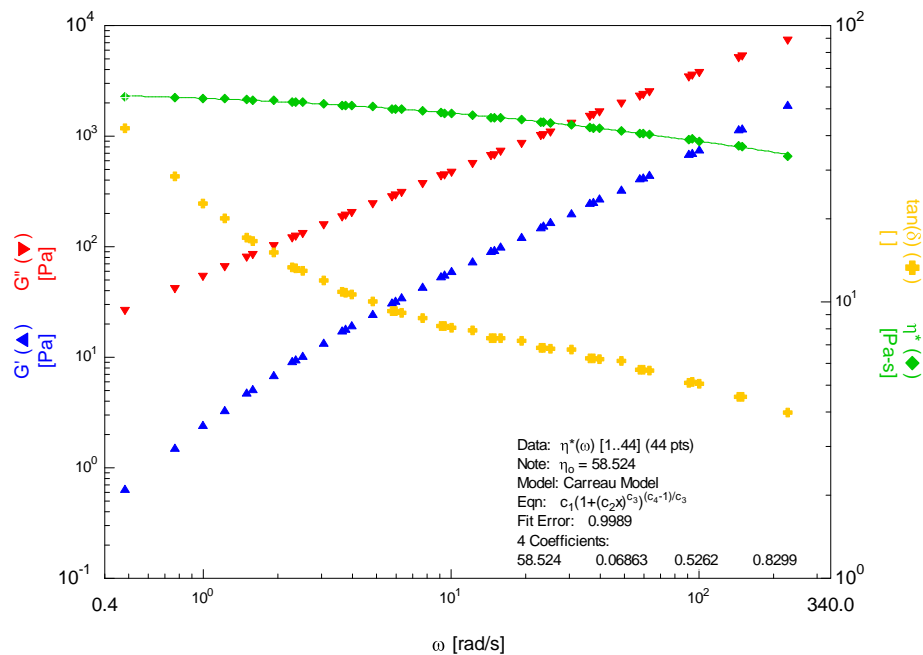


Abbildung 6.5: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnsystem mit 61 Gew.-% des Typs K1/PVP (60/40) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C) mit 2 äq. Zitronensäure.

Aus den Verläufen kann entnommen werden, dass der elastische Anteil (charakterisiert durch G') mit zunehmender Frequenz ausgeprägter wird und ab einer Frequenz von $4 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ konstant bleibt. In keinem der Spinnysteme oben aufgeführter Zusammensetzungen konnte ein so genannter „Crossover“ beobachtet werden, es dominiert also in keinem Frequenzbereich das elastische Verhalten. Man kann davon ausgehen, dass sich in diesen Spinnsystemen mit maximalem Gehalt keine temporären Netzwerke während der Messung ausbilden. Bei fortgeführter Reduktion des Lösungsmittelvolumens über die gezeigten Maxima tritt Präzipitation oder Gelierung der Spinnysteme auf.

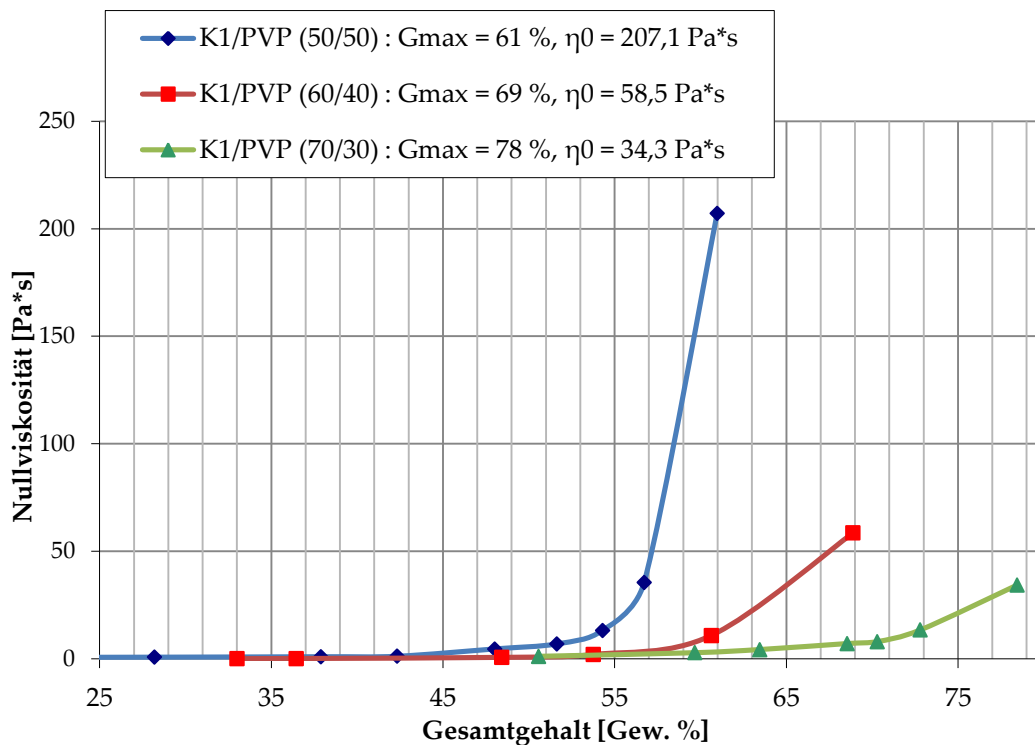


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der Nullscherviskosität η_0 vom Gesamtgehalt der Spinnsystemen und variierenden Gewichtsanteilen an polymeren Spinnadditiven (Ref. Temp.: 25 °C, Stress 100).

Abbildung 6.6 zeigt den Viskositätsverlauf der Spinnsysteme gegen den zunehmenden Gesamtgehalt (Reduktion der Spinnsysteme) bei einer Referenztemperatur von 25 °C. Die Kurvenverläufe verdeutlichen, dass die Eigenschaften zur Verarbeitung durch den Polymergehalt der Spinnsysteme limitiert werden. Die CaP-Spinnsysteme zeigen dabei ein stark abweichendes Verhalten von bekannten molekulardispersen Spinnsystemen zur Herstellung keramischer Fasern. Für die drastische Reduktion der Viskositäten und des strukturviskosen Charakters bei hohen Gehalten anorganischer Präkursoren sind mehrere Einflussgrößen verantwortlich. Die Anzahl der intermolekular ausgebildeten Verschlaufungen („*entanglement*“) wird durch die Reduktion des Polymergehalts erniedrigt, weiterhin erschwert der steigende Anteil anorganischer Ionen die Wechselwirkungen zwischen Polymerketten. Alle Spinnsysteme dieser Zusammensetzung zeichnen sich dennoch durch ein ausgezeichnetes Fadenziehvermögen aus. Für einen klassischen Trockenspinnprozess (zwischen 250 Pa·s und 300 Pa·s) liegen die Werte der Nullscherviskosität weit unter dem Verarbeitungsfenster. Alle Systeme zeigen eine

Verarbeitbarkeit zu Grünfasern über manuelle Herstellung ab Viskositäten von 20 Pa·s (25 °C, 40 % rel. Luftfeuchtigkeit).

6.3.3 Poly(vinylpyrrolidon)/K8/EtOH Spinnsysteme

Um eine Fällung von leichtlöslichen CaPs während des Einengens (Reduktion des Lösungsmittelvolumens) der Systeme auszuschließen und Zusätze vermeiden zu können, wurden alternative P₂O₅-Präkursoren mit geringer bis nicht vorhandener Tendenz zur Hydrolyse eingesetzt, um maximale Viskositäten und keramische Ausbeuten erzielen zu können. Die Spinnsysteme wurden unter vermindertem Druck eingengt. Die Spinnsysteme zeigten ab einem Polymergehalt von 61 Gew.-% ausreichende Stabilität und Verarbeitbarkeit. Bei Polymergehalten unter 50 Gew.-% und maximaler Reduktion des Lösungsmittels lagen weiterhin unzureichende Fließeigenschaften (Fadenziehvermögen und adäquate Nullscherviskositäten) zur Herstellung von Grünfasermaterialien vor. Weiterhin erschwert der flüssige Aggregatzustand des Phosphor-Präkursors trotz Einsatz leichtflüchtiger Alkohole als Lösungsmittel die Herstellung von Grünfasern durch unzureichende Verfestigung auch bei erhöhten Trocknungstemperaturen bis 100 °C.

Tabelle 6.4: Spinnsystemen auf PVP Basis mit nicht-dissozierendem Phosphor-Präkursor in EtOH.
* Spinnadditive:
Verhältnis Niedermolekulares/Hochmolekulares Additiv 95/5 [Gew.-%].

Komb. [Präk.]	Anorg./Org. [Gew.-%]	Spinnadditive M _w [g·mol ⁻¹]	Grünfaser. [Gew.-%]	Additiv
K8	30/70	55k/1,3 Mio.*	+ (63)	-
	30/70		+ (25)	OHAp-np
	40/60		- (72)	-
	40/60		+ (27)	OHAp-np
	50/50		- (82)	-
	50/50		+ (29)	OHAp-np

Eine Präzipitation der Spinnsysteme konnte selbst bei maximalen Gehalten nicht beobachtet werden, die Stabilisierung molekulardispenser Spinnsysteme ist hinsichtlich der Niederschlagsbildung möglich. Die geringe Hydrolysegeschwindigkeit des Phosphorsäureesters wirkte einer Fällung entgegen. Eine

Gelierung der Spinnssysteme war bei hohen Gehalten erkennbar, die temporären Netzwerke zwischen den funktionellen Gruppen des polymeren Additivs und der Ca^{2+} -Ionen des CaO-Präkursors zeigten weiterhin starken Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Stabilitäten der Spinnssysteme. Aus den Systemen oben gezeigter Zusammensetzung konnte nur durch Zusatz von OHAp Nanopartikel-Dispersionen (1 bzw. 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der CaP-Zielkeramik) ausreichende Verfestigung zur Herstellung von Grünfasern im Labormaßstab erreicht werden (25 °C bis 30 °C, 40 % rel. Luftfeuchtigkeit). Die so modifizierten Spinnssysteme (eine Übersicht der Systeme zeigt Tabelle 6.4) zeigen kaum ausgeprägtes strukturviskoses Fließverhalten, eine Agglomeration der eingebrachten Nanopartikel war nach wenigen Minuten zu beobachten. Durch die Zunahme der durchschnittlichen Größe der anorganischen Partikel weit über die Bereiche von 100 nm war ein vollständiger Verlust der technischen Spinneigenschaften unmittelbare Folge (siehe Abbildung 6.7).

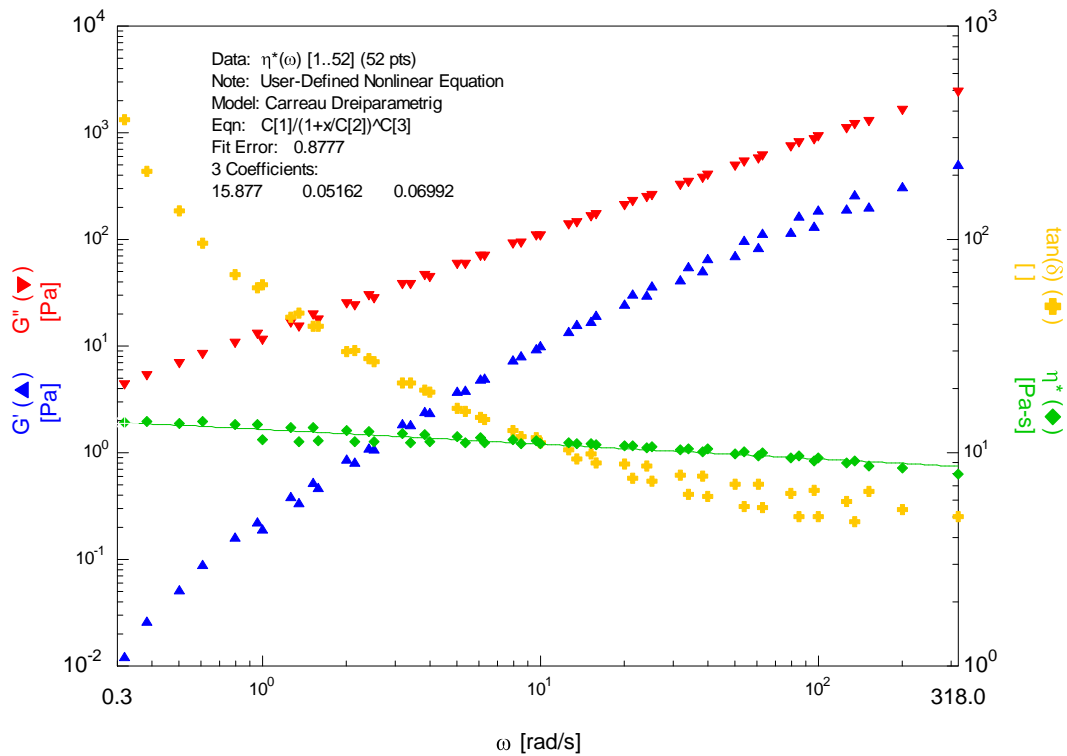


Abbildung 6.7: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnsystem mit 29 Gew.-% des Typs K8/PVP (50/50) in abs. Ethanol (Ref. Temp.: 25 °C) mit 2 Gew.-% OHAp-Nanopartikeln.

Die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Polymerketten waren in den Bereichen extrem kleiner und extrem großer Belastungen dominant, die Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander waren dabei rückläufig. Versuche zur Stabilisierung der Spinnsysteme durch Zusatz von elektrostatisch und elektrosterisch stabilisierenden Additiven zeigten keinen Erfolg. Der zur Stabilisierung benötigte pH-Wert der Spinnlösungen (pH = 3 bis 4) änderte weiterhin die chemische Zusammensetzung der Partikeloberflächen und damit deren Oberflächenladungen, dabei stattfindende Lösungs- und Fällungsprozesse erschwerten die Stabilisierung der OHAp-Partikel. Auf die Untersuchung von PVP- sowie K8-basierten Spinnsystemen wurde im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet.

6.3.4 Poly(vinylalkohol)/K6/H₂O Spinnssysteme

Um den Einfluss des polymeren Additivs auf das Fällungsverhalten der Spinnssysteme zu untersuchen, wurde Poly(vinylpyrrolidon) durch alternative Spinnadditive ersetzt. Erste Substitutionsversuche wurden mit Poly(vinylalkohol) unterschiedlicher Verseifungsgrade (VSG) durchgeführt. Die Spinnssysteme der in Tabelle 6.5 aufgeführten Zusammensetzungen wurden äquivalent zum beschriebenen Verfahren hergestellt und unter vermindertem Druck eingengt.

Tabelle 6.5: Spinnssystem auf PVA-Basis mit variierendem Verseifungsgrad des polymeren Spinnadditivs PVA sowie variierende Gesamtzusammensetzungen.

Komb. [Präk.]	Anorg./Org. [Gew.-%]	Spinnadditive M_w [g·mol⁻¹]	VSG [%]
K6	50/50	56k	82-88
	60/40		
	70/30		
	80/20		
K6	50/50	56k	98
	60/40		
	70/30		
	80/20		

Nach Einengen resultierten mit allen gezeigten Zusammensetzungen Spinnssysteme mit unzureichenden Eigenschaften (Fadenziehvermögen) zur Herstellung von Grünfasermaterialien. Es konnte beobachtet werden, dass mit abnehmendem Verseifungsgrad die Bildung von Gelen bei Feststoffgehalten von ca. 30 Gew.-% frühzeitig einsetzte. Eine Präzipitation der Spinnssysteme konnte selbst bei maximalen Gehalten nicht beobachtet werden, die Stabilisierung molekulardisperser Spinnssysteme war hinsichtlich der Niederschlagsbildung unter Verwendung alternativer Spinnadditive mit reduzierter Funktionalität möglich. Die temporären Netzwerke zwischen der stark reduzierten Anzahl funktioneller Gruppen des polymeren Additivs und der Ca²⁺-Ionen des Ca(OH)₂-Präkursors zeigten weiterhin Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Stabilitäten der Spinnssysteme. Aus den Systemen oben gezeigter Zusammensetzung konnten keine Grünfasern im Labormaßstab hergestellt werden. Das exemplarische rheologische Verhalten von

PVA-basierten Spinnssystemen ist am Beispiel eines Spinnsystems mit 27 Gew.-% vor und mit 34 Gew.-% nach Vernetzung und dem damit verbundenen Verlust der benötigten Fließeigenschaften gezeigt (Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9).

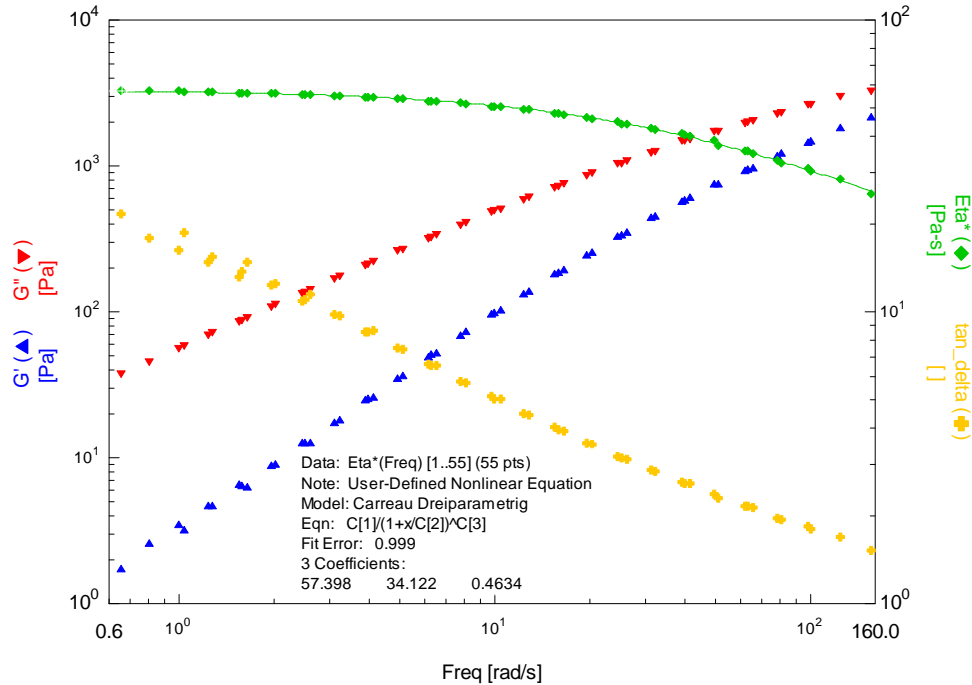


Abbildung 6.8: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* der 27 Gew.-% Spinnsystem des Typs K6/PVA (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

Aus dem Verlauf der Messung kann abgeleitet werden, dass bei einem Gesamtgehalt des Spinnsystems von 27 Gew.-% noch strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten vorliegt. Die Nullscherviskosität η_0 des Spinnsystems beträgt bei einer Referenztemperatur T_0 von 25 °C 58,34 Pa·s. Die Variationen der polymeren Spinnadditive zeigten jedoch deutlich den Einfluss funktioneller Gruppen auf die Stabilität der Spinnsysteme bezüglich Bildung amorpher Niederschläge oder Gelbildung.

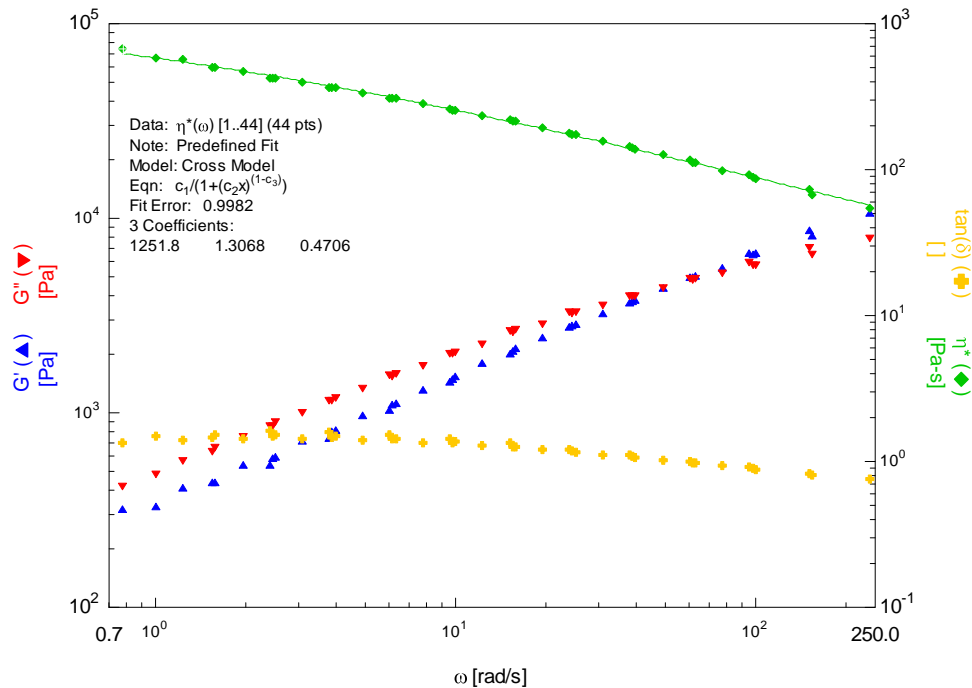


Abbildung 6.9: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 30 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PVA (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

Einschub: Alternative Polymere zur Herstellung molekulardisperser Spinnssysteme

Es konnte bereits in vorausgegangenen Forschungsarbeiten gezeigt werden, dass geringe Mengen (< 1 Gew.-%) an Polymeren mit Ca^{2+} - bzw. PO_4^{3-} -affinen Funktionalitäten maßgeblichen Einfluss auf das Verhalten des Stoffsystems $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ zeigen^[104, 105]. Dabei kann durch Koordination der Polymere an Oberflächen von Initialkristallen das Fällungsverhalten sowie der Kristallhabitus von leicht und schwerlöslichen CaPs der $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Stoffsysteme beeinflusst werden^[41, 106, 107]. Das Polymer besitzt sowohl Einfluss auf die Kristallisation von Calciumphosphaten aus wässrigen und alkoholischen Systemen als auch auf die Agglomeration und Sedimentation von OHAp-Nanopartikel Dispersionen.

Um Spinnssysteme mit adäquaten Fließeigenschaften und genügenden keramischen Ausbeuten (> 30 Gew.-%) zu generieren, müssen im Vergleich zu bekannten Spinnssystemen alternative polymere Spinnadditive gewählt werden. Allgemein finden polymere Spinnhilfsmittel mit möglichst geringem Anteil an funktionellen Gruppen Verwendung, die Wechselwirkungen zu den keramischen Präkursoren

ausbilden können. Eine sehr gute Löslichkeit in wässrigen oder alkoholischen Systemen muss dabei gewährleistet bleiben, um eine Fällung bzw. Separation des Polymers bei hohen Gehalten zu vermeiden.

Cellulose und Cellulose-Derivate, Chitin- und Chitosan-Derivate sowie Collagene zeigen maßgeblich Einfluss auf das Stoffverhalten des Systems $\text{Ca}(\text{OH})_2/(\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{H}_2\text{O}$ ^[46, 108, 109]. Sowohl Effekte der Biomineralisation als auch Gelbildung bei hohen Gehalten der Spinnsysteme machen eine Verwendung dieser Stoffklassen als Polymeradditiv unmöglich. Poly(vinylalkohol) zeigte bei Einsatz als Spinnadditiv keinen Einfluss auf das Fällungsverhalten im System $\text{Ca}(\text{OH})_2/(\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{H}_2\text{O}$, es konnte jedoch das Ausbilden von Gelstrukturen vor Erreichen geeigneter Eigenschaften gezeigt werden. Die Reduktion funktioneller Gruppen unter Erhalt der größtmöglichen Löslichkeit in wässrigen/alkoholischen Lösungsmitteln definierte das neu zu wählende polymere Additiv. Optimale polymere Additive sollten zudem einen stabilisierenden Effekt auf die hochkonzentrierten $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ -Lösungen unter Erhalt der Fließeigenschaften aufweisen. Der Einsatz von stabilisierenden polymeren Additiven würde Spinnsysteme ohne zusätzliche Additive ermöglichen und somit maßgeblich die keramischen Ausbeuten steigern und das Generieren zusätzlicher faserschädigender Pyrolysegase unterbinden.

Zur Stabilisierung von Lösungen mit anorganischen Ionen finden zum Beispiel Kronenether Anwendung. Ein direkter Einsatz solcher Kronenether in den molekulardispersen Spinnsystemen steht aus Kostengründen in keinem Verhältnis zur potentiellen großtechnischen Anwendung. Chemisch verwandte, polymere Verbindungen stellen Polyether im Allgemeinen und die Poly(ethylenoxide) im Speziellen dar. Poly(ethylenoxide) sind kommerziell mit Molekulargewichten zwischen $1,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $3,000,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhältlich und zeichnen sich durch gute Löslichkeit in wässrig/alkoholischen Lösungsmittelsystemen aus. Weiterhin ist ein Ausbrennen der chemisch einfach zusammengesetzten Polymere problemlos

möglich. Es wurden Spinnsysteme unter Verwendung von Poly(ethylenoxiden) hergestellt und bezüglich ihrer Fließeigenschaften und Verarbeitbarkeit zu Grünfasermaterialien getestet.

6.3.5 Poly(ethylenoxid)/K6/H₂O Spinnsysteme

Um mögliche Einflüsse des polymeren Additivs auf Fällungsmechanismen und Gelbildung zu klassifizieren, wurden sowohl das Verhältnis Präkursoren : Spinnadditiv als auch die Molekulargewichte des Additivs variiert. Es fanden polymere Additive mit Molekulargewichten von 20,000 g·mol⁻¹ (PEO_20) bis 3,000,000 g·mol⁻¹ (PEO_3000) in angepassten Kombinationen Anwendung. Im Folgenden werden die Grenzfälle der Fließeigenschaften diskutiert.

PEO (35,000/1,000,000 g·mol⁻¹)/K6/H₂O

Abbildung 6.10 zeigt die Masterkurve des Verlustmoduls, des Speichermoduls, des Verlustfaktors und der komplexen Viskosität eines Spinnsystems mit einem Polymerverhältnis von 95 PEO_35/5 PEO_1000 und einem Spinnadditiv : Präkursor-Verhältnis von 50 : 50 in demin. H₂O. Aus dem Verlauf der Messwerte ist ersichtlich, dass bei einem maximalen Gesamtgehalt des Spinnsystems von 62 Gew.-% strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten vorlag.

Die Nullscherviskosität η_0 des Spinnsystems betrug bei einer Referenztemperatur T_0 von 25 °C nur 5,59 Pa·s. Es konnte kein Schnittpunkt der beiden Modulen G' und G'' beobachtet werden. Trotz der vergleichsweise geringen Viskositäten bei maximalem Gehalt (vergleiche Abschnitt 6.3.2) zeigte das Spinnsystem Langzeitstabilität über mehrere Wochen und Fadenziehvermögen. Eine ausreichende Stabilität der manuell hergestellten Grünfasermaterialien war nicht gegeben, die Grünfasern bildeten sich nach der Herstellung durch elastische Rückstellkräfte wieder zurück. Eine solche Rückbildung ausgebildeter Fasern im feuchten Zustand kann grundsätzlich auf zwei Einflussgrößen zurückgeführt werden. Ungenügende Verschlaufungen der Makromoleküle (Kohäsionsbrüche) sowie Hygroskopie bzw. ungenügendes Trocknungsvermögen bei der Faserherstellung stehen als Ursache zur Diskussion.

Es konnte im Folgenden gezeigt werden, dass durch Einsatz leicht-flüchtiger Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischungen bei gleichbleibenden polymeren Spinnadditiven Spinnssysteme zur Herstellung von Grünfasermaterialien generiert werden konnten.

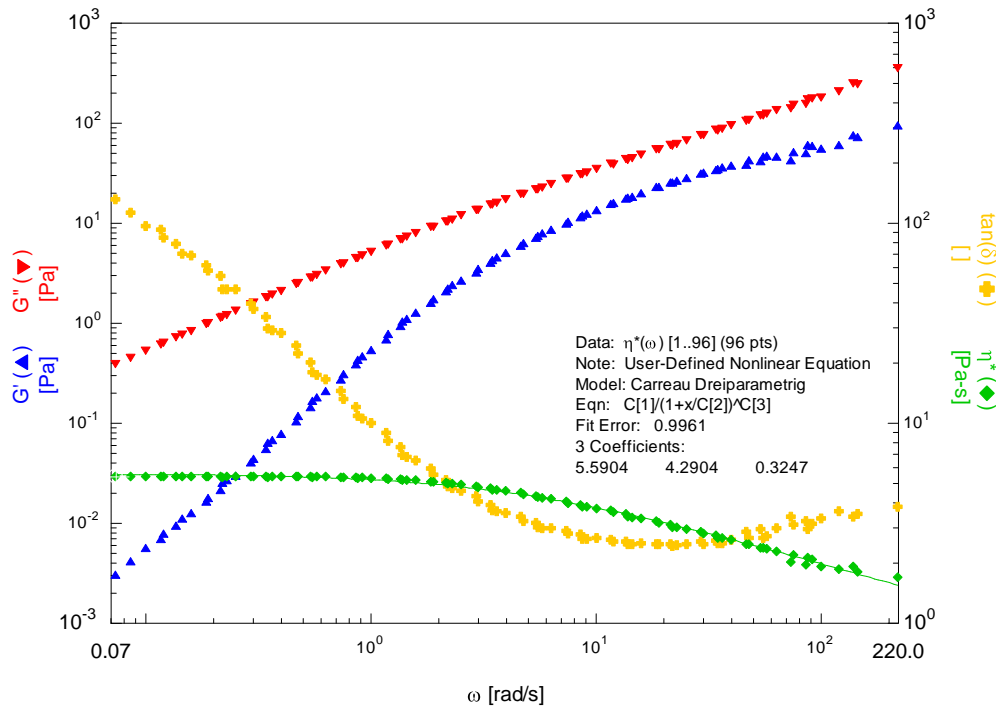


Abbildung 6.10: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 62 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO_35/1000 (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

PEO (600,000 g·mol⁻¹)/K6/H₂O

Der Einfluss der polymeren Spinnadditive auf die Fadenpermanenz und die Stabilität der Spinnssysteme wurde durch Variation der polymeren Additive bei gleichbleibendem Lösungsmittel getestet. Die strukturellen Eigenschaften der Spinnssysteme des Typs K6/PEO_600 (50/50) bis K6/PEO_600 (80/20) sind in Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 dargestellt. Anhand des Verlaufs der Messungen konnte festgestellt werden, dass bei einem maximalen Gesamtgehalt der Spinnssystemen von 44 Gew.-% für K6/PEO_600 (70/30) bzw. 48 Gew.-% für K6/PEO_600 (80/20) strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten vorliegt. Die Nullscherviskositäten η_0 der Spinnssystemen betragen bei einer Referenztemperatur T_0 von 25 °C 102 Pa·s (70/30) bzw. 59 Pa·s (80/20).

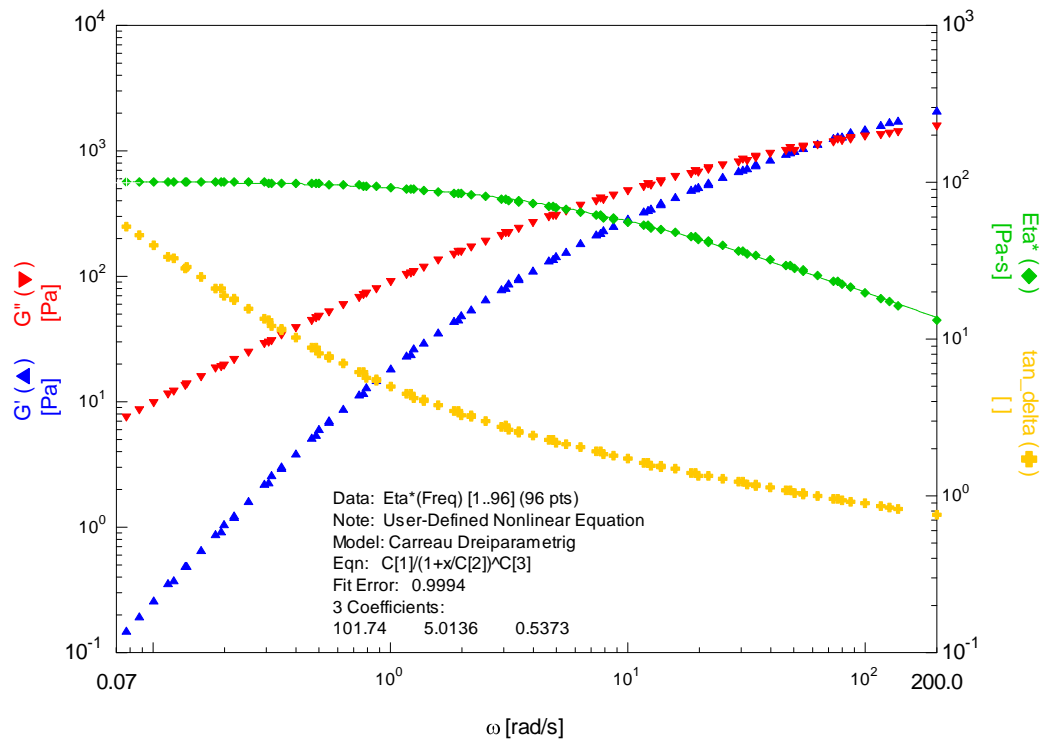


Abbildung 6.11: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 62 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO_600 (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

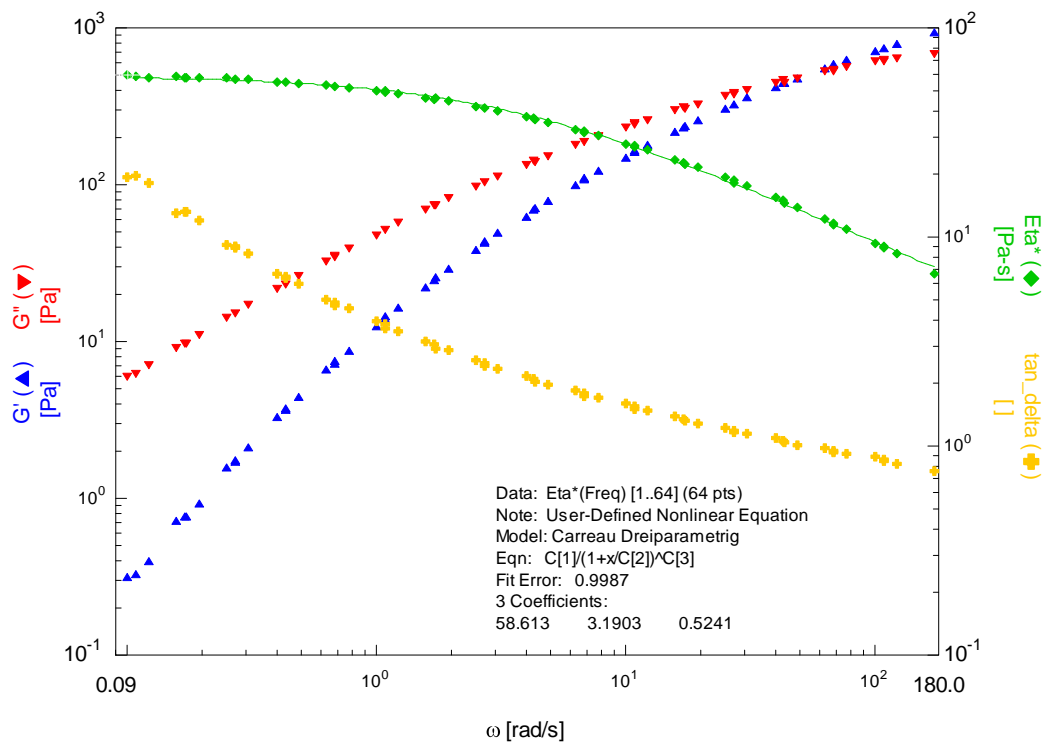


Abbildung 6.12: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 48 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO_600 (80/20) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

Aus den Messungen konnte entnommen werden, dass der elastische Anteil (charakterisiert durch G') in beiden Spinnssystemen mit hohen Frequenzen stärker zunimmt als der viskose Anteil. Bei hohen Kreisfrequenzen trat bei beiden Spinnssystemen ein Crossover auf. Dieser lag für K6/PEO_600 (70/30) bei $73 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ und für K6/PEO_600 (80/20) bei $63 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\tan(\delta) < 1$). Alle Spinnssysteme zeigten Fadenziehvermögen und Stabilität des generierten Grünfasermaterials gegenüber Strukturbruch oder Hygroskopie. Die Stabilitätszeiten der Spinnssysteme betragen mehrere Tage bis Wochen bei Lagerung unter Normalbedingungen. Es konnten erstmals aus PEO-basierten Spinnssystemen über manuelle Faserherstellung stabile Grünfasern hergestellt und über ausgewählte Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt werden. Sämtlichen Spinnssystemen war gemein, dass sie sich erst bei hohen Streckgeschwindigkeiten zu Grünfasern verarbeiten ließen.

PEO (600,000/2,000,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/K6/H₂O

Eine Modifikation der Spinnssysteme zu höheren Molekulargewichten der polymeren Spinnadditive soll im Folgenden gezeigt werden. Es wurden die Spinnadditive Poly(ethylenoxid) $600,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEO_600) und $2,000,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEO_2,000) in einem Verhältnis von 95 : 5 und einer Gesamtstöchiometrie von (50 : 50) eingesetzt. Die daraus resultierenden Spinnssysteme zeigten schon bei geringen Gehalten die Limitierung solcher Systeme im Bereich hochmolekularer Additive. Grund dafür waren die schlechten Löslichkeiten hochmolekularer Poly(ethylenoxide) in Wasser, die bei vergleichsweise hohem Lösungsmittelgehalt der Spinnssysteme zu einer Fällung des Polymers im Spinnsystem führten. Abbildung 6.13 zeigt exemplarisch die Fließeigenschaften am kritischen Gehalt von ca. 40 Gew.-%. Bei einem verarbeitbaren Maximalgehalt von 37 Gew.-% lagen strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten vor. Die Nullscherviskosität η_0 des Spinnsystems betrug bei einer Referenztemperatur T_0 von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $8,21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Spinnssysteme auf Basis rein hochmolekularer PEO Additive zeigten ausgezeichnete Stabilitäten, jedoch keine Verarbeitbarkeit zu Grünfasermaterialien.

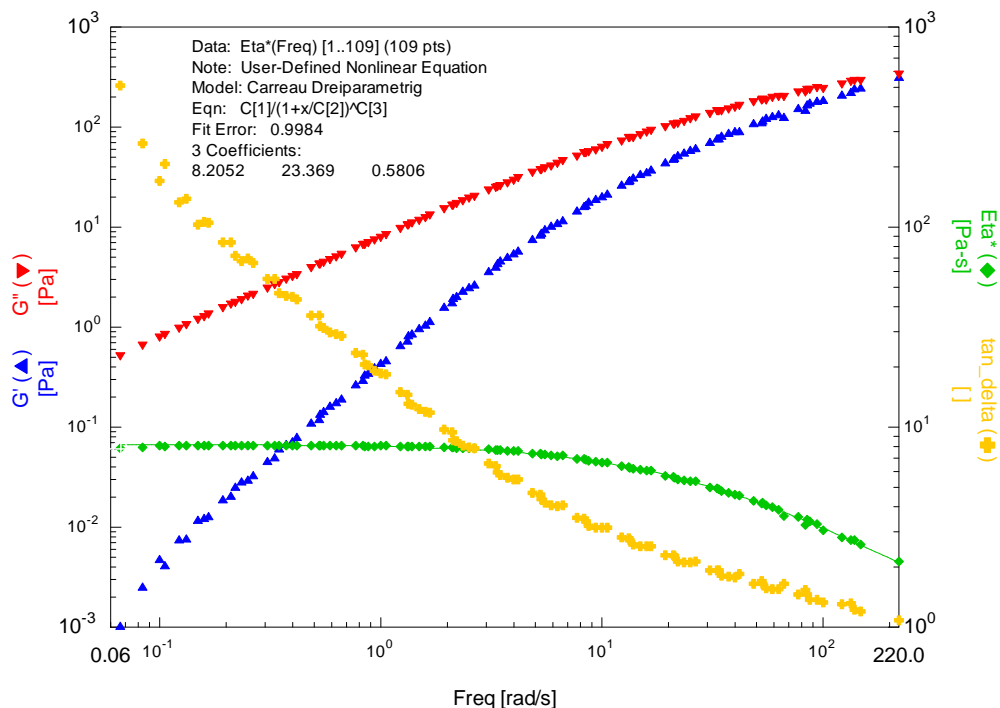


Abbildung 6.13: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 37 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO (50/50) in demin. Wasser (Ref. Temp.: 25 °C).

Spinnsysteme auf Basis von Poly(ethylenoxiden): Lösungsmittelvariation

Es fanden flüchtigere Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische Einsatz, um den Einfluss des Trocknungsverhaltens auf das Fadenbildungsvermögen und dessen Permanenz zu klassifizieren. Dazu wurden die PEO (35,000/1,000,000 g·mol⁻¹)/K6/H₂O Spinnsysteme mit Lösungsmitteln von 100 Vol.-% H₂O bis 50 Vol.-% H₂O/50 Vol.-% EtOH hergestellt. Es konnten ab einem Ethanol-Gehalt von 40 Vol.-% stabile Grünfasern hergestellt werden. Die Spinnadditive PEO₃₅ und PEO_{1,000} wurden in einem Verhältnis von 95 : 5 und einer Gesamtstöchiometrie von (50 : 50) bzw. (40 : 60) eingesetzt. Die Spinnsysteme des Typs K6/PEO (50/50) und K6/PEO (60/40) zeigten bei maximalen Gehalten von 69 Gew.-% bzw. 58 Gew.-% strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten. Die Nullscherviskositäten η_0 der Spinnsysteme betragen dabei 9 Pa·s für das Spinnsystem K6/PEO (50/50) mit 69 Gew.-% bzw. 4 Pa·s für K6/PEO (60/40) mit 58 Gew.-% bei einer Referenztemperatur T_0 von 25 °C in H₂O/EtOH 60 : 40.

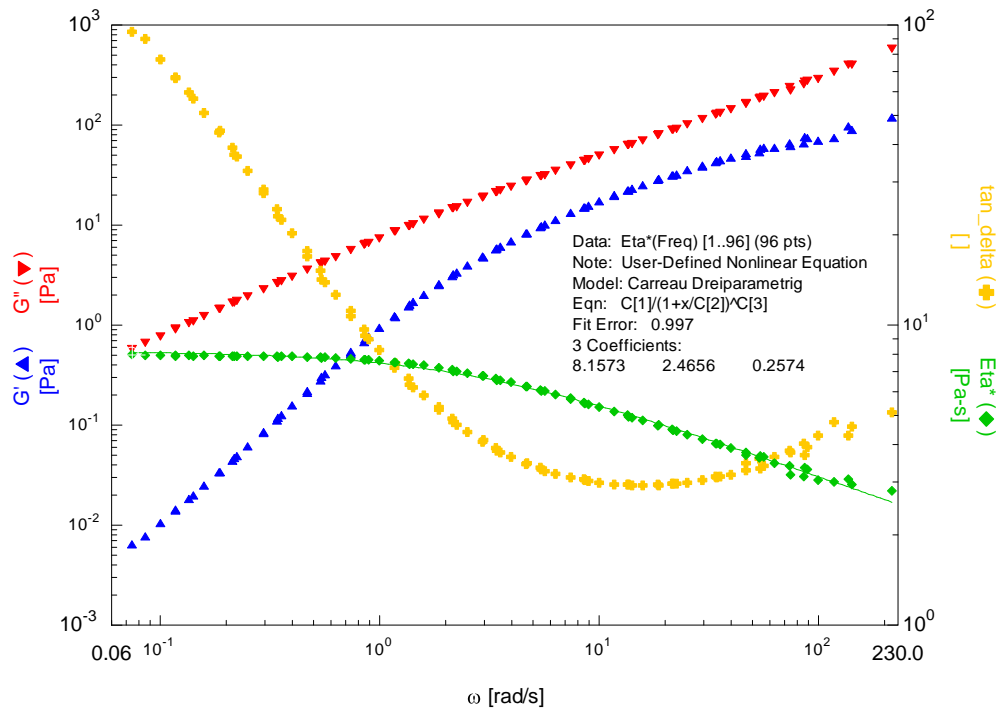


Abbildung 6.14: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 69 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO (50/50) in einem demin. Wasser/Ethanol Gemisch (60 : 40 Vol-%) (Ref. Temp.: 25 °C).

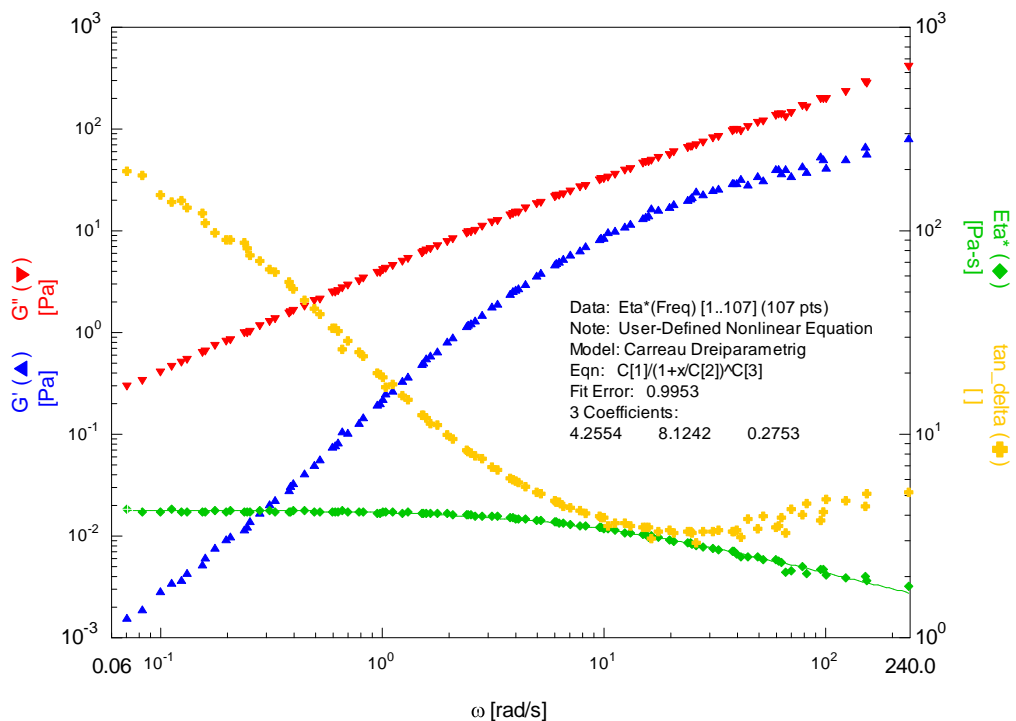


Abbildung 6.15: Temperaturunabhängige Masterkurve von Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor $\tan(\delta)$ und komplexer Viskosität η^* des 58 Gew.-% Spinnsystems des Typs K6/PEO (60/40) in einem demin. Wasser/Ethanol Gemisch (60 : 40 Vol-%) (Ref. Temp.: 25 °C).

Sämtliche Spinnssysteme zeigten Verarbeitbarkeit zu Grünfasermaterialien, sowohl über manuelle Laborversuche als auch über den Rotations-Jet-Spinnprozess.

Vergleich der Stoffwertfunktionen in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Um den für die Strukturpermanenz der ausgebildeten Grünfasern entscheidenden Parameter festlegen zu können, wurden zwei Spinnssysteme äquivalenter Stoffparameter und Konzentration miteinander in Korrelation gebracht. Zur Diskussion standen sowohl differierendes Strukturverhalten bei unterschiedlichen Frequenzen als auch das variierende Trocknungsvermögen für Fadenpermanenz des Grünfasermaterials. Die vergleichende Auftragung der Stoffwertfunktionen ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Dieser nicht-quantitative Vergleich des Verformungs- und Fließverhaltens zweier Spinnssysteme (ein direkter Vergleich ist aufgrund der variierenden Konzentrationen nicht zulässig) mit alternativen Lösungsmittelsystemen zeigte strukturell äquivalente Verhaltensweisen der beiden Spinnssysteme bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten. Eine Charakterisierung des Fließverhaltens war über den Wert des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ möglich. Dabei ist $\tan(\delta) = G''/G'$, wobei bei $\tan(\delta) > 1$ überwiegend viskoses und bei $\tan(\delta) < 1$ überwiegend elastisches Verhalten vorliegt. Um einen zulässigen Vergleich zwischen den beiden Spinnssystemen anstellen zu können, wurde zur reduzierten Darstellungsform der rheologischen Stoffwertfunktionen übergegangen, bei der sowohl der Einfluss der Konzentration als auch der Temperatur eliminiert werden können. Bei Proben mit gleicher molekularer Struktur und gleicher Molekulargewichtsverteilung fallen die reduziert dargestellten Stoffwertfunktionen auf gemeinsamen Masterkurven zusammen. Die in Abbildung 6.17 gezeigten vergleichend dargestellten Masterkurven der beiden Spinnssysteme zeigen die oben genannten Eigenschaften in guter Übereinstimmung. Somit konnte die unterschiedliche Fadenpermanenz des hergestellten Grünfasermaterials ausschließlich auf das Trocknungsvermögen des gezogenen, feuchten Fadens zurückgeführt werden, das durch einen Übergang zu Lösungsmittelsystemen mit leichter flüchtigen Komponenten maßgeblich optimiert werden konnte.

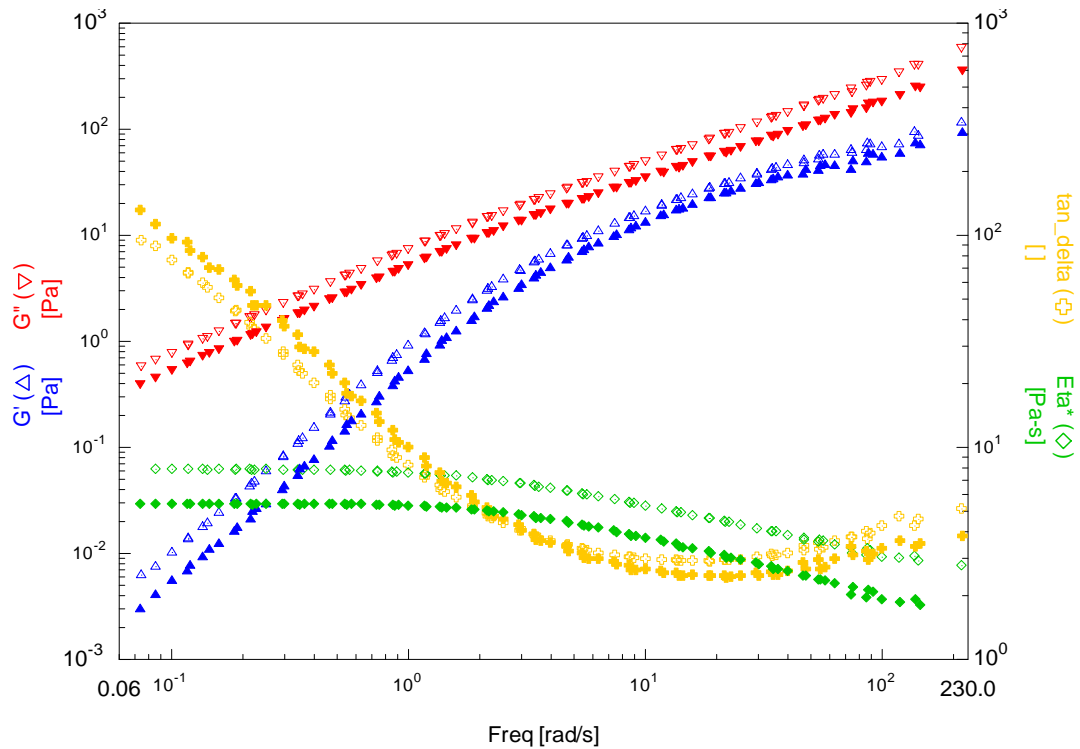


Abbildung 6.16: Vergleichsweise Darstellung der temperaturunabhängigen Masterkurven für ein 62 Gew.-% K6/PEO(50:50) Spinnssystem in demin. H_2O (gefüllt) und ein 69 Gew.-% K6/PEO(50:50) Spinnssystem in demin. $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}$ (60 : 40) (leer).

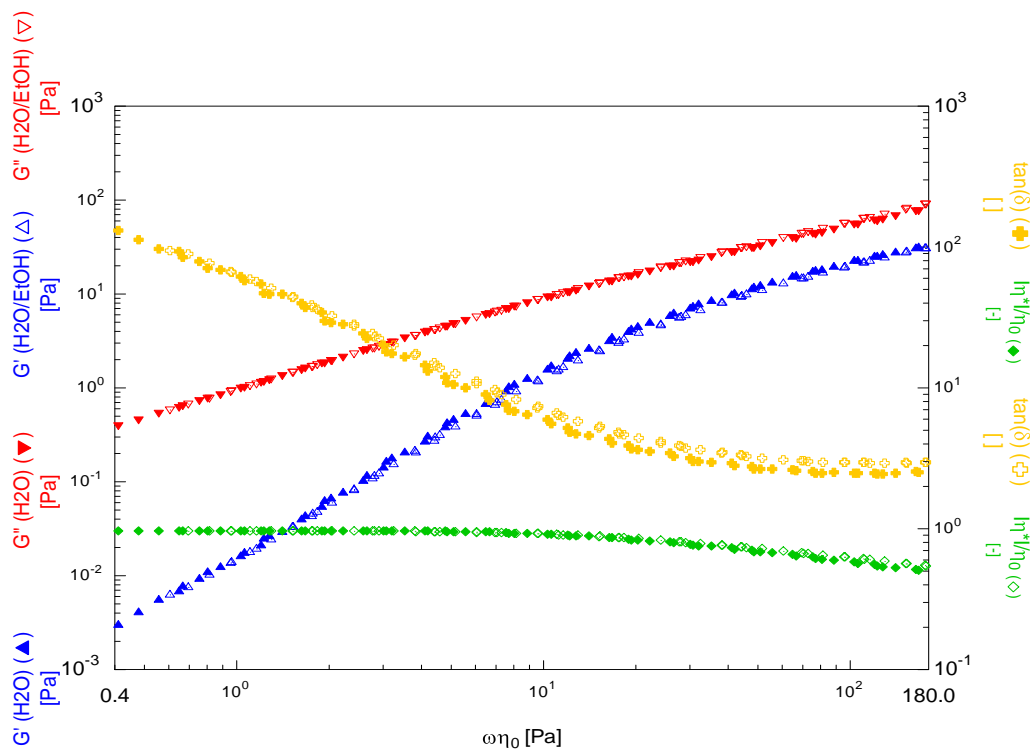


Abbildung 6.17: Reduzierte Darstellung der beiden Modulen G' und G'' sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ und Betrag der komplexen Viskositäten des 62 Gew.-% K6/PEO(50:50) Spinnsystems in demin. H_2O (gefüllt) und eines 69 Gew.-% K6/PEO(50:50) Spinnsystems in demin. $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}$ (60 : 40) (leer).

Die Spinnssysteme auf Basis von Poly(ethylenoxiden)/K6/H₂O/EtOH zeigten ausgezeichnete Eigenschaften zur Faserherstellung. Die Fließeigenschaften waren dabei flexibel über die polymeren Spinnadditive variierbar. Für die im Weiteren beschriebene Herstellung von Grünfasern wurde, soweit nicht anders vermerkt, das System K6/PEO (60/40) in H₂O/EtOH bei maximalen Konzentrationen (ca. 60 Gew.-% ± 5 Gew.-%) verarbeitet. Dieses System wurde auch als Basis für sämtliche Modifikationen der Spinnssysteme zur Verbesserung der Eigenschaften der Keramikfasern verwendet.

6.3.6 Modifikation der Spinnssysteme zur Generierung multinärer Systeme

Die in Kapitel 6.3.5 vorgestellten Spinnssysteme wurden durch Zugabe von weiteren Präkursoren (MOD) zur Generierung multinärer keramischer Systeme variiert. Vor Synthese solcher Spinnssysteme und allen folgenden Verfahrensschritten wurden die potentiellen Zusammensetzungen bezüglich ihrer Einflüsse auf das Ca(OH)₂/H₃PO₄/H₂O System charakterisiert. Die Variation der Zielkeramik zu CaO/P₂O₅/H₂O/M_xO_y (bis zu 20 Gew.-% M_xO_y Substitution in der Zielkeramik) soll die mechanischen Eigenschaften der Keramikfasern unter Erhalt der potentiellen biologisch-medizinischen Eigenschaften verbessern. Zusätze in geringen (< 2 Gew.-%) Mengen wurden eingesetzt, um die Ausbildung kompakter Fasern durch Eingriff in die Sintermechanismen zu ermöglichen. Es wurden SiO₂-Dispersionen sowie Lösungen von Salzen (Al₂(OH)₅Cl/MgCl₂/H₃BO₃/H₃PO₄) als Präkursoren zugesetzt. Diese Variationen resultierten in Spinnssystemen mit äquivalenten rheologischen Eigenschaften, jedoch teilweise deutlich eingeschränkten Stabilitäten von nur wenigen Minuten. Ausnahmen bildeten dabei einige der mit Locron (Al₂(OH)₅Cl) modifizierten Massen, hier konnten Systeme mit zu unmodifizierten Systemen äquivalenten Verarbeitungseigenschaften erhalten werden.

7. Faserherstellung im Labormaßstab

Alle für die Grünfaserherstellung geeigneten Spinnssysteme wurden über Spritzenextrusion oder einen Ablegeprozess zu Grünfasern verarbeitet. Bei der Spritzenextrusion wurde das Spinnsystem in einem Trockenschrank aus einer Spritze ohne Kanüle zu Grünfasern mit Faserlängen zwischen 10 cm und 40 cm ausgezogen und zwischen 15 min und 60 min bei Temperaturen von 75 °C bis 100 °C getrocknet. Das Ablegeverfahren verlief ähnlich, dabei wurde das Spinnsystem zwischen zwei Metallstücken aufgetragen, anschließend wurden die Metallstücke mit einer Geschwindigkeit von $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer Luftfeuchtigkeit $< 35 \%$ und einer Raumtemperatur von 23 °C auseinander gezogen. Die daraus resultierenden Grünfaserwatten wurden auf zwei Metallstangen mit einem Abstand von 15 cm abgelegt und im Trockenschrank wie oben beschrieben getrocknet. Massen mit Nullscherviskositäten $\eta_0 > 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ konnten über einen Trockenspinnprozess im Labormaßstab zu gewickelten Endlosfilamenten verarbeitet werden. Dazu wurde die Masse mit Hilfe von Druckluft ($p = 0,5 \text{ bar}$ bis 1 bar) aus einer Spritze ohne Kanüle ($V_{\text{ges}} = 5 \text{ ml}$ bis 20 ml) extrudiert, durch einen Trockenschacht ($d = 5 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $T = 100 \text{ °C}$) geführt und auf eine Spule gewickelt ($v_{\text{Wickel}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Diese schnellen Verfahren zur Generierung von Fasermaterial waren vor allem dazu geeignet, erste Erkenntnisse über Grünfasermaterialien und deren Umsetzung zu Keramikfasern zu erhalten. Für Spinnssysteme, die nach Faserherstellung in diesen vergleichsweise kleinen Maßstäben gute erste Ergebnisse zeigten, wurde für die Herstellung von Grünfaserwatten in größeren Maßstäben das RJS-Verfahren eingesetzt. Sofern nicht weiter vermerkt wurden alle im Folgenden beschriebenen Grünfasern über Faserherstellung im Labormaßstab generiert.

7.1 PVP/K1+K6/CA Grünfasern aus Wasser

Alle hergestellten Grünfasern waren transparent. Bedingt durch die manuelle Herstellung der Fasern über einfache Fadenziehversuche bzw. vereinfachtes Trockenspinnen variierte der mittlere Faserdurchmesser stark zwischen $10 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$. Abbildung 7.1 zeigt die Grünfasern der Zusammensetzung PVP

(35,000/1,3Mio g·mol⁻¹)/Ca(NO₃)₂/(NH₄)₂HPO₄/H₂O mit 2 äq. bis 0,1 äq. Zitronensäure als Stabilisator nach einstündiger Trocknung bei 100 °C. Die so hergestellten Grünfasern wurden mittels Durchlichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie bezüglich ihrer Strukturcharakteristika untersucht. Dabei war vor allem von Interesse, ob die Grünfasern nach Trocknung kristalline oder amorphe Strukturen aufweisen oder stark hygroskopischen Charakters sind. Im Folgenden soll auf diese Fasercharakteristika eingegangen werden. Dunkle Bereiche innerhalb der Fasern waren dabei auf die Bildung und den Einschluss von Luftblasen im Verlauf der Faserherstellung zurückzuführen. Die Fasern zeigten vollständige Transparenz und keine Kristallisation der keramischen Präkursoren, bedingt durch den hohen Zitronensäure-Anteil waren sie jedoch stark hygroskopisch. Eine Reduktion des Zitronensäure-Anteils auf 1 äq. zeigte kaum noch stabilisierende Effekte auf den Calcium-Präkursor bei leicht reduzierter Hygroskopie gegenüber 2 äq Stabilisator. Die getrockneten Fasern wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt, die Phasenumwandlungen mittels DSC/TG verfolgt und die Faserstruktur der Keramikfasern mittels REM klassifiziert. Dabei zeigte der hohe Anteil an Stabilisator durch seine thermische Zersetzung während der Umsetzung destruktiven Einfluss auf die Keramikfasern. Grünfasern mit Stabilisatoranteilen unter 1 äq. zeigten Kristallisation eines leichtlöslichen CaP Salzes in der Grünfaser und damit unerwünschte Separation mit fester Orientierung der organischen und anorganischen Phasen. Solche „anorganisch-präorientierte“ Fasern zeichneten sich durch eine Initialpartikelgröße aus, welche im System der CaPs und den vergleichsweise geringen Sintermobilitäten zur Generierung von Initialporosität führten. Eine solche Initialporosität war über den faserbedingt drucklosen Sinterprozess kaum zu reduzieren.

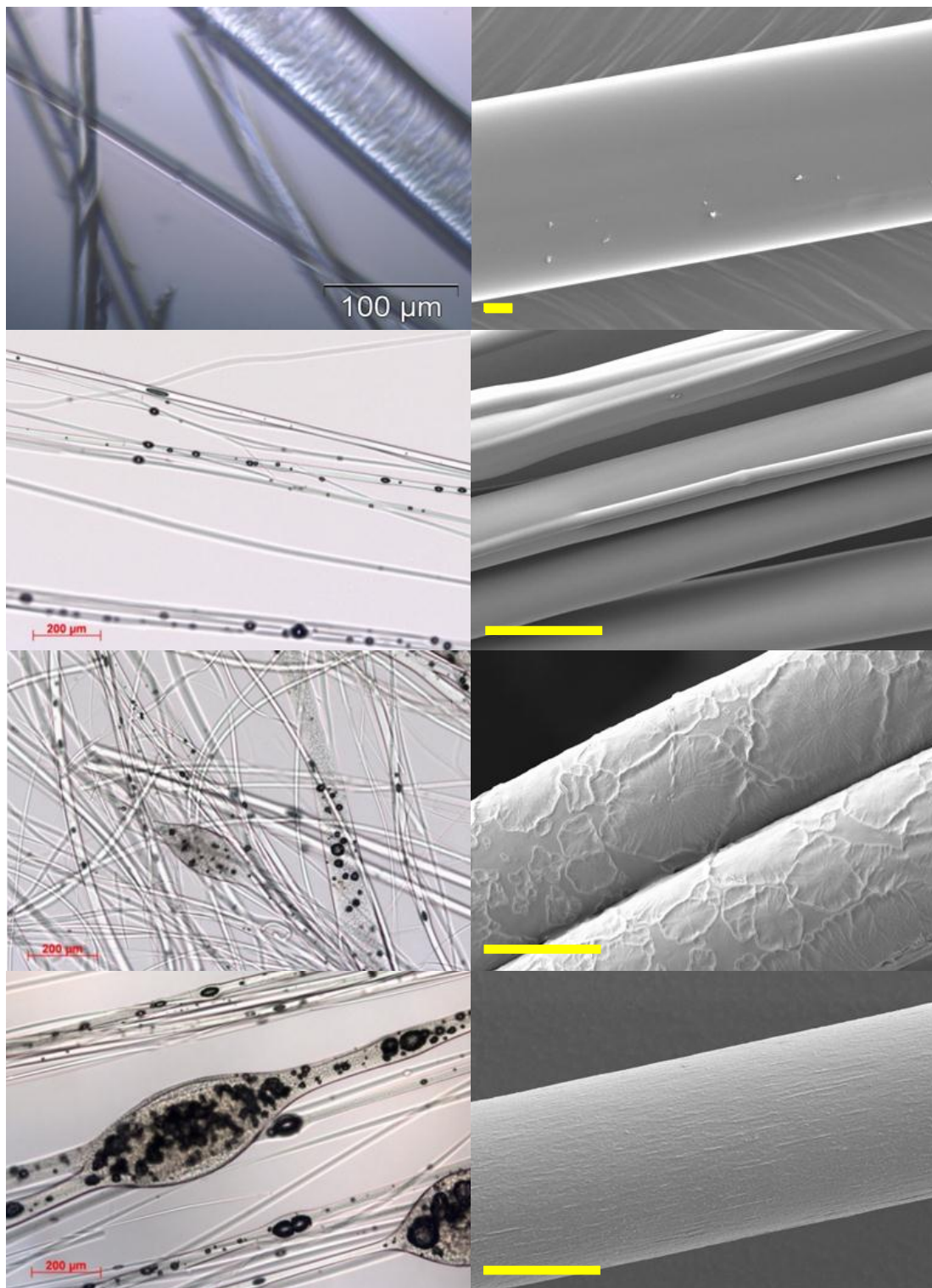


Abbildung 7.1: PVP (35,000/1,3Mio g·mol⁻¹)/Ca(NO₃)₂/(NH₄)₂HPO₄/H₂O/2 äq. bis 0.1 äq. CA
 Lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen von Grünfasern nach 1 h Trocknung bei 100 °C. Reduktion des Stabilisatoranteils zeigt deutlichen Einfluss auf Transparenz (Faserzusammensetzung) und Oberflächenmorphologie (Messbalken = 10 µm).

7.2 PVP/K8 Grünfasern aus Ethanol

Die Grünfasern zeigten deutliche Trübung nach Trocknung (zwischen 15 min und 60 min bei Temperaturen von 75 °C bis 100 °C). Durch die manuelle Herstellung der Fasern bzw. vereinfachtes Trockenspinnen (100 µm Spinnöffnung, $v_{\text{(Wickel)}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_{\text{(Schacht)}} = 100 \text{ °C}$) lag der mittlere Faserdurchmesser bei ca. 80 µm. Abbildung 7.2 zeigt die Grünfasern der Zusammensetzung PVP (35,000/1,3Mio g·mol⁻¹)/CaCl₂/(OⁿBu)_xP(=O)(OH)_{3-x}/EtOH nach einstündiger Trocknung bei 100 °C. Erste Grünfasermaterialien konnten ab einem Polymergehalt von mindestens 70 Gew.-% erhalten werden. Das erhaltene Material zeigt nur schlechte mechanische Festigkeiten.

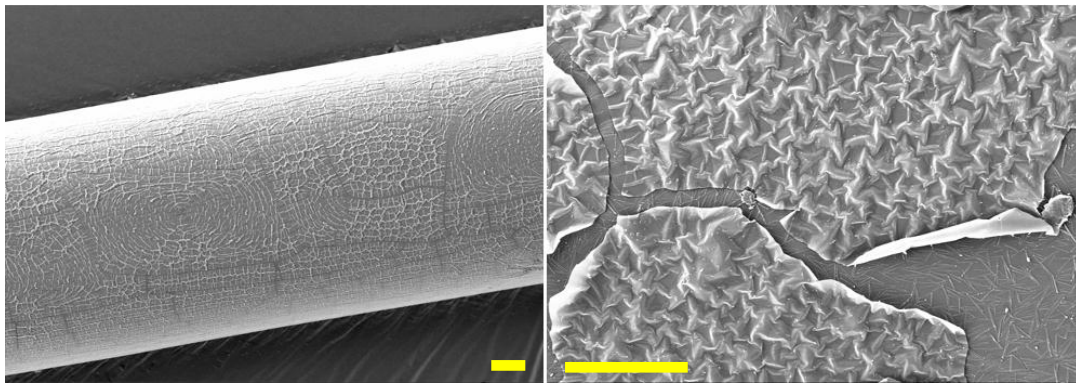


Abbildung 7.2: PVP (35,000/1,3 Mio g·mol⁻¹)/CaCl₂/(OⁿBu)_xP(=O)(OH)_{3-x}/EtOH [70/30]
REM-Aufnahmen von Grünfasern nach 1 h Trocknung bei 100 °C. Faseroberfläche zeigt Ausbildung einer differierenden Oberflächenstruktur (Messbalken = 10 µm).

Die Modifikation der Fasern mit bis zu 2 Gew.-% OHAp-Nanopartikel-Additiv erbrachte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Es konnten gleichermaßen nur brüchige Grünfasern mit ähnlicher Morphologie hergestellt werden. Die getrockneten Fasern (1 h, 100 °C) wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt, die Phasenumwandlungen mittels DSC/TG verfolgt und die Faserstruktur der resultierenden Keramikfasern mittels REM klassifiziert.

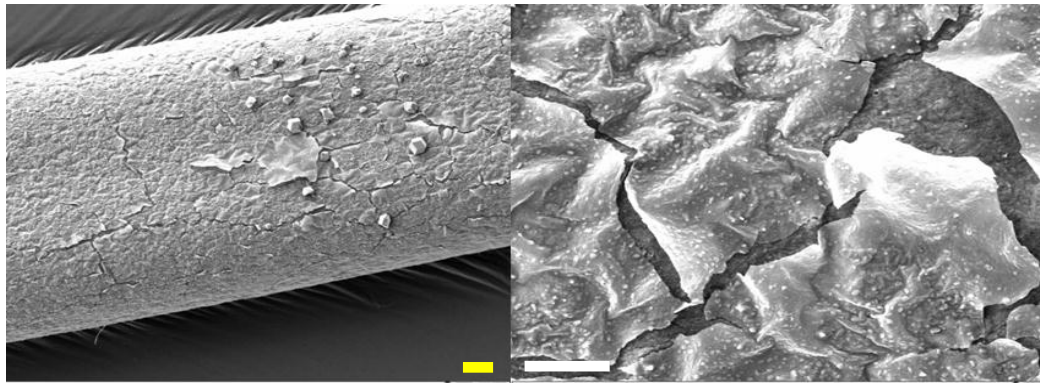


Abbildung 7.3: PVP (35,000/1,3 Mio g·mol⁻¹)/CaCl₂/(OⁿBu)_xP(=O)(OH)_{3-x}/EtOH/[50/50] 1 Gew.-% OHAp REM-Aufnahmen von Grünfasern nach 1 h Trocknung bei 100 °C. Faseroberfläche zeigt ebenfalls Ausbildung einer differierenden Oberflächenstruktur (Messbalken, gelb = 10 µm, weiß = 1 µm).

7.3 PEO/K6 Grünfasern aus Wasser/Ethanol

Alle hergestellten Grünfasern zeigten nach Trocknung eine Trübung. Die manuell hergestellten Fasern variierten in ihrem mittleren Faserdurchmesser stark zwischen 10 und 100 µm. Die Grünfasern wurden nach 1 h Trocknung bei 100 °C mittels Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Morphologie hin untersucht. Abbildung 7.5 zeigt die Grünfasern der Zusammensetzung PEO(55,000/1,0 Mio g·mol⁻¹)/CaCl₂/H₃PO₄/H₂O/EtOH nach einstündiger Trocknung bei 100 °C mit steigendem Anteil der keramischen Präkursoren (in Schritten von 10 Gew.-%). Der Einfluss des gesteigerten Gehalts der anorganischen Komponenten auf die Faserstruktur ist dabei deutlich zu erkennen. Die Grünfasern zeigten nach Trocknung mit steigendem anorganischem Anteil verstärkte Separation der Phasen in polymere und anorganische Strukturen. Ausreichend homogene Verteilung ist im System PEO (55,000/1,0 Mio g·mol⁻¹)/CaCl₂/H₃PO₄/H₂O/EtOH mit 60 Gew.-% keramischen Präkursoren bei optimaler theoretischer keramischer Ausbeute (≈ 40 Gew.-%) gegeben. Variationen der Trocknungszeiten (15 min bis 60 min) und – Temperaturen (75 °C bis 100 °C) zeigten, dass optimale Grünfaserstrukturen nach 45 min Trocknung bei 100 °C gegeben waren. Die Elementverteilung und – Zusammensetzung der Grünfasern wurden mittels EDX charakterisiert (Abbildung 7.4).

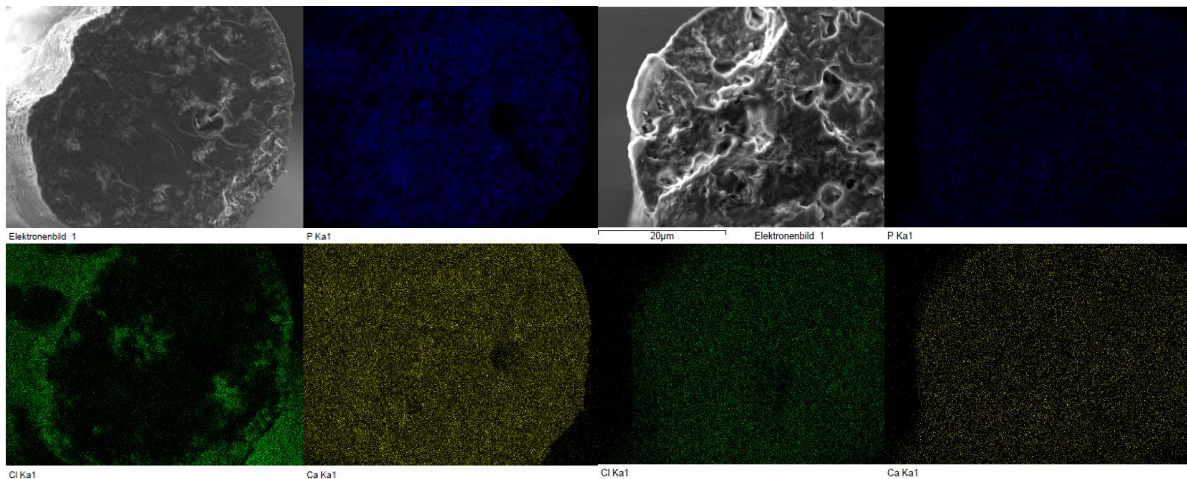


Abbildung 7.4: Elementverteilungen in den Grünfasern des Systems PEO (55,000/1,0 Mio g·mol⁻¹) /CaCl₂/H₃PO₄/H₂O/EtOH mit 60 Gew.-% keramische Präkursoren nach 45 min (links) und 60 min (rechts) Trocknung bei 100 °C. [blau = Phosphor, grün = Chlor, gelb = Calcium]

Es konnte gezeigt werden, dass nach Trocknung für 1 h die Grünfasern (verglichen mit Fasern nach reduzierten Trocknungszeiten) eine deutlich homogenere Verteilung der Komponenten aufzeigten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die keramischen Präkursoren mindestens zwei Phasen mit differierendem Chlorgehalt ausbildeten. Exakte Kenntnis über die Ausgangszusammensetzung präkeramischer Systeme ist, vor allem bedingt durch den folgenden drucklosen Sinterprozess, essentiell für die Wahl des zu applizierenden Temperaturprogramms. Eine qualitative Analyse der Elementzusammensetzung (Abbildung 7.6) in den Grünfasern zeigt die Elemente Calcium/Phosphor/Sauerstoff/Chlor der keramischen Präkursoren sowie Kohlenstoff/Sauerstoff des polymeren Spinnhilfsmittels Poly(ethylenoxid). Weiterhin ermöglicht nur eine homogene Verteilung sämtlicher keramischer Präkursoren die Umsetzung der Grünfasern zu gesinterten keramischen Faser bis zu maximaler theoretischer Dichte. Zu gering gewählte Trocknungszeiten führten zu ausgeprägten Kern-Mantel Strukturen der Grünfasern, reduzierte Trocknungstemperaturen lieferten ausgeprägt hygroskopische Grünfasermaterialien mit hoher Restfeuchtigkeit. Um eine vollständige Trocknung zu gewährleisten wurden alle Fasersysteme für 1 h bei 100 °C getrocknet.

Die Parameter der thermischen Umsetzung zu Keramikfasern wurden durch die Zusammensetzung der Grünfaser vorgegeben. Das polymere Spinnadditiv PEO war

durch Pyrolyse bei vergleichsweise geringen Temperaturen (250°C bis 400°C) einfach und rückstandsfrei zu entfernen.

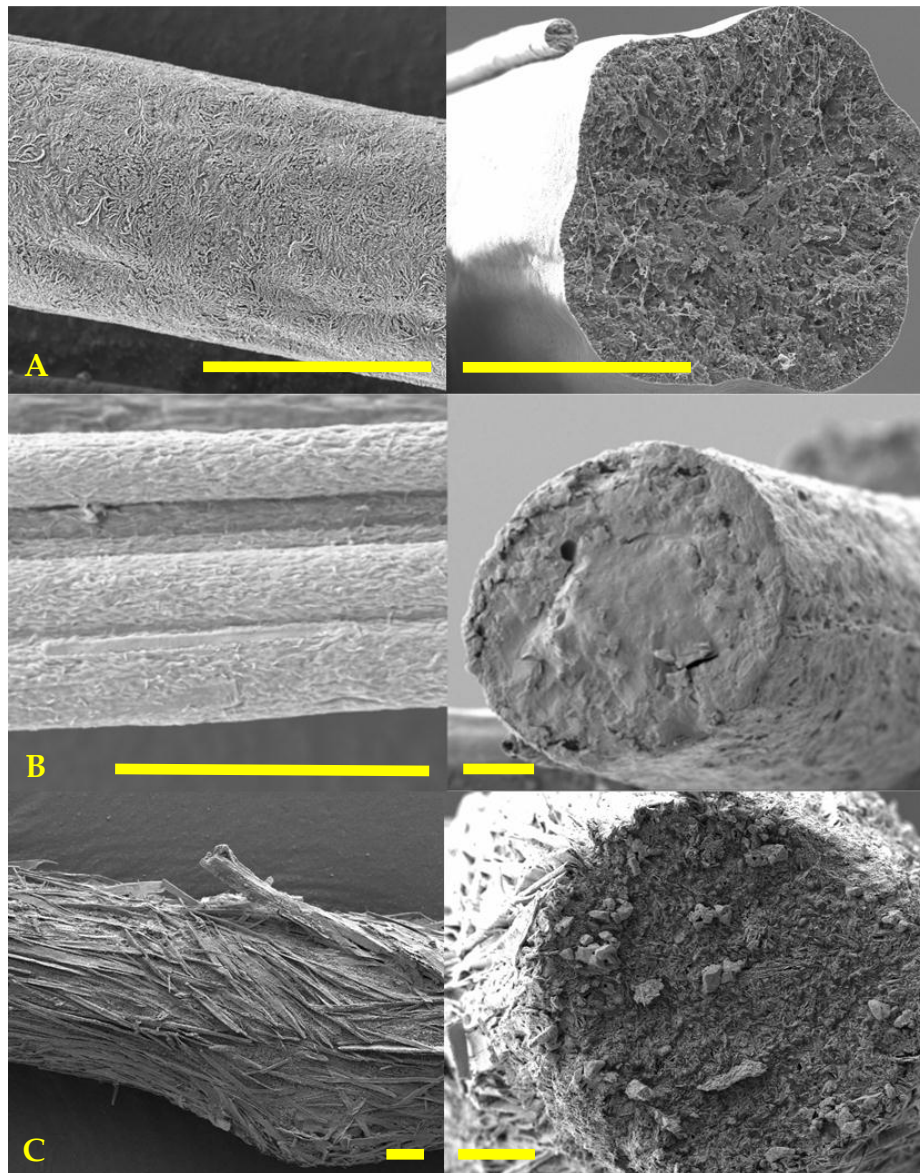


Abbildung 7.5: $\text{CaCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PEO}$ (55,000/1,0Mio $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$
 Faseroberfläche und -bruch von Grünfasern nach 1 h Trocknung bei 100 °C. Die Erhöhung des anorganischen Anteils keramischer Präkursoren führte zu gesteigerter Separation und deutlich ausgeprägten anorganischen Strukturen sowie inhomogener Oberflächenmorphologie (Messbalken = 10 μm) (A) = (60/40) (B) = (70/30) (C) = (80/20).

Die anorganischen Präkursoren bildeten feste intermediäre Verbindungen der leichtlöslichen CaPs in den Grünfasern aus. Eine amorphe anorganische Übergangsstruktur, die eine Durchlässigkeit von Pyrolyseprodukten bei gleichzeitigem Erhalt der Sintermobilität gewährleisten würde, konnte nicht

beobachtet werden. Ein Vergleich der IR-Spektren von verriebenen Grün- und resultierenden Keramikfasern ist in Abbildung 7.7 gezeigt.

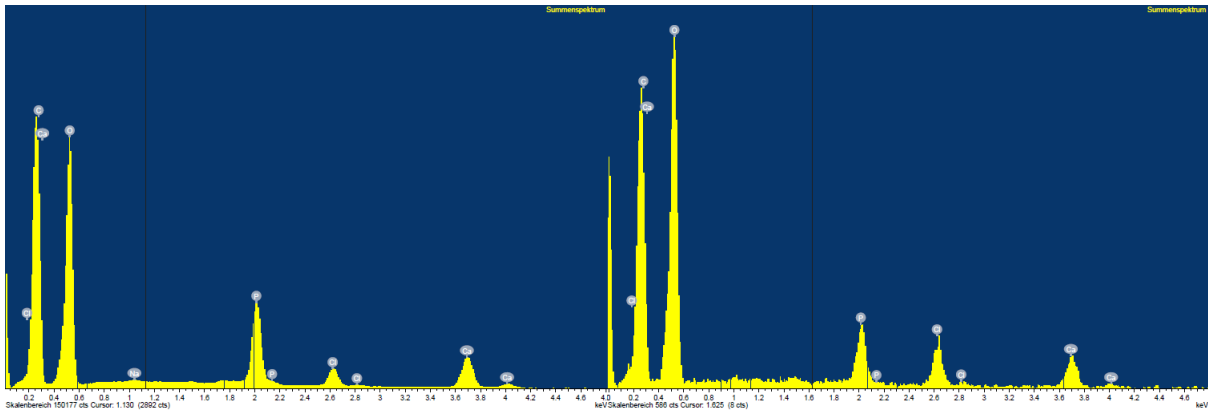


Abbildung 7.6: Summenspektrum der Grünfasern des Systems PEO (55,000/1,0 Mio. g·mol⁻¹)/CaCl₂/H₃PO₄/H₂O/EtOH mit 60 Gew.-% keramischen Präkursoren nach 45 min (*links*) und 60 min (*rechts*) Trocknung bei 100°C. [von links nach rechts Cl/C/Ca/O/P(P)/Cl(Cl)/Ca(Ca); 8kV].

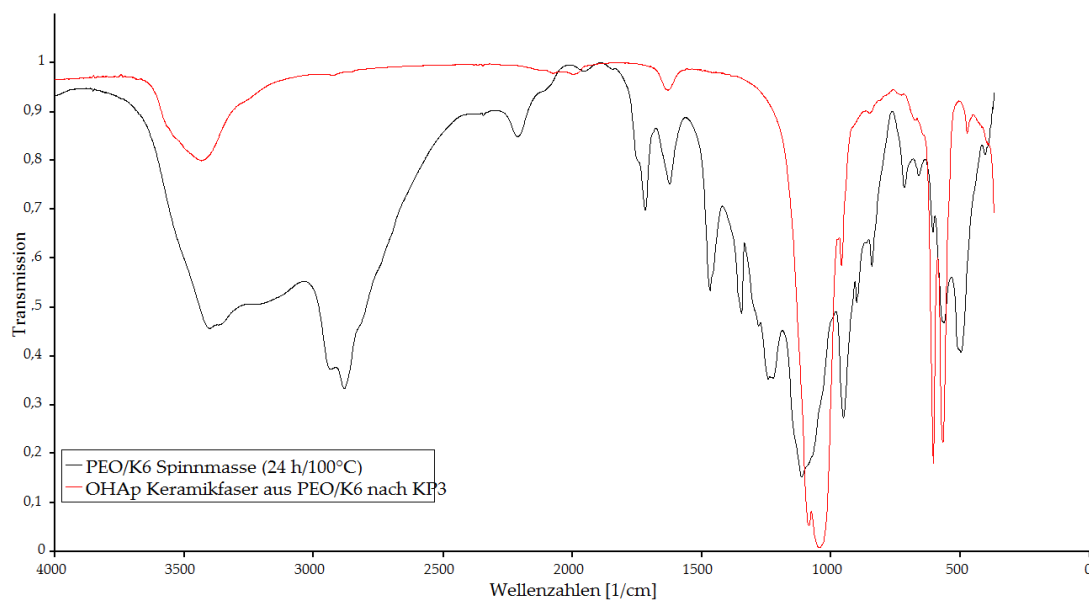


Abbildung 7.7: IR-Spektren der getrockneten Grünfasern nach 24 h bei 100 °C (*schwarz*) sowie der resultierenden OHAp-Keramikfaser nach thermischer Umsetzung über KP3 (*rot*) [4000 cm⁻¹-370 cm⁻¹, KBr Pressling, 1 cm].

Das Spektrum zeigt die Absorptionsbanden des Spinnadditivs: OH-Gruppe bei 3398 cm⁻¹, CH-sp³ Valenzschwingung bei 2850 - 2960 cm⁻¹, CH₂-Deformationschwingung bei 1464 cm⁻¹, sowie C-O-C Schwingungen bei 1150 - 1070 cm⁻¹. Keine der Schwingungen ist den anorganischen Präkursoren bzw. den intermediär gebildeten Verbindungen (MCPM, MCPA, DCPD, DCPA) eindeutig zuzuordnen. Nach thermischer Umsetzung konnten keine Banden des polymeren Additivs oder

Pyrolysereste beobachtet werden. Es fanden sich ausschließlich Banden einer (Cl/OH)Ap Keramik: 3570 cm^{-1} (*w*), 2140 cm^{-1} , 2075 cm^{-1} (*vw*), 2050 cm^{-1} (*vw*), 2000 cm^{-1} (*vw*), 1985 cm^{-1} (*vw*), 1090 cm^{-1} (*s*), 1040 cm^{-1} (*s*), 962 cm^{-1} (*s, sh*), 601 cm^{-1} (*s,sh*), 562 cm^{-1} (*s,sh*), 473 cm^{-1} (*s*). Die außerordentlich schwache OH-Bande der Hydroxylapatit Keramik bei 3570 cm^{-1} (*vw*) ist ein Hinweis auf eine Anionen-Substitution der OH-Ionen im keramischen Endprodukt. Die Bande bei 1630 cm^{-1} resultiert aus vorliegender Restfeuchtigkeit. Zur exakten Bestimmung der intermediären $(\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O})$ -Phasen wurden Spinnlösungen äquivalenter Zusammensetzung ohne polymeres Spinnadditiv nach Reduktion des Lösungsmittelvolumens und Trocknung untersucht. Abbildung 7.8 zeigt die XRD-Daten der so erhaltenen Mischung keramischer Präkursoren nach Trocknung für 24 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

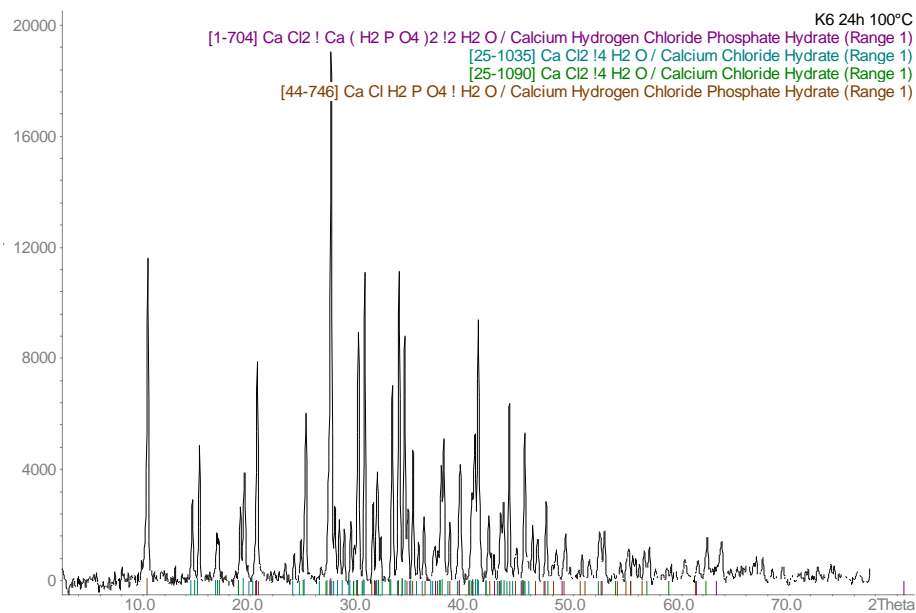
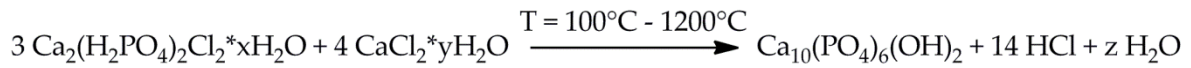
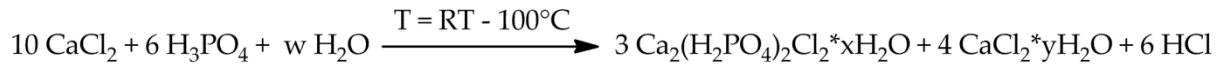


Abbildung 7.8: Pulverdiffraktometrische Aufnahmen der keramischen Präkursoren nach Trocknung für 1 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Alle detektierten Reflexe der so umgesetzten Präkursoren K6 aus $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ waren zwei Verbindungen der leicht löslichen CaPs zuzuordnen. Die Reflexe konnten sowohl Calciumhydrogenphosphat Chloridhydrat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CHPCH, vgl. PDF # 1–704) als auch dessen dimerer Verbindung $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF # 44–746) zugeordnet werden. Weiterhin konnte $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF # 25–1035 & PDF # 1090) nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung der Verhältnisse

sowie die Bestimmung der Kristallitgrößen ließ die Qualität der Messungen nicht zu. Eine Umsetzung zu (Cl/OH)Ap aus diesem System leichtlöslicher CaPs ist bekannt und verläuft gemäß den Gleichungen 7.1:



Gleichungen 7.1: Umsetzung der Präkursoren zur (Cl/OH)Ap Zielkeramik aus K6 via CHPCH.

Die für 1 h bei 100 °C getrockneten Fasern wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt, die Phasenumwandlungen mittels DSC/TG und FT-IR verfolgt und die intermediären Faserstrukturen der Keramikfasern über REM klassifiziert.

8. Faserherstellung über das RJS-Verfahren

Es wurden ausschließlich Spinnssysteme des Systems PEO/K6 aus H₂O/EtOH über das RJS-Verfahren verarbeitet. Im Rotations-Extrusion-Spinnprozess (*rotary-jet-spinning*, RJS) wurden die Spinnssysteme unter Rotation mit Geschwindigkeiten zwischen 1980 rpm und 3600 rpm durch eine Lochblende mit unterschiedlichen Parametern (Lochzahl, -Durchmesser und -Anordnung) gepresst und horizontal in einen beheizbaren Zwischenraum mit Temperaturen zwischen 25 °C und 70 °C extrudiert. Dabei wurden Spinnssysteme mit steigendem Gesamtgehalt schrittweise verarbeitet. Um einen solchen Spinnprozess zu ermöglichen, wurden technische Modifikationen an einer handelsüblichen Zuckerwattemaschine (ZWM, Fa. Gold Medal Products, SuperBreeze) vorgenommen (Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3). Zur Generierung optimaler Grünfasermaterialien wurden die in Tabelle 8.1 aufgeführten Parameter evaluiert.

Tabelle 8.1: Stoff- und Verarbeitungsparameter des RJS-Verfahrens, verarbeitetes Stoffsystem K6/PEO_35/1000 (60/40). Prozessparameter: Spinnkopftemperatur 25 °C, rel. Luftfeuchte: 30 %, Abstand Spinnkopf/Kollektor d = 25 cm, Schlitzgeometrie 600 µm > 500 µm, L/D = 2,8, Floater in Rotationsrichtung.
* Isolierbare Monofilamente

Gew.-% [SM]	Gew.-% [P]	η [mPa·s]	γ [mN·m ⁻¹]	ρ [g·cm ⁻³]	U [rpm]	Resultat
26	10	183,4	45,7	1,3	1980 - 3600	Tropfen
40	16	816,1	42,4	1,8	1980 - 3600	Tropfen
45	18	1510,8	45,4	2,2	1980 - 3276	Tropfen
					3276 - 3600	Fasern*
59	24	6510,2	44,5	2,7	1980 - 3276	Tropfen
					3276 - 3600	Fasern*

Es konnte ab einem Polymergehalt von ca. 18 Gew.-% bei Vollfüllung des Spinnkopfes (V = 450 ml) und maximaler Rotationsgeschwindigkeit von 3600 U·min⁻¹ erste, feine Faserbildung beobachtet werden. Das so gewonnene Fasermaterial zeigte sehr große durchschnittliche Faserdurchmesser (d = 100 µm). Weiterhin konnte in definierten Abständen auf den Fasern die Ausbildung von Trocknungspunkten (Abbildung 8.1) festgestellt werden („*bead-on-a-string*“ Phänomen)^[110].



Abbildung 8.1: K6/PEO_35/1000 (60/40) Grünfasern aus RJS-Prozess; Grünfasermaterial am Spinnkopf (*links*) und am Kollektor entnommen (*rechts*) [61 Ges.Gew.-%, $U = 3276$ rpm, $d = 35$ cm, Kollektormaterial = Teflontgewebe].

Die ausgesponnenen Spinnssysteme zeigten vereinzelte Tropfenbildung und Abriss der ausgesponnen, nicht-getrockneten Filamente („*jet rupture*“). Diesen Abrissphänomenen des Spinnsystem-Jets liegt die Plateau-Rayleigh Instabilität von Flüssigkeitsströmungen zu Grunde. Um optimale Fasermorphologie und Fasermengen zu erhalten, muss eine ausreichende Trocknung des Stroms gewährleistet werden. Das Trocknungsvermögen kann generell durch folgende Parameter optimiert werden: Reduktion des Lösungsmittelanteils im zu verarbeitenden System, Erhöhung der Extrusion- und Verstreckgeschwindigkeit sowie Steigerung der Temperatur im Zwischenraum Spinnkopf/Kollektor. Eine Reduktion des mittleren Faserdurchmessers der extrudierten Fasern konnte durch Erhöhung des L/D -Verhältnisses erreicht werden, wobei L die Länge der Spinnöffnung und D deren Durchmesser ist. Eine höhere Konzentration des Spinnsystems konnte aufgrund der maximalen Löslichkeiten der Komponenten nicht erzielt werden. Die Erhöhung der Geschwindigkeiten konnte im Rahmen der technischen Vorgaben nicht realisiert werden. Aufbauend auf genannten Restriktionen wurde die Zwischenraumtemperatur von 25 °C in Schritten von 5 °C auf eine Maximaltemperatur von 70 °C erhöht. Weiterhin konnten Badrossamay et al. zeigen, dass eine Reduktion des L/D -Verhältnisses in Rotationsspinnprozessen zu optimierten Fasermaterialien führt. Aus diesen Erkenntnissen folgend wurden Spinnmasken mit angepassten Parametern konstruiert (Abbildung 8.3, unten). Die

Ergebnisse der Spinnexperimente mit optimierten Parametern sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

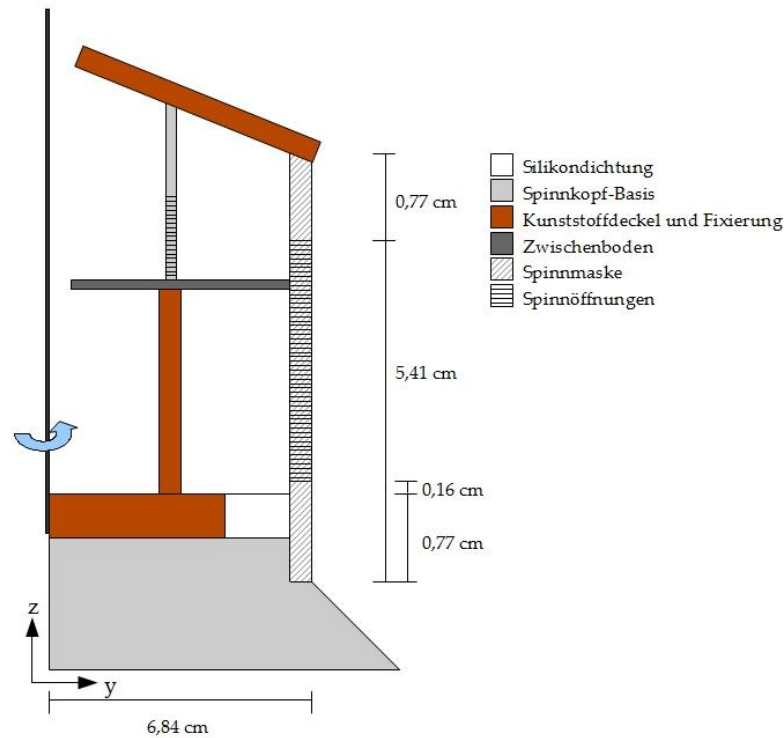


Abbildung 8.2: Querschnitt durch den Spinnkopf einer Rotations-Extrusion-Spinnanlage. Schema zeigt Volumensegmente sowie die Position der Spinnöffnungen.

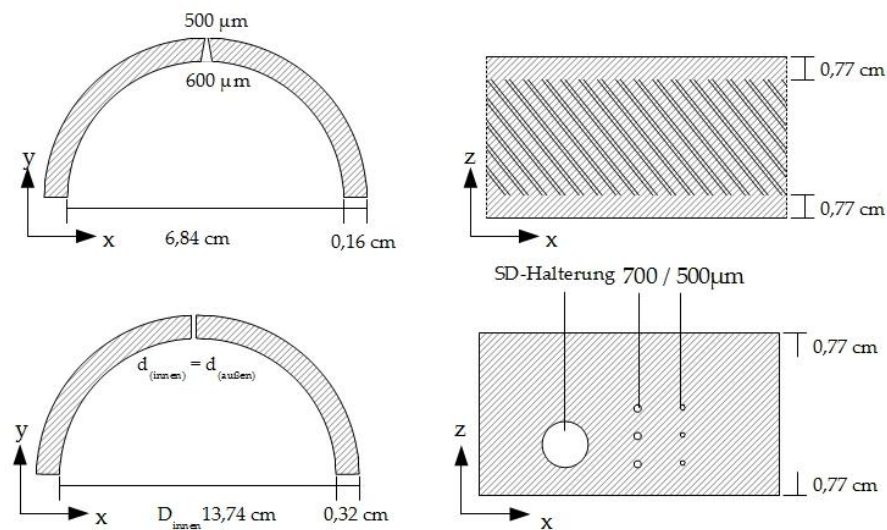


Abbildung 8.3: Geometrien der Spinnmaske einer Rotations-Spinnanlage. Standard-Schlitzgeometrie der ZWM (*oben*); modifizierte Lochmaske mit variierenden L/D-Verhältnissen (paarweise Anordnung von jeweils 3 Spinnöffnungen) sowie Spinndüsen-Halterung für variablen Einsatz von Düsen aus dem Nass- und Trockenspinnen (*unten*).

Tabelle 8.2: Stoff- und Verarbeitungsparameter des RJS-Verfahrens, verarbeitetes Stoffsystem K6/PEO_35/1000 (60/40). Prozessparameter: Spinnkopf Temperatur 25 °C, rel. Luftfeuchte: 35 %, Abstand Spinnkopf/Kollektor d = 25 cm, Spinnöffnung: Durchmesser 700 µm, Länge = 3,15 mm, L/D = 4,5, Floater in Rotationsrichtung. Temperatur Innenraum 25°C - 75 °C, Vorheizzeit 5 min.

* Isolierbare Monofilamente.

+ h. D. = hoher Durchsatz, Spinnsystem wird in großen Mengen ausgeschleudert.

g. D. = geringer Durchsatz, keine bis zu geringe Extrusion.

Gew.-% [SM]	Gew.-% [P]	η [mPa·s]	γ [mN·m ⁻¹]	ρ [g·cm ⁻³]	U [rpm]	T [°C]	Resultat
60	25	8325	45,2	2,8	1980 – 3276	25 – 60	Tropfen
					3276 – 3600	25 – 60	Fasern*
60	25	8325	45,2	2,8	1980 – 3276	65	Watte
					3276 – 3600	65	h. D.+
60	25	8325	45,2	2,8	1980 – 2142	70	g. D.+
					2142 – 3276	70	Watte
					3276 – 3600	70	h. D.+
61	25	9946	45,2	2,9	1980 – 2790	25 – 60	Tropfen
					2790 – 3600	25 – 60	Fasern*
61	25	9946	44,9	2,9	1980 – 2790	65	Tropfen
					2790 – 3600	65	Fasern*
61	25	9946	44,9	2,9	1980 – 2142	70	Tropfen
					2142 – 3600	70	Watte
61	25	9946	45,2	2,9	1980 – 2790	25 – 60	Tropfen

Sämtliche über die in Tabelle 8.2 aufgeführten Parameter hergestellten Grünfasern wiesen einen mittleren bis hohen Grad an Restfeuchtigkeit auf. Vereinzelt war ein Zerfließen der Grünfasern bei einstündiger Trocknung bei 100 °C zu beobachten. Eine Reduktion der Trocknungszeit auf 30 min ermöglichte es, große Mengen an Grünfaserwatte zu generieren und zu keramischen CaP-Faserwatten umzusetzen.

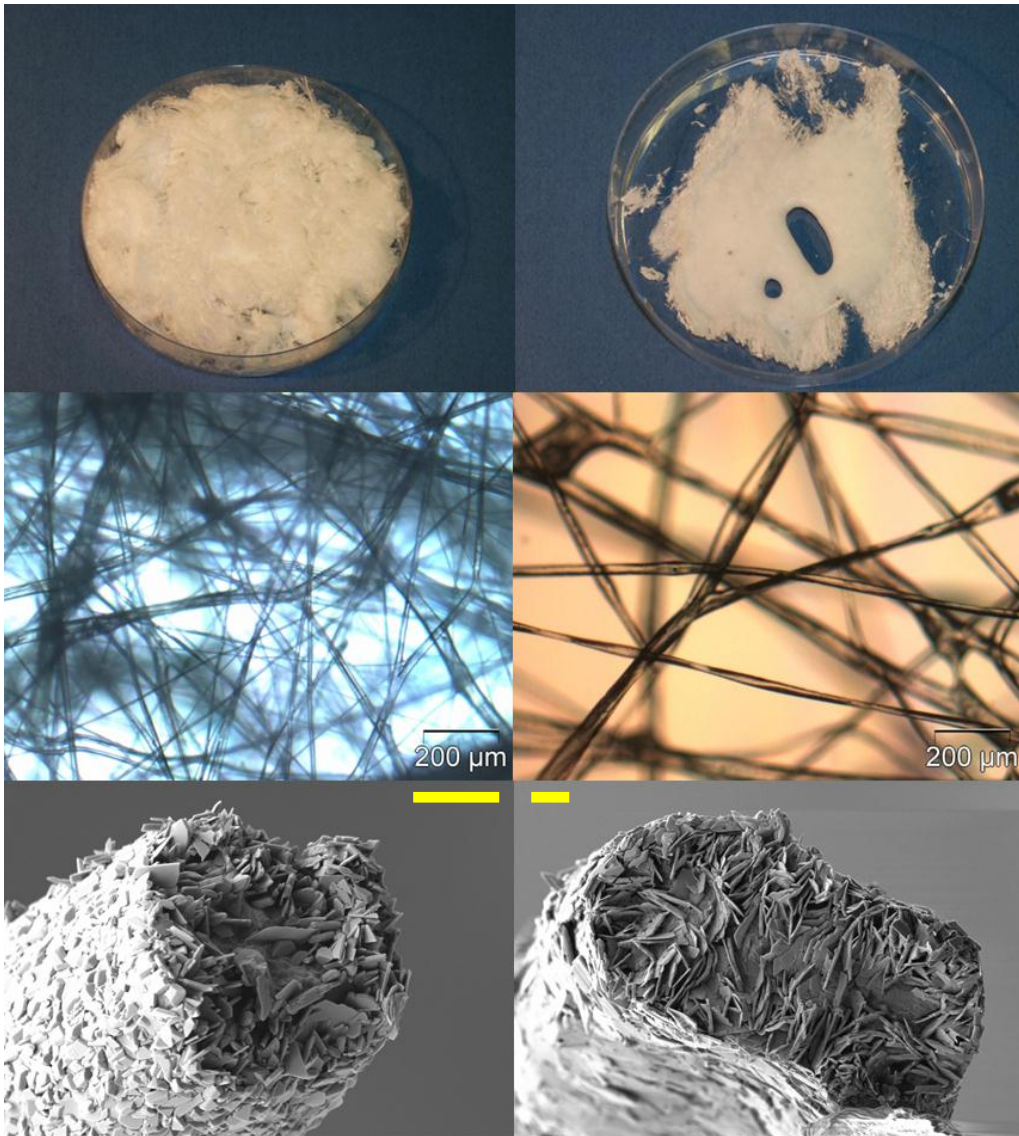


Abbildung 8.4: K6/PEO_35/1000 (60/40) Grünfaserwatten aus RJS-Prozess; nach 30 min Trocknung bei 100 °C, nach 1h Trocknung bei 100 °C; lichtmikroskopische Aufnahmen nach 30 min und 1h Trocknung bei 100 °C; REM Aufnahmen nach 30 min bei 100 °C und ohne Trocknung (Messbalken = 10 µm).
 [61 Ges.Gew.-%, U = 3276 rpm, d = 35 cm, Kollektormaterial = Teflونغewebe]

Abbildung 8.4 zeigt die über die Parameter (Tabelle 8.2) hergestellten CaP-Grünfaserwatten in ungetrocknetem und getrocknetem Zustand. Die Bildanalyse der Grünfasern mittels Lichtmikroskopie und REM zeigte eine gesteigerte Separation der Komponenten. Die anorganische Komponente zeigte (verglichen mit den manuell hergestellten Grünfasern) bedingt durch die vergleichsweise hohe Verstreckung eine Separation mit Orientierung hauptsächlich entlang der Faserrichtung und plättchenförmigen Habitus.

Literaturquellen

- [41] H. Arce, M. L. Montero, *Key Eng. Mater.*, **2009**, 396-398, 293.
- [46] R. Kniep, P. Simon, *Top Curr. Chem.*, **2007**, 270, 73.
- [104] H. Urch, Universität Duisburg-Essen (Duisburg-Essen), **2008**.
- [105] M. Steinhäuser, Universität Duisburg-Essen (Duisburg-Essen), **2009**.
- [106] A.-W. Xu, M. Antonietti, S.-H. Yu, H. Cölfen, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1333.
- [107] M. Antonietti, M. Niederberger, B. Smarsly, *Dalton Trans.*, **2008**, 18-24, 18.
- [108] S. Teng, J. Shi, B. Peng, L. Chen, *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, 66, 1532.
- [109] J. Norton, K. R. Malik, J. A. Darr, I. Rehman, *Adv. Appl. Ceram.*, **2006**, 105, 113.
- [110] M. R. Badrossamay, H. A. McIlwee, J. A. Goss, K. K. Parker, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 2257.

9. Der Brennprozess

Alle hergestellten Grünfasermaterialien wurden spannungslos im Muffelofen über angepasste Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt. Es wurden, abhängig von der gewünschten Zielkeramik und den eingesetzten Präkursoren, verschiedene Sinterprogramme angewandt^[111, 112]. Dabei wurden die Heizraten HR_1 und HR_2 , die Rampentemperaturen T_1 und T_2 und die Haltezeiten der Rampentemperaturen t_1 und t_2 variiert. Die Parameter wurden dabei so gewählt, dass Rückschlüsse auf die Übergangsstrukturen, Zusammensetzungen und Phasenumwandlungen zwischen Grün- und resultierender Keramikfaser gezogen werden konnten. Die hierfür angewandten Sinterprogramme sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Tabelle 9.1: Übersicht über die gefahrenen Sinterprogramme, variierend in den Heizraten HR_1 und HR_2 , den Rampentemperaturen T_1 und T_2 und den Haltezeiten t_1 und t_2 .

Kürzel	HR_1 [K·min ⁻¹]	T_1 [°C]	t_1 [min]	HR_2 [K·min ⁻¹]	T_2 [°C]	t_2 [min]
KP01	5	400	360	5	1100	120
KP02	5	400	360	5	1100	1200
KP03	5	250	360	5	1100	120
KP04	5	250	60	5	1100	120
KP05	5	250	30	5	1100	120
KP06	5	250	30	5	1100	60
KP07	2	250	360	5	1100	120
KP08	5	-	-	-	1100	120
KP09	5	250	360	5	1200	120
KP10	5	250	360	5	1150	120
KP11	5	250	360	5	1300	120
KP12	2	-	-	-	1100	120

Fortsetzung Tabelle 4.1

Kürzel	HR₁ [K·min⁻¹]	T₁ [°C]	t₁ [min]	HR₂ [K·min⁻¹]	T₂ [°C]	t₂ [min]
KP13	5	250	120	5	1100	120
KP14	5	250	240	5	1100	120
KP15	5	300	360	5	1100	120
KP16	5	250	360	5	1250	120
KP17	5	250	480	5	1100	120
KP18	5	250	30	5	1100	120
KP19	5	200	360	5	1100	120
KP20	2	250	360	2	1100	120
KP21	5	-	-	-	1150	120
KP22	5	-	-	-	1200	120
KP23	5	-	-	-	1250	120
KP24	5	-	-	-	1300	120
KP25	5	250	360	5	1050	120
KP26	5	250	360	5	1000	120
KP27	5	250	360	5	1050	120
KP28	5	250	360	5	900	120
KP29	5	250	360	5	850	120
KP30	5	250	360	5	800	120
KP31	5	250	360	5	650	120
KP32	5	250	360	5	450	120
KP33	5	250	360	5	250	120
KP34	5	250	360	5	600	120
KP35	5	250	360	5	1000	120
KP36	5	-	-	-	600	120
KP37	5	300	360	5	650	120
KP38	5	275	360	5	650	120

9.1 Thermische Umsetzung von PVP/K1+K6/CA Fasern aus H₂O

Die Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 zeigen die Ergebnisse der DSC/TG-Analytik zweier CaP-Grünfasersysteme mit 2 äq. Zitronensäure Additiv. Die Gewichtsabnahme der getrockneten Spinnssysteme bzw. Grünfasern während der Pyrolyse erfolgte stufenweise. Ab einer Temperatur von ca. 165 °C setzten sich die keramischen Präkursoren unter stark exothermer Reaktion (aus den Präkursoren Ca(NO₃)₂ und (NH₄)₂HPO₄) schrittweise zu den Verbindungen der binären Komponenten CaO und P₂O₅ mit abnehmendem Anteil an H₂O um. Bei einer Temperatur von ~ 175 °C setzte die Pyrolyse der Zitronensäure ein.

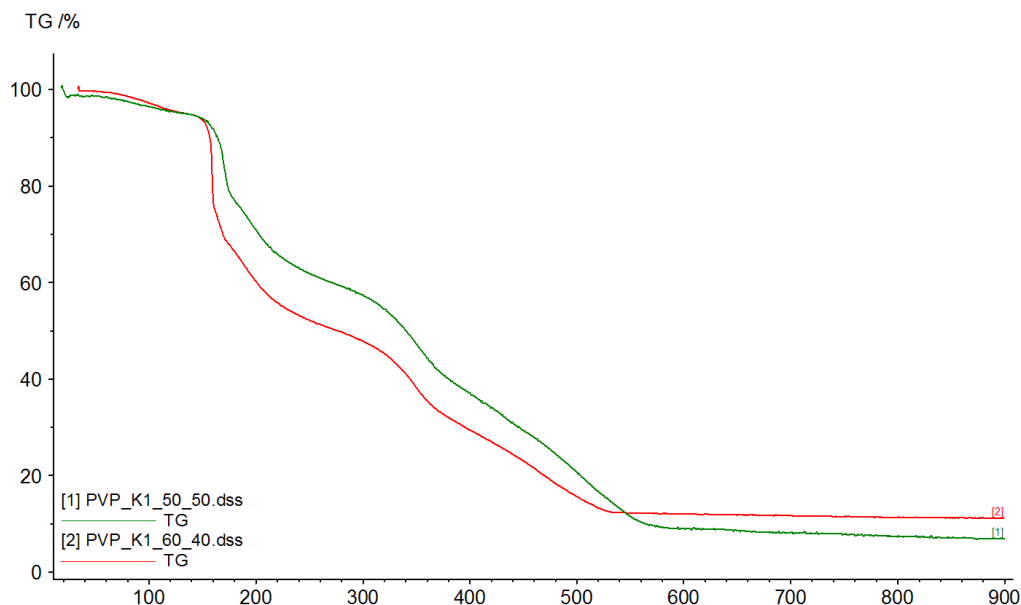


Abbildung 9.1: TG-Analytik von Grünfasern des Systems PVP/K1/CA (Heizrate 10 K·min⁻¹, T_{max} = 1300 °C, Darstellung bis T = 900 °C); vergleichende Darstellung der Grünfasern mit den Verhältnissen Präkursoren/Polymer 50/50 (grün) und 60/40 (rot).

Eine Differenzierung einzelner Zersetzungsvorgänge war bei der gewählten Heizrate von 10 K·min⁻¹ nicht möglich. Diese kombinierten, stark exothermen Pyrolysevorgänge im Temperaturbereich zwischen 160 °C bis 175 °C unter gleichzeitig hohem Masseverlust zeigten destruktiven Einfluss auf die Strukturen der resultierenden Keramikfasern (siehe Abbildung 9.3). Nach der Umsetzung der keramischen Präkursoren setzte die Pyrolyse des polymeren Spinnadditivs PVP ein (ca. 350 °C), die bei etwa 510 °C abgeschlossen war. Der gesamte Massenverlust war bei etwa 600 °C abgeschlossen und betrug für K1/PVP (60/40)/2 ÄQ. CA etwa 94 Gew.-%, für K1/PVP (70/30)/2 ÄQ. CA etwa 89 Gew.-%. Die Umsetzungen zu den Keramikfasern

zeigten nur ungenügende keramische Ausbeuten von 6 Gew.-% bzw. 11 Gew.-%, direkt resultierend aus dem großen Anteil benötigter Stabilisatoren und dem hohen Masseverlust durch den Abbrand der Präkursoranionen ($M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

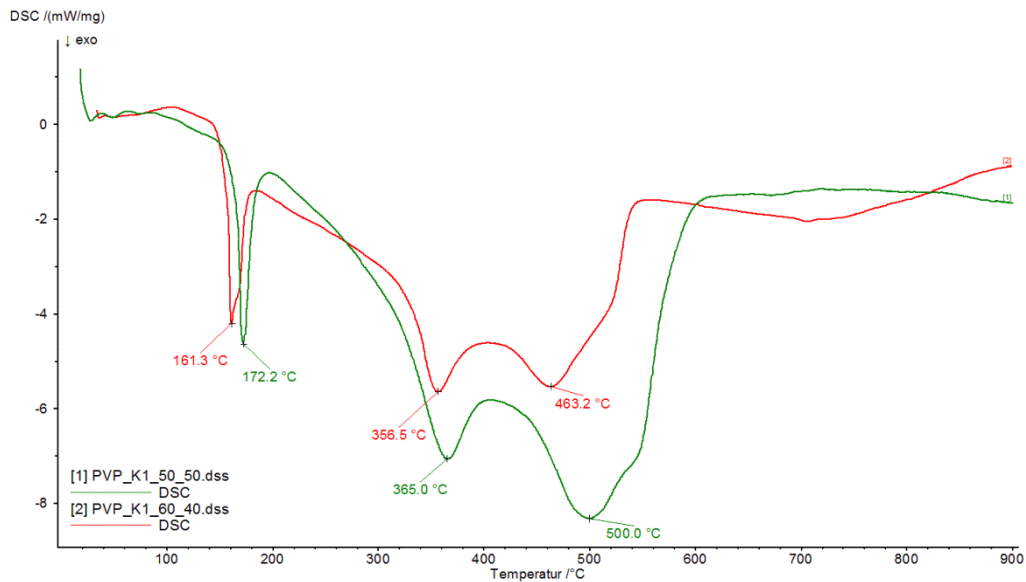


Abbildung 9.2: DSC-Analytik der Grünfasern des Systems PVP/K1/CA (Heizrate = 10 K/min, $T_{\text{max}} = 1300 \text{ °C}$, Darstellung bis $T = 900 \text{ °C}$), vergleichende Darstellung der thermischen Umsetzung der Grünfasern mit den Verhältnissen Präkursoren/Polymer 50/50 (grün) und 60/40 (rot).

Die Phasenbildung von Hydroxylapatit setzte ab einer Temperatur von 700 °C ein^[14, 27], das bis zu einer Temperatur von 1200 °C die dominierende Calciumphosphatphase darstellte. Ab einer Temperatur von 1200 °C setzte die thermische Zersetzung von OHAp in β -TCP und CaO ein^[34, 49, 113].

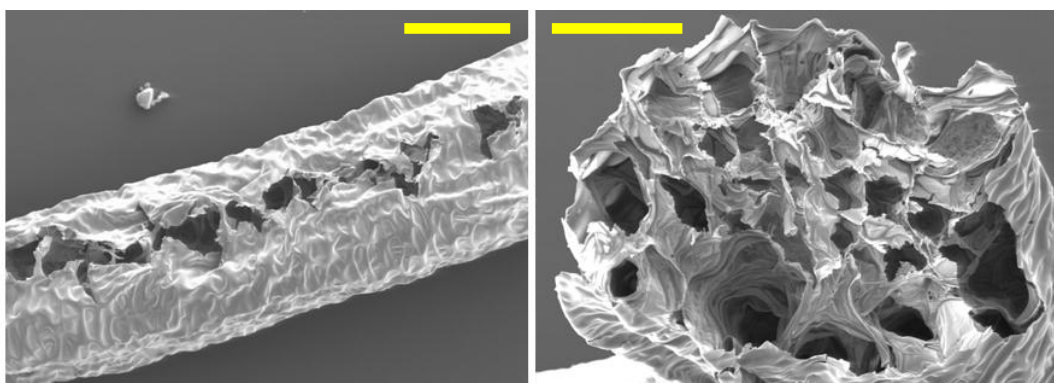
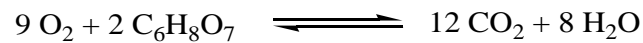


Abbildung 9.3: Faseroberfläche (links) und Faserbruch (rechts) einer OHAp-Keramikfaser aus K1/PVP/H₂O/CA (50 : 50) [95 : 5] mit 2 äq. Zitronensäure als Stabilisierungsmittel nach thermischer Umsetzung der Grünfasern via KP1 mit einer Endtemperatur von 1100 °C [Messbalken = $200 \text{ }\mu\text{m}$].

Die Faserstrukturen der resultierenden Keramikfasern waren stark durch die beschriebenen Umsetzungsprozesse und die geringe keramische Ausbeute beeinflusst. Abbildung 9.3 zeigt die Faseroberfläche und die Bruchfläche der resultierenden OHAp-Keramikfasern aus K1/PVP/H₂O/CA Grünfasern, die über KP1 umgesetzt wurden. Die Morphologie der keramischen Faser zeigte dabei sowohl an der Faseroberfläche als auch im Querschnitt deutlich den Einfluss der freigesetzten Pyrolyseprodukte in Form großer Poren. Durch die thermische Zersetzung des Zitronensäure-Additivs unter Sauerstoff wurden große Mengen an CO₂ in der Grünfaser ab einer Temperatur von ca. 175 °C gemäß der Pyrolysereaktion



freigesetzt. Die Entwicklung hoher Mengen an Pyrolysegasen hatte eine direkt resultierende Deformation und die Generierung hochporöser Keramikfasern mit nur geringen mechanischen Festigkeiten zur Folge. Diese Strukturformen waren unabhängig vom Betrag der keramischen Ausbeute (zwischen 3 und 11 Gew.-%) in allen Systemen des Typs K1/PVP/H₂O/CA wiederzufinden. Im Folgenden wurde auf die Verarbeitung und Umsetzung dieser Spinnssysteme vollständig verzichtet.

9.2 Thermische Umsetzung von PEO/K6 Fasern aus H₂O/EtOH

Die Grünfasermaterialien des Systems PEO/K6 aus H₂O/EtOH wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu keramischen Fasern umgesetzt. Die gewünschte Zielkeramik aller gezeigten Umsetzungen war Hydroxylapatit (Ca₅(PO₄)₆(OH)₂) bzw. Chlorapatit (Ca₅(PO₄)₆(Cl)₂). Die Parameter wurden anhand thermogravimetrischer bzw. kalorimetrischer Messungen gewählt, um deren Einfluss auf Korngrößenverteilung und Porosität der resultierenden keramischen CaP-Faser und deren finale keramische Zusammensetzung zu klassifizieren. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um Erkenntnisse darüber zu gewinnen wie die Umwandlung der CaP-Phasen der getrockneten Grünfaser zur keramischen CaP-Faser stattfindet. Dazu wurde die Endtemperatur (HT₂) zwischen 250 °C und 1400 °C in geeigneten Schritten variiert und die so gebrannten Fasern bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels Infrarotspektroskopie und Pulverdiffraktometrie *ex-situ* klassifiziert.

9.2.1 Thermogravimetrische/Kalorimetrische Analytik

Zur Klassifizierung der keramischen Umsetzungsprozesse wurden Heizraten zwischen 3 K/min und 30 K/min gewählt. In Abbildung 9.4 und Abbildung 9.5 sind DSC/TG Untersuchungen der Grünfasern des Systems PEO/K6 aus H₂O/EtOH (40 : 60) nach Trocknung für 48 h bei 100 °C gezeigt. Die thermogravimetrischen/kalorimetrischen Untersuchungen zeigten dabei einen zweistufigen Masseverlust, der auf folgende Prozesse zurückzuführen war: Der endotherme Prozess bei ca. 50 °C konnte nicht fest zugeordnet werden, hier fand keinerlei Masseverlust statt. Eine separate DSC/TG-Messung von PEO deutet auf einen ersten Abbauschritt des Polymers hin. Das Austrocknen von Restwasser ab ca. 60 bis 100 °C und die Austreibung von HCl aus den keramischen Präkursoren ab einer Temperatur von ca. 145 °C bis ca. 180 °C resultierten in Summe in 10 bis 15 Gew.-% Masseverlust, abhängig vom Grad der Restfeuchte der vorgetrockneten Grünfasern. Die Pyrolyse des polymeren Spinnadditivs PEO ab einer Temperatur von 225 °C

führt dabei zum größten Masseverlust zwischen 50 und 54 Gew.-% und war bei einer Temperatur von ca. 400 °C abgeschlossen. Bei allen thermischen Umsetzungen der Grünfasern konnten keramische Ausbeuten zwischen 35 und 37 Gew.-% nachgewiesen werden.

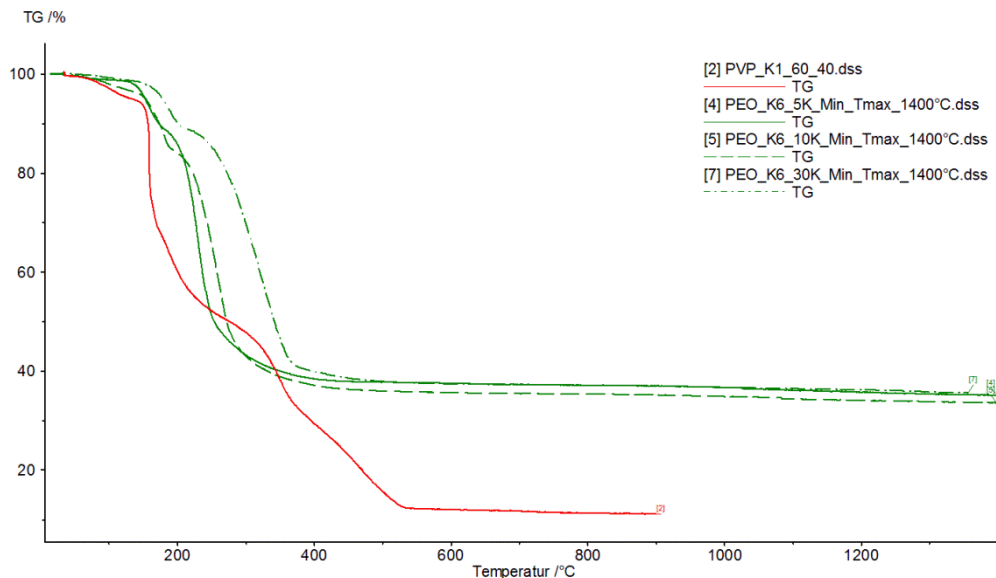


Abbildung 9.4: TG-Analytik von Grünfasern aus PEO/K6 (40:60) (Heizraten: 5, 10 und 30 K·min⁻¹, T_{max} = 1300 °C) sowie vergleichende Darstellung mit der thermischen Umsetzung der PVP/K6/CA Grünfasern (40:60) (Heizrate: 10 °C·min⁻¹).

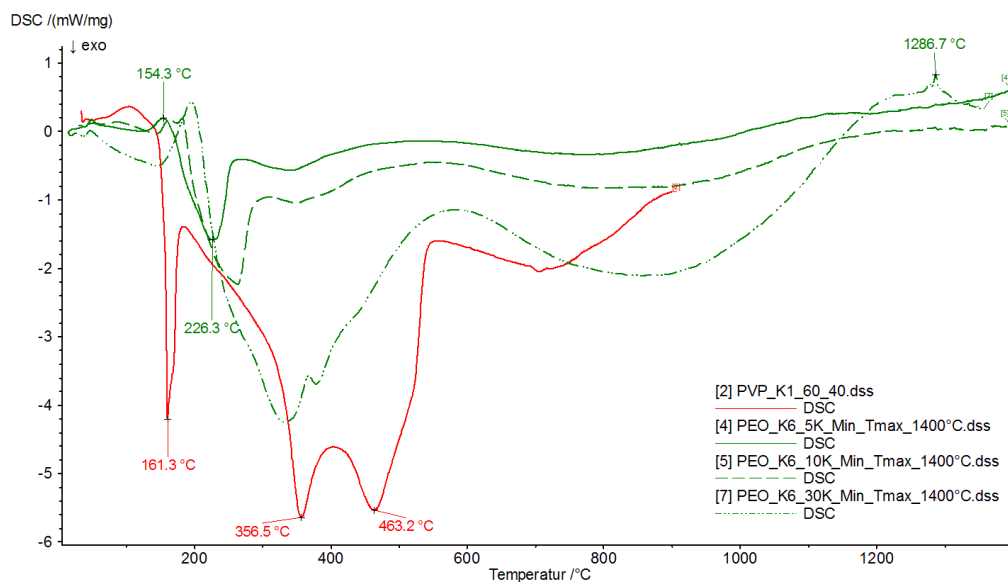


Abbildung 9.5: Vergleichende DSC-Analytik der Grünfasern aus PVP/K1/CA (40:60) (Heizrate 10 K/min) und PEO/K1 (40:60) (Heizraten: 5 und 10 K·min⁻¹).

Die thermischen Umsetzungen der Präkursoren im niederen Temperaturbereich ($T < 500 \text{ °C}$) konnten bedingt durch die simultan stattfindende Polymerpyrolyse und die damit verbundenen stark exothermen Prozesse nicht aufgelöst werden. Ab einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ konnte eine exotherme Umwandlung im Hochtemperaturbereich ($T > 1000 \text{ °C}$) bei einer Temperatur von ca. 1287 °C aufgelöst werden, die der Zersetzung der OHAp-Zielkeramik in CaO und TCP zuzuordnen ist^[114]. Die Details der Umsetzungsreaktionen und der intermediären Faserstrukturen konnten durch ex-situ XRD- und REM-Analyse nach Temperaturbehandlung der Fasern zwischen 250 °C und 1300 °C aufgeklärt werden.

9.2.2 Zusammensetzung und Phasenumwandlung

Es wurden Grünfasern über variierende Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt. Zur Identifizierung der Einzelschritte der keramischen Umsetzung wurde die Endtemperatur des Sinterprogramms zwischen 250 °C und 1300 °C variiert und für jeweils 2 h (Abbildung 9.6) gebrannt. Die Umsetzungen erfolgten dabei mit folgenden Konstanten: $HR_1 = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_1 = 250 \text{ °C}$, $HR_2 = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $t_2 = 120 \text{ min}$.

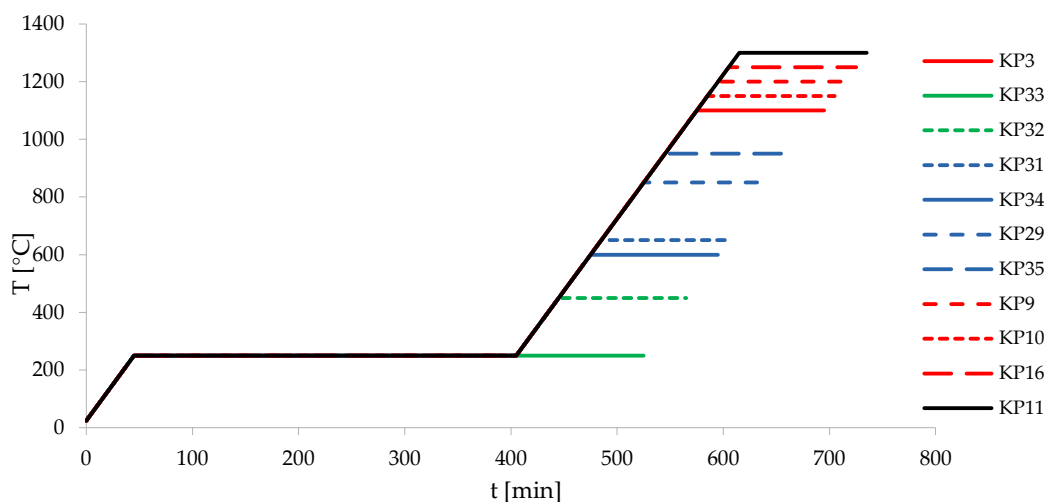


Abbildung 9.6: Variation der Sintertemperatur HT_2 des Brennprozesses von Grünfasern aus PEO/K6 mit einer Haltezeit $t_2 = 60 \text{ min}$.

Die FT-IR Spektren (Abbildung 9.7) zeigen die Umsetzung der Präkursoren bei gleichzeitiger Pyrolyse des Spinnadditivs im Temperaturbereich zwischen 250 °C

und 600 °C nach Abkühlen auf RT unter Normaldruck. Die Schwingungsbanden bei 1672 cm⁻¹, 2928 cm⁻¹ und 2962 cm⁻¹ waren dem KBr-Trägermaterial zu zuordnen. Die Wellenzahlen der Banden sind zusammen mit den möglichen Zuordnungen in Tabelle 9.2 aufgeführt.

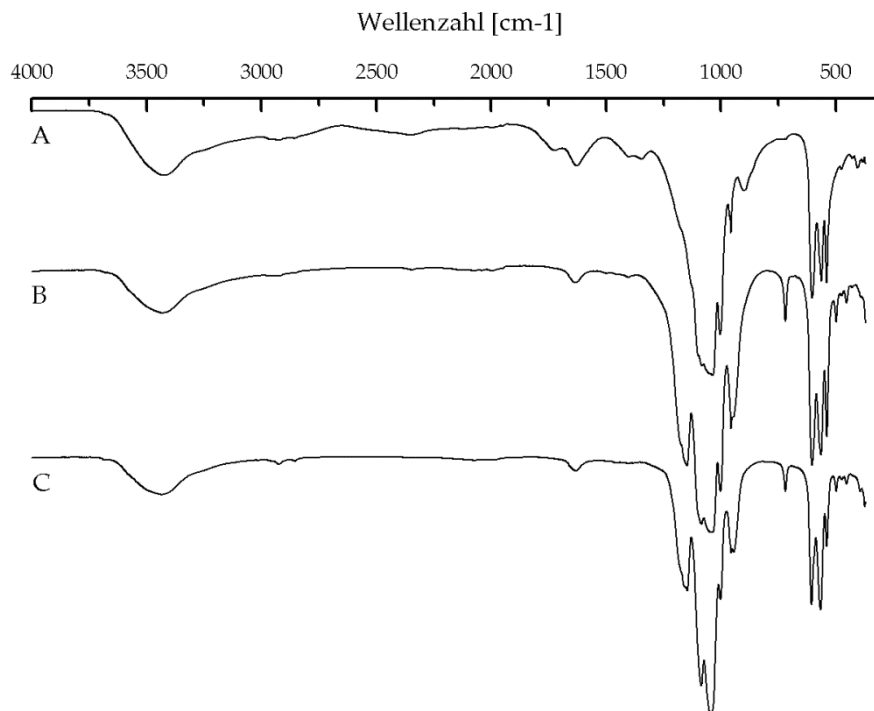


Abbildung 9.7: IR-Spektren der Grünfasern aus PEO/K6 nach thermischer Umsetzung; (A) KP33 (250 °C), (B) KP32 (450 °C), (C) KP34 (600 °C).

Den bei 250 °C gebrannten Fasern (A) konnten zwischen 1628 cm⁻¹ und 2854 cm⁻¹ (H-O-P)-Schwingungsbanden zugeordnet werden, die Banden zwischen 1130 cm⁻¹ - 1405 cm⁻¹ zeigen Wellenzahlen äquivalent zu Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat (CaHPO₄·2H₂O) mit einer Genauigkeit der Lagen von ± 2 cm⁻¹. Erste Hinweise auf kondensierte (P-O-P) Bindungen zeigten sich durch das Auftreten einer scharfen Bande bei 1082 cm⁻¹ sowie einer schwachen, charakteristischen Bande bei 721 cm⁻¹. Nach dem Sintern der Fasern bei 450 °C bzw. 600 °C konnte eine Umwandlung der Phasen gezeigt werden. Die für *gamma*-Calciumpyrophosphat (γ-Ca₂P₂O₇) charakteristischen Banden zeigten sich in guter Übereinstimmung mit den von Fowler et. al.^[115] berichteten, sowohl durch ein Verschieben der (P-O)-Banden im Bereich zwischen 720 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ als auch durch ein Verschwinden der (H-O-P)-Banden. Vereinzelt waren minimale Abweichungen der Bandenlagen von

bekanntes Wellenzahlen zu beobachten ($\Delta\nu \pm 3 \text{ cm}^{-1}$). Ab einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten kaum mehr Hinweise auf das Vorliegen von (H-O-P)-Banden gefunden werden, die Kondensation zu $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ schien vollständig abgeschlossen. Es konnte das Auftreten erster OHAp-Banden (476 cm^{-1} , 2001 cm^{-1} und 2082 cm^{-1}) beobachtet werden.

Tabelle 9.2: FT-IR Banden der gebrannten Fasern nach Umsetzung bei (A) $250 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $450 \text{ }^\circ\text{C}$, (C) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (D) $650 \text{ }^\circ\text{C}$, (E) $850 \text{ }^\circ\text{C}$, (F) $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (k. Z. = keine Zuordnung).

A	250°C	B	450°C	C	600°C	D	650°C	E	850°C	F	950°C
[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	
3427	OH	3431	OH	3437	OH	3684	OH	3684	OH	3684	OH
3247	OH	-	-	2967	KBr	3439	OH	3439	OH	3439	OH
2966	KBr	2968	KBr	2925	KBr	3274	OH	3274	OH	3274	OH
2929	KBr	2928	KBr	2853	P-O-H	2921	KBr	2924	KBr	2930	KBr
	P-O-H		P-O-H								
2854	P-O-H	2855	P-O-H	2082	OHAp	2858	P-O-H	2862	P-O-H	2857	P-O-H
2355	P-O-H	2351	P-O-H	2001	OHAp	-	-	-	-	2073	OHAp
1732	P-O-H	-	-	-	-	-	-	-	-	1994	OHAp
1628	P-O-H	1643	P-O-H	1630	P-O-H	1639	P-O-H	1628	P-O-H	1685	k. Z.
1405	CaHPO ₄	1404	CaHPO ₄	1460		-	-	-	-	-	-
1347	CaHPO ₄	-	-	1404	CaHPO ₄	-	-	-	-	-	-
1173	CaHPO ₄	-	-	-	-	1184	Ca ₂ P ₂ O ₇	1212	Ca ₂ P ₂ O ₇	1212	Ca ₂ P ₂ O ₇
1130	CaHPO ₄	1148	PO ₂	1148	Ca ₂ P ₂ O ₇	1148		-	-	1188	Ca ₂ P ₂ O ₇
1100	PO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1172	Ca ₂ P ₂ O ₇
1082	Ca ₂ P ₂ O ₇	1088	Ca ₂ P ₂ O ₇	1086	Ca ₂ P ₂ O ₇	1087	Ca ₂ P ₂ O ₇	1084	Ca ₂ P ₂ O ₇	1158	Ca ₂ P ₂ O ₇
1050	k. Z.	-	-	-	-	-	-	-	-	1138	Ca ₂ P ₂ O ₇
1034	Ca ₂ P ₂ O ₇	1043	Ca ₂ P ₂ O ₇	1045	Ca ₂ P ₂ O ₇	1045	Ca ₂ P ₂ O ₇	1045	Ca ₂ P ₂ O ₇		
				-	-	-	-	-	-	1083	Ca ₂ P ₂ O ₇
1002	CaHPO ₄ , Ca ₂ P ₂ O ₇	1002	CaHPO ₄ , Ca ₂ P ₂ O ₇	1001	CaHPO ₄ , Ca ₂ P ₂ O ₇	1003	CaHPO ₄ , Ca ₂ P ₂ O ₇	-	-	1044	Ca ₂ P ₂ O ₇
956	k. Z.	954	k. Z.	958	k. Z.	954	k. Z.	963	k. Z.	975	OHAp
895	CaHPO ₄	-	-	941	k. Z.	941	k. Z.	838	Ca ₂ P ₂ O ₇	960	OHAp
721	Ca ₂ P ₂ O ₇	721	Ca ₂ P ₂ O ₇	721	Ca ₂ P ₂ O ₇	718	Ca ₂ P ₂ O ₇	728	Ca ₂ P ₂ O ₇	946	Ca ₂ P ₂ O ₇
604	Ca ₂ P ₂ O ₇	604	Ca ₂ P ₂ O ₇	608	Ca ₂ P ₂ O ₇	605	Ca ₂ P ₂ O ₇	607	Ca ₂ P ₂ O ₇	726	Ca ₂ P ₂ O ₇
563	CaHPO ₄	565	CaHPO ₄	566	Ca ₂ P ₂ O ₇	565	Ca ₂ P ₂ O ₇	567	Ca ₂ P ₂ O ₇	677	k. Z.
-	-	-	-	540	Ca ₂ P ₂ O ₇	538	Ca ₂ P ₂ O ₇	540	Ca ₂ P ₂ O ₇	606	Ca ₂ P ₂ O ₇
-	-	-	-	501	Ca ₂ P ₂ O ₇	498	Ca ₂ P ₂ O ₇	-	-	567	Ca ₂ P ₂ O ₇
-	-	-	-	476	OHAp	-	-	471	OHAp	497	Ca ₂ P ₂ O ₇
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	473	OHAp

Die in Abbildung 9.8 und Abbildung 9.9 abgebildeten FT-IR Spektren zeigen die Zusammensetzungen der Fasern nach Umsetzung im Temperaturbereich zwischen 650 °C und 1200 °C. Es war vermehrt die Ausbildung der kondensierten Phase γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (1044 cm^{-1} - 1212 cm^{-1}) sowie ab einer Temperatur von 700 °C die Phasenumwandlung zu β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durch eine Verschiebung der Banden zu beobachten. Ab 600 °C konnten Hinweise auf die Umsetzung zu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ gefunden werden, bei einer Temperatur von 950 °C konnten hauptsächlich Apatit-Banden unter starkem Rückgang der Pyrophosphat-Banden beobachtet werden (detaillierter Vergleich, Tabelle 9.2). Die Umsetzung zur Zielkeramik war bei einer Maximaltemperatur von 1200 °C laut FT-IR abgeschlossen. Das Fehlen bzw. die Verringerung der sonst starken, charakteristischen OH-Bande bei 3570 cm^{-1} von OHAp konnte auf die Substitution der OH-Moleküle im Apatit-Kristallgitter durch Anionen (Cl-Ionen aus dem CaO-Präkursor bzw. HCl-reiche Sinteratmosphäre) zurückgeführt werden (siehe Diskussion XRD-Ergebnisse). Ein Nachweis des CaO-Präkursors, der zwischen 250 °C und ca. 600 °C von $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ abweichend vorlag, konnte nicht erbracht werden.

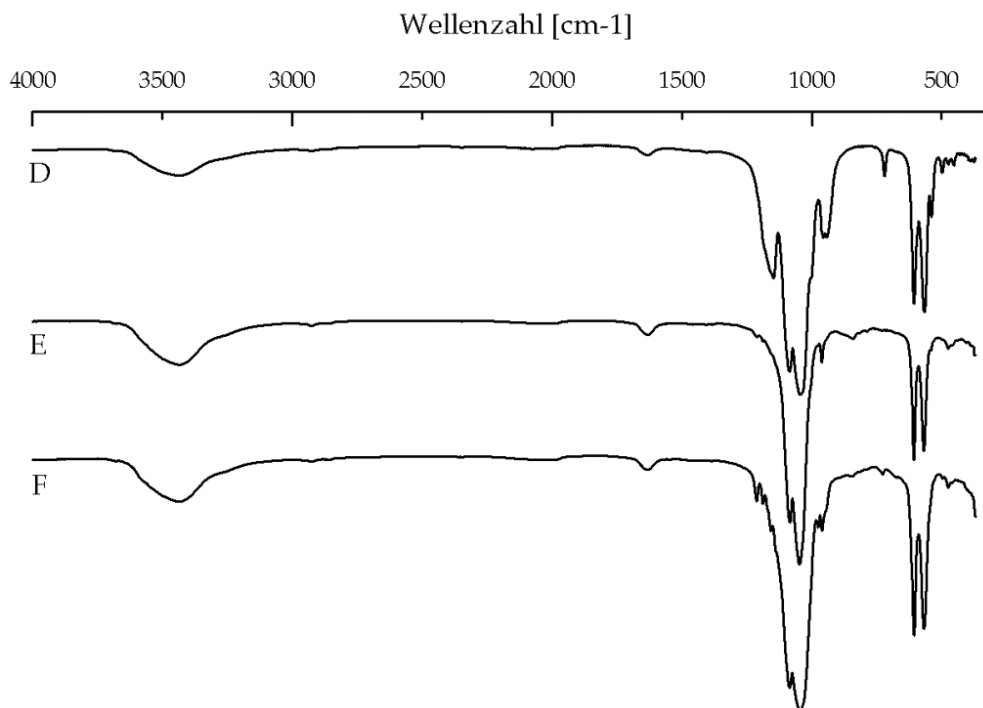


Abbildung 9.8: FT-IR-Spektren der Grünfasern aus PEO/K6 nach thermischer Umsetzung; (D) KP31 (650 °C), (E) KP29 (850 °C), (F) KP35 (950 °C).

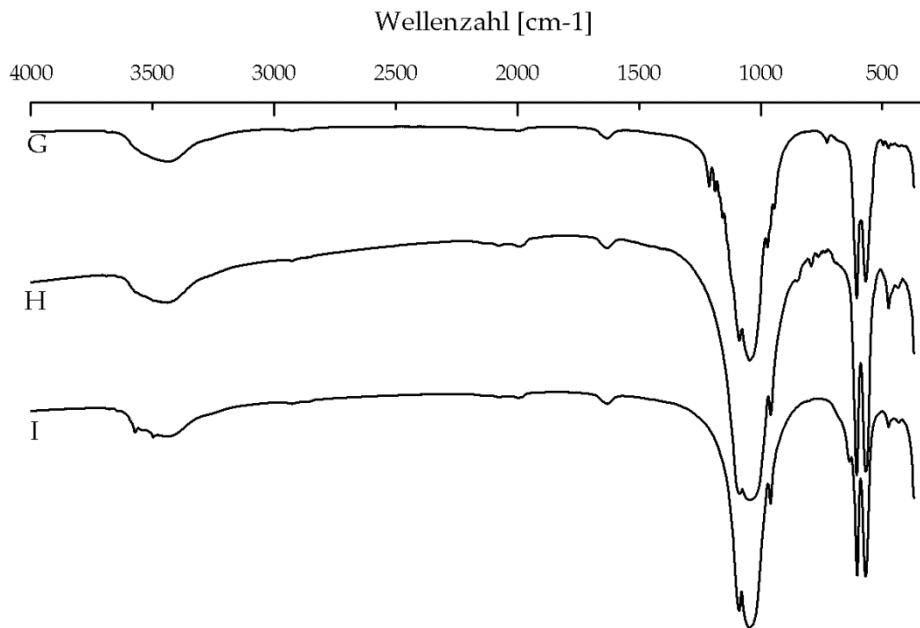


Abbildung 9.9: FT-IR-Spektren der Grünfasern aus PEO/K6 nach thermischer Umsetzung;(G) KP03 (1100 °C), (H) KP10 (1150 °C), (I) KP09 (1200 °C).

Tabelle 9.3: FT-IR Banden der gebrannten Fasern nach Umsetzung bei (G) 1100 °C, (H) 1150 °C, (I) 1200 °C (k. Z. = keine Zuordnung).

F	950°C	G	1100°C	H	1150°C	I	1200°C
[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	
3684	OH	3680	OH	3496	OH	3570	OHAp
3439	OH	3428	OH			3542	OH
3274	OH	3284	OH			3496	OH
2930	KBr	2920	KBr				
2857	P-O-H	2854	P-O-H	2140	OHAp		
2073	OHAp	2078	OHAp	2074	OHAp	2074	OHAp
1994	OHAp	1988	OHAp	1988	OHAp	1990	OHAp
1685	k. Z.	1630	Ca ₂ P ₂ O ₇	1631	Ca ₂ P ₂ O ₇	1630	Ca ₂ P ₂ O ₇
-	-	1211	Ca ₂ P ₂ O ₇				
-	-	1187	Ca ₂ P ₂ O ₇				
1212	Ca ₂ P ₂ O ₇	1170	Ca ₂ P ₂ O ₇				
1188	Ca ₂ P ₂ O ₇	1156	Ca ₂ P ₂ O ₇				
1172	Ca ₂ P ₂ O ₇	1138	Ca ₂ P ₂ O ₇				
1158	Ca ₂ P ₂ O ₇	1118	TCP				
1138	Ca ₂ P ₂ O ₇	1089	OHAp	1089	OHAp	1088	OHAp
		1043	OHAp	1043	OHAp	1044	OHAp
1083	Ca ₂ P ₂ O ₇	971	OHAp				
1044	Ca ₂ P ₂ O ₇	962	OHAp	959	OHAp	959	OHAp
975	OHAp	945	Ca ₂ P ₂ O ₇	850	k. Z.		

Fortsetzung Tabelle 8.3

F	950°C	G	1100°C	H	1150°C	I	1200°C
[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	
960	OHAp	726	Ca ₂ P ₂ O ₇	793	k. Z.		
946	Ca ₂ P ₂ O ₇	605	Ca ₂ P ₂ O ₇	634	OHAp	634	OHAp
726	Ca ₂ P ₂ O ₇	568	Ca ₂ P ₂ O ₇	601	OHAp	603	OHAp
677	k. Z.	544	k. Z.	562	Ca ₂ P ₂ O ₇	572	OHAp
					OHAp		
606	Ca ₂ P ₂ O ₇	496	Ca ₂ P ₂ O ₇	533	Ca ₂ P ₂ O ₇	473	OHAp
567	Ca ₂ P ₂ O ₇	474	OHAp	474	OHAp		
497	Ca ₂ P ₂ O ₇			462	Ca ₂ P ₂ O ₇		
473	OHAp			433	k. Z.		

Alle gebrannten Fasern wurden verrieben und mittels Pulverdiffraktometrie auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zur vereinfachten Darstellung wurden sämtliche Diffraktogramme auf eine absolute Intensität von 1000 und auf den Bereich zwischen $10\ 2\theta$ und $70\ 2\theta$ skaliert. Um pulverdiffraktometrische Analysen der Grünfasern zu ermöglichen, wurde das Spinnsystem äquivalent zu gezeigter Herstellung ohne polymeres Spinnhilfsmittel synthetisiert, getrocknet und mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Die so erhaltenen Pulverdaten sind in Abbildung 9.10 dargestellt.

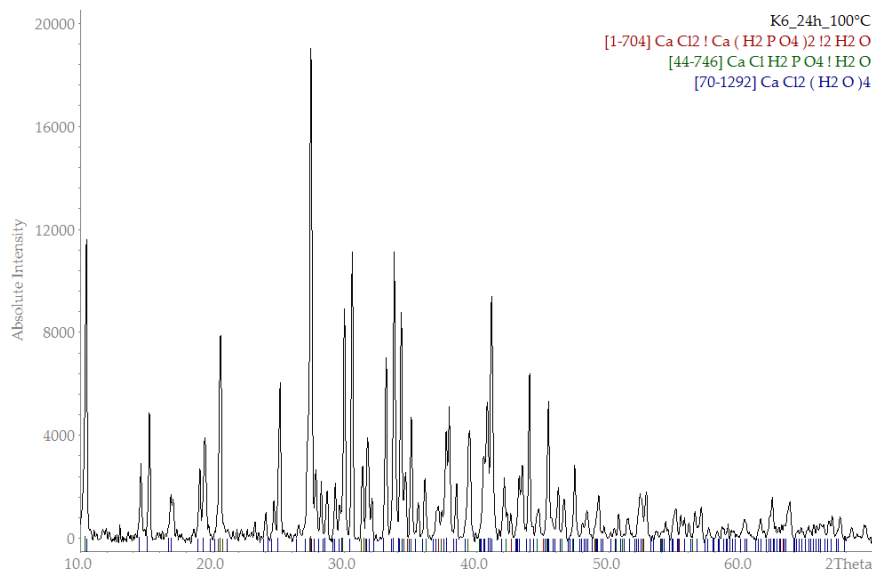


Abbildung 9.10: Vergleich des Pulverdiffraktogramms eines Probenquerschnitts von K6 nach 24 h Trocknung bei 100 °C mit leicht löslichen Verbindungen des Stoffsystems.

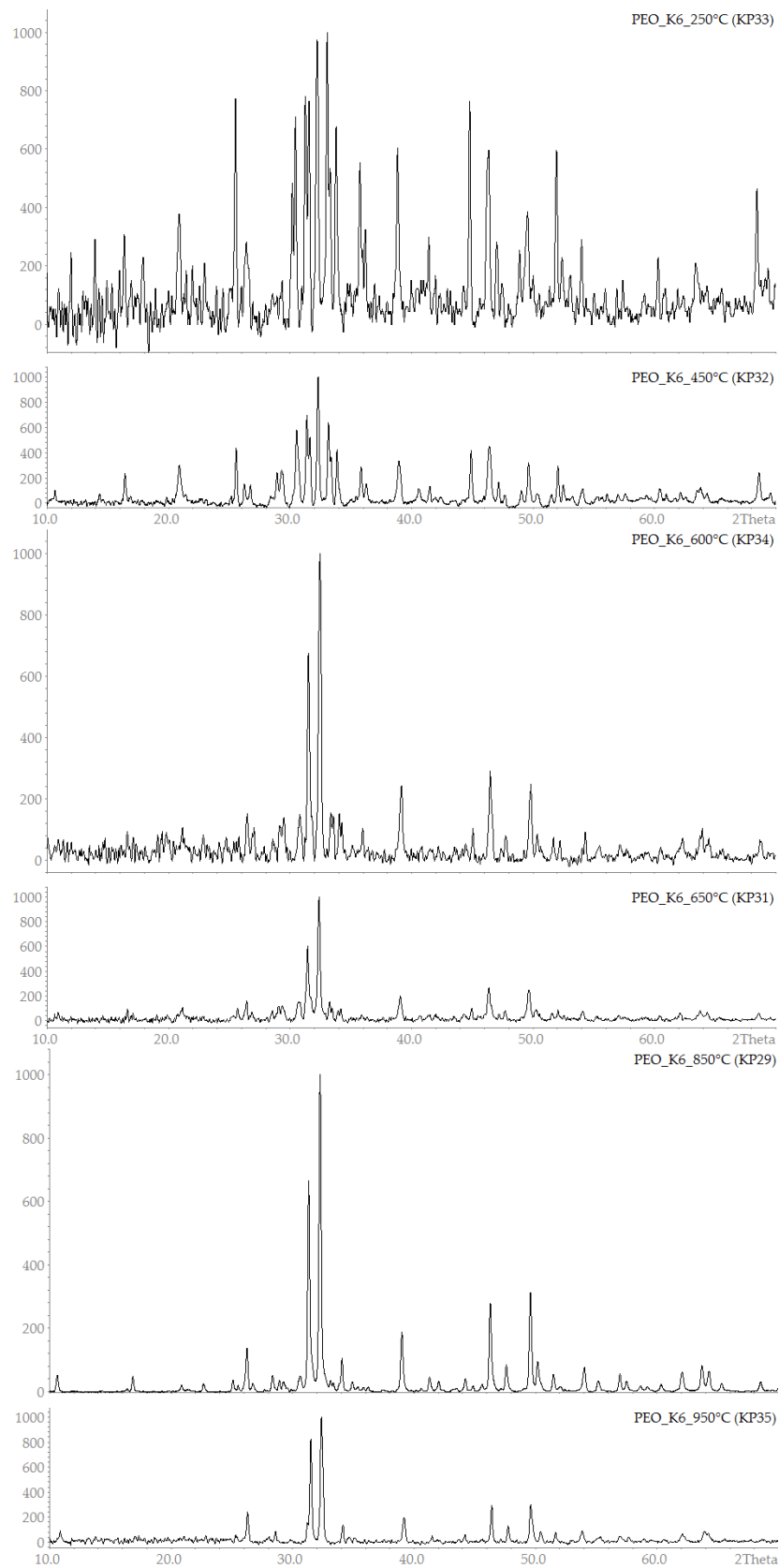


Abbildung 9.11: Pulverdiffraktogramme der zwischen 250 °C und 950 °C gebrannten Fasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Einkristall-Literaturdaten.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die anorganischen Präkursoren des Systems K6 nach Trocknung bei 100 °C für 24 h und den gegebenen Synthesebedingungen zu $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ umsetzen. Diese Zusammensetzung entspricht den Fällungsreaktionen der leichtlöslichen CaPs (Löslichkeitsprodukte und Bildungsenthalpie, ternäres System $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$). Es wurde im Folgenden angenommen, dass sich die getrockneten Grünfasern bezüglich ihrer Präkursorverbindungen äquivalent zusammensetzten. Abbildung 9.11 zeigt den Vergleich der ex-situ Pulverdiffraktogramme von Probenquerschnitten nach Umsetzungen der Grünfasermaterialien aus dem System PEO/K6 aus $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ mit 69 Gew.-% nach thermischer Umsetzung bei Endtemperaturen zwischen 250 °C und 1300 °C. Charakteristische Einzelmessungen werden gespiegelt mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Datenbanken dargestellt. Eine spezifische Zuordnung aller Reflexe der nach 250 °C gebrannten Fasern war nicht möglich. Sowohl die unvollständige Pyrolyse des Polymeradditivs als auch der amorphe Charakter der Fasern verhinderten eine eindeutige Charakterisierung der intermediären ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$)-Phasen. Die besten Übereinstimmungen zeigt das Präkursorengemenge mit den Reflexen der Verbindungen des Typs Pentacalciumtrisphosphat(V)chlorid, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (monoklin, P111 21/b, ICSD # 2789) und dem Spodiosit analogen Dicalciumphosphat(V)chlorid, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ (orthorhombisch, Pbcm, ICSD # 15316). Nach 450 °C zeigten die Beugungsreflexe eine Kombination aus dem Spodiosit analogen $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ sowie dem Reflexmuster von Chlorapatit mit Hydroxyd Substitution $\text{Ca}_{9.7}(\text{P}_6\text{O}_{23.81})\text{Cl}_{2.35}(\text{OH})_{2.01}$ (hexagonal, P63/m, ICSD # 1706), hauptsächlich charakterisiert durch intensive Reflexe bei $30,5\ 2\theta$ und $32,3\ 2\theta$ und ausgeprägte Verbreiterungen (Schulterreflexe) bei $33,9\ 2\theta$ und $38,9\ 2\theta$. Variable Substitutionen der OH-Ionen durch Cl-Ionen in den intermediären Phasen und der CaP-Endkeramik zeigten sich charakteristisch für sämtliche Systeme, wie im Weiteren gezeigt wird.

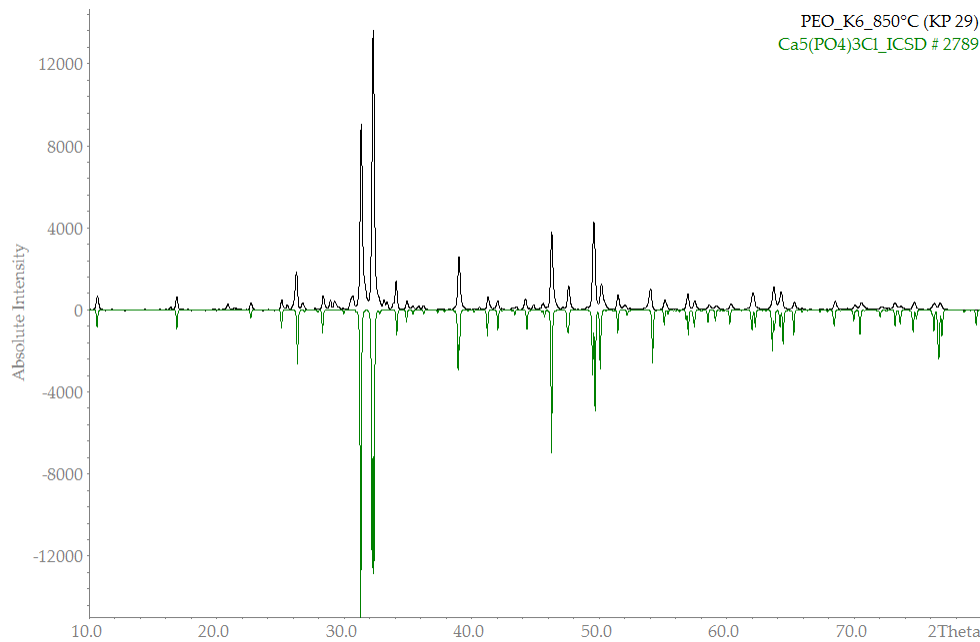


Abbildung 9.12: Vergleich des Pulverdiffraktogramms eines Probenquerschnitts von PEO/K6 nach 850 °C mit einem aus ICSD Daten errechneten zeigt am Beispiel von $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ die Möglichkeit der nahezu phasenreinen Darstellung der Zielkeramik aus dem Spinnsystem.

Die Fasern nach Umsatz bei 600 °C sowie 650 °C, d.h. nach vollständiger Pyrolyse des Polymeradditivs, zeigten ebenfalls apatitische $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ Reflexmuster von $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ sowie *syn*- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, bei stark zunehmenden Intensitäten der Reflexe. Nach thermischem Umsatz bei 850 °C sowie 950 °C konnte beinahe phasenreiner Chlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ nachgewiesen werden. Die minimalen Verunreinigungen konnten keiner spezifischen Phase zugeordnet werden (Abbildung 9.12). Diese apatitische Phasenzusammensetzungen der Keramikfasern setzten sich bis zu Temperaturen von 1150 °C fort, variierend in der Substitution ihrer Anionen zwischen den Formen $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ und $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Die Variation war vor allem im Bereich zwischen 30,0 2 θ und 32 2 θ durch Verschiebungen der intensivsten Reflexe von $\Delta 2\theta = \pm 0,5 2\theta$ zu beobachten.

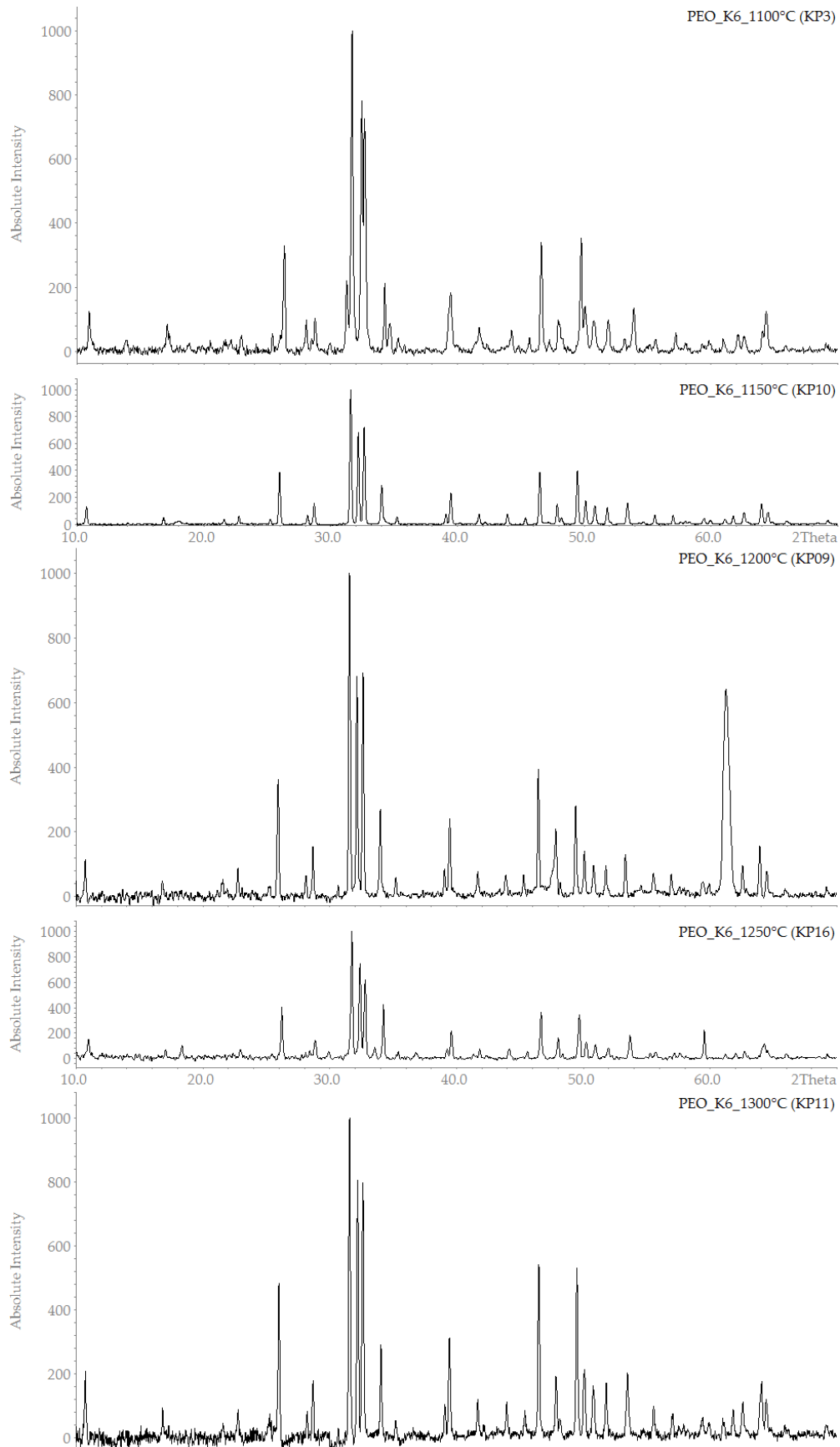


Abbildung 9.13: Pulverdiffraktogramme der zwischen 250 °C und 950 °C gebrannten Fasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulvern aus Einkristall-Literaturdaten.

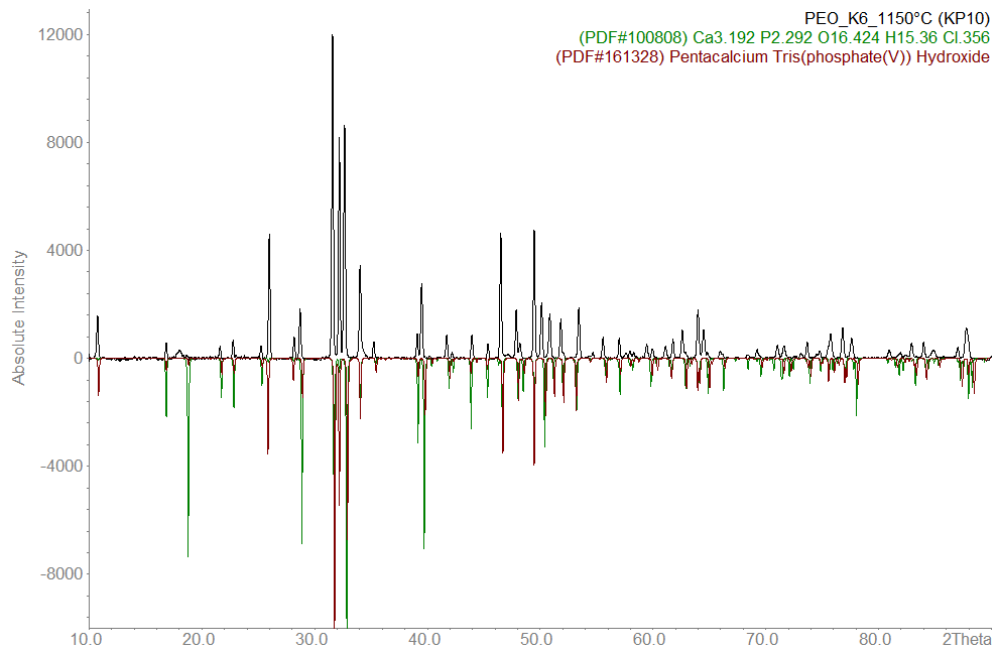
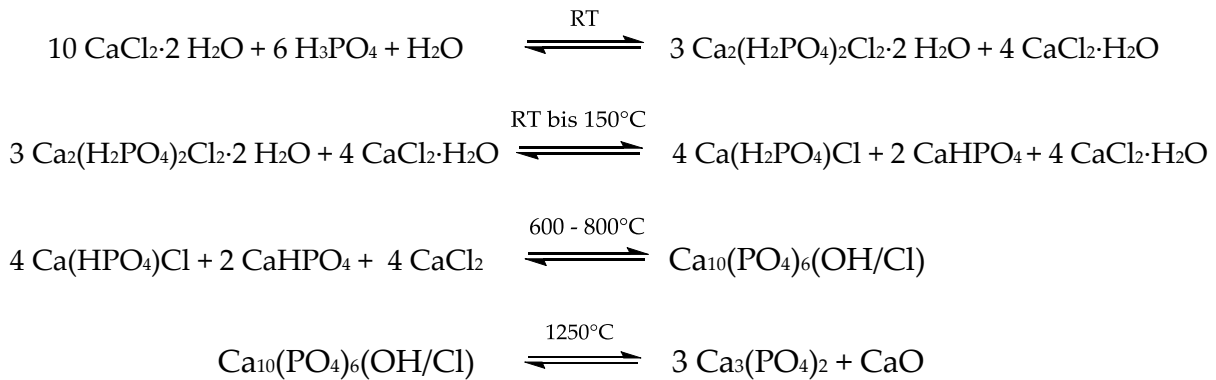


Abbildung 9.14: Vergleich des Pulverdiffraktogramms eines Probenquerschnitts von PEO/K6 nach 1150 °C mit einem aus ICSD Daten errechneten zeigt am Beispiel von Enamel analogem Apatit sowie synthetischem OHAp die Möglichkeit der Darstellung der Zielkeramik aus dem Spinnsystem.

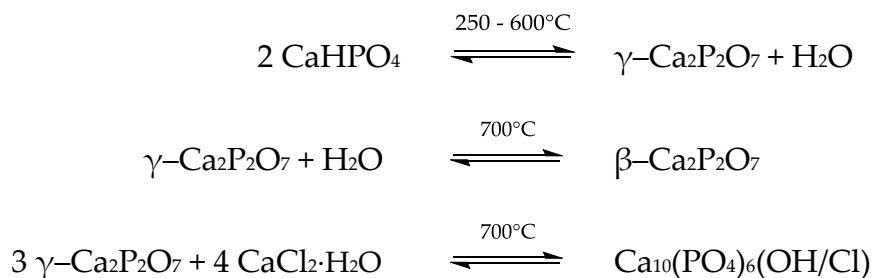
Eine exakte Aussage über den Grad der Anionensubstitution konnte nicht getroffen werden. Ohne Regulation der Sinteratmosphäre, die bezüglich H₂O- und HCl-Gehalt bei erhöhten Temperaturen variiert, wurden während des Brennprozesses zufällige Substitutionsgrade generiert. Im gesamten Temperaturbereich zwischen 850 °C und 1300 °C konnte als einzige anorganische Phase die Apatit-Keramik des Gesamttyps Ca₁₀(PO₄)₆(OH/Cl)₂ nachgewiesen werden. Die klassische thermische Zersetzung ab einer Sintertemperatur von ca. 1280 °C unter Ausbildung von Tricalciumphosphat Ca₃(PO₄)₂, und Calciumoxid CaO, Nebenphasen konnte nicht beobachtet werden. Basierend auf den Erkenntnissen der Zusammensetzungen konnte eine theoretische Gesamtumsetzung der Grünfasern zur Keramikfaser postuliert werden (Gleichung 8.1). Die Stöchiometrien der Reaktionen sind nicht ausgeglichen, im Verlauf der Bildung der keramischen Phase findet die Freisetzung von HCl und H₂O statt. Die im XRD nicht vorhandenen Hinweise auf eine Pyrophosphat-Verbindung konnte auf die vergleichsweise hohe Sensibilität der FT-IR Analytik bezüglich (P-O-P) Bindungen und die geringe Sensibilität bezüglich der Änderung der Lagen von (P-O) Banden durch Phasentransfer zurückgeführt werden. Ein Fehlen der Pyrophosphate

kann auf deren geringen Gesamtgehalt in den Fasersystemen zurückgeführt werden, die deutlich dominante Phase stellte die Apatit-Phase dar.

Hauptumsetzungen:



Nebenreaktionen:



Gleichung 9.1: Angenommene Gesamtumsetzung der K6 Präkursoren zur Cl/OHAp Zielkeramik.

9.2.3 Intermediär- und Finalstrukturen der Keramikfasern aus PEO/K6

Im Laufe der thermischen Überführung der Fasern in ihre finale Form fanden neben der Diffusion von Pyrolyseprodukten der organischen Spinnhilfsmittel und den gezeigten anorganischen Umsetzungen strukturelle Änderungen in den Intermediatfasern statt. Diese strukturellen Änderungen, vor allem im Hinblick auf Korngrößen und Porosität (= Gefüge (2D), Mikrostruktur (3D)) der Fasern, sollen für die Pyrolyse unter Luft im Folgenden dargestellt werden. Die Abgabe der Restfeuchte und die Freisetzung von HCl aus den Präkursoren resultierte dabei in einer schwach sauren, nicht oxidierenden Sinteratmosphäre. Gezeigte Strukturen und Übergänge sind im Folgenden für das System PEO/K6/H₂O/EtOH mit einem Polymer/Präkursoren-verhältnis von 40/60 Gew.% dargestellt und entsprechen den Strukturen der Fasern mit höheren Anteilen keramischer Präkursoren.

Rasterelektronenmikroskopie

REM-Untersuchungen an den Fasern zeigen, dass durch Pyrolyse unter Sauerstoff variierende Übergangstrukturen zur Bildung der keramischen (Cl/OH)Ap-Fasern führen. Abbildung 9.15 zeigt die Faseroberfläche und den Faserbruch der getrockneten Grünfasern aus PEO/K6 aus H₂O/EtOH. Die Faseroberfläche zeigt eine rissfreie Oberfläche der faserbildenden Komponenten.

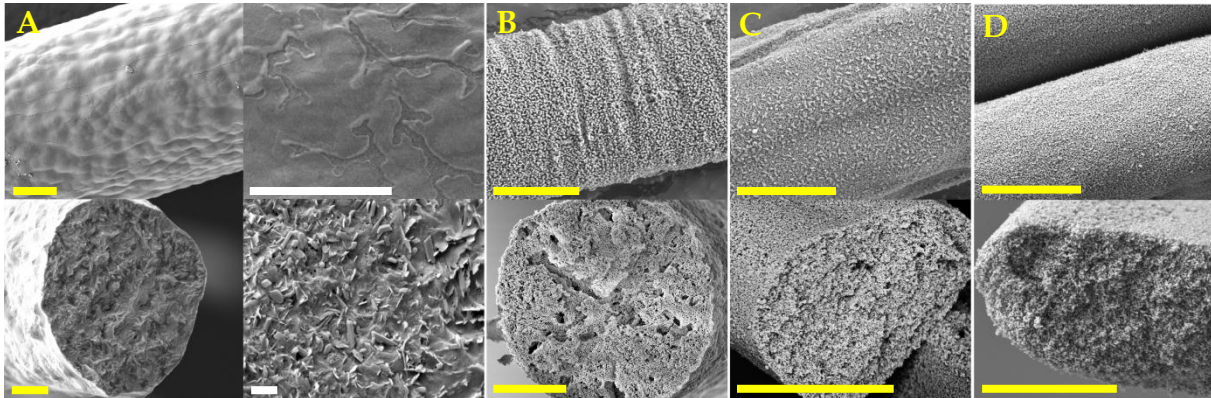


Abbildung 9.15: Faseroberfläche (oben) und Faserbruch (unten) der CaP-Fasern bei 100 °C inklusive vergrößerten Abschnitten zur detaillierten Diskussion sowie Oberflächen und Brüche der gebrannten Intermediatfasern bei 250 °C (B), 450 °C (C) und 600 °C (D) [Messbalken, gelb = 5 µm, weiß = 500 nm].

Der Faserbruch zeigte bei detaillierter Betrachtung das Vorliegen von kristallisierten Präkursoren, die in die Polymermatrix eingebettet waren. Weitere REM-Analysen zeigten, dass sich größere Agglomerate anorganischer Kristallite einer Kern-Mantel Struktur entsprechend in der Faser ausbildeten und anordneten. Die *xyz*-Kristallitgrößen (= Korngrößen) der Präkursorkristalle lagen dabei in den Bereichen von: Länge $x = 100 - 500$ nm, Breite $y = 50 - 250$ nm, Dicke $z = 10 - 50$ nm vor (Bestimmung der Stereometrie der Korngrößen erfolgte graphisch über die Angabe des Martin-Durchmessers^[63]) und zeigten hauptsächlich plättchenförmigen Habitus. Nach Umsetzung der Fasern bei 250 °C konnte das Ausbilden einer mikro- und makroporösen Übergangsstruktur gezeigt werden, die Präkursoren bildeten ein faserbildendes Netzwerk mit Größen der sphärischen Partikel im Bereich von 50 nm bis 80 nm. Es konnte keine exakte Bestimmung der Porengrößen sowie deren Verteilung durchgeführt werden. Die angegebenen Größen wurden aus grafischer Auswertung erhalten und ergaben Porengrößen zwischen 50 nm und 80 nm,

makroskopische Poren lagen im Bereich zwischen 500 nm und 1 μm . Die intermediären Fasern bei erhöhten Endtemperaturen zeigten ähnliche Formcharakteristika, es konnte die Zunahme der Partikelgrößen beobachtet sowie ein Vorhandensein der organischen Bindematrix ausgeschlossen werden. Dabei zeigten die bei 450 °C gebrannten Fasern Partikelgrößen im Bereich von 80 nm bis 100 nm, die bei Temperaturen von 600 °C auf Größen > 100 nm zunehmen. Es konnte zu keinem Zeitpunkt das Vorliegen einer amorphen, mobilen Übergangsstruktur beobachtet werden. Das Fehlen amorpher Strukturen resultierte direkt in ungenügender Mobilität der intermediären CaP-Fasern bezüglich Verdichtung und Reduktion der Initialporosität. Die bereits im Grünfaserzustand generierte Separation und die daraus resultierende Initialporosität blieben über den gesamten Umsetzungsprozess zu den keramischen Endfasern erhalten. Ab Umsetzungstemperaturen über 650 °C konnte das Ausbilden erster Sinterhalse zwischen den Partikeln gezeigt werden, es fand eine Reduktion der durchschnittlichen Faserdurchmesser von $d = 25 \mu\text{m}$ auf $d = 10 \mu\text{m}$ statt. Die Reduktion des durchschnittlichen Durchmessers konnte auf eine Verdichtung der Fasern während des Umsetzungsprozesses unter partieller Reduktion der Porosität und zunehmender mittlerer Korngröße zurückgeführt werden. In Abbildung 9.16 sind die charakteristischen Strukturen der Fasern nach thermischer Umsetzung bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1300 °C gezeigt.

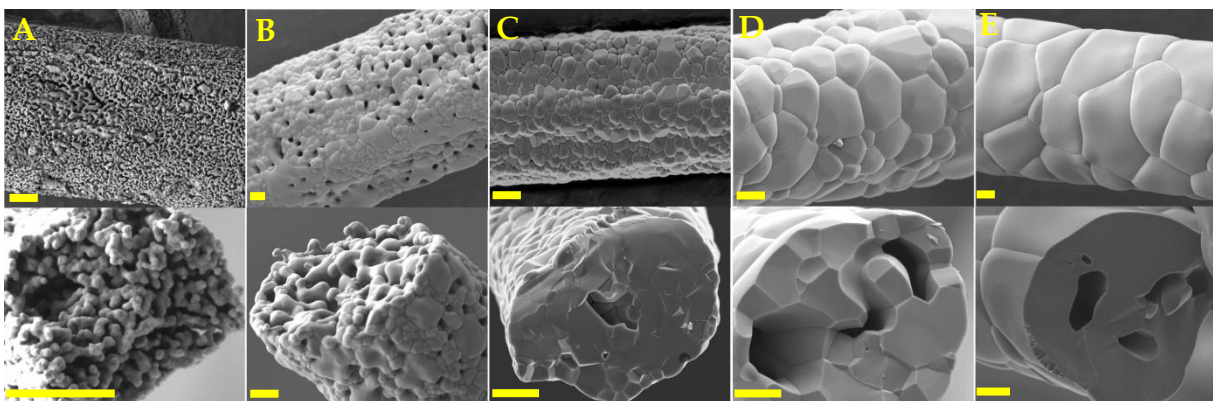


Abbildung 9.16: Faseroberfläche (oben) und Faserbruch (unten) der gebrannten Intermediärfasern bei 850 °C (A) und 1100 °C (B) sowie der Keramikfasern nach Sintern bei typischen OHAp-Endtemperaturen 1150 °C (C), 1200 °C (D) sowie 1300 °C (E) [Messbalken, gelb = 1 μm].

Die durchschnittliche Partikelgröße nahm dabei weiter zu, bei Temperaturen ab 850 °C waren weiterhin keine Poren im Submikrobereich mehr zu beobachten. Das Gefüge der Fasern änderte sich deutlich. Umorientierung, Verschlangung und Halswachstum resultierten in typischen verschlankten Teilchenkettensowie Bereichen höherer Dichte bei gleichzeitig vergrößerten benachbarten Porenräumen. Erste Kontaktpunkte der sphärischen Teilchen hatten sich zu Kontaktflächen erweitert. Die Radien der Sinterhalse zwischen den (Cl/OH)Ap-Partikeln nahmen weiter zu, die Gerüststruktur blieb vorerst erhalten. Diese Mikrostruktur zeigte sich charakteristisch für das Anfangsstadium des Sinterns einer Apatitkeramik^[63]. Das Zwischenstadium fand im Temperaturbereich zwischen 850 °C und 1100 °C statt, charakterisiert durch viele in ihrer Form noch erkennbare zum Teil gewachsene Körner. Die ursprünglich vorliegenden Poren im Nanometerbereich schwanden, es resultieren Poren mit größeren Durchmessern. Ab einer Temperatur von 1100 °C konnte eine Verdichtung der Fasern beobachtet werden, dabei wurde der Anteil der Submikroporen unter Ausbildung kompakter Strukturen und Formierung von Makroporen weiter reduziert. Die Keramikfasern zeigten nach Brand bei 1100 °C Korngrößen im Bereich zwischen 200 nm bis zu 2 µm und Porengrößen zwischen 100 nm und 500 nm. Der Einfluss der präorientierten Grünfasern wurde vor allem in Bereichen hoher Endtemperaturen deutlich. Am Punkt theoretischer, maximaler Dichte von (Cl/OH)Ap (druckloser Sinterprozess^[34]) bei 1150 °C zeigten die Keramikfasern maximal verdichtete Strukturen mit äquivalenten Korngrößen zu den Fasern bei 1100 °C. Es konnten kaum Submikroporen beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung auf 1200 °C bzw. 1300 °C führte zu fortschreitendem Kornwachstum (durchschnittliche Korngrößen 1 - 2 µm bzw. 2 - 4 µm) unter Erhalt der Porosität und des durchschnittlichen Faserdurchmessers. Aus den gezeigten Charakteristika der Keramikfasern resultierten trotz guter Phasenreinheit und Substitution durch Chlorid-Ionen im Apatitgitter ungenügende mechanische Eigenschaften der Fasern. Die Ursachen schlechter mechanischer Eigenschaften keramischer Fasern sind oft in Restporosität und zu großen Korngrößen im

Verhältnis zu den Faserdurchmessern zu finden. Resultierend aus dem drucklosen Sinterprozess des Grünfasergefüges sowie aus den stöchiometrischen Vorgaben im Stoffsystem $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ war eine ausreichende Verdichtung der Fasern bei möglichst kleinen Korngrößen und geringer Porosität über die gezeigten Parameter nicht zu erzielen.

Zur Optimierung der Eigenschaften der $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Keramikfasern standen vier Lösungswege zur Diskussion. Diese Wege entsprechen den allgemeinen Möglichkeiten, das Gefüge eines drucklos gesinterten keramischen Werkstoffes zu verbessern.

(A) Variation der thermischen Umsetzung

Eine Variation der Heizraten und Haltezeiten zur Optimierung der thermischen Umsetzung der Grünfasern zur Keramikfaser unter Gewährleistung vollständiger Pyrolyse des Sinteradditivs sowie Umsetzung zur Zielkeramik. Ziel dieses Ansatzes ist die Optimierung des Gefüges bezogen auf Korngrößen und Porosität.

(B) Optimierung der Grünfasern

Das Erreichen einer homogenen Verteilung der anorganischen Präkursoren im Grünkörper sowie Erhöhung des keramikbildenden Anteils unter Erhalt der Spinneigenschaften durch kristallisationsregulierende Zusätze. Eine Erhöhung des keramikbildenden Anteils resultiert direkt in einer höheren „anorganischen Dichte“ des Grünmaterials. Eine weitere Optimierung besteht in der Reduktion der Initialpartikelgrößen durch regulierende Zusätze.

(C) Sinteradditive

Eine Steigerung der Sintermobilität im Hochtemperaturbereich (Passiv- und Aktivsinteradditive) und einer damit verbundenen Verdichtung der Keramikfasern bei reduzierten Korngrößen und gleichbleibenden Temperaturen.

(D) Theoretischer Glasbildner-Anteil

Erhöhen des Glasbildner-Anteils der (Cl/OH)_{Ap}-Zielkeramik, um eine erhöhte Mobilität des Systems im Niedertemperaturbereich zu gewährleisten und Materialtransportmechanismen zu vereinfachen. Eine solche Erhöhung des Glasbildner-Anteils resultiert entweder in der Bildung eines zweiphasigen, multinären Keramikprodukts oder in der Generierung einer hoch-substituierten Zielkeramik (regulärer Anteil Glasbildner P₂O₅ in (Cl/OH)_{Ap} = 21,4 Mol%).

(E) Sintermethodik

Alternative Sintermethoden wie beispielsweise das Sintern in Hochfrequenzöfen oder in Mikrowellenöfen stellen eine attraktive Methode zur Herstellung kompakter keramischer Materialien bei tieferen Temperaturen und reduzierten Umsetzungszeiten dar. Eine weitere Alternative stellt das „*rate controlled sintering*“ dar.

9.3 Optimierung der (Cl/OH)_{Ap}-Keramikfaser-Mikrostruktur

Die Ansatzpunkte (A) - (D) wurden verfolgt und bezüglich ihres Einflusses auf die Eigenschaften des keramischen Endprodukts untersucht.

9.3.1 Variablen der thermischen Umsetzung von PEO/K6 Grünfasern

Der Einfluss der thermischen Umsetzung auf die Mikrostruktur der Keramikfasern wurde durch Variation der folgenden Parameter untersucht: Variation der Heizrate HR₁, Pyrolysetemperatur T₁, Pyrolysezeit t₁, Heizrate HR₂, Sintertemperatur T₂ sowie Sinterzeit t₂. Konventionelles, druckloses Sintern von Apatit-Keramiken erfordert für gewöhnlich langsame Heizraten, hohe Endtemperaturen und lange Sinterzeiten^[116]. Zur getrennten Betrachtung und Evaluation des Einflusses der einzelnen Parameter wurden die Umsetzungen jeweils in einer der genannten Größen variiert. Dabei wurde zwischen der Variation der Pyrolysebedingungen, der Sinterbedingungen und dem Einführen von Überheizbedingungen unterschieden. Die Variation der Pyrolysebedingungen mit der Heizrate HR₁ zwischen 0,5 C·min⁻¹ und 5 C·min⁻¹ und

der Pyrolysetemperatur zwischen 250 °C und 600 °C zeigten die besten Resultate in Bezug auf Homogenität, Porengröße und Korngröße der Keramikfasern bei den bereits applizierten Parametern von 5 K·min⁻¹ Pyrolyserate HR₁, einer Pyrolysetemperatur T₁ von 250 °C und der Pyrolysezeit von t₁ = 360 min. Die weitere Umsetzung der Intermediatfasern zur CaP-Zielkeramikfaser konnte mit den Parametern HR₂ = 5K·min⁻¹, T₂ = 1150 °C und t₂ = 120 min. optimal durchgeführt werden. Um die mittlere Korngröße nach dem Sintern möglichst gering zu halten, konnte die Pyrolysetemperatur HT₁ übersprungen und bis zur Endtemperatur HT₂ und folgendem Sintern gebrannt werden. Durch dieses sogenannte Überheizen konnte keine Optimierung der Mikrostruktur erzielt werden. Es konnten, verglichen mit den (Cl/OH)Ap-Keramikfasern über KP3, gleichwertige Gefüge durch Überheizen der Pyrolysetemperatur T₁ mit HR₁ = 2 K·min⁻¹ erhalten werden. Eine weiterführende Reduktion auf 1 K·min⁻¹ bzw. 0,5 K·min⁻¹ zeigte keine Verbesserung des Fasergefüges. Eine Auswahl einiger, durch oben genannte Variationen erhaltener Fasern sowie deren charakteristischen Mikrostrukturen sind in Abbildung 9.17 gezeigt. Dabei resultierte eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur T₁ von 250 °C auf 450 °C (B) in einem Fasergefüge, das in seiner mittleren Partikelgröße von ca. 1 µm dem Gefüge, das über die Umsetzung mittels KP3 (A) erreicht werden konnte, ähnelt. Die Porosität der so erhaltenen Fasern war deutlich erhöht, weiterhin konnten als Hauptelemente der Mikrostruktur verschlankte Teilchenkettchen nachgewiesen werden. Die so umgesetzten Keramikfasern entsprachen in ihrer Mikrostruktur den Charakteristika eines Zwischenstadiums des Sinterns trotz äquivalenter Sinterbedingungen. Eine Reduktion der Haltezeit t₁ von 360 min (A) auf 60 min (B) bzw. 30 min (C) zeigt Gefüge bzw. Mikrostrukturen der Keramikfasern, die bei äquivalenten Korngrößen von schlauchförmigen Poren durchzogen waren (ca. 1 µm) und damit ebenfalls den Zwischenstadien der thermischen Umsetzung entsprachen. Die Erhöhung der Sinterzeit t₂ von 120 min (A) bis zu 1200 min (E) in Schritten von 120 min führte zur Deformation der Fasern während des Sinterns bei gleichzeitig ansteigenden mittleren Korngrößen (> 2 µm). Das Überheizen des Pyrolyseschrittes

mit gleichbleibender Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ führte zu einer deutlich ausgebildeten Kern/Mantel-Struktur der (Cl/OH)Ap-Keramikfasern (F). Der Mantel der Faser zeigt dabei eine kompakte Struktur mit durchschnittlichen Korngrößen von ca. 500 nm, vereinzelt bis zu $1 \mu\text{m}$ ohne erkennbare Porosität. Im Kern der Keramikfasern war die Mikrostruktur durch große Poren und wiederholt durch verschlankte Teilchenkettens definiert. Eine Reduktion der Überheizrate HR_1 von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (F) auf $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (G) resultierte in Keramikfasern mit ähnlichem Gefüge und Mikrostrukturen verglichen mit den Keramikfasern über KP3 (A). Die durchschnittliche Korngröße lag bei ca. 500 nm, vereinzelt fanden sich Körner mit Größen bis zu $1 \mu\text{m}$. Es war keine Ausbildung einer Kern/Mantel-Struktur zu beobachten, das Gefüge des Faserbruchs zeigte das Vorliegen einer homogenen Kornstruktur, die von schlauchförmigen sowie isolierten Poren durchzogen war.

Durch Variation der Parameter konnte zusammengefasst gezeigt werden, dass die Umsetzung mittels thermischer Umsetzung nach KP3 (A) die Keramikfasern mit den bis dahin besten Gefüge- bzw. Mikrostrukturen (Porosität, Korngröße und Faserdurchmesser) lieferte. Sämtliche erhaltenen Keramikfaser-Materialien zeigten ungenügende mechanische Festigkeiten. Eine Übersicht über alle durchgeführten Variationen ist in Tabelle 9.1 gegeben. Es wurde im Weiteren auf die Variation der thermischen Umsetzungsparameter verzichtet, das Standardprogramm zur Umsetzung der Grünfasermaterialien wurde im Folgenden auf KP3 festgesetzt.

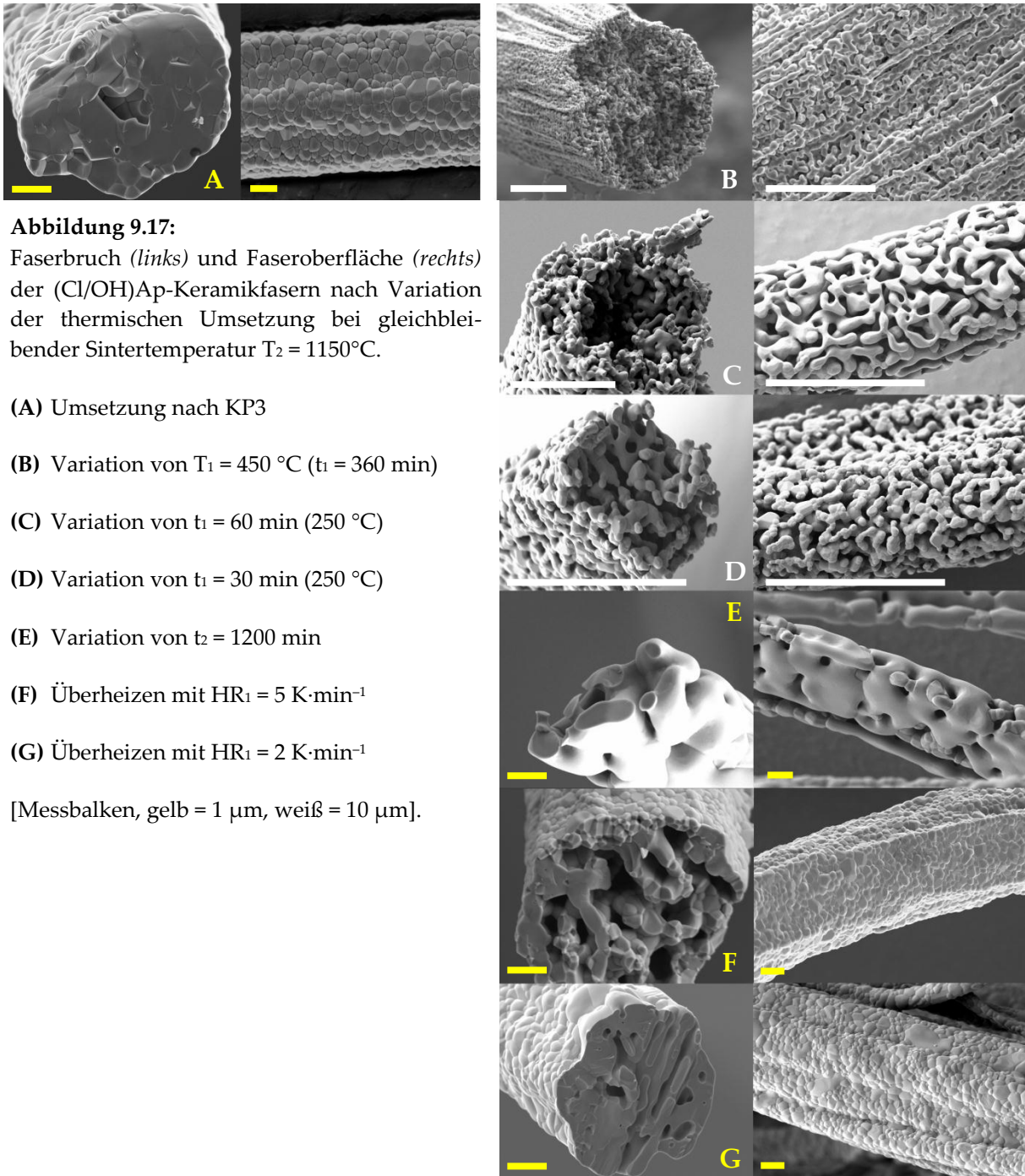


Abbildung 9.17:

Faserbruch (*links*) und Faseroberfläche (*rechts*) der (Cl/OH)Ap-Keramikfasern nach Variation der thermischen Umsetzung bei gleichbleibender Sintertemperatur $T_2 = 1150\text{ °C}$.

(A) Umsetzung nach KP3

(B) Variation von $T_1 = 450\text{ °C}$ ($t_1 = 360\text{ min}$)

(C) Variation von $t_1 = 60\text{ min}$ (250 °C)

(D) Variation von $t_1 = 30\text{ min}$ (250 °C)

(E) Variation von $t_2 = 1200\text{ min}$

(F) Überheizen mit $HR_1 = 5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

(G) Überheizen mit $HR_1 = 2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

[Messbalken, gelb = $1\text{ }\mu\text{m}$, weiß = $10\text{ }\mu\text{m}$].

9.3.2 Optimierung der PEO/K6 Grünfasern

Zur Optimierung der Komponentenverteilung in den Grünfasern sowie zur Erhöhung des keramikbildenden Anteils wurden Hydroxylapatit-Nanopartikel in die Spinnsysteme eingearbeitet und diese zu Keramikfasern umgesetzt.

Modifikation: OHAp-Nanopartikel (OHAp-NP)

Die in ihren Fließeigenschaften äquivalenten und bezüglich ihrer Zusammensetzung modifizierten Spinnsysteme zeigten gleichermaßen eine Trübung der Grünfasern. Die manuell hergestellten Fasern variierten in ihren Faserdurchmessern zwischen 10 μm und 80 μm . Die Grünfasern wurden nach 1 h Trocknung bei 100 °C mittels Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Morphologie hin untersucht. Abbildung 9.18 zeigt die Grünfasern der Zusammensetzung PEO (55,000/1,0 Mio $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) /CaCl₂/H₃PO₄/H₂O/EtOH mit 2 Gew.-% OHAp-Nanopartikeln (Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zielkeramik). Die Grünfasern zeigten nach der Trocknung Strukturen, die zu den Grünfasern der nicht modifizierten Systeme äquivalent sind.

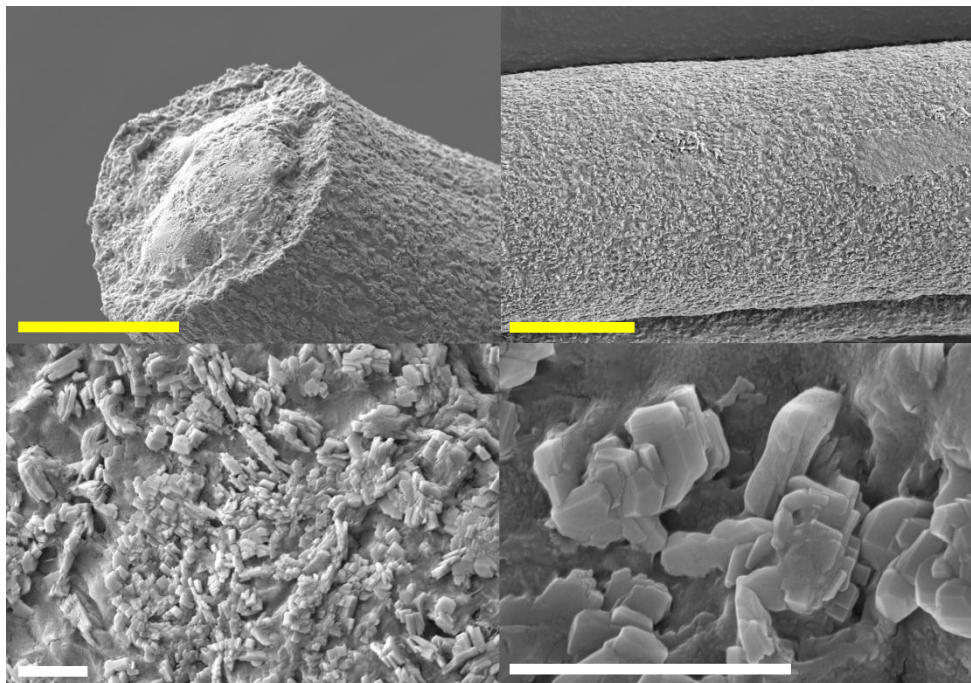


Abbildung 9.18: CaCl₂/H₃PO₄/PEO (55,000/1,0 Mio $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/H₂O/EtOH/2 Gew.-% OHAp-NP
Faseroberfläche und -bruch von Grünfasern nach 1 h Trocknung bei 100 °C
(Messbalken, gelb = 10 μm , weiß = 1 μm).

Die Grünfasern zeigten rissfreie Faseroberflächen der faserbildenden Komponenten, die Faserbruchfläche zeigte im Detail das äquivalente Vorliegen von kristallisierten

Präkursoren, die in die Polymermatrix eingebettet sind. Die xyz -Kristallitgrößen (= Korngrößen) der Präkursorkristalle nach Zusatz von Nanopartikeln ($d = 100 \text{ nm}$) lagen dabei in den Bereichen von: Länge $x = 100 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$, Breite $y = 50 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$, Dicke $z = 10 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ vor. Es konnte durch Zusatz der Nanopartikel keine Verbesserung der Partikelgrößen der Präkursoren erzielt werden, weiterhin zeigten sich äquivalente Verteilungsformen der Grünfaserkomponenten. Die thermische Umsetzung der Grünfasern mittels KP3 zeigte Fasergefüge der Keramikfasern, die deutlich von den nicht modifizierten abwichen.

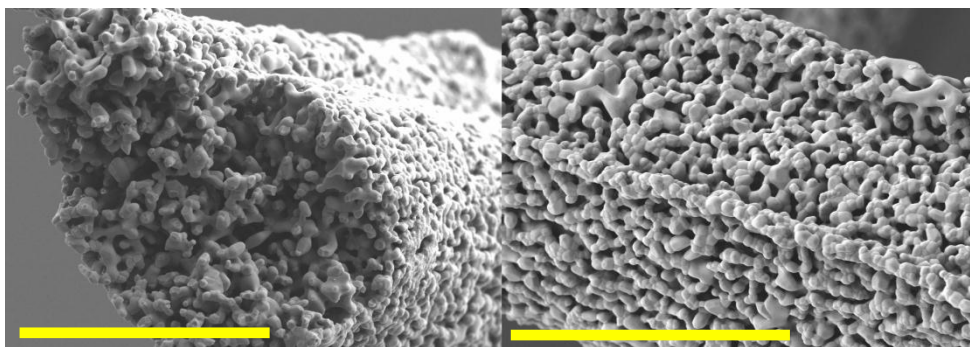


Abbildung 9.19: $\text{CaCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PEO}$ ($55,000/1,0\text{Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/2 \text{ Gew.}\% \text{ OHAp-NP}$ Faseroberfläche und -bruch von Keramikfasern nach Umsetzung via KP3 (Messbalken, gelb = $10 \mu\text{m}$).

Das Fasergefüge der $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ Keramikfasern war durch ein hohes Maß offener Porosität definiert. Es finden sich verschlankte Teilchenkettens aus halsverknüpften Körnern mit Korngrößen zwischen 500 nm und $1 \mu\text{m}$, die Poren zeigen dabei Größen ab $1 \mu\text{m}$. Thermogravimetrische Messungen zeigten eine Steigerung der keramischen Ausbeute um die zu erwartenden $2 \text{ Gew.}\%$. Es konnte durch Zusatz von nanopartikulären Zusätzen weder positiver Einfluss auf die Grünfasern noch auf die Keramikfasern genommen werden. Gegenteilig reduzierte der Zusatz von OHAp-Nanopartikeln die Stabilitäten der zu verarbeitenden Spinnsysteme auf wenige Minuten. Auf den weiteren Zusatz von OHAp-Nanopartikeln wurde im weiteren Verlauf der Optimierungen verzichtet.

9.3.3 PEO/K6 Grünfasern mit Sinteradditiven

Das Spinnsystem PEO (55,000/1,0 Mio. g·mol⁻¹)/K6/H₂O/EtOH wurde durch Zusatz verschiedener Sinteradditive modifiziert. Dabei wurden Additive gewählt, die in geringen Mengen die Fließeigenschaften der Spinnsysteme nicht bis gering beeinflussen. Die thermische Umsetzung dieser modifizierten Systeme führt zu Generierung von Sinteradditiven (SiO₂/MgO) aus den eingesetzten Sinteradditivpräkursoren. Alle gewählten Additive förderten die Ausbildung kompakter CaP-Keramiken mit reduzierten Korngrößen.

Sinteradditive: MgO und SiO₂

Die modifizierten Grünfasern zeigten nach Trocknung eine Trübung. Die Fasern variierten in ihrem Faserdurchmessern zwischen 7 µm und 20 µm. Die Grünfasern wurden zwischen 15 min und 60 min bei Temperaturen zwischen 70 °C und 100 °C getrocknet und mittels Rasterelektronenmikroskopie bezüglich ihrer Strukturmerkmale untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich äquivalent zu den Grünfasern ohne Modifikationen nach 15 min Trocknung bei 100 °C eine Kern/Mantel-Struktur ausbildet. Eine Erhöhung der Trocknungszeit auf 60 min resultierte in Grünfasern mit einheitlichen Strukturen (Abbildung 9.20). Auch in diesen Grünfasersystemen führte eine Reduktion der Trocknungstemperatur zur Generierung hygroskopischer Grünfasermaterialien. In allen Grünfasern war, analog zu den nicht modifizierten Systemen, die Ausbildung separierter Phasen zu beobachten. Die für 60 min bei 100 °C getrockneten Grünfasern wurden über angepasste Temperaturprogramme zu keramischen Fasern umgesetzt. Die *xyz*-Kristallitgrößen (= Korngrößen) der Präkursorkristalle nach Zusatz von Sinteradditiven lagen dabei in den gleichen Bereichen wie die nicht-modifizierten Systeme (Länge *x* = 100 nm - 500 nm, Breite *y* = 50 nm - 250 nm, Dicke *z* = 10 nm - 50 nm).

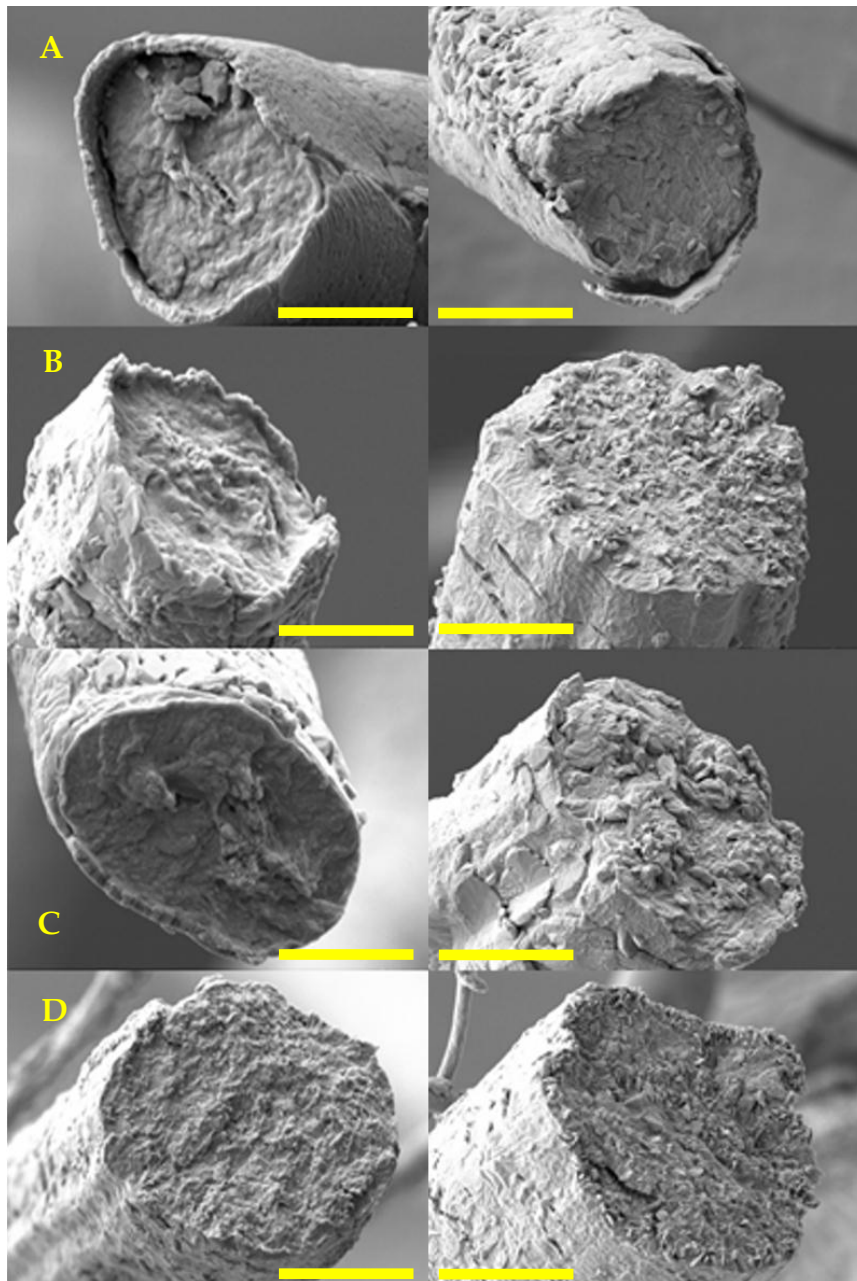


Abbildung 9.20: $\text{CaCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PEO}$ ($55,000/1,0 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{MOD}$
 Faserbrüche von Grünfasern modifizierter Systeme nach Trocknung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$
 (links) 2 Gew.-% SiO_2 – Additiv (rechts) 2 Gew.-%/2 Gew.-% $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ – Additiv
 (A) = 15 min, (B) = 30 min, (C) = 45 min, (D) = 60 min (Messbalken = $5 \text{ }\mu\text{m}$).

Die vergleichende thermische Umsetzung der Grünfasermaterialien (KP3) zeigte ein beinahe zerstörtes Fasergefüge der Keramikfasern mit Sinteradditiven. Das Fasergefüge der $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Keramikfasern war stark inhomogen, partiell fanden sich Kern/Mantel-Strukturen, teilweise konnte das Ausbilden von Hohlfasern beobachtet werden. Es zeigten sich wiederholt verschlankte Teilchenkette aus halsverknüpften Körnern mit Korngrößen zwischen 500 nm und $1 \text{ }\mu\text{m}$ sowie

unabhängig davon Körner mit vergleichsweise geringen Korngrößen kleiner als 100 nm. Es konnte durch Zusatz von Sinteradditiven zu den Spinnsystemen keine Verbesserung des Gefüges der Keramikfasern (speziell der Korngrößen) erzielt werden. Gegenteilig verschlechterte der Zusatz von Sinteradditiven die homogene Struktur der (Cl/OH)Ap-Keramikfasern ohne Sinteradditive. Auf den weiteren Einsatz von Sinteradditiven wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Sinteradditive stellen jedoch weiterhin eine attraktive Möglichkeit dar, solche nichtverdichteten Grünfasermaterialien thermisch drucklos zu Fasern mit optimalem Gefüge umzusetzen.

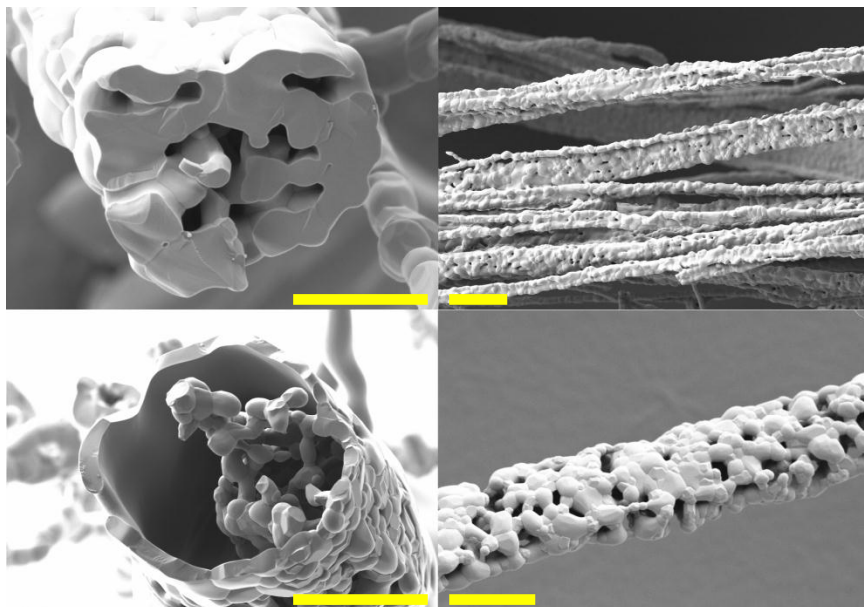


Abbildung 9.21: $\text{CaCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PEO}$ (55,000/1,0Mio $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{MOD}$

Faserbrüche und Faseroberflächen von Keramikfasern modifizierter Systeme nach Umsetzung via KP3; (*links*) 2 Gew.-% SiO_2 – Additiv (*oben*) 2 Gew.-%/2 Gew.-% $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ – Additiv (*unten*) [Messbalken = 5 μm].

9.3.4 PEO/K6 Keramikfasern mit erhöhtem theoretischen Glasbildneranteil

Klassische Keramiken des Systems $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ besitzen bedingt durch ihre stöchiometrischen Verhältnisse nur einen geringen Anteil an theoretischem Glasbildner P_2O_5 . Die OHAp ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) Keramik hat von den schwerlöslichen, biokompatiblen CaP-Keramiken die Zusammensetzung mit dem größten Ca/P-Verhältnis und damit einem der geringsten Anteile an P_2O_5 von ca. 21 Mol%. Tricalciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) besitzt einen höheren Anteil von 25 Mol%. Ropp^[93] postulierte, dass ein Mindestanteil von 40 Mol% Glasbildner (GB) nötig ist, um eine

Keramik maximaler theoretischer Dichte nach einem drucklosen Sinterprozess zu erhalten. Eine solche Erhöhung des Glasbildneranteils im System $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ mit ca. 19 Mol% zusätzlichem Glasbildner resultiert entweder in der Bildung eines zweiphasigen, multinären Keramikprodukts ($\text{OHAp}/\text{M}_x\text{O}_y$) oder in der Generierung einer hochsubstituierten Zielkeramik ($((\text{Ca},\text{M})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{O}))$). Die Auswahl der kompatiblen Glasbildner beschränkte sich auf solche, die mit dem Stoffsystem $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ eine biokompatible Zielkeramik bilden und war damit auf Bortrioxid ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$), Aluminiumoxid ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) und Phosphorpentoxid ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$) limitiert. Es wurden Presslinge unter reduziertem Druck (1 bar, 30 min) mit gesteigertem Anteil an Glasbildnern hergestellt und nach thermischer Umsetzung auf ihr Gefüge bzw. ihre Mikrostruktur sowie Zusammensetzung hin untersucht. Die so gebrannten Presslinge beinhalten kein polymeres Additiv und sollten zu Stoffsystemen führen, die attraktiv für die Generierung neuer Spinnssysteme sowie die Umsetzung zu Keramikfaserwatten sind. Dazu wurden die Glasbildner mit 0,5, 1, 2, 4 sowie 8 äq. (bezogen auf die Gesamtstoffmenge der $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Keramik) zugesetzt. Eine Zugabe von P_2O_5 führt zur erwarteten Änderung der CaP-Zusammensetzung der Keramikfaserwatten die entsprechend dem $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ -Phasendiagramm verläuft ($T_{\text{End}} = 1150^\circ\text{C}$, Heizrate $^\circ = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, Abnehmendes $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis: $10 \text{ CaO} : 3 \text{ P}_2\text{O}_5 = \text{Apatite}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ ($\text{Ca} : \text{P}^\circ = 1,67$), $3 \text{ CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Tricalciumphosphate}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ca} : \text{P}^\circ = 1,5$) sowie $2 \text{ CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Calcium Pyrophosphate}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca} : \text{P}^\circ = 1,0$))^[14]. Die Zugabe von zusätzlichem P_2O_5 aus H_3PO_4 zu den Spinnssystemen ist limitiert, die Spinnssysteme zeigten mit steigendem Anteil an H_3PO_4 zunehmende Instabilitäten gegenüber Niederschlagsbildung bei gleichbleibender Gesamtmenge keramischer Präkursoren. Die Handhabbarkeit der keramischen Fasermaterialien sowie die Strukturintegrität verschlechtern sich dabei mit zunehmendem P_2O_5 -Anteil.

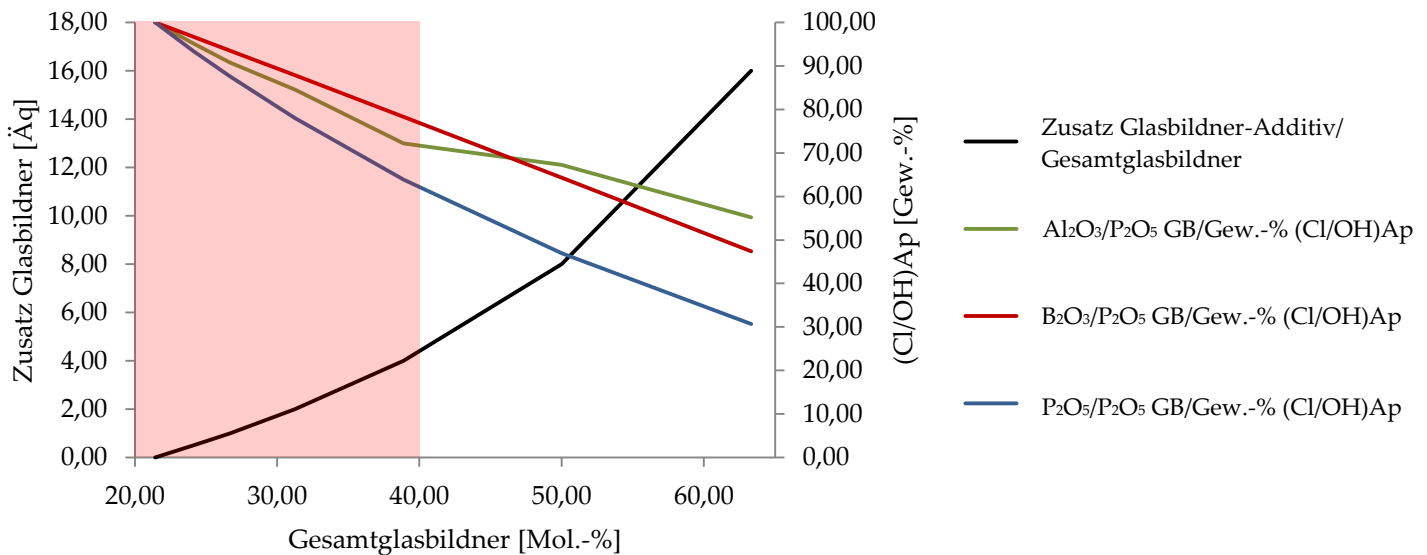


Abbildung 9.22: Vergleichende Auftragung des Zusatzes von Glasbildner gegenüber der Gesamtmenge Glasbildner im keramischen System. Weiter dargestellt ist die resultierende Abnahme des Gewichtsanteils an (Cl/OH)Ap-Keramik in Abhängigkeit vom zugesetzten Glasbildner bei konstanter Gesamtmenge der Keramik.

Die Systeme mit einem Glasbildner-Anteil zwischen 21 Mol% (ausschließlich (Cl/OH)Ap) und 40 Mol% (bis zu 40 Gew.-% Substitution durch M_xO_y) sind in Abbildung 9.22 dargestellt. Der Zusatz nach Äquivalenten bezieht sich auf das Verhältnis (Cl/OH)Ap/ M_xO_y , der Anteil der Chlorapatit-Keramik bezieht sich auf die konstante Menge der Gesamtkeramik. Eine Erhöhung der Gesamtkonzentration keramischer Präkursoren im Spinnsystem führte direkt zu Instabilitäten der Spinnsysteme. Die Presslinge zeigten im Allgemeinen gesteigerte mechanische Festigkeiten ab einem Zusatz von 2 äq. Al_2O_3 bzw. B_2O_3 , die bis zu einem Zusatz von 8 äq. Al_2O_3 bzw. B_2O_3 deutlich anstieg. Abbildung 9.23 zeigt eine vergleichende Darstellung der Gefüge der Presslinge.

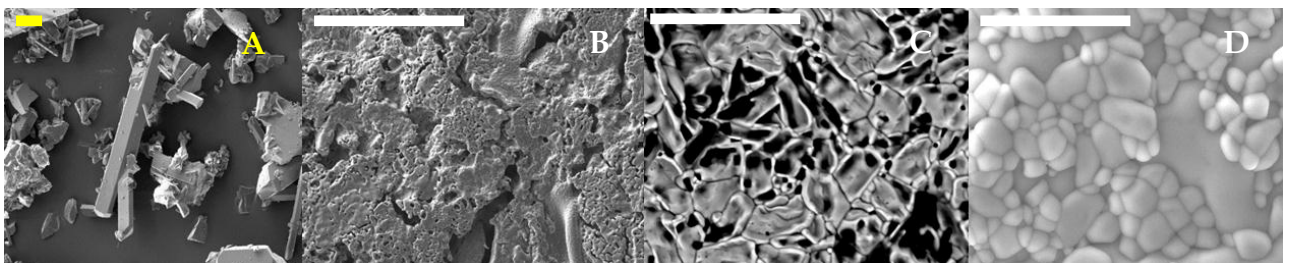


Abbildung 9.23: REM-Aufnahmen der keramischen Presslinge nach thermischer Umsetzung via KP3. (A) PEO/K6 (Cl/OH)Ap, (B) PEO/K6/ Al_2O_3 ((Cl/OH)Ap/4 Al_2O_3), (C) PEO/K6/ P_2O_5 ((Cl/OH)Ap/ P_2O_5), (D) PEO/K6/ B_2O_3 ((Cl/OH)Ap/2 B_2O_3). [Messbalken, gelb = 20 μm , weiß = 10 μm]

Der (Cl/OH)Ap-Pressling, der äquivalent zu den Spinnmassen ohne zusätzliches, glasbildendes Additiv gesintert wurde, konnte nur als Pulver nach dem Sinterprozess isoliert werden. Das erhaltene (Cl/OH)Ap Pulver (**A**) zeigte nach 2 h bei 1150 °C äquivalente Zusammensetzung zu den korrespondierenden Fasern, die Körner zeigten wiederholt einen stäbchen- und plättchenförmigen Habitus. Die Gefüge der Presslinge mit B₂O₃- und P₂O₅-Additiv veranschaulichten deutlich den Einfluss der glasbildenden Additive in Bezug auf eine Optimierung der Korngrößen und resultierenden Festigkeiten. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 9.23, (B) und (C)) zeigen die Gefügestrukturen der keramischen Systeme mit 1 äq. P₂O₅-Additiv sowie 2 äq. B₂O₃-Additiv, die erste Effekte bezüglich Gefüge und mechanischer Stabilitäten zeigten. Dabei zeigte die Keramik (Cl/OH)Ap/P₂O₅ mit 25 Mol% Glasbildner und einem theoretischen Anteil von 92 Gew.-% (Cl/OH)Ap Korngrößen zwischen 1 µm und 5 µm ohne erkennbare Porosität. Die keramische Zusammensetzung variierte wie zu erwarten, es war eine Verschiebung der Zielkeramik von Ca₅(PO₄)₃(OH) in Richtung Ca₃(PO₄)₂ bedingt durch die Reduktion des Ca/P-Verhältnis von 5/3 (1,67) in Richtung 3/2 (1,5) zu beobachten. Bis zur Zersetzung der (Cl/OH)Ap-Keramik konnte 1 äq. P₂O₅ Additiv in den Spinnssystemen umgesetzt werden. Mit zwei Äquivalenten des Glasadditivs B₂O₃ können ebenfalls kompakte Strukturen ohne erkennbare Porosität der Zielkeramik erzielt werden, die Korngrößen lagen unregelmäßig im Bereich zwischen 500 nm und 10 µm. Diese Gefügeeigenschaften konnten ab einem Anteil von ca. 32 Mol% Glasbildner und einem theoretischen Anteil an (Cl/OH)Ap von 90 Gew.-% erreicht werden. Die Umsetzung dieser optimierten Zusammensetzung der Keramik ließ sich nicht auf Spinnssysteme und resultierende Keramikfasern übertragen, die Synthese eines Spinnsystems mit dem benötigten Anteil an B₂O₃ Präkursor (H₃BO₃) gelang nicht. Es konnten nur Spinnssysteme mit einem maximalen Glasbildner-Additiv von 0,25 äq. B₂O₃ hergestellt und zu Fasern verarbeitet werden. Die resultierenden CaP/B₂O₃ Fasern zeigten keine Verbesserung. Ein Zusatz des Al₂O₃-bildendem Glasbildner-Additivs Al₂(OH)₅Cl lieferte ein breites Spektrum möglicher Gefüge und Zusammensetzungen

im System, ab 1 äq. Al_2O_3 zeigten die Presslinge ausreichende Festigkeiten. Abbildung 9.24 zeigt die Gefüge der Presslinge nach thermischer Umsetzung über KP3 und steigendem Gehalt an Al_2O_3 -Additiv. Die so erhaltenen Keramiken zeichneten sich dadurch aus, dass mit zunehmendem Anteil an Al_2O_3 das Gefüge deutlich variiert. Bereits ab einem Zusatz von 0,5 äq. Al_2O_3 -Glasbildner (theoretische Zusammensetzung ca. 95 Gew.-% $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$, 5 Gew.-% Al_2O_3 bei einem Gesamtgehalt an Glasbildner von 24 Mol%) konnte gezeigt werden, dass die charakteristischen $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Körner von einer bindenden Zweitphase mit sphärischer Kornstruktur zusammengefasst werden. Eine weitere Erhöhung des Al_2O_3 -Anteils auf 1 äq. (90 Gew.-% $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$, 10 Gew.-% Al_2O_3 bei 27 Mol% GB) bzw. 2 äq. (85 Gew.-% $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$, 15 Gew.-% Al_2O_3 bei 32 Mol% GB) überführte diese Struktur in ein homogenes Gefüge mit abnehmenden Korngrößen. Alle Kombinationen zeigten Porosität, zeichnen sich jedoch durch Korngrößen sehr viel kleiner als 500 nm aus. Die Keramiken mit 4 äq. Al_2O_3 und mehr zeigten optimale Gefüge zur potentiellen Realisierung in Fasersystemen, Grund dafür war die Annäherung an die 40 Mol%-Grenze an Glasbildner im keramischen System (4 äq. Al_2O_3 = 38 Mol% GB).

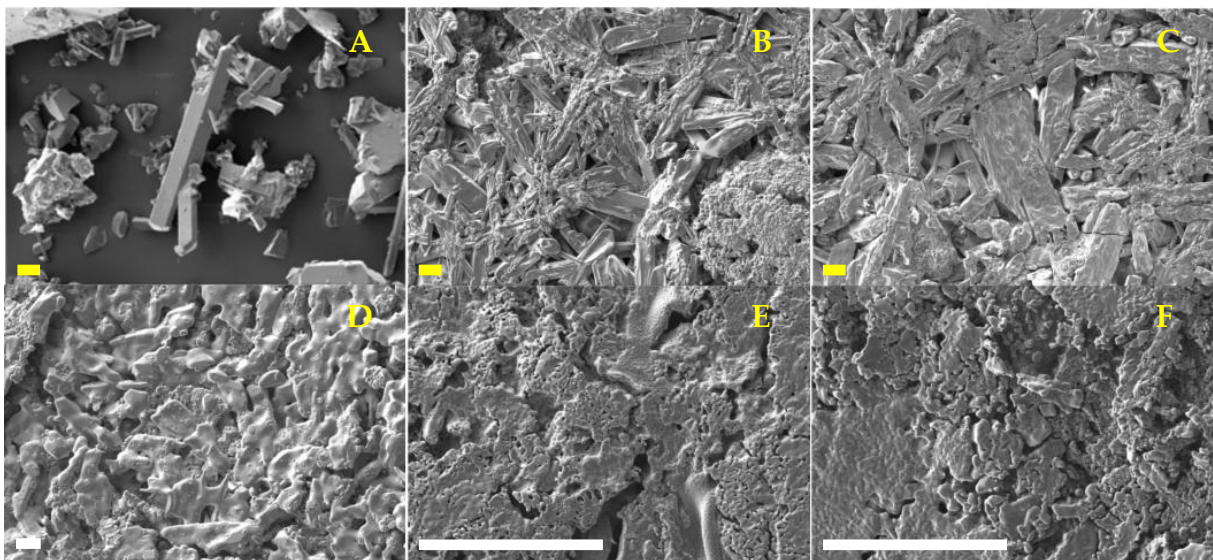


Abbildung 9.24: REM-Aufnahmen der multinären $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Modifikationen nach thermischer Umsetzung der Presslinge über KP3; Theoretische Zusammensetzung der Zielkeramiken: (A) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$, (B) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/0,5\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/1\text{Al}_2\text{O}_3$, (D) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/2\text{Al}_2\text{O}_3$, (E) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/4\text{Al}_2\text{O}_3$, (F) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/8\text{Al}_2\text{O}_3$ [Messbalken, gelb = 20 μm , weiß = 10 μm].

Der theoretische Al_2O_3 -Gehalt überstieg hier jedoch deutlich den Anteil eines Additivs, 4 äq. Al_2O_3 entsprechen bereits einer theoretischen Zusammensetzung von nur noch 72 Gew.-% $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ und bereits 28 Gew.-% Al_2O_3 . Die Zusammensetzung der Presslinge wurde in den Spinnsystemen durch Zugabe von Al_2O_3 -Präkursoren bis zu einer Menge von 1 Äquivalent Al_2O_3 realisiert. Es resultierten Spinnsysteme mit gleichen Spinneigenschaften verglichen mit dem $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -System $\text{PEO}/\text{K6}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ und gleichen Stabilitäten.

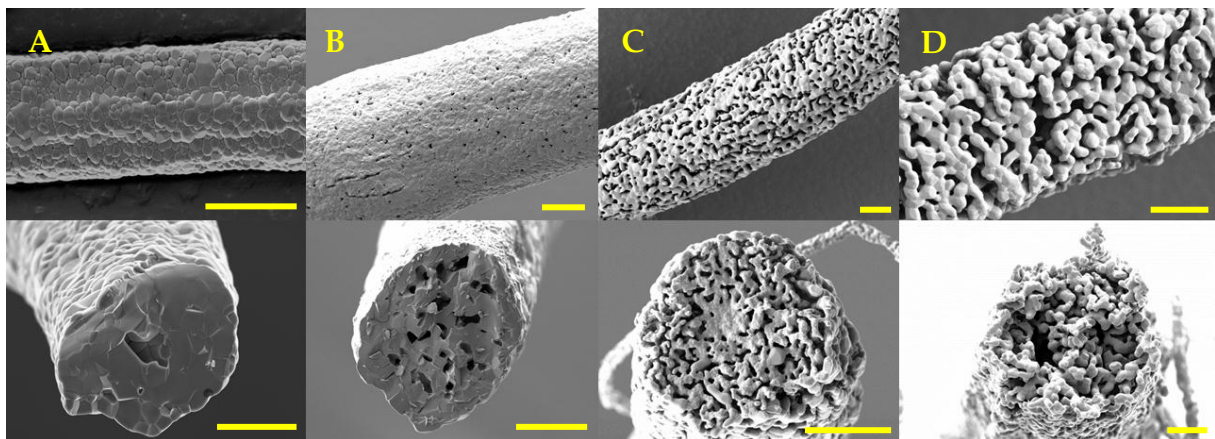


Abbildung 9.25: $\text{CaCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PEO}$ ($55,000/1,0 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{M}_x\text{O}_y$

Faserbrüche und Faseroberflächen von Keramikfasern modifizierter Systeme nach Umsetzung via KP3. (A) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ (21 Mol% GB), (B) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/1\text{Al}_2\text{O}_3$ (27 Mol% GB), (C) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/0,25\text{B}_2\text{O}_3$ (22 Mol% GB) sowie (D) $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/1\text{P}_2\text{O}_5$ (27 Mol% GB) [Messbalken = 2 μm].

Die Faserbrüche und –Oberflächen der Keramikfasern mit glasbildenden Additiven sind in Abbildung 9.25 gezeigt. Bild (A) zeigt dabei die klassische $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ Keramikfaser als Referenz. Alle verarbeitbaren Spinnsysteme mit glasbildenden Additiven wurden im Labormaßstab zu Grünfasern verarbeitet und thermisch zu Keramikfasern umgesetzt. Keramikfasern mit 0,25 äq. B_2O_3 (C) bzw. 1 äq. P_2O_5 (D) Additiv charakterisierten sich durch ein offenporöses Fasergefüge, bestimmende Elemente waren wiederholt verschlankte Teilchenkettens. Pulverdiffraktometrische Messungen der Keramikfasern zeigten für (C) ausschließlich apatitische Beugungsmuster des Typs $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}/\text{Cl})$ (vgl. Kapitel: Der Brennprozess). Die Phasenanalyse mittels IR zeigte charakteristische Schwingungsbanden von BO_2 sowie BO_3 (782 cm^{-1} , 813 cm^{-1} (ν_2 , ν_3), 1207 cm^{-1} , 1244 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} (ν_3), sowie 1935 cm^{-1} , 2005 cm^{-1}). Die Eigenschaft von Boraten (BO_2^- , BO_3^{3-}) partiell die

Hydroxyd- bzw. Phosphat-Ionen im Apatit-Gitter zu substituieren ist bekannt. Diese Möglichkeit zur Substitution führt zu einer kristallographisch äquivalenten Variante des Apatits, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{BO}_3)_y(\text{OH}/\text{Cl}/\text{BO}_2)$, sowie zu einer geringen, durch Substitution induzierten, Zersetzung der Chlorapatit-Keramik zu Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Die so erhaltenen Keramikfasern besaßen nur ungenügende mechanische Eigenschaften und waren kaum handhabbar. Die Zusammensetzung der P_2O_5 -modifizierten Fasern (D) zeigte die erwartete Variation zu $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sowie $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend dem Verlauf des $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ -Phasendiagramms. Keine der beiden Modifikationen (C) und (D) zeigte eine Verbesserung der Faserstrukturen oder der mechanischen Festigkeiten. Nach Umsetzung der Fasern bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h zeigte die Faseroberfläche der Al_2O_3 modifizierten Fasern (B) Risse und Poren mit Größen bis zu 200 nm. Eine Betrachtung der Faserbruchflächen veranschaulicht das Vorliegen von isolierten Poren mit Größen bis zu 700 nm. Die Porosität ist dabei im Vergleich zu den $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Fasern erhöht, die Korngrößen sind deutlich reduziert auf ca. 100 nm. Trotz gesteigerter Porosität zeigten die Keramikfasermaterialien mit 1 äq. Al_2O_3 mechanische Festigkeiten, welche die Watten handhabbar unter Erhalt der Strukturintegrität machen. Pulverdiffraktometrische Messungen belegen, dass als Hauptphasen Chlorapatit (P63/m, ICSD # 1706, $\text{Ca}_{9.7}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{Cl})_{2.35}$) sowie Tricalciumphosphat (R3CH, ICSD # 6191, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) vorlagen. Als Nebenphase konnten das Zersetzungsprodukt Calciumaluminat (I-43d, ICSD # 62040, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 9.26).

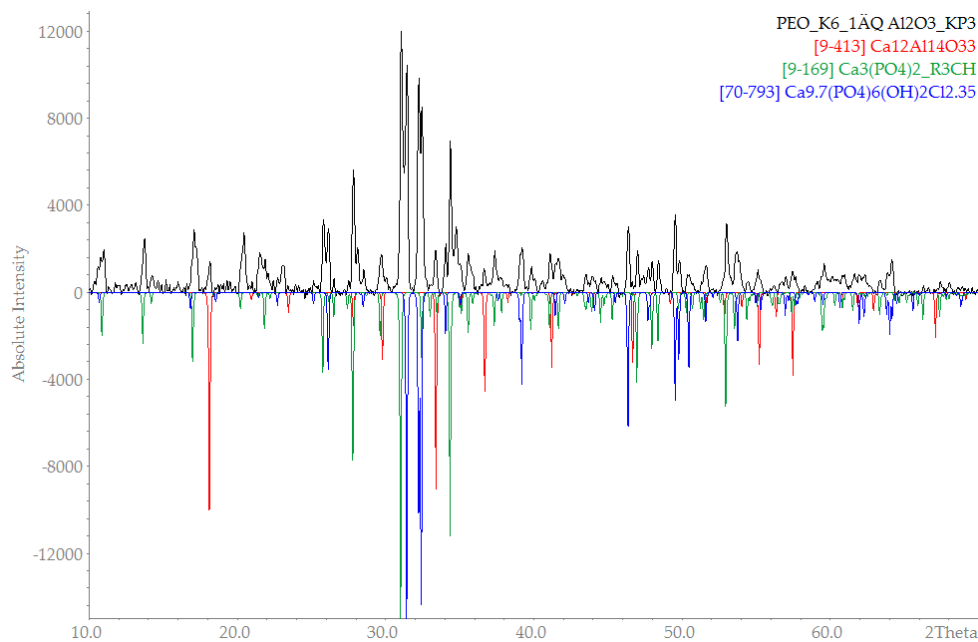


Abbildung 9.26: Vergleich des Pulverdiffraktogramms eines Probenquerschnitts von PEO/K6/1°äq. Al_2O_3 nach 1150°C mit ICSD-Diffraktogrammen zeigt am Beispiel von Chlorapatit sowie Whitlockit und Calciumaluminat, Mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ die Zusammensetzung der modifizierten Keramikfasern mit erhöhtem Glasbildneranteil.

Die so modifizierten Keramikfasern waren durch gute Fasergefüge, handhabbare Festigkeiten und theoretisch biokompatibler, chemischer Zusammensetzung charakterisiert. Die Anforderungen für die Durchführung erster Tests bezüglich Zytotoxizität und Zellviabilität erfüllen somit die Keramikfaserwatten aus $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$, $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/1^\circ\text{äq. Al}_2\text{O}_3$ und TCP. Der mittlere Faserdurchmesser sowie die Porosität der Watten, die ebenfalls Einfluss auf die biologischen Eigenschaften besitzen, waren über die Herstellung im Labormaßstab nicht zu regulieren, hier gilt es weiterhin die Verfahrensparameter anzupassen, um optimale Eigenschaften zu erzielen.

Literaturquellen

- [14] J. C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, **1994**.
- [27] L. Wang, G. H. Nancollas, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4628.
- [34] S. V. Dorozhkin, *J. Funct. Biomat.*, **2010**, *1*, 22.
- [49] S. V. Dorozhkin, *Materials*, **2009**, *2*, 399.
- [63] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Rainer Telle, **2007**.
- [93] R. C. Ropp, *Inorganic Polymeric Glasses*, Elsevier, **1992**.
- [111] E. S. Ahn, N. J. Gleason, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Nano Lett.*, **2000**, *1*, 149
- [112] J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates, Vol. 18*, Elsevier, London, **1994**.
- [113] S. V. Dorozhkin, *Materials*, **2009**, *2*, 221.
- [114] T. I. Ivanova, O. V. Frank-Kamenetskaya, A. B. Kol'tsov, V. L. Ugolkov, *J. Solid State Chem.*, **2001**, *160*,
- [115] B. O. Fowler, E. C. Moreno, W. E. Brown, *Arch. Oral. Biol.*, **1966**, *11*, 447.
- [116] S. Ramesh, C. Y. Tan, S. B. Bhaduri, W. D. Teng, I. Sopyan, *J. Mater. Process. Technol.*, **2008**, *206*, 221.

10. Biokompatibilität

10.1 Herstellung der Probekörper

Es wurden Keramikfaserwatten über thermische Umsetzung nach KP3 aus dem Grünfaserwattensystem PEO/K6 sowie PEO/K6/1 ÄQ. Al_2O_3 hergestellt. Um ihre Eigenschaften bezüglich Biokompatibilität zu klassifizieren wurden Keramikfaserwatten dreier unterschiedlicher Zielkeramiken, $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ sowie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP), bereitgestellt. Zur Herstellung von angepassten Probekörpern wurden Grünfaserwatten (siehe Abbildung 10.1 (A)) über das Verfahren im Labormaßstab hergestellt und verarbeitet. Dabei wurden die Probekörper (B) durch leichten Druck in Tiegeln zweier Größen hergestellt, die Größe der Tiegel entsprachen dabei den Vertiefungen (*wells*) der 24-well Platten. Die so geformten Grünfaserwatten wurden mittels KP3 zu Keramikfaserwatten umgesetzt (C) und auf ihre Eigenschaften bezüglich Zytotoxizität und die Zellviabilität getestet.



Abbildung 10.1: Grünfaserwatten aus Herstellungsverfahren im Labormaßstab (A), nach Formung resultierende Grünfaserwatten, 24-well Platte (B) sowie resultierende $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Keramikfaserwatte, 24-well Platte (C).

10.2 Zytotoxizität

Die Überprüfung der Zytotoxizität von $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie TCP Keramikfaserwatten erfolgte gemäß dem MTT-Test nach DIN EN ISO 10993-5. Dieser Test beschreibt die Bestimmung der *in vitro*-Zytotoxizität von Prüfkörperextrakten auf Zelllinien. Das Prüfverfahren beruht auf der Messung der Lebensfähigkeit von Zellen über die Stoffwechselaktivität. Für die Bewertung der Proben gilt: ist die Viabilität des 100%igen Extrakts auf weniger als 70% der 100%-Kontrolle reduziert, weist das Prüfmaterial ein zytotoxisches Potenzial auf.

Die Auswertung der Messungen der (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten ergab eine zytotoxische Reaktion der Zellen nach neuer DIN EN ISO 10993-5, die auch mikroskopisch durch eine Veränderung der Zellmorphologie bestätigt wurde. Obwohl die Keramikfaserwatten aus einem biokompatiblen Keramiksystem (Chlorapatit, Whitlockit, Mayenit) bestehen, besaßen sie einen deutlich nachweisbaren, negativen Einfluss auf die Zellmorphologie. In Abbildung 10.2 sind die Ergebnisse der Tests auf Zytotoxizität zusammengefasst.

Test:	MTT-Test	Prüfauftrag:	I064PB12	Versuchsbeginn:	11.06.2012
Zellen:	L-929	Zellzahl:	10.000	Inkubation mit Proben:	24 Stunden
Kulturgefäß:	96-well Mikrotiter	Sterilisationsmethode:	Autoklaviert [121°C / 20 Min]	Vorinkubation:	24 Stunden
Extraktionsbedingungen:	24 Std. bei 37°C in Kulturmedium + 10 % Fbs		Operator:	Ott	
Medium:	MEM (Fa. Biochrom) stab. Gl; Lot.: 1240 X + 10% Fbs Superior (Fa. Biochrom) Lot.: 0765 W				
Ansatz:	1a) = 0,1507 g / 1,507 ml + 0,1518 g / 1,518 ml; 1b) = 0,1517 g / 1,517 ml + 0,1609 g / 0,1609 g / 1,609 ml; 1c) = 0,1554 g / 1,554 ml + 0,1576 g / 1,576 ml; Die Proben wurden wegen Trübung abzentrifugiert (5000 U/Min; 3Min) + Überstand abgenommen! Der Überstand wurde erneut abgenommen und nochmals abzentrifugiert; Wegen abermaliger Trübung der Extrakte wurde noch mal zentrifugiert!				

Proben	Konzentration [%]	Mittelwert [OD 570 nm]	St.abw.	[%] der Kontrolle	Konzentration [%]	Mittelwert [OD 570 nm]	St.abw.	[%] der Kontrolle
Kontrolle	10	0,295	0,017	100,00%	20	0,290	0,008	100,00%
Muster 1	10	0,293	0,007	99,04%	20	0,258	0,022	89,03%
Kontrolle	50	0,293	0,025	100,00%	100	0,274	0,019	100,00%
Muster 1	50	0,122	0,017	41,55%	100	0,050	0,010	18,14%

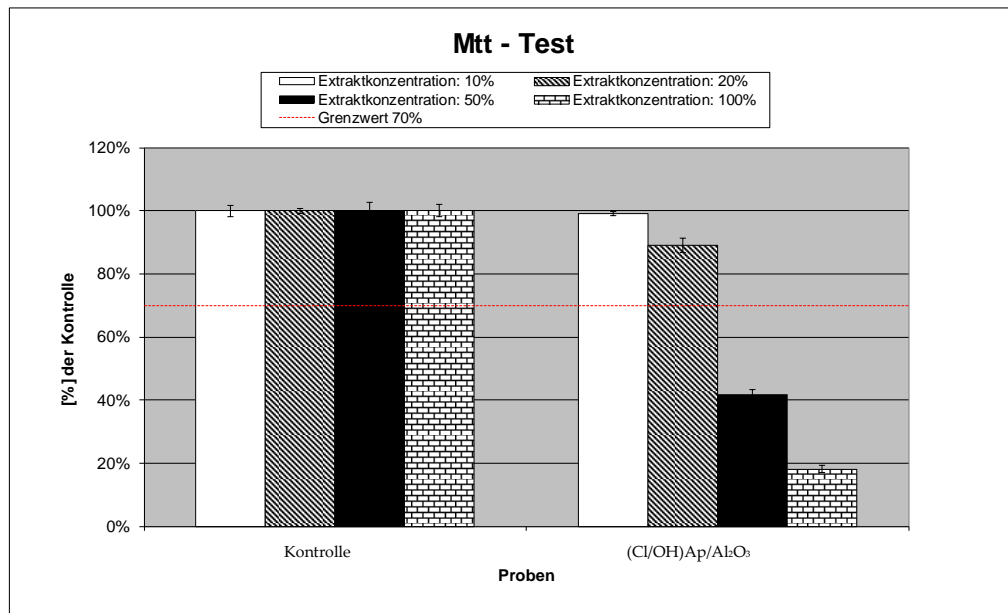


Abbildung 10.2: Graphische Zusammenfassung der Messergebnisse der Prüflinge aus (Cl/OH)Ap/Al₂O₃ Keramikfaserwatten.

(Anmerkung: Grenze für Biokompatibilität nach vorausgegangener DIN: 40% Viabilität; die (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten erfüllten somit dem Standard aktuell in Anwendung befindlicher Implantatmaterialien). Die Ursache für ein solches zytotoxisches Verhalten könnte in den geringen mechanischen Festigkeiten und den daraus resultierenden strukturellen Änderungen der Probekörper zu finden sein. Vor allem kleine, faserförmige Bruchstücke sind dafür bekannt, die Zellviabilität zu reduzieren. Die (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramiken zeigen, verglichen mit reinen CaP-Keramiken, durch den Al₂O₃-Zusatz (CaO/Al₂O₃/P₂O₅/H₂O-System) generell reduzierte Bioaktivitäten. Um Faserbruchstücke mit einem Durchmesser von ca. 10 µm als Hauptursache des Versagens zu eliminieren und das Potential solcher Materialien zu verifizieren, wurden ebenfalls Probekörper aus (Cl/OH)Ap-Keramikfaserwatten auf ihr biologisches Verhalten hin untersucht.

Wie die Übersicht in Abbildung 10.3 zeigt, lagen die Zellvitalitäten der Probekörper aus (Cl/OH)Ap-Keramikfaserwatten mit schlechteren mechanischen Eigenschaften und daraus resultierend höherem Anteil an Faserbruchstücken über 80% in Bezug zur Kontrolle der Zellen auf Zellkulturplastik (optimales Wachstumsverhalten). Somit konnte gezeigt werden, dass kein zellschädigender Einfluss des Probenextraktes vorlag und die Probekörper aus (Cl/OH)Ap-Keramikfaserwatten als nicht zytotoxisch zu bewerten waren. Das schlechtere Verhalten des mechanisch stabileren (Cl/OH)Ap/Al₂O₃ Probematerials konnte zu einem großen Anteil den schlechteren biologischen Eigenschaften zugeordnet werden.

Test:	MTT-Test	Prüfauftrag:	I002PB13	Versuchsbeginn:	21.01.2013
Zellen:	L-929	Zellzahl:	10.000	Inkubation mit Proben:	24 Stunden
Kulturgefäß:	96-well Mikrotiter	Sterilisationsmethode:	Autoklaviert [121°C / 20Min]	Vorinkubation:	24 Stunden
Extraktionsbedingungen:	24 Std. bei 37°C in Kulturmedium + 10 % Fbs			Operator:	Ott
Medium:	MEM (Fa. Biochrom) stab. Gln; Lot.: 0846A + 10% Fbs Superior (Fa. Biochrom) Lot.: 0765 W				
Ansatz:	a) = 0,1819 g / 1,819 ml; b) = 0,1506 g / 1,506 ml; c) = 0,1721 g / 1,721 ml; Wegen Trübung Zentrifugation: 5 Min bei 3600 g + 5 Min bei 4636 g				

Proben	Konzentration [%]	Mittelwert [OD 570 nm]	St.abw.	[%] der Kontrolle	Konzentration [%]	Mittelwert [OD 570 nm]	St.abw.	[%] der Kontrolle
Kontrolle	10	0,368	0,014	100,00%	20	0,368	0,010	100,00%
HCP.	10	0,371	0,006	100,84%	20	0,353	0,006	95,77%
Kontrolle	50	0,376	0,011	100,00%	100	0,354	0,011	100,00%
HCP.	50	0,365	0,008	96,94%	100	0,282	0,013	79,70%

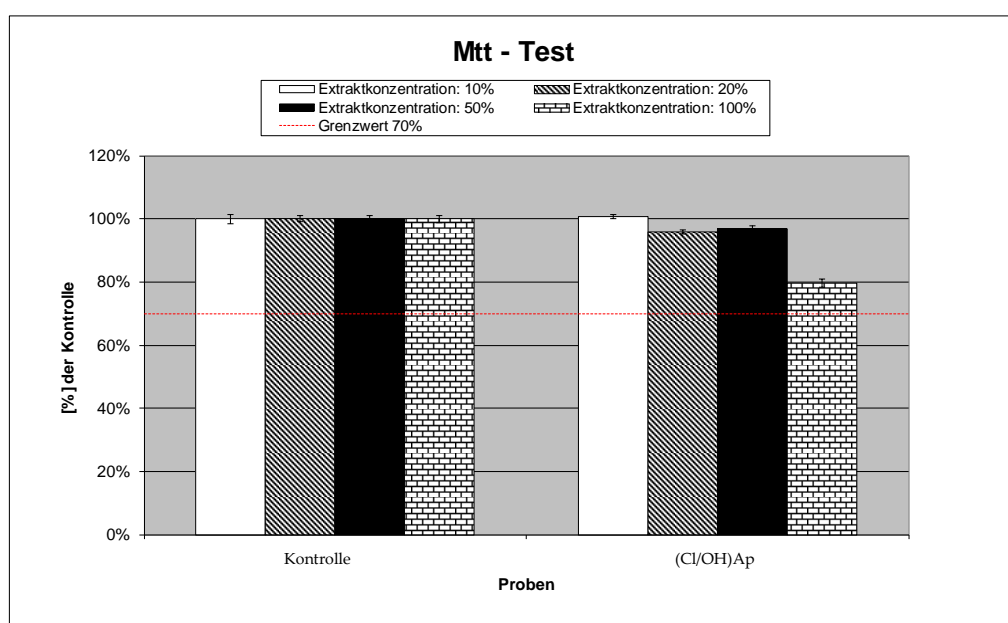


Abbildung 10.3: Graphische Zusammenfassung der Messergebnisse der Prüflinge aus (Cl/OH)Ap-Keramikkfaserwatten.

10.3 Zellwachstum und osteogene Differenzierung

Die Untersuchungen des Zellwachstums und der osteogenen Differenzierung auf Probekörpern aus (Cl/OH)Ap/Al₂O₃ sowie Ca₃(PO₄)₂ (TCP) Keramikkfaserwatten wurden wie beschrieben durchgeführt. Die mit Zellen bewachsenen Watten wurden für die Elektronenmikroskopie präpariert, die Präparation erfolgte dabei nach der in Abbildung 10.4 gezeigten Vorgehensweise. Es wurde jeweils ein scheibenförmiger Probekörper sowohl von der Ober- als auch von der Unterseite entnommen. Die Halbierung dieser Probekörper erlaubte den Einblick in den Querschnitt der Watten und damit Rückschlüsse auf die Eindringtiefe der Zellen.

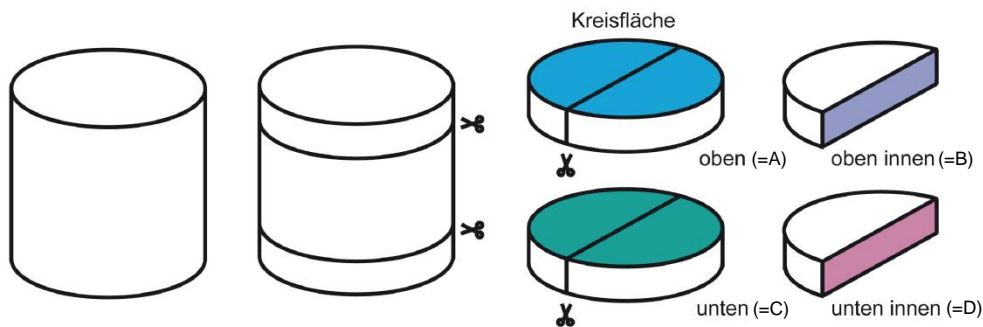


Abbildung 10.4: Präparation der Keramikfaserwatten für die Elektronenmikroskopie.

10.3.1 Probekörper aus (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten

Die (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten zeigten nach Besiedlung mit Zellen von den MTT-Ergebnissen abweichende Ergebnisse. REM-Aufnahmen (Abbildung 10.5) der besiedelten Probekörper zeigten, dass die Keramikfaserwatten auf der Oberfläche mit Zellen besiedelt werden konnten. Es konnte kein zytotoxisches Verhalten des Probematerials beobachtet werden. Die Oberfläche der (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten wurde von einer Zellschicht bedeckt. Die Keramikfasern besaßen einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von ca. 10 µm und eine zellverträgliche Zusammensetzung. Eine osteogene Differenzierung der Zellen konnte nicht gezeigt werden. Die Materialien auf Basis von (Cl/OH)Ap/Al₂O₃ wurden nicht weiter auf osteogene Differenzierung untersucht, im Folgenden wurden Probekörper aus Keramikfaserwatten mit theoretisch besten Eigenschaften bezüglich Osteokonduktivität im keramischen CaP-System CaO/P₂O₅/H₂O (Ca₃(PO₄)₂) auf ihr biologisches Verhalten getestet.

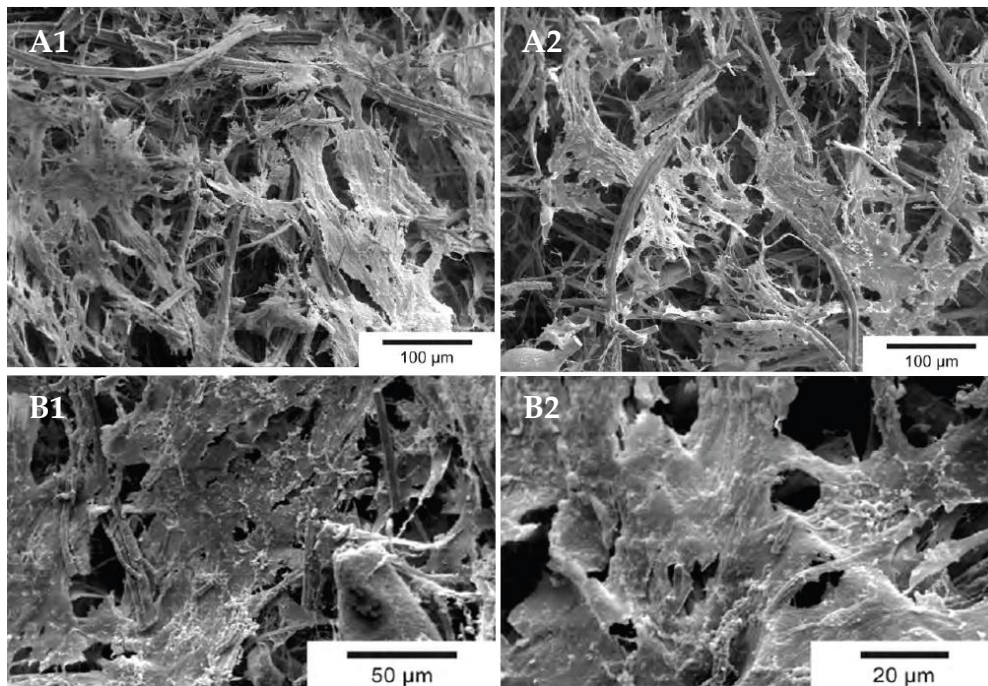


Abbildung 10.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten nach Zellbesiedelung; (A1-A2) obere Probekörperoberfläche des Gerüstmaterials, (B1 und B2) Querschnitt durch (A).

10.3.2 Probekörper aus Ca₃(PO₄)₂-Keramikfaserwatten

Die zu den (Cl/OH)Ap/Al₂O₃-Keramikfaserwatten vergleichsweise brüchigen Probekörper aus Ca₃(PO₄)₂-Keramikfaserwatten wurden ebenfalls mit Zellen besiedelt. Dabei konnte über REM- und TEM-Aufnahmen sowie mikroskopische Aufnahmen von Semidünnschnitten (Abbildung 10.8) der besiedelten Probekörper gezeigt werden, dass die TCP-Keramikfaserwatten ebenfalls auf der Oberfläche mit Zellen besiedelt werden können (REM: Abbildung 10.6 und TEM: Abbildung 10.7).

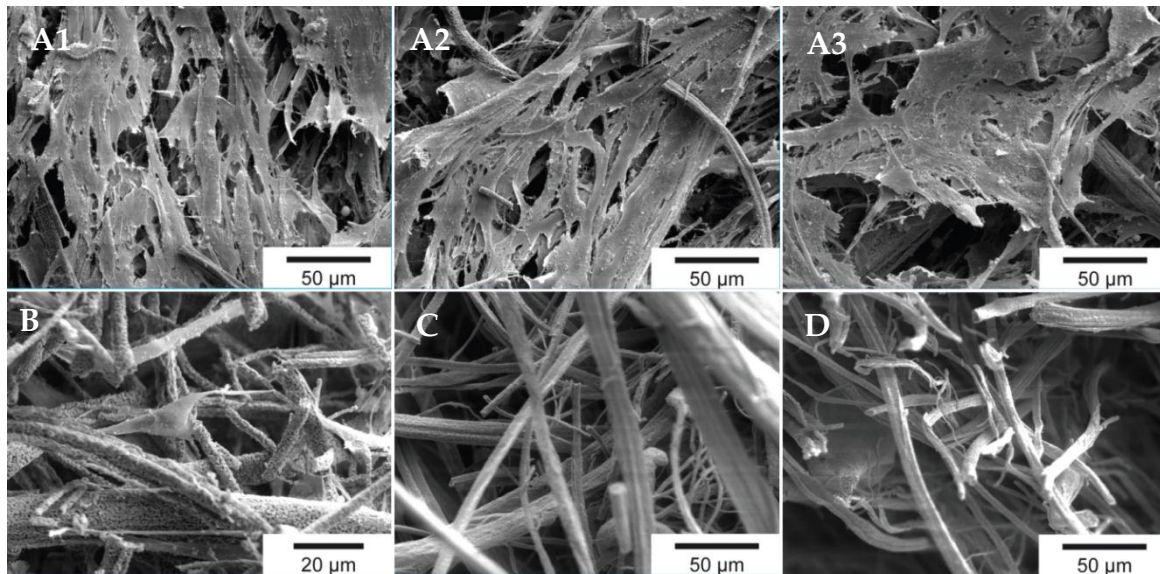


Abbildung 10.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der TCP-Keramikfaserwatten nach Zellbesiedelung; (A1-A3) obere Probekörperoberfläche des Gerüstmaterials, (B) Querschnitt durch (A1-A3), (C) unterer Probekörperoberfläche, (D) Querschnitt durch (C).

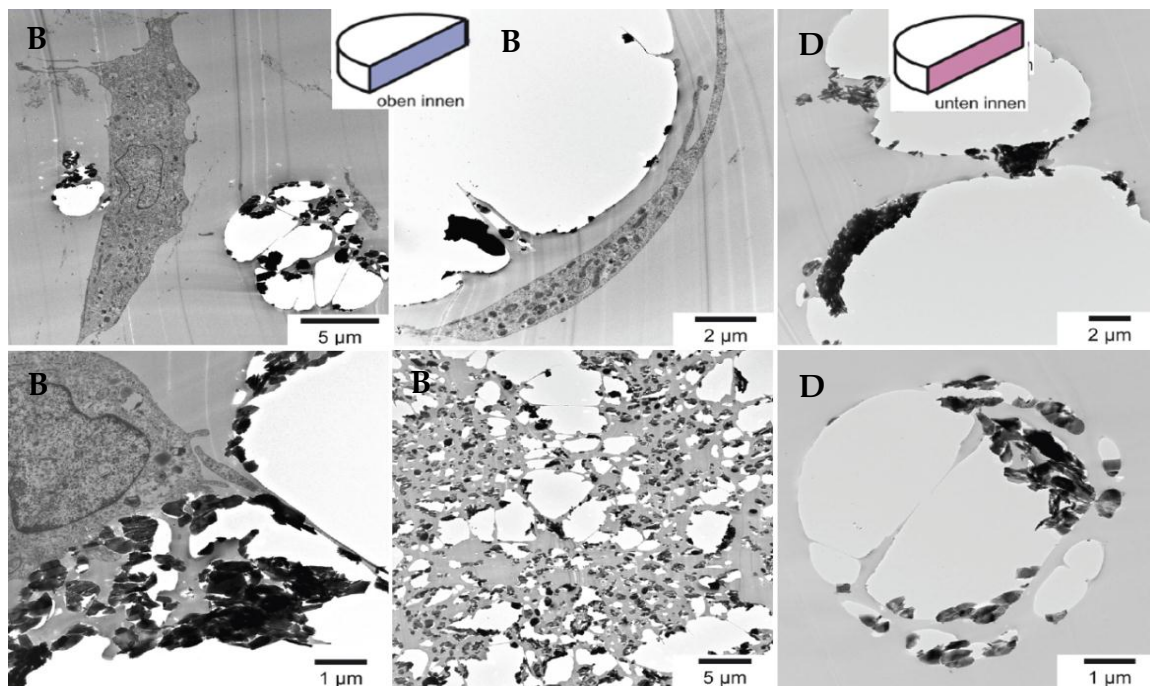


Abbildung 10.7: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der zellbesiedelten Keramikfaserwatten. Bestätigung der hauptsächlich oberflächlich vorliegenden Zellbesiedelung. (A1-A3) obere Probekörperoberfläche des Gerüstmaterials, (B) Querschnitt durch (A1-A3), (C) unterer Probekörperoberfläche, (D) Querschnitt durch (C).

Die Oberfläche der TCP-Keramikfaserwatten wurde von einer mehrlagigen Zellschicht bedeckt, die Zellen umschlossen dabei auch oberflächlich liegende,

einzelne Keramikfasern. Die Keramikfasern besitzen einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von ca. 10 μm und eine zellverträgliche Zusammensetzung. Detaillierte Untersuchungen der Eindringtiefe zeigten, dass nur die Oberfläche der Keramikfaserwatten von Zellen besiedelt wurde (Abbildung 10.8). In den Gerüstmaterialien konnte kein Eindringen der Zellen nachgewiesen werden. Die mangelnde Eindringtiefe und die nicht stattfindende Besiedlung der inneren Bereiche der Watten waren unter anderem auf die nicht optimale Gerüststruktur zurückzuführen. Zur vollständigen Besiedlung eines Templatmaterials zur Knochenrekonstruktion durch Zellen wurde eine offene, innere Porosität mit Porengrößen von ca. 100 μm als optimal formuliert^[2, 5, 40, 117]. Das vorliegende, getestete Material zeigte jedoch Porengrößen deutlich unter 100 μm . Um die Keramikfaserwatten für die Knochenrekonstruktion zu optimieren, müssen verfeinerte Verfahrenswege geschaffen werden, um die makroskopische Porosität des Materials definiert einstellen zu können.

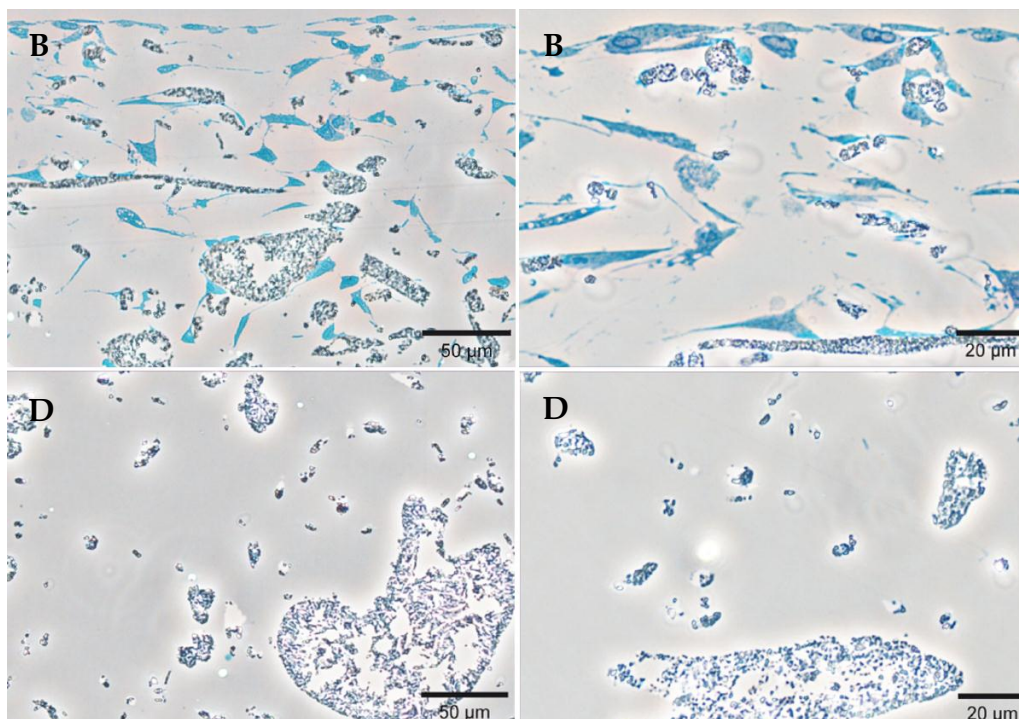


Abbildung 10.8: Semidünnschnitte der zellbewachsenen Keramikfaserwatten, (B) Querschnitt durch (A1-A3) (D) Querschnitt durch (C).

Die Keramikfaserwatten wurden ebenfalls auf ihre potentiell osteogenen Eigenschaften getestet. Hierzu wurde die mRNA-Expression der typischen

osteogenen Markergene Bone Sialoprotein (BSP) und Alkalische Phosphatase (AP) untersucht. Eine osteogene Differenzierung der Zellen auf den Keramikfaserwatten, war im Vergleich zu den nicht differenzierten Zellen nicht nachzuweisen (Abbildung 10.9).

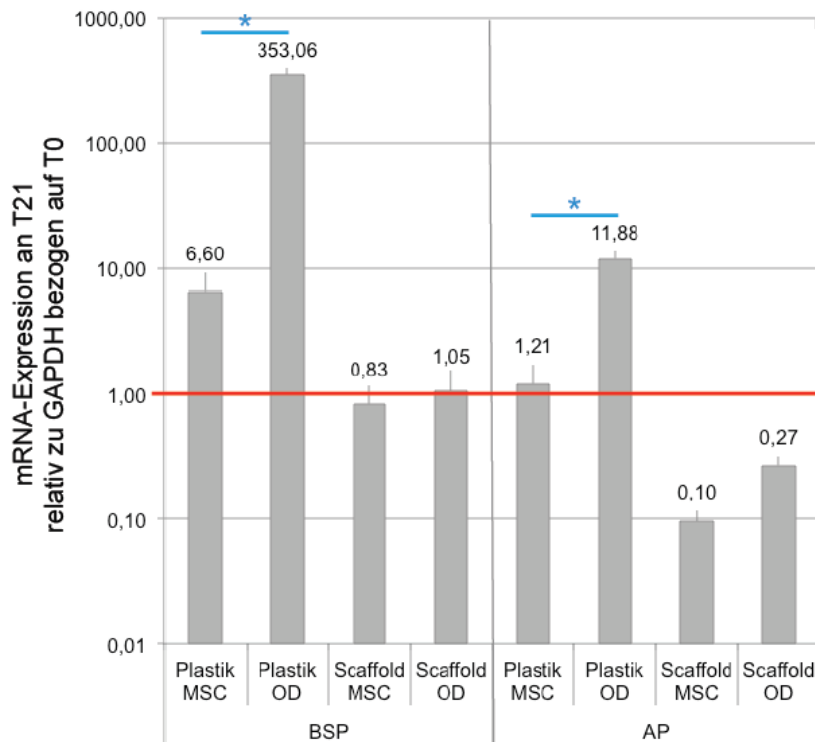


Abbildung 10.9: mRNA-Expression der osteoblastären Markergene Bone Sialoprotein (BSP) und Alkalische Phosphatase (AP) von undifferenzierten mesenchymalen Stammzellen (MSC) und osteogen differenzierten Zellen (OD) an Tag 21. Die mRNA-Werte wurden auf das House keeping-Gen Glyceraldehyd-3-phosphatdehydrogenase (GAPDH) normalisiert und auf die Expression an Tag 0 (vor der osteogenen Differenzierung) bezogen. Die mRNA-Expression an Tag 0 wurde auf 1 gesetzt (rote Linie), n = 3-6.

Literaturquellen

- [2] F. Barrère, T. A. Mahmood, K. de Groot, C. A. van Blitterswijk, *Mater. Sci. Engin. R*, **2008**, 59, 38.
- [5] L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 1705.
- [40] M. Schieker, H. Seitz, I. Drosse, S. Seitz, W. Mutschler, *Eur. J. Trauma*, **2006**, 32, 114.
- [117] J. Will, L. C. Gerhardt, A. R. Boccaccini, *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.*, **2012**, 126, 195.

11. Zusammenfassung

Die Produktvielfalt biokeramischer Implantatmaterialien zur Knochenrekonstruktion hat während der letzten Jahrzehnte rasant zugenommen, das in allen Eigenschaften optimale Gerüstmaterial bleibt bis dato jedoch noch unerreicht. Einer der Ansätze, diese Lücke zu schließen, ist das Generieren von dreidimensionalen Gerüstmaterialien mit knochenähnlichen Eigenschaften. Diese Mimikry der Knochenstruktur und -Zusammensetzung führt zu einem watteähnlichen, definiert offenporösen Material, das vollständig aus biokompatiblen Keramikfasern mit Durchmessern von 10 μm aufgebaut ist. Ein solches Material besitzt durch seine nahezu äquivalente chemische Zusammensetzung und sein flexibles Deformationsvermögen großes Potential für die Knochenrekonstruktion kleiner, schwer zugänglicher Fülldefekte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Untersuchungen zur Herstellung oxidischer, keramischer Fasern des Systems $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OH})_3$ durchgeführt. Diese Systeme sind durch ihre chemische Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften besonders zur Knochenrekonstruktion geeignet.

Es wurden im Verlauf dieser Forschungsarbeit Spinnssysteme entwickelt, die über manuelle sowie maschinelle Spinnverfahren zu so genannten Grünfasern versponnen werden konnten. Den entwickelten Spinnssystemen sowie den generierten Grünfasermaterialien war gemein, dass sie sich aus einem polymeren, faserformenden Additiv und anorganischen Verbindungen zusammensetzten. Diese anorganischen Präkursoren waren, durch die gewählte Stöchiometrie und ihre Zusammensetzung, zur gewünschten Zielkeramik thermisch umsetzbar. Es konnten aus mehreren Spinnssystemen Grünfasern über Spritzenextrusion hergestellt werden. Unter Verwendung von Poly(vinylpyrrolidon) als Spinnadditiv konnten Grünfasern hergestellt werden, die resultierenden Spinnssysteme zeigten jedoch unzureichende Stabilitäten zur technischen Verarbeitung über einen Spinnprozess. Die Pyrolyse der PVP/K6-Grünfasern resultierte in $(\text{Cl}/\text{OH})\text{Ap}$ -Keramikfasern, der Abbrand zeigte

sich für diese Grünfasersysteme als zu groß. Die Spinnssysteme unter Verwendung von Poly(vinylalkohol) als Spinnadditiv zeigten ungenügende Fließeigenschaften zur Faserherstellung, die Systeme zeigten Gelierung vor Erreichen ausreichender Verarbeitungseigenschaften. Eine Optimierung konnte durch Substitution des polymeren Additivs erreicht werden. Der Einsatz von Poly(ethylenoxiden) und Calciumchlorid sowie Phosphorsäure lieferte Spinnssysteme auf wässrig-alkoholischer Basis. Es wurden die Zusammenhänge zwischen dem rheologischen Verhalten, den Stabilitäten der Fließeigenschaften und den Parametern zur Verarbeitung im Detail untersucht und den Verfahren zur Faserherstellung angepasst. Systeme dieser Zusammensetzung konnten erfolgreich in ihren Fließeigenschaften und Stabilitäten so optimiert werden, dass eine Verarbeitung über einen Rotations-Extrusion-Spinnprozess zu Grünfasermaterialien ermöglicht wurde. Die Viskositäten dieser verarbeiteten Spinnssysteme konnten dabei bis zu 100 Pa·s betragen, das Fließverhalten der Systeme wurde mittels rheologischer Untersuchungen klassifiziert und die Parametern der Verarbeitungsmethode angepasst. Es konnte gezeigt werden, dass Systeme mit Stabilitäten von mehreren Wochen unter Erhalt ihrer viskoelastischen Fließeigenschaften hergestellt werden konnten. Durch Wahl geeigneter Verarbeitungsparameter konnten so erste Grünfaserwatten generiert werden.

Die PEO-Systeme konnten sowohl über Spritzenextrusion, als auch über einen Rotationsspinnprozess zu Grünfaserwatten verarbeitet werden. Über manuelle Faserherstellung wurden Grünfaser-Monofilamente für erste thermische Umsetzungen generiert. Beim Rotationsspinnprozess wurden die Spinnssysteme durch eine Lochmaske mit Durchmessern zwischen 500 und 700 μm über hohe Rotationsgeschwindigkeiten in einen beheizten Zwischenraum extrudiert. Die so erhaltenen Grünfasern bzw. Grünfaserwatten wurden bezüglich ihrer Zusammensetzung und Morphologie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Grünfasern aus einer bindenden, faserformenden PEO-Polymermatrix und zwei kristallisierten, leichtlöslichen Calciumphosphaten zusammensetzen.

Bei diesen plättchenförmigen, keramischen Präkursorverbindungen handelte es sich um $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$ sowie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{Cl}$. Diese Ausgangsverbindungen konnten mit Ausbeuten bis zu 40 Gew.-% unter Pyrolyse des polymeren Spinnadditivs zur TCP bzw. (Cl/OH)Ap-Keramik unter Erhalt der Faserstruktur umgesetzt werden. Es konnten auf diesem Weg erstmals keramische CaP-Fasern aus molekulardispersen Spinnsystemen über einen Direktprozess hergestellt werden.

Die bei den Fadenziehversuchen bzw. bei der maschinellen Verarbeitung der Spinnsysteme hergestellten Grünfaserwatten, wurden durch angepasste Pyrolyseprozesse in $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Keramikfasern überführt. Die dabei stattfindenden Phasenumwandlungen sowie Masseverluste wurden thermogravimetrisch und differentialkalorimetrisch untersucht. Die Strukturen der gebrannten Intermediatfasern, deren Phasenzusammensetzungen sowie die Gefüge der resultierenden CaP-Keramikfasern wurden durch Analysen rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und pulverdiffraktometrischer Messungen charakterisiert und klassifiziert.

Die während der Pyrolyse stattfindenden Masseänderungen sowie Phasenumwandlungen in den anorganischen Fasern wurden mittels DSC/TG Analytik verfolgt. Dabei stattfindende Phasenumwandlungen sowie die Änderungen des Gefüges der Intermediatfasern konnten über Pulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie verfolgt und charakterisiert werden. Die resultierenden Keramikfasern wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung des Gemenges von $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{Cl}$ über mehrere anorganische Festkörperreaktionen erfolgt, eine der Hauptphasen stellt dabei Calciumpyrophosphat dar. Die (Cl/OH)Ap-Hauptphase bildete sich ab einer Temperatur von 650 °C aus, die vollständige Umsetzung der Präkursorverbindungen ist bei einer Temperatur von ca. 1150 °C abgeschlossen.

Die Korngrößen der (Cl/OH)Ap-Keramikfasern lagen in bekannten Dimensionen eines drucklosen Sinterprozesses von CaP-Keramiken von 500 nm bis 1 μm . Die so generierten TCP bzw. (Cl/OH)Ap-Keramikfaserwatten zeigten jedoch ungenügende Festigkeiten für den Einsatz als Gerüstmaterial zur Knochenrekonstruktion. Grund dafür war das nicht vorhandene Verdichten der Fasern während des Sinterprozesses. Das nicht ausreichende Verdichten beider Systeme resultierte dabei aus den ungenügenden Materialtransportmechanismen des Systems $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sowie dem materialbedingt drucklosen Sinterprozess. Die CaP-Keramiken wiesen dazu einen zu geringen Anteil theoretischen Glasbildners auf. Ein Ansatz zur Optimierung der CaP-Keramikfasern verfolgte dabei den Einsatz von CaP-Nanopartikeln in die Systeme. Es konnten OHAp-Nanopartikel in die Spinnssysteme eingearbeitet und diese zu Grün- und Keramikfasern umgesetzt werden. Die so erhöhte keramische Ausbeute zeigte jedoch keinen Einfluss auf das Gefüge bzw. die Korngrößenverteilung der keramischen (Cl/OH)Ap-Fasern.

Zur Optimierung des Gefüges der CaP-Keramikfasern und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften, wurden die Spinnssysteme und damit die Zusammensetzung der Endkeramik variiert. Es wurden Präkursoren in die Spinnssysteme eingearbeitet, die nach thermischer Umsetzung, zusätzlich zu P_2O_5 der CaP-Keramik, glasbildende Komponenten ausbilden. Für eine solche Modifikation können nur Glasbildner Einsatz finden, die sich in ihren biologischen Eigenschaften problemlos an das potentielle Anwendungsgebiet der CaP-Keramiken anpassen. Erfolgreich Anwendung fand dabei $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, das thermisch bei Temperaturen äquivalent zur Bildungstemperatur von (Cl/OH)Ap, zu Al_2O_3 umgesetzt werden kann. Alle modifizierten Spinnssysteme wurden äquivalent zu den nicht modifizierten bezüglich ihres Fließverhaltens charakterisiert und nach ihren Stabilitäten klassifiziert. Der so bis auf 35 Mol% erhöhte Anteil der Glasbildner resultiert in höheren Sintermobilitäten und einem damit verbundenen dichteren Gefüge der Keramikfasern. Das Gefüge und die Zusammensetzung der (Cl/OH)Ap/ Al_2O_3 -Keramikfasern wurden über rasterelektronenmikroskopische

Aufnahmen sowie röntgenpulverdiffraktometrische Messungen klassifiziert. Es zeigte sich, dass durch Modifikation mit Al_2O_3 -Keramikfasern mit feinerem Gefüge und gesteigerten Festigkeiten hergestellt werden konnten. Dieser Zusatz führte jedoch zu induzierter Zersetzung der (Cl/OH)Ap-Zielkeramik zu einer Endzusammensetzung aus (Cl/OH)Ap, TCP sowie Calciumaluminat. Sämtlichen Keramikfaserwatten ist gemein, dass sie verglichen mit unter Druck gesinterten keramischen Formkörpern gleicher Zusammensetzung nur befriedigende mechanische Eigenschaften besitzen.

Die entwickelten Keramikfasersysteme wurden zu Probekörpern verarbeitet und auf ihre biologischen Eigenschaften überprüft. Diese Watten aus keramischen Fasern zeigten dabei unterschiedliches Verhalten. Die Keramikfaserwatten des Systems CaP/ Al_2O_3 zeigten widersprüchliches Verhalten bezüglich Zytotoxizität und wurden, trotz bester mechanischer Eigenschaften, nicht weiter getestet. Die Keramikfasern aus (Cl/OH)Ap sowie TCP zeigten zellverträgliche Zusammensetzung, eine zu erwartende osteogene Differenzierung und Zellwachstum in die Watten konnte jedoch, bedingt durch die weiter zu optimierende Wattenstruktur, nicht gezeigt werden.