

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde

Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar

Direktor: Univ.-Prof. Dr. med. dent. M. Hannig

Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung filamentbasierter, biomimetischer und bioaktiver 3D-Druckmaterialien in der Zahnmedizin

Inauguraldissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät

der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

2024

vorgelegt von:

Ulf Tilman Strähle

geb. am: 04.07.1986 in Stuttgart-Bad Cannstatt

Tag der Promotion: 16. Dezember 2024

Dekan: Univ.-Prof. Dr. med. dent. Matthias Hannig

1. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. med. dent. Matthias Hannig

2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. med. dent. Jörg Lisson, M.Sc

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG.....	1
1.1 Deutsche Zusammenfassung	1
1.2 Abstract.....	2
2 EINLEITUNG	4
2.1 Literaturübersicht.....	4
2.1.1 3D-Druckverfahren in Zahnmedizin und Medizin	4
2.1.2 Personalisierte Medizin durch 3D-Druckverfahren	9
2.1.3 Biokompatible Materialien für 3D-Druckverfahren	15
2.1.4 Biomimetische und bioaktive Nanomaterialien für die Zahnmedizin	19
2.1.5 Anforderungen an Biokompatibilität für zahnmedizinisches Filament.....	23
2.1.6 Anforderung an Herstellungsverfahren für zahnmedizinisches Filament	25
2.2 Fragestellung	26
3 MATERIAL UND METHODE.....	27
3.1 Materialauswahl zur Herstellung bioaktiver Filamente.....	27
3.1.1 PETG- und PLA-Filament als Trägermaterial	27
3.1.2 Nano-Hydroxylapatit und Nano-Fluorapatit als bioaktive Beimischung.....	29
3.2 Entwicklung eines Verfahrens zur Filamentbeschichtung.....	30
3.2.1 Auswahl entsprechender Verfahrenstechniken.....	30
3.2.2 Konzeption eines Beschichtungsgeräts für Filament	31
3.3 Konstruktion eines Beschichtungsgeräts für Filament	34
3.3.1 Modul 1 - Filamentzuführung	34
3.3.2 Modul 2 - Pulverzuführung	46
3.3.3 Modul 3 - Oberflächenverschmelzung	76
3.3.4 Modul 4 - Sammelbehälter und Gerätebasis	96
3.3.5 Erstinbetriebnahme und Kalibrierung	115
3.4 Herstellung von Filament mit und ohne Beschichtung	121
3.4.1 PETG-Filament ohne Beschichtung.....	121

3.4.2 PLA-Filament ohne Beschichtung	124
3.4.3 PETG-Filament mit nHA-Beschichtung	125
3.4.4 PLA-Filament mit nHA-Beschichtung.....	129
3.4.5 PETG-Filament mit nFA-Beschichtung	132
3.4.6 PLA-Filament mit nFA-Beschichtung.....	133
3.5 Messung der Durchmesser von hergestelltem Filament.....	135
3.6 Druck von Prüfkörpern aus hergestelltem Filament.....	136
3.6.1 Design der Prüfkörper	136
3.6.2 Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Beschichtung	139
3.6.3 Prüfkörper aus PLA-Filament ohne Beschichtung.....	141
3.6.4 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nHA-Beschichtung	142
3.6.5 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nHA-Beschichtung.....	143
3.6.6 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nFA-Beschichtung	143
3.6.7 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nFA-Beschichtung.....	143
3.7 Untersuchung und Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop	144
3.7.1 Vorbereitung von Nano-Hydroxyl- und Nano-Fluorapatit-Pulver	144
3.7.2 Vorbereitung von Filamentproben.....	145
3.7.3 Vorbereitung von Prüfkörpern.....	146
3.7.4 Beschichtung von Pulver, Filamentproben und Prüfkörpern	147
3.7.5 Lagerung von Pulver, Filamentproben und Prüfkörpern.....	148
3.7.6 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung von Oberflächen	150
4 ERGEBNISSE	152
4.1 Pulverbeimischungen.....	152
4.1.1 Nano-Hydroxylapatit-Pulver	152
4.1.2 Nano-Fluorapatit-Pulver.....	155
4.2 Herstellung von Filament mit Beschichtungsgerät.....	158
4.2.1 PETG-Filament ohne Beschichtung als Kontrollgruppe.....	158
4.2.2 PLA-Filament ohne Beschichtung als Kontrollgruppe	162
4.2.3 PETG-Filament mit nHA-Beschichtung	169
4.2.4 PLA-Filament mit nHA-Beschichtung.....	175
4.2.5 PETG-Filament mit nFA-Beschichtung	182
4.2.6 PLA-Filament mit nFA-Beschichtung.....	189

4.3	Bestimmung der Durchmesser von hergestelltem Filament.....	196
4.4	Prüfkörper aus Filament mit und ohne Beschichtung	197
4.4.1	Prüfkörper aus PETG-Filament.....	197
4.4.2	Prüfkörper aus PLA-Filament	205
4.4.3	Prüfkörper aus PETG-Filament mit nHA-Beschichtung	214
4.4.4	Prüfkörper aus PLA-Filament mit nHA-Beschichtung	222
4.4.5	Prüfkörper aus PETG-Filament mit nFA-Beschichtung	230
4.4.6	Prüfkörper aus PLA-Filament mit nFA-Beschichtung.....	239
5	DISKUSSION	247
5.1	Diskussion von Material und Methode.....	247
5.1.1	Eignung der Materialauswahl zur Herstellung bioaktiver Filamente.....	247
5.1.2	Eignung und Limitation des Beschichtungsgeräts für Filament	252
5.1.3	Grenzen rasterelektronenmikroskopischer Darstellung und Analyse	260
5.1.4	Studiendesign	263
5.2	Diskussion der Ergebnisse.....	265
5.2.1	Zusammensetzung beschichteter und unbeschichteter Filamente.....	265
5.2.2	Untersuchung auf Kontamination während des Beschichtungsprozesses.....	268
5.2.3	Zusammensetzung beschichteter und unbeschichteter Prüfkörper	269
5.2.4	Untersuchung auf Abrasion und Kontamination nach Druckvorgang	273
5.3	Schlussfolgerungen / Konklusionen	275
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	276
7	PUBLIKATION / DANKSAGUNG.....	293
7.1	Publikation.....	293
7.2	Hinweise zu Markennamen und Urheberrechten	293
7.3	Danksagung	293
8	LEBENS LAUF	294
9	ANHANG	296
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	296

9.2 Tabellenverzeichnis	299
9.3 Abbildungsverzeichnis.....	301

1 Zusammenfassung

1.1 Deutsche Zusammenfassung

3D-Druck wird sich in der Zahnmedizin etablieren, insbesondere in der restaurativen Zahnheilkunde und in der Schienentherapie. Gleichzeitig rückt in der Medizin zunehmend eine patientenindividuelle Versorgung in den Vordergrund, bei der pharmazeutische Wirkstoffe individuell an physiologische Bedürfnisse von Patientinnen und Patienten angepasst werden. Durch die Kombination des 3D-Drucks mit patientenindividualisierten Wirkstoffen ergeben sich neue Behandlungsmöglichkeiten in der Zahnmedizin. Kunststoffe, die für restaurative Versorgung oder Schienentherapie geeignet sind, könnten individuell für jeden Patienten mit remineralisierenden Nanomaterialien angereichert werden, die bei Abrasion durch Zahnkontakte freigesetzt werden und dadurch das Kariesrisiko verringern. Als Basismaterial für solche Kunststoffe eignen sich aufgrund ihrer Biokompatibilität mit Glykol modifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG) oder Polylactid (PLA), als bioaktive Nanomaterialien eignen sich Hydroxylapatit (HA) oder Fluorapatit (FA). Die oben genannten, thermoplastischen Kunststoffe lassen sich nur mittels *Fused Filament Fabrication* (FFF), einem additiven Fertigungsverfahren, verarbeiten. Hierbei wird thermoplastischer Kunststoff, der auf einer Spule aufgewickelt als Filament bezeichnet wird, geschmolzen und mithilfe einer Düse schichtweise aufgetragen. Bisher ist wissenschaftlich kein Verfahren beschrieben, in dem wenige Gramm schwerem, biokompatiblen Filament bioaktive Nanomaterialien zugesetzt werden können, um einen patientenindividualisierten Werkstoff zu erhalten.

In dieser *Proof of Concept* Studie wurde untersucht, ob sich ein Verfahren entwickeln lässt, mit dem sich PETG- oder PLA-Filament mit Nanopartikeln, wie HA oder FA, in patientenspezifischer, kleiner Menge anreichern lässt, um so ein bioaktives, filamentbasiertes Druckmaterial für zahnmedizinische Zwecke zu gewinnen. Dabei sollte der Filamentdurchmesser nicht verändert werden, da dies zu Über- und Unterschüssen in gedruckten Objekten führt.

Für die Umsetzung des Verfahrens war die Entwicklung eines Beschichtungsgeräts notwendig. In diesem wurde PETG- oder PLA-Filament in einem Kupferrohr erwärmt und HA oder FA über einen Trichter unter Vibrationen zugegeben. In oberflächlich erwärmten Filamentschichten wurden Nanopartikel inkorporiert, sodass Filamente mit Nanopartikeln angereichert werden konnten. Neben Kontrollgruppen aus unbeschichtetem PETG- und PLA-Filament wurden auch Versuchsreihen aus beschichtetem PETG- und PLA-Filament gebildet, wobei entweder Nano-Hydroxylapatit-Pulver oder Nano-Fluorapatit-Pulver verwendet wurde. Dabei wurden beschichtete und unbeschichtete Filamente mit einer Länge von jeweils 6,00 m gewonnen. Von diesen erfolgte eine Messung des Filamentdurchmessers und eine Entnahme von jeweils drei Stücken Filament für eine spätere Oberflächenanalyse sowie die Herstellung von jeweils drei Prüfkörpern im FFF-Verfahren. Um die Druckqualität

detaillierter Strukturen zu testen, wurde dafür ein 3D-Drucker mit einer im Durchmesser auf 0,25 mm modifizierten Druckdüse verwendet.

Ein Nachweis einer erfolgten Beschichtung von Filamenten und Prüfkörpern erfolgte durch eine deskriptive Betrachtung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM). Aufschluss über enthaltene Elemente und deren Massenanteile gab eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Agglomerierte und inkorporierte Pulverpartikel fanden sich auf allen beschichteten Filamenten. Diese ließen sich im Druckprozess wie unbeschichtete Filamente verarbeiten. Unterschiede hinsichtlich der Druckergebnisse waren nicht feststellbar. Mit EDX ließen sich in HA und FA enthaltene Elemente nachweisen. Dabei variierte die Verteilung jedoch: So waren bei gleicher Position und Größe der Analysefenster in beschichtetem PLA-Filament mehr Nanopartikel enthalten als in beschichtetem PETG-Filament, und FA lagerte sich stärker an als HA. Diese Anlagerung zeigte sich entsprechend durch geringe Zunahmen der Durchmesser beschichteter Filamente. Bei gedruckten Prüfkörpern mussten die Analysefenster allerdings unterschiedlich gewählt werden, wodurch nur eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der quantitativen Beimischung möglich war. Teilweise kam es zu Verunreinigungen mit anderen Elementen, die sich durch Kontamination bei Lagerung beschichteter Filamente oder durch Abrasionen im 3D-Drucker während des Druckprozesses erklären ließen. Ein Verfahren zur Herstellung geringer Mengen von patientenindividuellen Filamenten, die mit Nanomaterialien beschichtet wurden, ist mit dem Beschichtungsgerät möglich. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine genaue Analyse über die prozentuale Beimischung zu erhalten und um klinische Aussagen zum Potential möglicher Remineralisierung zu treffen.

Vergleiche U. T. Strähle *et al.* [143].

1.2 Abstract

3D printing will establish in dental medicine, especially in restorative dentistry and in splint therapy. At the same time, individualized patient care is increasingly coming to the fore in medicine, in which active pharmaceutical ingredients are individually adapted to the physiological needs of a patient. By combining 3D printing with patient specific active pharmaceutical ingredients, new treatment options arise in dentistry. Resins that are suitable for restorative care or splint therapy could be enriched individually for each patient with remineralizing nanomaterials that are released during abrasion and thereby reduce the risk of caries. Polyethylene terephthalate modified with glycol (PETG) or polylactide (PLA) are suitable as base material for such thermoplastics due to their biocompatibility, while hydroxyapatite (HA) or fluorapatite (FA) are suitable as bioactive nanomaterials. Thermoplastics mentioned above can only be processed by using Fused Filament Fabrication (FFF), an additive manufacturing process. Thermoplastic material, which is wound on a spool and is called

filament, is melted and applied in layers using a nozzle. At this point in time no process has been scientifically described in which bioactive nanomaterials can be added to a few grams of biocompatible filament in order to obtain a patient specific material.

The aim of this proof of concept study was to investigate whether it is possible to develop a process technology with which PETG or PLA filaments can be enriched with nanoparticles such as HA or FA in patient specific, small quantities to produce a bioactive, filament-based printing material for dental purposes. The filament diameter should not be changed, as this leads to excess and shortfalls in printed objects.

The development of a coating machine for filament was necessary to implement the process. PETG or PLA filament was heated in a copper tube and HA or FA was added via a funnel with vibrations. Nanoparticles were incorporated into the surface heated filament layers, so that the filament was enriched with nanoparticles. In addition to control groups made of uncoated PETG and PLA filament, test series were also formed of coated PETG and PLA filament, using nano-hydroxyapatite powder and nano-fluorapatite powder. Coated and uncoated experimental filaments, each 6.00 m long, were harvested. Diameters of these filaments were measured and three pieces of filament were removed each for later surface analysis and production of three test specimens using the FFF process. In order to test the print quality of detailed structures, a 3D printer with a printing nozzle with a diameter changed to 0.25 mm was used.

Proof that filaments and test specimens had been coated was carried out by descriptive observation. Therefore, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of a scanning electron microscope (SEM) was used to obtain information about the elements contained and their mass proportions. Agglomerated and incorporated powder particles were found on all coated filaments. Filaments could be processed in the printing process like uncoated filaments. No influence of printing results could be determined. Elements contained in HA and FA could be detected using EDX. However, the distribution varied: with the same position and size of the analysis windows, coated PLA filament contained more nanoparticles than PETG filament and FA accumulated more strongly than HA. This accumulation was reflected in small increases in the diameter of coated filaments. However, for printed test specimens, the analysis windows had to be selected differently, which meant that only limited comparability of the quantitative admixture was possible. In some cases there was contamination with other elements, which could be explained by contamination during storage of coated filaments or by abrasion in the 3D printer during the printing process. A process for producing small quantities of patient specific filaments that have been coated with nanomaterials is possible with the coating machine for filament. Further investigations are necessary to obtain an accurate analysis of the percentage admixture and to make clinical statements about the potential for possible remineralization.

See U. T. Strähle *et al.* [143].

2 Einleitung

2.1 Literaturübersicht

3D-Druckverfahren werden in Zahnmedizin und Medizin bereits zur Herstellung individueller, anatomischer Modelle [30], provisorischem Zahnersatz und Schienen [165] verwendet und ermöglichen zudem die Umsetzung medizinischer Prototypen vor Serienfertigung [84]. Durch Zugabe von Arzneimitteln und Wirkstoffen zu 3D-Druckverfahren ist eine Umsetzung Personalisierter Medizin [132], die sich an individuellen, physiologischen Bedürfnisse von Patientinnen und Patienten orientiert, möglich [65]. Auch in der Zahnmedizin bieten entsprechend angereicherte Medizinprodukte Potential für Prävention durch Remineralisierung bei restaurativen Versorgungen [11]. Zudem ist eine Abgabe topisch wirksamer Bestandteile etwa durch Schienen möglich [90]. Hierfür bietet sich eine Verknüpfung gesundheitlich unbedenklicher, biokompatibler Trägermaterialien [33, 142] mit bioaktiven, zahnmedizinischen Nanomaterialien [25, 115, 157] an, um ein bioaktives Druckmaterial mit zahnmedizinischer Eignung [164] zu erhalten. Dabei sollten sich die hergestellten Mengen am jeweiligen Bedarf eines individuellen Patienten orientieren, um der Umsetzung Personalisierter Medizin Rechnung zu tragen und fallen dementsprechend gering aus. Bislang ist kein Verfahren veröffentlicht, das die Herstellung geringer Mengen individueller Mischungen aus bioaktiven Materialien für zahnmedizinische Zwecke beschreibt.

2.1.1 3D-Druckverfahren in Zahnmedizin und Medizin

Technologische Entwicklungen seit den 1980er Jahren bilden die Grundlagen für 3D-Druckverfahren [134]. Durch die Entwicklung von *Computer Aided Design* (CAD)-Software, wie AutoCAD® im Jahre 1982, können dreidimensionale Modelle virtuell am Computer entworfen werden [134]. Alternativ können Modelle in der Zahnmedizin aus Daten von Intraoralscannern, Laborscannern oder Digitaler Volumetomographie (DVT) gewonnen werden [30], während in der Medizin auch Computertomographie (CT) oder Magnetresonanztomographie (MRT) als Datenquelle genutzt werden können [54]. Eine Umsetzung dieser dreidimensionalen Modelle in Realität geschieht durch *Computer Aided Manufacturing* (CAM)-Programme, die Werkzeugpfade für subtraktive Fertigungen errechnen [92]. Voraussetzung für eine Umwandlung von CAD generierten Modellen in CAM ist das STL-Format [92]. Dieses im Jahre 1986 von Charles W. Hull entwickelte Format [54] zerlegt die CAD-Modelloberfläche in mosaikartig aufgereichte und miteinander bündig abschließende Dreiecke, wobei dies auch als Tessellierung bezeichnet wird [92].

Beim 3D-Druck handelt es sich nicht um einen subtraktiven Fertigungsprozess, bei dem ein Modell durch Ausfräsen generiert wird, sondern um einen additiven Fertigungsprozess [5]. Dabei entsteht ein

Modell durch einen schichtweisen Aufbau [30]. Der Werkzeugpfad verändert sich entsprechend, wobei das CAD-Modell in horizontale Schichten aufgeteilt wird [5] und auf diese Weise zweidimensionale Arbeitspfade pro Schicht und keine dreidimensionalen Arbeitspfade für das gesamte Modell erstellt werden [92]. Der Ablauf vom Design eines Modells bis zu dessen Umsetzung durch 3D-Druckverfahren ist dabei durch verschiedene aufeinander aufbauende Abschnitte gekennzeichnet [92]:

Das Design eines Modells wird auf Vollständigkeit der Oberfläche, eine ausreichende Wanddicke und korrekte Ausrichtung im Hinblick auf mögliche Überhänge überprüft [92]. Überhänge eines Modells benötigen je nach Größe externe oder interne Stützstrukturen, die teilweise nach erfolgtem Druckprozess entfernt werden [92]. Im Anschluss folgt der Prozess des *Slicing*, in dem das Modell entlang der Z-Achse in horizontale Schichten gleichbleibender oder variierender Dicke zerlegt wird [92]. Bei diesem Prozess können Ungenauigkeiten entstehen, insbesondere bei Zerlegung gekrümmter Oberflächen, die dadurch treppenartig dargestellt werden [92]. Die Zerlegung in Schichten ermöglicht im Vergleich zu subtraktiven Verfahren die Darstellung komplexer Strukturen, da der Werkzeugkopf jeden Punkt einer Schicht erreichen kann [92]. Beim *Slicing* entstehende Hohlräume können gefüllt werden, wobei man diese Füllmuster als *Infill* bezeichnet [92]. Jede durch *Slicing* gewonnene Schicht wird in einen Maschinencode umgewandelt, der je nach Druckverfahren entweder eine vektorbasierte Bewegungsabfolge des Druckkopfs wiedergibt oder eine Zerlegung der Schicht in Raster vornimmt [92]. Dieser Maschinencode wird auch als G-Code bezeichnet [54].

Bei Herstellung komplexer Formen entfällt bei 3D-Druckverfahren die in traditionellen Produktionsabläufen vorkommende aufwändige Fertigungskette mit unterschiedlichen Verfahren und Werkzeugen [94]. Zu den verbreitetsten 3D-Druckverfahren zählen neben Stereolithographie (SLA) und *Selective Laser Sintering* (SLS) auch *Fused Filament Fabrication* (FFF) [134].

Charles W. Hull konnte im Jahre 1983 das erste Objekt mit einem selbstentwickelten 3D-Drucker herstellen, dessen Weiterentwicklung nach Erlangen erster Patente im Jahre 1986 zum SLA 1, dem ersten kommerziell erhältlichen Stereolithografie-Drucker, führte [71]. Bei SLA-Druck handelt es sich um ein Druckverfahren, das auf Photopolymerisation basiert [5]. Eine Plattform, die sich in einem mit Photopolymerharz [30] gefüllten Tank befindet, wird dem Querschnitt eines Objekts entsprechend schichtweise mit einem Ultraviolett (UV)-Laser belichtet, wodurch diese Schicht aushärtet [5]. Die Belichtung kann dabei entweder rasterartig über eine projizierte Abbildung der entsprechenden Schicht oder durch Mikropräzisionsbewegungen eines Laserstrahls über Spiegel erfolgen, die die Objektschicht nachzeichnen [92]. Die projektionsgestützte Photopolymerisation wird auch als *Digital Light Processing* (DLP®)-Verfahren bezeichnet und die Bewegung des Laserstrahls als *Direct / Laser Writing* [54]. Nach Absenken und Entfernung flüssiger Photopolymerharzreste von der Plattform erfolgt die Belichtung einer weiteren Schicht, wodurch das Modell auf diese Weise schichtweise entsteht [5]. Beim DLP®-Verfahren entsteht das Modell um 180° gedreht [30]. Nach Entfernen überschüssigen Harzes [30] ist eine Aushärtung des fertiggestellten Objekts im UV-Schrank notwendig [5]. Auf diese Weise wird der Großteil einer Polymerisation verbleibender reaktiver Gruppen gewährleistet [54].

Der Vorteil des SLA-Verfahrens liegt in der Herstellung komplexer Strukturen in großen Mengen [30]. Durch 25 µm hohe Schichten können Modelle hochauflösend und mit einer Druckgeschwindigkeit von 15 mm Höhengewinn pro Stunde hergestellt werden [54]. Zudem können Stützen, die bei Drucken von Überhängen erforderlich werden, grazier ausfallen [92]. Nachteilig beim SLA-Verfahren ist die Einschränkung verwendeter Harze auf Epoxid- oder Acrylbasis [54]. Da Zusammensetzung und Bestandteile von Harzen Produktionsgeheimnissen der Hersteller unterliegen, bleiben exakte Angaben über physikalische Eigenschaften und Zytotoxizität im Unklaren [165]. Ein weiterer Nachteil des SLA-Verfahrens liegt darin, dass keine Hohlräume gedruckt werden können, sondern stets Öffnungen in Modellen verbleiben müssen, durch die noch flüssiges Harz austreten kann [92]. Des Weiteren kann eine Verwendung von Harzen allergische Kontaktdermatitis und beim Einatmen chemische Pneumonitis hervorrufen [30].

In der Zahnmedizin wird SLA-Druck hauptsächlich zur Herstellung von Bohrschablonen bei Implantatinsertion angewendet [5]. Seit Zulassung von Dentca™ Denture Base II im Jahre 2015 durch die *Food and Drug Administration* (FDA) ist ein Harz für die Herstellung von Prothesen erhältlich, während Harze zur Arzneimittelherstellung noch keine Zulassung durch die FDA erhalten haben [165].

Ein DLP®-ähnliches Verfahren ist das im Jahre 2015 entwickelte *Continuous Light Interface Production* (CLIP™)-Verfahren [165]. Dabei entsteht ein sauerstoffdurchlässiger Bereich zwischen Projektionsfenster und lichtgehärteter Schicht, in der es zu keiner Photopolymerisation kommt, wodurch ein fortlaufender Druckvorgang ohne Artefakte durch *Slicing* möglich ist, der bis zu 100 mal schneller als andere, etablierte SLA-Druckverfahren ist [165]. Mit zwei Photonen Polymerisation (2PP)-Druckverfahren, einem weiteren Verfahren das zur Stereolithographie zählt, ist eine Herstellung von Strukturen unterhalb 100 nm möglich [165].

Carl Deckard und Joseph Beaman entwickelten in den 1980er Jahren das *Selective Laser Sintering* (SLS)-Verfahren [54]. Dieses wird auch als *Selective Laser Melting* (SLM) bezeichnet und dient zur Herstellung von Modellen aus Metallen oder Polymeren in Pulverform [30]. Pulver wird schichtweise mittels Kohlendioxid- oder Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Hochleistungslaser [54] punktuell knapp unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt und unterstützt gleichzeitig die Struktur des Modells [30]. Die Verarbeitung von Polymeren reicht von Elastomeren wie Nylon, Polyetheretherketon (PEEK) bis zu Verbundwerkstoffen, während eine Verarbeitung von Metallen, Edelstahl, Titan und Legierungen wie Kobalt-Chrom-Legierungen umfasst [30].

Zu den Vorteilen dieser Technologie zählen eine Auflösung von 50 [54] - 60 µm und die Möglichkeit Polymere zu autoklavieren [30]. Zu den Nachteilen zählen neben aufwändiger Ausstattung und hohen Kosten auch Explosionsgefahr und der Einsatz gesundheitsgefährdender Nanopartikel sowie raue Oberflächen der hergestellten Modelle [30].

In der Zahnmedizin eignet sich SLS-Druck zur Herstellung von herausnehmbaren Teilprothesengerüsten, wobei sich eine durchschnittliche Partikelgröße von 30 µm bei der Verwendung eines Kobalt-Chrom-Pulvers erzielen ließ [5]. Zudem ist auch eine Verarbeitung von Keramikpulver

möglich [54]. In der Medizin ermöglicht das SLS-Verfahren patientenindividuellen Gelenkersatz aus biokompatiblen Materialien, wie beispielsweise Titan, mit Fokus auf funktioneller Genesung [166].

Als weiterer Wegbereiter des 3D-Drucks gilt Scott Crump, der im Jahre 1990 das *Fused Deposition Modeling* (FDM®)-Verfahren entwickelte [54]. Da FDM® ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Stratasys® [181] ist, wird *Fused Filament Fabrication* (FFF) als synonyme Begriff verwendet, der auf das *Replicating Rapid Prototyping* (RepRap)-Projekt zurückgeht, bei dem Soft- und Hardware eines 3D-Druckers durch *Open-Source*-Lizenzen quelloffen sind [134]. Beim FFF-Verfahren wird thermoplastischer Kunststoff unterhalb des entsprechenden Schmelzpunkts erwärmt und mit einer Düse halbflüssig der Objektschicht entsprechend verteilt [5], ähnlich einer Computer gesteuerten Heißklebepistole [30]. Nachdem der Objektquerschnitt einer Schicht hergestellt wurde, erfolgt ein Absenken des Drucktischs, und die nächste Schicht wird gedruckt [54]. Auf diese Weise entsteht das Objekt schichtartig, wobei sich abgegebenes Material innerhalb von 0,1 s verfestigt und an bereits vorhandenes Material anlagert [5]. Da sich Material beim FFF-Verfahren nur auf bereits vorhandenen Schichten auftragen lässt, ist bei Überhängen eine Stützstruktur erforderlich, die auch als *Support*-Struktur bezeichnet wird [92]. Für jede Schicht wird zunächst der Umriss gedruckt und anschließend der verbleibende Querschnitt entsprechend möglicher interner Strukturen gefüllt [54]. Dabei können ungewollte Artefakte entstehen, die sich treppen- oder sehnenartig darstellen und durch den Prozess des *Slicing* oder des STL-Dateiformats hervorgerufen werden [54]. Die Genauigkeit des FFF-Verfahrens wird mit $\pm 0,127$ mm angegeben [5] und ist abhängig vom Materialfluss des thermoplastischen Materials, der Schichtdicke und der Geschwindigkeit des Druckkopfes [30].

Vorteile des FFF-Verfahrens liegen in der Verarbeitung zahlreicher unterschiedlicher thermoplastischer Materialien, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) oder Feingusswachs [5], biologisch abbaubares Polycaprolacton (PCL) [109] und Polylactid (PLA), das sich für *Tissue Engineering* eignet [30] oder glasfaserverstärkte Polymere [54]. Bei einigen Thermoplasten ist zudem eine Sterilisation durch Wärme möglich [30]. Werden Polymere mit einem Formgedächtnis eingesetzt, wird 4D-Druck möglich, indem gedruckte Objekte durch Umwelteinflüsse ihre Form ändern können [118]. Daneben ermöglicht das FFF-Verfahren die Herstellung eines Modells aus unterschiedlichen thermoplastischen Materialien [54], wofür verschiedene Verfahren oder *Multimaterial-Slicing*-Algorithmen zur Verfügung stehen [92]. Auf diese Weise lassen sich Modelle mit variablen, mechanischen Eigenschaften realisieren [30]. Des Weiteren ist die Herstellung eines Modells mit einer Fülldicke von 100% [5] ebenso möglich wie die eines mit Hohlräumen [92]. Anschaffungs- und Druckkosten sind beim FFF-Verfahren günstig [30].

Nachteilig hat sich die begrenzte Umsetzung komplexer Objekte beim FFF-Verfahren erwiesen [30]. Zudem kommt es durch den FFF-Druckprozess zu richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften, da Bestandteile des thermoplastischen Kunststoffes in Druckrichtung ausgerichtet werden, wodurch eine höhere Stabilität als zur Querrichtung erzielt wird [118]. Hinzu kommt, dass durch die schwächere Verbindung einzelner Schichten die Gesamtfestigkeit eines Objekts reduziert wird, was zu experimentellen Nachvergütungsverfahren mit Hitze zur Stärkung der Verbindungen mit Laser-, Mikrowellen- oder Infrarotstrahlung geführt hat [118].

Das FFF-Verfahren wird in Medizin und Zahnmedizin selten angewandt und beschränkt sich meist auf die Herstellung anatomischer Studienmodelle [30]. In der personalisierten Arzneimittelherstellung eröffnet das FFF-Verfahren jedoch zusammen mit der *Hot Melt Extrusion* (HME) neue Behandlungsmöglichkeiten [2]. Zudem existierten in der Zahnmedizin mit HME gekoppelten FFF-Druckverfahren, die zur Entwicklung personalisierter Medizinprodukte geführt haben [11, 90]. Viele im FFF-Verfahren eingesetzte thermoplastische Polymere besitzen eine Zulassung der FDA [121]. Aus diesen Gründen liegt der Fokus dieser Arbeit auf dem FFF-Druckverfahren.

Des Weiteren gibt es Druckverfahren, die Ähnlichkeiten mit Tintenstrahldruckern aufweisen [5]. Bei *Inkjet*-basierten Systemen wird eine Pulvermenge schichtweise verteilt und mit einem Druckerkopf dem Querschnitt des Modells entsprechend punktuell ein Bindemittel appliziert, wodurch sich die Pulverschicht selektiv verbindet [5]. Dieser Vorgang wird schichtweise wiederholt bis das Modell fertiggestellt ist [5]. Dabei weisen einzelne Schichten eine Höhe von 200 μm auf [54]. Nach dem Druck erfolgt eine Wärmebehandlung für einen verbesserten Verbund einzelner Schichten und eine Entfernung überschüssigen Pulvers [54]. Pulverbestandteile können aus Polymer-, Keramik- oder Glaspartikel bestehen, Bindemittel häufig aus biologisch schädlichen Polymerklebstoffen [54].

Eine Sonderform stellt *Inkjet*-basiertes *Bioprinting* in der Medizin dar, bei dem Zellen oder Biomaterialien entsprechend der gewünschten Form tropfenförmig auf Substrat gegeben werden [166]. Dieses Verfahren geht ursprünglich auf das im Jahr 2000 von Thomas Boland vorgestellte Konzept „*Cell and Organ Printing*“ [166] unter Verwendung einer als „*Bioink*“ [166] bezeichneten Mischung zurück, die Stammzellen und Nährstoffe enthält [166]. In „*Bioink*“ [166] können zudem zusätzliche Wachstumsfaktoren enthalten sein [109].

Bei *Bioprinting* auf Mikroventilbasis handelt es sich um einen Ableger, der eine präzise Abgabe mehrerer Zellen ermöglicht [166]. Allerdings kann der Luftdruck, der die Abgabe von Zellen bewirkt, auch zu Zellschäden führen [89]. Beim Druck von Geweben oder Organen ist die Umsetzung multidimensionaler Gefäßversorgung am anspruchsvollsten, was sich in der Entwicklung von 3D-Biodruckern mit voneinander unabhängigen Druckköpfen zeigt [166].

Ein ähnliches Druckverfahren wie *Inkjet*-basierte Systeme bietet der *Powder Binding Printer*, bei dem pigmentierte Flüssigkeit aus dem Druckerkopf auf eine Schicht aus Gipspulver trifft, wodurch ein farbiges Modell entsteht [30]. Ein Bindemittel kann statt auf Gipspulver auch auf ein Arzneimittel in Pulverform gegeben werden [35]. Ein auf diese Weise hergestelltes Antikonvulsivum mit Handelsbezeichnung Spritam® hat im August 2015 als erstes gedrucktes Medikament eine Arzneimittelzulassung durch die FDA erhalten [153]. Spritam® kann damit als richtungsweisender Wegbereiter für Zulassungen weiterer gedruckter Medikamente betrachtet werden [132]. Durch den Druckprozess entsteht eine durchlässige, sich in Wasser auflösende Tablette für Patienten mit Dysphagie [153]. Nachteilig beim *Powder Binding*-Verfahren wirkt sich geringe Festigkeit und niedrige Auflösung aus, was Modelle ungeeignet für prothetische Anwendungen macht [30].

Beim *Photopolymer Jetting* (PPJ) hingegen werden Photopolymerschichten mit einem Druckkopf aufgetragen und lichtgehärtet, wobei ein häufig schwer zu entfernendes Trägermaterial das Modell stützt [30]. Bei diesem Verfahren besteht auch die Möglichkeit mehrere Materialien zu kombinieren, wodurch ein Modell rigide und flexible Anteile aufweisen kann [30]. Auf diese Weise können in der Zahnmedizin Bohrschablonen oder indirekte Bracketpositionierungsschienen hergestellt werden [30]. In der Medizin eignen sich anatomische Studienmodelle mit einer Auflösung von bis zu 16 μm [30] auch für präoperative oder chirurgische Schulungs- oder Planungsmodelle, wenn sie beispielsweise auf mittels CT gewonnenen Patientendaten basieren [166].

Lasergestütztes *Bioprinting* [166] lässt sich keinem bekannten 3D-Druckverfahren zuordnen. Hierbei wird ein Substrat mit zwei Schichten überzogen, wobei eine dünne Schicht laserstrahlabsorbierende Eigenschaften aufweist [166]. Die andere, dickere Schicht enthält Biomaterial, zum Beispiel Zellen [166]. Trifft der Laserstrahl auf die laserstrahlabsorbierende Schicht kommt es in Folge punktueller Verdampfung zu einer Blasenbildung, die Biomaterial in eine gewünschte Position bewegt [166].

2.1.2 Personalisierte Medizin durch 3D-Druckverfahren

Verschiedene 3D-Druckverfahren lassen sich zur Herstellung von Arzneimitteln, wie Einzel- oder Polypillen einsetzen [2]. Dabei ermöglicht ein individuelles Design separater Druckschichten die dosierte Abgabe eines einzelnen oder mehrerer Wirkstoffe [132]. Hierdurch lässt sich eine hohe Komplexität hergestellter Tabletten erzielen, wobei flexible Einzel- oder Mehrfachdosierungen möglich werden [132]. Zudem lässt sich damit eine personalisierte Arzneimittelherstellung umsetzen, die individuellen physiologischen Bedürfnissen von Patientinnen und Patienten Rechnung trägt [132]. Auf diese Weise können 3D-Druckverfahren einen Beitrag zur Umsetzung Personalisierter Medizin leisten [132].

Grundlagen der Personalisierten Medizin gehen auf die Entdeckung phänotypischer Zusammenhänge der Alkaptonurie durch Archibald Garrod in Verbindung mit Mendelschen Regeln für genetische Forschung zurück [52]. Gegenwärtig existieren für die Personalisierte Medizin unterschiedliche Definitionen von Tätigkeits- [34] und Interventionsfeldern [52], sowie deren Zielsetzung [34]. Hinsichtlich der Tätigkeitsfelder können zum einen medizinische Disziplinen ausgemacht werden, die der Neurologie, Onkologie, Psychiatrie und chronischen oder kardiovaskulären Erkrankungsfeldern zuzuordnen sind [34]. Bei diesen wird durch umfassende Genanalysen als Zielsetzung eine Optimierung bei Verabreichung und Dosierung von Medikamenten angestrebt [34]. Andererseits können auch andere Tätigkeitsfelder für Personalisierte Medizin definiert werden, wobei hier der Schwerpunkt auf der Genetik liegt [65]. Bei möglichen Interventionsfeldern [52] wird die Manipulation von Signalkaskaden angestrebt, wobei Krankheit als Dysfunktion eines verflochtenen Systems auf biomolekularer Ebene betrachtet wird [65].

Individuelle Dosierungs- und Applikationsformen lassen sich durch Einsatz von 3-Druckverfahren erreichen [132], wodurch sie den oben genannten Definitionen von Personalisierter Medizin gerecht werden [34, 65]. In Abhängigkeit von der Metabolisierungsrate eines Patienten können dabei Änderungen von Dosierung und Freisetzung eines Wirkstoffes vorgenommen werden [132]. Zusätzlich können unerwünschte Arzneimittelwirkungen durch abgestimmte Wirkstoffzusammensetzung mit anderen Pharmazeutika reduziert werden [132]. Dadurch entfällt eine aktuell noch bestehende, manuelle und häufig unpräzise Anpassung an überwiegend für Erwachsene mittleren Alters konzipierte Applikationsformen von Arzneimitteln [132], wie etwa das Teilen von Tabletten [35]. Die Versorgungsspanne des auch als „*Printing-on-Demand*“ [132] bezeichneten Druckverfahrens von Arzneimitteln reicht von Kindern bis zu hochbetagten, multimorbiden Patienten und ermöglicht eine kosteneffiziente Umsetzung der Personalisierten Medizin [132]. Zudem kann die Compliance durch Entwicklung und Druck von Polypillen, die bis zu sechs unterschiedliche Medikamente in einer Tablette beinhalten, erhöht und Medikationsfehler minimiert werden, was in der Polypharmazie von großer Bedeutung ist [165].

Spritam® erhielt als erstes gedruckt hergestelltes Medikament im Jahre 2015 eine Zulassung von der FDA [153]. Hierfür wird das *Powder Binding*-Verfahren eingesetzt [35]. Arzneimittel können experimentell auch mit anderen Druckverfahren wie SLA hergestellt werden [165]. Hierbei stehen verschiedene Vorgehensweisen zur Verfügung: eine Dispersion des Wirkstoffes in Polymerharz vor dem Druckvorgang, eine oberflächliche Adsorption des Wirkstoffes durch Tauchen oder Sprühen nach dem Druckvorgang und eine als „*Postloading*“ [165] bezeichnete Absorption des Wirkstoffes nach dem Druckvorgang [165].

Die Freisetzung des Wirkstoffs wird bei SLA-Verfahren maßgeblich von der Oberfläche bestimmt: Je größer diese ist, desto schneller erfolgt eine Freisetzung [165]. Des Weiteren wird die Wirkstofffreisetzung auch vom Polymerisationsgrad der Monomere beeinflusst, wobei meist Polyethylenglykol Diacrylat (PEGDA) verwendet wird [2], was zu einem höheren Vernetzungsgrad und damit zu einer langsameren Abgabe von Wirkstoffen führt [165]. Gedruckte Medikamente mit Basis aus PEGDA oder Polyethylenglycol Dimethacrylat (PEGDMA) werden im Körper nicht abgebaut, sondern ausgeschieden, wobei dies zu einem erhöhten Risiko für Obstipationen führt [165]. Neben Polymeren können auch Hydrogele zur schnellen Freisetzung von Wirkstoffen eingesetzt werden [165].

Als nachteilig erweisen sich nach dem SLA-Druck verbleibende Restmonomere [54, 165]. Diese Restmonomere sind ungehärtet und basieren auf Acrylat oder Methacrylat [165]. Bei Freisetzung können diese zu Allergien führen [30] und bei Bildung von Methacryl- oder Acrylsäure kann benachbartes Gewebe durch Sinken des pH-Wertes geschädigt werden [165]. Ein Waschvorgang in beispielsweise Isopropylalkohol zur Entfernung von Restmonomeren könnte zur ungewollten Entfernung oberflächlich angelagerten oder innerhalb der gedruckten Tablette befindlichen Wirkstoffs führen [165]. Die Wirkstofffreisetzung erfährt neben dem Waschvorgang eine weitere Einschränkung durch herabgesetzte Diffusion, die durch eine erforderliche Nachpolymerisation hervorgerufen wird [165]. Eine mehrstündige Nachpolymerisation ermöglicht eine Zunahme des Polymernetzwerks durch Steigerung des Anteils von Epoxid- und Acrylatgruppen auf bis zu 95%, wodurch der Rest-

monomergehalt sinkt [165]. Trotz umfangreicher Nachbearbeitungsprozesse zur Reduktion des Restmonomergehaltes erhalten Polymerharze keine Zulassung der FDA für einen medizinischen Einsatz [165]. Zudem müssen mögliche die Wirkstoffstabilität beeinträchtigende, chemische Reaktionen zwischen Arzneimitteln und Harzen ausgeschlossen werden, wie etwa zwischen Amlodipin und PEGDA [165]. Ein weiterer Nachteil bei SLA-Verfahren liegt in der eingeschränkten Herstellung von Hohlräumen, da diese eine Öffnung benötigen, über die nicht polymerisiertes Harz ablaufen kann [165].

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit von Arzneimitteln eröffnet das FFF-Verfahren [32]. Dieses kann durch die *Hot Melt Extrusion* (HME) unter dem Einsatz von biokompatiblen und thermoplastischen Kunststoffen erweitert werden [2]. Eine Vereinigung von HME-Verfahren mit FFF-Druckverfahren ist möglich, da thermoplastische Polymer-Filamente für FFF-Druckverfahren durch HME-Verfahren hergestellt werden [32]. HME-Verfahren existieren in der Industrie bereits seit den 1930er Jahren und in der Pharmazie seit den 1970er Jahren [119].

Dabei werden Polymere mit arzneiwirksamen Bestandteilen, sogenannten *Active Pharmaceutical Ingredients* (API) durch einen *Extruder* gemischt und gepresst [35]. Von den *Extrudern* gibt es zwei Arten: ein RAM-Typ und ein Förderschrauben-Typ [32]. Ein RAM-Typ liegt vor, wenn erhitztes Polymer mittels Kolben durch einen Zylinder mit kleiner Öffnung gepresst wird [32]. Beim Förderschrauben-Typ kann je nach Anzahl der Förderschrauben ein *Extruder* als *Single Screw Extruder* (SSE) mit einer, als *Twin Screw Extruder* (TSE) mit zwei und als *Multi Screw Extruder* (MSE) mit mehreren Förderschrauben vorliegen [119]. Zunächst werden zu vermischende Stoffe über einen Trichter zugegeben [32]. Durch eine Förderschraube, die sich in einem Zylinder befindet, werden zugegebene Stoffe vermischt und erfahren zudem eine Vorschubbewegung wie durch eine archimedische Schraube [119]. Auf diese Weise wird eine Extrusion des gemischten Produktstrangs durch eine Düse bewirkt [119]. Bei diesem Prozess sind umfangreiche Steuerungsmaßnahmen notwendig, die neben Umdrehungszahl und Steuerung des Vorschubs auch eine Temperaturregulierung und eine Entlüftung notwendig machen, damit ein gleichmäßig durchmischtes, amorphes Produkt ohne Lufteinschlüsse entsteht [119]. Daneben spielen auch Konfiguration der Förderschnecke [8] und Düsenöffnung von 1,75 mm oder 2,85 mm eine wichtige Rolle für gelingende Extrudate [118]. Die Temperatur der Polymere muss dabei zumindest über der Glasübergangstemperatur, teilweise auch über dem Schmelzpunkt liegen [119].

Am weitesten verbreitet ist das für viele Ausgangsmaterialien in der Kunststoffindustrie geeignete SSE-Verfahren [32], das durch kontinuierlichen Schraubendruck einen gleichbleibenden Produktstrang ermöglicht und durch Reibungswärme der Materialien zum Schmelzen und zu einer hohen Produktgüte führt [119]. Beim TSE-Verfahren kommen zwei Förderschrauben zum Einsatz, die entweder in gleicher Richtung oder gegenläufig rotieren können [119]. Vorteile dieses Verfahrens sind eine auf bis zu fünf Minuten verkürzte Extrusionsdauer, ein möglicher Einsatz hochvisköser Materialien, eine von der Umdrehungszahl der Schrauben unabhängige Temperatursteuerung, sowie eine Selbstreinigungsfunktion, die eine Verwendung vieler Materialien ermöglicht [119].

Sowohl bei Extrudern vom RAM-Typ als auch vom Förderschnecken-Typ ist eine Weiterverarbeitung des durch eine Düse extrudierten Produktstrangs möglich [119]. Dieser kann in der Pharmaindustrie in Form von Pellets oder als dünner Film weiterverarbeitet werden [119]. Für eine Gewinnung als Filament im FFF-Druckverfahren wird der extrudierte Produktstrang hingegen zu einer Filamentspule aufgewickelt [123].

Vorteile des HME-Verfahrens liegen unter anderem im Verzicht auf Lösungsmittel und einer Verringerung reaktiven Sauerstoffs im Extrusionskanal [119]. Das durch den Extrusionsvorgang entstehende Produkt liegt in amorpher Ordnung vor [32] und führt dadurch zu erhöhten Löslichkeiten von medizinisch wirksamen Bestandteilen [119]. Die gleichmäßige Verteilung heterogener Bestandteile gewährleistet zudem eine gleichmäßige Dosierung des beigefügten Wirkstoffes [32].

Nachteilig beim HME-Verfahren ist der Einsatz von nur begrenzt zur Verfügung stehenden, hitze-resistenten Polymerverbindungen [119]. Die beim Verarbeitungsprozess notwendige hohe Temperatur kann darüber hinaus eine Transformation oder Degeneration beigefügter Wirkstoffe bewirken [32]. Aus diesem Grund werden Weichmacher in Form von beispielsweise Polyethylenglykol (PEG) oder Tensiden zugesetzt, die Polymere elastischer machen, wodurch deren Verarbeitungstemperatur gesenkt und der Abbau hitzeempfindlicher Wirkstoffe reduziert werden kann [119]. Der Anteil zugesetzter Weichmacher kann dabei zwischen 5% bis 30% variieren [32].

Als Polymer eignet sich bei mit HME gekoppelte FFF-Druckverfahren PLA-Filament aufgrund seiner vorteilhaften physikalischen Eigenschaften [35]. PLA ist zudem von der FDA zugelassen [2]. Weitere Polymere wie Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) eignen sich ebenso für mit HME kombinierte FFF-Druckverfahren [32]. Hierbei entscheiden Materialeigenschaften des im HME-Verfahren gewonnen Extrudats über dessen Einsatzfähigkeit als Druckmaterial im FFF-Verfahren [8]. So können weiche Extrudate zu einer Verstopfung der Druckerdüse des 3D-Druckers führen, während harte Extrudate brechen können [8].

Die Freisetzung der im HME-Verfahren hergestellten Wirkstoffe korreliert mit dem Verhältnis der Oberfläche eines gedruckten Objekts zu seinem Volumen [2]. Je geringer dieses Verhältnis ausfällt, desto länger dauert die Freisetzung [2]. So werden Wirkstoffe in Pyramidenform durch Absorption schneller freigesetzt als die einer Kugel [2]. Auch das *Infill* beeinflusst Absorption [35]. So dissoziieren Tabletten mit einer Füllung von 100% schneller als solche mit einer von 20% [35]. Beim HME-Verfahren können dem Filament Wirkstoffe, wie Ibuprofen, mit einem Massenanteil von bis zu 20% zugegeben werden [35].

Neben der Herstellung von Pharmazeutika ermöglichen mit HME gekoppelte Druckverfahren auch die Herstellung arzneimittelabgebender Implantate, wie implantierte, intravaginale Ringe [32]. Der Herstellungsprozess personalisierter Pharmazeutika oder arzneimittelabgebender Implantate umfasst die beim 3D-Druckverfahren üblichen Arbeitsschritte: Design der Objektform, Umwandlung des Designs in das STL-Format, *Slicing* und Umsetzung des G-Code in ein Objekt durch einen FFF-Drucker mit einem aus dem HME-Verfahren gewonnen Filament [35].

Weisman *et al.* entwickelten ein Antibiotika- und Chemotherapeutika abgebendes Filament gegen Osteomyelitis [162]. Dieses wurde in einem HME-Verfahren aus PLA-Pellets, Silikonöl, Gentamicin und Methotrexat gewonnen und wies eine Wirkstoffbeladung von 1% und 2,5% je nach Versuchsreihe auf [162]. Gedruckte Prüfkörper zeigten *in vitro* auf entsprechenden Nährböden einen Rückgang der Zellproliferationen von Osteosarkomzellen [162]. In der Medizin aktuell verwendete, mit Antibiotika beladene Perlen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) bieten eine geringe Antibiotikafreisetzung und erfordern eine spätere chirurgische Entfernung [162]. Als biokompatibler Kunststoff kann PLA dagegen ohne weiteren Eingriff abgebaut werden und könnte mit diesen Wirkstoffen Potential für medizinische Implantate bieten [162].

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten auch Mathew *et al.* in ihrer *Proof of Concept* Studie mit Druck eines Katheters aus mittels HME-Verfahren gewonnenem Filament aus Elastomerpellets, Tetracyclinhydrochlorid (TC) und Rizinusöl [98]. Antibiotikahaltige Katheter, die aus diesem Filament mit einem Gehalt von 1% TC gedruckt wurden, konnten diesen Wirkstoff 10 Tage freisetzen, wodurch *Staphylococcus aureus* gehemmt wurde [98]. Durch den Einsatz dieses Filaments könnten Methicillin-resistenter *Staphylococcus aureus* (MRSA) bedingte Katheterinfektionen reduziert und durch FFF-Verfahren individuelle Anpassungen an anatomische Gegebenheiten der Patienten vorgenommen werden [98].

Mit einer Mischung aus PLA und Nano-Hydroxylapatit stellten W. Wang *et al.* Verbundgerüste mittels FFF-Druckverfahren her, die sich *in vivo* zur Reparatur von Femurdefekten eigneten [159]. Die Verarbeitung der Komponenten zur Herstellung eines Filaments im HME-Verfahren benötigte 11 Tage [159]. Osteogenes Induktionspotential dieser Gerüste aus Filament, das im HME-Verfahren aus PLA und Nano-Hydroxylapatit hergestellt wurde, war dabei Gerüsten aus reinem PLA überlegen [158].

Auch in der Zahnmedizin gibt es Forschungen zu mit HME gekoppelten FFF-Druckverfahren [11, 90]. Liang *et al.* haben in einer klinischen Studie individualisierten Mundschutz hergestellt, der durch Eluieren des Speichels Wirkstoffe freisetzt [90]. Hierbei wurden Filamente aus PLA- oder PVA-Granulat und den Wirkstoffen Clobetasolpropionat (CBS) oder Vanillinsäure (VA), die für die Humanstudie verwendet wurde, durch das HME-Verfahren gewonnen und zum Druck eines durch einen Intraoralscan angepassten Mundschutzes genutzt [90]. Der Tragekomfort des Mundschutzes war jedoch durch die Verwendung einer Druckerdüse mit 350 µm Durchmesser und der dadurch resultierenden groben Auflösung von Druckdetails eingeschränkt [90]. Die Freisetzung von CBS oder VA ließ sich durch Anpassen der Wirkstoffkonzentration im Extrusionsprozess steuern [90].

Eine ähnliche Idee setzt Berger *et al.* in einer *in vitro* Studie mit passend zur Kronenform menschlicher, extrahierter Zähne gedruckter Käppchen mit Fluoridabgabe um [11]. Hierbei kam ein mittels HME-Verfahren gewonnenes Filament aus PCL, PVA und Natriumfluorid (NaF) zum Einsatz, dessen Bestandteile eine mehrstündige Trocknung und teilweise Vakuumierung als Vorbehandlung benötigten [11]. In künstlich herbeigeführter Demineralisation zeigten die Käppchen eine über 30 Tage andauernde Fluoridfreisetzung, die zur Fluorideinlagerung in den Zähnen führten [11].

Beim FFF-Druckverfahren wird ein mittlerer Filamentdurchmesser für die Berechnung des G-Code herangezogen, wodurch Abweichungen des Filamentdurchmessers zu Schwankungen im Druckergebnis und Gewicht führen [123].

Beim Einsatz von HME-Verfahren erzielten alle hergestellten Filamente der zuletzt genannten Studien Abweichungen bezüglich des Durchmessers, wobei diese Abweichungen $1,75 \text{ mm} \pm 0,10 \text{ mm}$ bei Weisman *et al.* [162], $1,75 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ bei Wang *et al.* [158-159], $1,65 \text{ mm} \pm 0,10 \text{ mm}$ bei Liang *et al.* [90] und in der Studie von Berger *et al.* $1,75 \text{ mm} \pm 0,15 \text{ mm}$ [11] betragen. Ponsar *et al.* konnten durch verschiedene mit dem HME-Verfahren gewonnene Extrudate den Einfluss der Umdrehungszahl der Förderschraube auf das Gewicht später gedruckter Prüfkörper nachweisen [123]. Bei diesem Versuchsaufbau erfolgte eine Kontrolle des extrudierten Filamentdurchmessers mittels Laser und eine Aufwicklung des Filaments auf eine motorisierte Spule, deren Umdrehung an die Extrudatgeschwindigkeit angepasst wurde, wodurch ein Filamentdurchmesser von 1,78 mm bis 1,82 mm erzielt werden konnte [123].

Zur Vermischung verschiedener Stoffe mit thermoplastischen Polymeren gibt es neben HME [24] weitere Verfahren, zum Beispiel die Imprägnierung des Filaments in Lösungs- und Arzneimittel mit anschließender Trocknung, wobei dabei ein Wirkstoffgehalt mit einem Massenanteil von 1,9% erzielt werden konnte [8]. Ein ähnliches Verfahren nutzen auch Lee *et al.*, wobei hier ein Tauchvorgang in hydrophobe Siliciumdioxid-Nanopartikel und Methylethylketon nach Druck von Objekten aus PLA erfolgte und diesen an Oberflächen mit Linienmuster superhydrophobes und mit Gitterlinien ein zu allen Seiten hin superhydrophobes Verhalten verlieh [85]. Chohan *et al.* entwickelten ein Gerät, das aus einem Behälter besteht, in dem eine verflüssigte, chemische Lösung unter Rotation eines Metallblatts auf ein Filament aufgetragen und dieses anschließend direkt in einen FFF-Drucker eingespeist wird [24]. Dieses Verfahren ermöglicht jedoch nur eine Beschichtung des Filaments mit Aluminium oder Kupfer [24].

Aufgrund ihrer Freigabe durch die FDA [121] eignen sich thermoplastische Kunststoffe als Trägermaterial für eine Zugabe von Arzneimitteln oder sonstigen Wirkstoffen. Die bisherigen Verfahren einer Beimischung scheiden jedoch aus, da es beim HME-Verfahren zu Schwankungen des Filamentdurchmessers kommt [11, 90, 158-159] und weitere Verfahren wie Imprägnierung [8] oder Kupferbeschichtungen [24] wegen der Gefahr möglicher Degradation für die Zahnmedizin unbrauchbar scheinen. Aus diesem Grund ist ein neu entwickeltes Herstellungsverfahren notwendig, das sich nach den verwendeten Bestandteile aus Filament und bioaktiven Wirkstoffen richtet.

2.1.3 Biokompatible Materialien für 3D-Druckverfahren

R. Nerem prägte im Jahre 1988 den Begriff „*Tissue Engineering*“ [41], der die Entwicklung von Gewebe unter Beachtung struktureller, funktioneller Eigenschaften auf biologischer und molekularer Ebene beschreibt [41]. Hierfür wird meist auf ein als *Scaffold* bezeichnetes Gerüst zurückgegriffen, das als Platzhalter aus biokompatiblen, vom Körper abbaubaren Materialien besteht und zur Wiederherstellung körpereigenen Gewebes dient [91]. Dieses Gerüst übernimmt dabei die Rolle der extrazellulären Matrix [67]. Anforderungen an die Entwicklung von *Scaffolds* umfassen neben Biokompatibilität mit zum entsprechenden Gewebe passenden Eigenschaften auch geeignete Oberflächengestaltung für Adhäsion, Proliferation und Differenzierung körpereigener Zellen [166]. Neben einer passenden Form für das zu ersetzende Gewebe sollte ein *Scaffold* auch geeignete physikalische Eigenschaften besitzen und über ein poröses Netzwerk verfügen, das ein Einwachsen von Zellen ermöglicht [91]. Die Porosität des Gerüsts sollte zwischen 50-90% liegen und Porendurchmesser aufweisen, die für eine Vaskularisierung 10 μm , für eine Osteogenese 200 μm bis 350 μm und für eine Zirkulation von Nährstoffen und Stoffwechselprodukten 150 μm bis 900 μm betragen [31]. Die Oberfläche und mechanische Stabilität des Biomaterials sollte dem des Zellgewebes ähnlich sein, mit einem Druckmodul von 10-100 MPa [31].

Zur Herstellung von *Scaffold*-Verfahren stehen konventionelle Verfahren, wie unter anderem *Electrospinning*, Gefriertrocknung und verschiedene Gießverfahren zur Verfügung [89]. Von diesen Verfahren ist *Electrospinning* überlegen [95], da es die Bildung von Gerüsten aus Nanofasern ermöglicht [41]. Beim *Electrospinning* wird eine Polymerlösung unter Druck aus einer dünnen Spritze extrudiert und gelangt als feiner Faden, je nach Feldvektor vertikal oder horizontal, auf eine unter Hochspannung stehende Platte [81]. Während das Lösungsmittel verdampft, entsteht als Produkt dabei ein Vlies, das aus Polymerfasern besteht [41] und eine große Ähnlichkeit zu extrazellulärem Gewebe besitzt [4]. Nachteile der konservativen Herstellungsverfahren liegen in unzureichender Reproduzierbarkeit, unregelmäßiger Porenform und Vernetzung [67] sowie einer geringen Durchflussmenge bei *Electrospinning*, die zwischen 0,4-0,5 ml pro Stunde liegt [4] und den Rückständen möglicher toxischer Chemikalien oder Lösungsmittel [112].

3D-Druckverfahren eignen sich ebenfalls zur Herstellung von *Scaffolds*, die durch Einsatz biokompatibler Materialien in biomimetische Gerüste umgewandelt werden [161] und einen Mangel an Spenderorganen ausgleichen könnten [166]. Mittels geeigneter 3D-Druckverfahren, wie SLA und FFF [41] können zudem anatomische Details dargestellt werden, deren Umsetzung mit konventionellen Herstellungsverfahren zur Gewinnung biokompatibler Gerüste nicht möglich ist [109]. Eine Herstellung reproduzierbarer Gerüste ist durch FFF-Druckverfahren möglich [67]. Bereits im Jahr 2003 entwickelten Cheah *et al.* eine Gerüstbibliothek für 3D-Druckverfahren auf Grundlage von Polyedern, die optimale Porengröße und Stabilität eines Strukturelements für das jeweilige Gewebe vereint [18]. Mit SLS druckten sie Gerüste, die jedoch im Maßstab 10- bis 50-fach vergrößert waren [19]. Als weitere Herstellungsmethode von *Scaffolds* ist zudem eine Kombination von Herstellungsverfahren aus herkömmlicher und 3D-Drucktechnik möglich [68].

Als Materialien für Bioersatzmaterialien können abbaubare Keramiken, magnesiumbasierte Metalle und Polymere zum Einsatz kommen [161]. Zu abbaubaren Keramiken zählen Dicalcium- und Tricalcium-Phosphat (TCP), sowie Keramiken auf Calciumsulfat- und Silikatbasis oder Hydroxylapatit (HA) [161]. Von diesen Materialien ist Tricalciumphosphat (TCP) am biokompatibelsten und verfügt über eine gewünschte schnelle Abbaurate, die jene von HA übertrifft [161]. Die Abbaurate von Keramiken auf Calciumsulfat- und Silikatbasis verläuft schneller als eine mögliche Knochenneubildung und geht zudem mit Entzündungen einher [161]. Neben Keramiken können auch auf Magnesium basierende Legierungen eingesetzt werden, deren Abbauprodukt Mg^{2+} über Urin ausgeschieden werden kann [161]. Natürlich vorkommende Polymere sind unter anderem Chitosan, Hyaluronsäure, Fibrinogen und Seidenfibrin, die alle wasserlöslich sind, jedoch unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen [161].

Im Gegensatz dazu zeigen synthetische Polymere wie Polyglykolsäure (PGA), PCL, PLA, Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA) verbesserte mechanische Eigenschaften, beim Abbau jedoch saure Abbauprodukte [161]. Neben enzymatischer Verdauung, Hydrolyse und Oxidation kann auch Verschleiß und Wasseraufnahme zum Abbau von Polymeren führen [141]. Hauptsächlich erfolgt der Abbau durch Hydrolyse oder enzymatische Verdauung, wodurch ungiftige Oligomere und Monomere entstehen [112]. Ist das umgebende Gewebe jedoch schlecht vaskularisiert, kann eine Freisetzung der Abbauprodukte inflammatorische Prozesse auslösen [91]. Polare Gruppen, wie Amino-, Carboxy- oder Hydroxylgruppen, erhöhen die Benetzbarkeit von Polymeren, aber auch ödematöse Eigenschaften [146]. Daneben komplettieren mechanisch weniger stabiles Polyhydroxybutyrat (PHB), das über einen stabilen pH-Wert beim Abbau verfügt, und Poly-p-dioxanon (PDS), HYAFF-11® [161] neben PCL, PVA und Poly(Propylen Fumarat) (PPF) die synthetischen Polymere [112].

Als weitere Gruppe existieren Hydrogele, die aufgrund ihrer Hydrophilie Wasser aufnehmen können und denen als weitere Bestandteile häufig PEG, das keine bioaktiven Eigenschaften aufweist, PVA und Polyacrylamide zugesetzt sind [146].

Synthetische thermoplastische Polymere scheinen aufgrund ihres Einsatzes für FFF-Druckverfahren und ihres Potentials zur Herstellung personalisierter Medizinprodukte [11, 90, 98] besonders geeignete Trägermaterialien für *Scaffold*-Materialien darzustellen. Von diesen Polymeren ist das im Jahr 1780 von Scheele entdeckte PLA hervorzuheben [161], das im Jahr 1971 in der Medizin erstmalig als Nahtmaterial eingesetzt wurde [146] und bei dem es sich um ein aliphatisches, hydrophobes Polyester handelt [149]. Ein erster erfolgreicher *in vivo* Einsatz von PLA als resorbierbares Material erfolgte im Jahr 1970 bei der Versorgung von Kieferfrakturen von Hunden und Orbitabodenfrakturen von Affen [82]. Dieses von der FDA als sicher eingestufte Polymer kann zudem aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden [43], häufig auf Grundlage bakterieller Fermentation [70].

Grundbaustein für PLA bildet die L-Milchsäure [124]. PLA liegt als Copolymer aus L-Milchsäure, einem überwiegend kristallinen und hydrolyseresistenten Monomer und DL-Milchsäure, einem überwiegend amorphen und hydrolysierbarem Monomer, vor [161]. Im Körper erfolgt der Abbau von PLA durch Hydrolyse der Polymerketten [33]. Dieser Abbauprozess benötigt einen langen Zeitraum und trägt dazu bei, dass PLA drei bis fünf Jahre *in vivo* verbleiben kann [33]. Grund hierfür sind sterische

Hinderungen durch Alkylgruppen [43]. Bei diesem Prozess entsteht α -Hydroxysäure, die über den Citratzyklus abgebaut [43] und als Wasser und Kohlenstoffdioxid ausgeschieden wird [112]. PLA besitzt eine hohe mechanische Festigkeit sowie Porosität [161]. Eine Steigerung der bioaktiven Oberfläche von PLA lässt sich durch Zugabe anorganischer Partikel erreichen [139]. Auf diese Weise kann die osteoinduktive Eigenschaft von PLA durch Zugabe von HA verbessert werden [161]. Abbauprodukte von HA oder TCP sind basisch und puffern saure Polymerabbauprodukte und niedrige pH-Werte ab [91]. PLA ist in Alkohol, Ethylacetat und Kohlenwasserstoffen nicht löslich [33]. Aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften kann PLA im FFF-Verfahren verarbeitet werden, wobei die Verwendung eines großen Düsendurchmesser mit erhöhter Zelladhäsion korreliert [141].

In der Medizin wird PLA bereits als Nahtmaterial und Verankerungselement, wie Platten und Schrauben, eingesetzt [43]. Durch den extrazellulären Abbau eignet sich PLA in der Pharmazie als Arzneimittelträger während ein Einsatz als *Scaffold*-Material in der Oralchirurgie möglich ist [33]. Zudem bewirkt eine Beschichtung aus PLA eine verbesserte Osseointegration von dentalen Implantaten [33]. Eine Kombination aus mineraldotierten PLA-Gerüsten und mesenchymaler Stammzellen, die aus apikalen Zysten gewonnen wurden, konnte *in vitro* bereits das Potential für eine regenerative alveoläre Ossifikation aufzeigen [145]. Allerdings unterliegen hierfür notwendige Sterilisationsverfahren von PLA Einschränkungen, so ist eine Dampfsterilisation von PLA beispielsweise nicht möglich [28]. Ein Einsatz von Gamma-Bestrahlung zur PLA-Sterilisation beeinträchtigt Polymere, und ein Einsatz von Ethylenoxid birgt toxisches und allergenes Potential [155]. Durch die Hitze des FFF-Druckprozesses erscheint eine Sterilisation von PLA möglich [155]. Als Druckmaterial kann PLA zudem zur Herstellung von Planungs- und Arbeitsmodelle in der Implantologie eingesetzt werden, da vertikale und horizontale Abweichungen $\leq 150 \mu\text{m}$ betragen, aber größer sind als bei Gips- oder SLA-Kunstharzmodelle [155]. Eine Nutzung von PLA für Kronenherstellung ist aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur von maximal $60 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich [155]. Jedoch verbessern Nanogerüste aus PLA und Aluminiumoxid mechanische Eigenschaften dentaler Komposite [128].

PLGA ist ein klinisch häufig eingesetztes Copolymer aus PLA und PGA, beispielsweise als Nahtmaterial unter dem Handelsnamen VICRYL™ [161]. PLGA wird von allen Polymeren am schnellsten abgebaut [146] und könnte als antibiotischer Medikamententräger für medikamentöse Einlagen bei Wurzelkanalbehandlungen genutzt werden [33]. Hauptnachteil von PLGA ist seine geringe Festigkeit [161].

Neben PLA haben unter anderem auch weitere Thermoplasten wie PEEK, glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), PMMA, Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polypropylen (PP) eine FDA-Zulassung erhalten [121]. PEEK wird bereits in der Medizin für ossäre Fixierungen und in der Zahnmedizin als Prothesenbasis eingesetzt [121]. Allerdings benötigt PEEK beim Herstellungsprozess Temperaturen von bis zu $425 \text{ }^\circ\text{C}$, die sich derzeit ohne umfangreiche Modifikationen nicht für FFF-Druckverfahren erzielen lassen [121]. Da PMMA inflammatorisches Potential besitzt und PVDF und PP geringe mechanische Stabilität aufweisen [121], scheiden diese Materialien ebenfalls als alternative Biogerüstwerkstoffe zu PLA für FFF-Druckverfahren aus. ABS setzt im FFF-Druckverfahren gesund-

heitsschädliche Emissionen frei, die unter anderem zu dosisabhängiger Zytotoxizität und Produktion proinflammatorischer Botenstoffe führen [44], weshalb auch ABS als Biogerüstwerkstoff ausscheidet.

Eine Alternative zu PLA stellt PETG dar [121]. Während Verarbeitungseigenschaften und Biokompatibilität beider Polymere vergleichbar sind, weist PETG eine höhere Temperaturbeständigkeit auf [121]. Zudem ist PETG duktil [142]. In Zugversuchen besitzt PETG im Vergleich zu PLA einen höheren Grad an Plastizität und Spannungswerten [6]. PLA ist außerdem spröde, so dass bereits Drehungen von 10% zu Brüchen führt [33]. Zudem kann es durch Alkohol denaturiert werden [33]. Im Gegensatz dazu ist PETG gegen verdünnte Säuren oder Laugen sowie Lösungsmittel beständig [141]. Bei Polyethylenterephthalat (PET) fehlt der Verbindung Glykol, wodurch die Kristallinität erhöht wird [61]. Während PET bereits erfolgreich in der Medizin als abbaubarer Gefäßersatz eingesetzt wird, ist ein Einsatz für FFF-Druckverfahren aufgrund der Kristallinität nicht möglich [61]. Wird PET hingegen durch Glykol modifiziert entsteht bei gleichbleibender Biokompatibilität PETG [61]. Hierbei handelt es sich um ein amorphes, nichtkristallines Polymer [142]. PETG entsteht durch Polykondensation von 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglykol und Terephthalsäure [142]. Eine Zunahme der Temperatur führt zu einer erhöhten Wasseraufnahme, wobei Wasser in den amorphen Anteil eindringt und durch hygroskopische Ausdehnung zum Abbau beiträgt [142].

Zur plastischen Rekonstruktion von *in vitro* Knochendefekten an Schädel und Mandibula ermöglichten mit PETG erstellte Drucke eine präzise Defektdeckung und könnten sich zur schnellen Versorgung maxillofazialer Frakturen eignen [78]. Gedruckte PETG-Gerüste mit einer Porengröße von 300 µm waren jenen aus PCL hinsichtlich mechanischer Eigenschaften überlegen und ermöglichten Zelladhäsion und -proliferation [61]. *In vitro* war keine Zytotoxizität bei gedruckten Tabletten aus PETG mit 30 mg Diclofenac-Natriumsalz nachweisbar, wodurch eine Eignung als Trägerstoff für eine Arzneimittelabgabe möglich scheint [3]. In der Zahnmedizin dient PETG bereits als Material für Tiefziehverfahren zur Herstellung herausnehmbarer Retainer [142].

PLA und PETG könnten dementsprechend als Trägermaterial für die Herstellung bioaktiven Filaments verwendet werden [143]. Dabei eignet sich PLA als Knochenersatzmaterial [33, 43, 155]. Aufgrund seiner höheren Temperaturbeständigkeit [121] erscheint der Einsatz von PETG als mögliches Basismaterial für Schienen [142] oder Kronen [121] denkbar. Durch die Zugabe geeigneter bioaktiver Bestandteile zu PLA oder PETG lassen sich filamentbasierte Druckmaterialien herstellen.

2.1.4 Biomimetische und bioaktive Nanomaterialien für die Zahnmedizin

Aus den griechischen Worten *bios*, das Leben bedeutet und *mimesis*, das nachahmen bedeutet, schuf Schmitt im Jahr 1957 den englischen Begriff „*biomimetics*“ [72]. Biomimetik bedient sich dem Prinzip der Nachahmung und dringt durch Weiterentwicklungen in Physik und Chemie in Bereiche von Nanogrößen vor [133]. Auf diese Weise kann eine Angleichung statt einer Nachahmung erzielt werden [7]. Eine Voraussetzung zur Umsetzung biomimetischer Ansätze in der Zahnmedizin lässt sich durch Einhaltung von Grenzschichten erreichen, wie sie etwa zwischen Schmelz und Dentin vorkommen [126]. Die damit einhergehenden unterschiedlichen biologischen und physikalischen Eigenschaften bewirken eine Unterbrechung von Stressreaktionen und damit von Gewebeschäden [126]. Neben Zahnschmelz ist auch Knochen einer hierarchischen Struktur unterworfen [27]. Gewebetrennung lässt sich durch zwei verschiedene Mikrostrukturen im Bereich des *Tissue Engineering* darstellen: eine schichtweise Materialstruktur mit schrittweise abgestuften Änderungen der Materialeigenschaften oder eine kontinuierlich veränderte Mikrostruktur unter zu Hilfenahme von 3D-Druckverfahren [126].

Die Umsetzung biomimetischer Ansätze erfordert eine Verwendung von Nanomaterialien, die in ihrer größten Ausdehnung kleiner als 100 nm sind [73]. Bei Nanomaterialien ist der Einfluss elektrostatischer Kräfte größer als der der Schwerkraft, was auf einer vermehrten Anzahl von Atomen an der Oberfläche im Verhältnis zum Innern beruht [49]. Des Weiteren gelten die Gesetze der Quantenmechanik [40]. Nanomaterialien können kugel-, stab-, stern- oder röhrenförmig vorliegen, wobei physikalische Eigenschaften von stäbchenförmigen Nanopartikel gegenüber kugelförmigen Nanopartikeln verbessert sind [96]. Weitere Formen wie beispielsweise Ringe, Kapseln oder Fullerene, bei denen es sich um fußballähnliche Formen handelt, sind möglich [40]. Aufgrund ihrer geringen Größe und hohen Reaktivität, die aus dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen resultiert, können Nanopartikel Zellmembrane passieren und besitzen dadurch mögliche zellschädigende oder zytotoxische Eigenschaften [73]. Ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Toxizitätsmuster besteht jedoch nicht [150]. Auf zellulärer Ebene ist eine Interaktion von Nanopartikeln mit intrazellulären Rezeptoren möglich, wobei die Prävalenz jedoch unklar ist [150]. Werden Nanomaterialien in industriellen Mengen eingesetzt, sind Entwicklungen von Expositionsmodellen notwendig, um den Einfluss auf Gewässer und möglicherweise bestehende Ökotoxizität zu beurteilen [106].

In zahnmedizinischen Kompositmaterialien werden bereits Nanopartikel auf Polymerbasis als Mikrofüllstoffe zu Verbesserung physikalischer und optischer Eigenschaften eingesetzt, während in der Medizin mit Nanowirkstoffen beladene Biopolymere zur Wundheilung und Hautregeneration verwendet werden [73]. Biologische Nanomaterialien im Größenbereich von 20-50 nm sind unempfindlich gegenüber Demineralisierungsprozessen bei maximaler Kristallfestigkeit [157] und lassen sich in anorganische oder organische Gruppen einteilen [168]. Anorganische Nanomaterialien werden für Tissue Engineering, Medikamentengabe oder Bildgebung genutzt und bestehen aus Gold

oder Silber, am häufigsten jedoch aus Nano-Hydroxylapatit (nHA) [168]. Weitere Nanomaterialien, die in der Zahnmedizin Verwendung finden, sind bioaktive Glasnanopartikel, Nano-Calciumfluorid, Carbonat-Hydroxyapatitnanokristalle, Casein-Phosphopeptid, amorphes Calciumphosphat, Nanopartikel amorpher Calciumphosphatpartikel, nanopartikuläres Tricalciumphosphat und Silbernano-partikel [40].

Nano-Hydroxylapatit eignet sich sowohl für den präventiven Einsatz in der Zahnmedizin [69, 115], als auch als Knochenersatzmaterial [1, 161]. Stäbchenförmige Nano-Hydroxylapatitpartikel zeigten *in vitro* ein hohes Maß an Zytokompatibilität gegenüber menschlicher Gingiva-Fibroblasten, wodurch eine sichere Anwendung, auch in Konzentrationen bis 20%, in Mundhygieneartikeln ermöglicht wird [25]. So wird Nano-Hydroxylapatit bereits in Zahnpasten verwendet, um Zähne aufzuhellen [115]. Hierbei besteht eine Proportionalität zwischen entstehenden Aufhellungseffekten und verwendeter Konzentration von nHA [140]. Ursache dafür sind die Schmelzauflagerungen von nHA, die je nach Konzentration den körpereigenen Zahnschmelz und damit die Zahnfarbe abdecken [140].

Nano-Hydroxylapatit eignet sich zudem zur Behandlung überempfindlicher Zahnhälse [115]. Ebenso ist eine Verwendung von Nano-Hydroxylapatit zur Behandlung von Zahnüberempfindlichkeiten nach *Bleaching* möglich [16]. Hierfür decken nHA-Partikel offene Dentintubuli ab [21]. Des Weiteren besitzt Nano-Hydroxylapatit Remineralisierungspotential bei initialen Schmelzläsionen [69]. *In vitro* war eine Remineralisierung auch bei äußeren Anteilen von *White-Spot*-Läsionen möglich [60]. Diese Remineralisierungseffekte korrelieren mit der Größe der HA-Partikel und sind als Nano-Hydroxylapatit denen von Mikro-Hydroxylapatit überlegen [69]. Eine hohe Schmelzadsorption von nHA wird erreicht, wenn Nanopartikel eine den Schmelzapatitkristallen ähnliche Größe von 20 nm aufweisen [88], was dem Prinzip der Zahnbiomimetik entspricht [108]. Partikel dieser Größe zeigen auch bei Remineralisierung erosionsbedingter Defekte vorteilhafte Adsorptionen [59] und könnten bereits prä-historisch beim Verzehr abrasiver Nahrung entstanden sein [57]. Hier schließt sich der Kreis zur Biomimetik, da es sich bei im Blut des Körpers vorkommenden Proteinen ebenfalls um Nanomaterialien handelt [73]. Eine Remineralisierung von Dentin erfordert im Vergleich zu Schmelz nicht nur eine entsprechende Wirkstoffkonzentration von HA, sondern auch eine Hydratation des Gewebes, damit eine Wiederherstellung mechanischer Eigenschaften möglich wird [12] und ist zudem auf eine Tiefe von 100 µm begrenzt [62]. Eine Remineralisierung künstlich induzierter Läsionen mittels nHA in Zahnpasta ist dosierungsabhängig und zeigt bei einem nHA-Anteil von 10% das größte und bei einem nHA-Anteil von 1% das geringste Potential [152]. Bei Remineralisierung von Schmelz und Dentin dringt nHA in Zahnhartgewebe ein und fungiert als Donor für Calcium und Phosphat [21]. Auf Zahnschmelz lagert es sich auf, wobei diese Schutzschicht bei erneutem Säureangriff zuerst abgebaut wird und dadurch darunter liegenden Zahnschmelz schützt, während es in demineralisierten Kollagenschichten des Dentin als Gerüst zur Remineralisierung dient [21]. Da Hydroxylapatit bei versehentlichem Verschlucken im Vergleich zu Fluorid kein toxikologisches Potential besitzt, ist eine Verwendung bei frühkindlicher Karies, Behinderung oder Schwangerschaft möglich [21] und zeigte bei kariesaktiven Patienten vergleichbare Ergebnisse wie die Verwendung einer fluoridhaltigen Zahnpasta mit 1.450 *parts per million* (ppm) [136].

Zum Remineralisierungspotential von HA gibt es jedoch auch gegenteilige Meinungen [130, 163]. So wird beispielsweise die Gleichwertigkeit des Remineralisierungspotentials von HA im Vergleich zu Fluorid angezweifelt [163]. Eine Kombination von Fluorid und nHA vermindert durch Wechselwirkungen zudem das Remineralisierungspotential, da die dabei gebildete Calciumfluoridschicht auf Schmelz- oder Dentinoberflächen agglomeriert und weniger stabil gegenüber mechanischen Einflüssen ist [130].

HA kann auch zur Beeinflussung oraler Biofilme eingesetzt werden [59]. Eine antibakterielle Wirkung zeigt HA jedoch nur, wenn die Partikelgröße die der Bakterien unterschreitet [59]. Nano-Hydroxylapatit besitzt eine antiadhäsive Wirkung [58]. Wenn Ca^{2+} freigesetzt wird, können darüber funktionelle Gruppen von HA und Bakterienoberflächen verbunden werden [151]. Durch diese Eigenschaften kann freies HA Bakterien binden und zur Biofilmkontrolle beitragen [21]. Mundspülungen, die 5% HA enthielten, zeigten eine vergleichbare Reduktion von Bakterien wie solche, die 0,2% CHX enthielten [80]. Allerdings gab es hierzu auch eine gegenteilige Untersuchung, in der eine Suspension, die 5% HA enthielt, weder die Fläche von Biofilm noch dessen Dicke reduzierte und einer Mundspüllösung mit 0,2% Chlorhexidin unterlegen war [135].

Eine Oberflächenadhäsion von nHA ist auf Keramik-, Polymethylmethacrylat (PMMA)- und Titanoberflächen möglich [107]. Auch eine Inkorporation von silanisiertem Hydroxylapatit in ein dentales Komposit auf Methacrylatbasis zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften ist möglich [83]. Eine Verwendung von nHA in Komposit ermöglicht zudem besseren adhäsiven Verbund [86]. Mit nHA oder Nano-Fluorapatit (nFA) modifizierte Glasionomerezemente weisen ebenfalls verbesserte mechanische und adhäsive Eigenschaften auf [104].

Da das Potential von HA für Remineralisierung von Zahnhartsubstanzen durchaus kontrovers betrachtet wird [130, 163], erscheint stattdessen ein Einsatz als Knochenersatzmaterial [1, 161] näherliegender. Bereits im Jahre 1920 gelang F. H. Albee *et al.* erstmalig der Nachweis, dass Hydroxylapatit eine osteogene Wirkung entfaltet [1]. Künstlich gewonnenes Hydroxylapatit ist zudem identisch mit im Knochen enthaltenden HA [161]. Diese Gleichheit begründet sowohl das osteokonduktive Potential als auch die Biokompatibilität von synthetischem HA [161]. Durch diese Eigenschaften wird ein Einsatz von synthetischem Hydroxylapatit als Füllmaterial zur Regeneration von Knochendefekten möglich [115]. Dabei ist die Abbaurate von nHA jedoch langsam [161].

Neben der Regeneration von Knochendefekten [115] ist auch ein Einsatz von Nano-Hydroxylapatit in der Parodontologie und Implantologie möglich [168]. So kann nHA zum einen eine Förderung der Anlagerung des parodontalen Ligaments (PDL) bewirken [168] und zum anderen als Oberflächenbeschichtung von dentalen Implantaten Entzündungsreaktionen reduzieren [14]. Durch die Beschichtung aus HA lässt sich zudem Osseointegration und Osteoinduktion steigern, was zu einer längeren Lebensdauer des Implantates führt [115]. Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit Hydroxylapatit kommt es zu einer Oberflächenadsorption von Wasser, Proteinen und Kollagen [112]. Zusammenfassend besteht eine Eignung von Hydroxylapatit sowohl in der Chirurgie [115] als auch in der

Parodontologie und Implantologie [168]. Bei der Knochenneubildung und mechanischer Verankerungsqualität zeigten mit HA- oder Fluorapatit (FA)-beschichtete Implantate im Bereich der Femurkondylen keinen Unterschied [111]. Allerdings unterliegen selbst bis zu 100 µm dicke HA- und FA-Beschichtungen von dentalen Implantaten einem Abbau, während dies bei einer Beschichtung mit Fluorhydroxylapatit nicht der Fall war [51].

Hydroxylapatit und Fluorapatit zählen zu Calciumapatiten [115]. Sie unterscheiden sich durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe bei Hydroxylapatit und durch Fluor für Fluorapatit (FA) [115]. Gemeinsamkeiten von HA und FA liegen in ihren bioaktiven Eigenschaften [115]. Dabei weisen sie weder toxisches noch allergisches Potential auf [115].

Bei FA können verschiedene Substitutionstypen vorliegen, wie der A-Typ, bei dem F^- durch ein anderes Ion ersetzt wird oder der B-Typ, bei dem es zum Austausch der PO_4^{3-} -Gruppe kommt und dessen mögliche Substituenten noch teilweise unbekannt sind, wodurch schädigende Wirkungen auf den Organismus nicht ausgeschlossen werden können [87]. Fluorapatit zeichnet sich neben einer höheren chemischen Beständigkeit auch durch eine höhere physikalische Stabilität im Vergleich zu HA aus [102]. J. F. McClendon *et al.* setzten im Jahr 1947 FA erstmalig erfolgreich zur verringerten Neubildung kariöser Läsionen ein [99]. In einer *in vitro*-Studie waren stäbchenförmige Nano-Fluorapatitpartikel antibakteriell sowohl gegen *Fusobacterium nucleatum* als auch gegen *Streptococcus mutans* wirksam [116]. Zudem wiesen diese stäbchenförmige Nano-Fluorapatitpartikel dabei eine hohe Zytokompatibilität auf [116]. Überdies kann Fluorapatit eine Zunahme von Fluoridkonzentration und Mikrohärtigkeit bewirken, wenn es beispielsweise als Wirkstoff eines Schutzlacks verwendet wird [101]. J-H Wang *et al.* konnten durch Zugabe von Nano-Fluorapatit (nFA) ein antibakterielles, biokompatibles Gel auf Basis von PLGA herstellen, das sich für die Behandlung von Wurzelkaries eignet und durch die Nanopartikel verbesserte Adhäsion aufweist [156].

Das Haupteinsatzgebiet von Nano-Fluorapatit liegt in der Kariologie [99, 116], wobei ein Einsatz als Knochenersatzmaterial ebenso möglich ist [102]. Wird einem durch *Electrospinning* gewonnenem *Scaffold*-Gerüst aus PCL in Nanofasergröße FA zugesetzt, ermöglicht dies menschlichen, pulpalen Stammzellen Wachstum, Proliferation und Mineralisation [55]. Fluorapatit kann im Knochenstoffwechsel zudem die Einlagerung von Calciumphosphatkristallen bei der Osteogenese begünstigen [102].

Nanomaterialien auf Basis von HA [25, 157] oder FA [115] eignen sich für zahnmedizinische Zwecke. So erscheint HA sowohl als *Scaffold*-Material wie auch als Material zur parodontalen Regeneration geeignet [168], während FA sich zur Remineralisierung und Vermeidung kariöser Läsionen anbietet [99]. Als Trägermaterial einer möglichen Mischung kommen bereits beschriebene thermoplastische Polymere wie PLA und PETG in Frage [143].

2.1.5 Anforderungen an Biokompatibilität für zahnmedizinisches Filament

In den USA unterliegen Medizinprodukte einer Einteilung gemäß Kriterien der FDA, wobei für Klasse I - Produkte, zu denen beispielsweise vorgefertigte, provisorische Kronen zählen, ein Qualitätsmanagement ähnlich den ISO-9001-Vorschriften eingehalten werden muss, wohingegen Vorschriften für Klasse II, zu denen Prothesenzähne gehören und für Klasse III, die Implantate umfassen, strenger reguliert sind [38]. Zahnmedizinische Materialien mit chemischer Wirkung unterliegen aktuell nicht den Arzneimittelrichtlinien der FDA, da diese nicht den von den Herstellern angegebenen Hauptanwendungsgebieten entsprechen [160]. Während gesundheitliche Unbedenklichkeit bei eingebrachten Materialien durch Klassifikationen der FDA im Mittelpunkt steht [160], liegt der Fokus bei Bewertung der Biokompatibilität auf einer beabsichtigten, synergetischen Wechselwirkung zwischen Material und Gewebe [164]. Zudem sollte es im Organismus durch dieses Material zu keiner unerwünschten, lokalen oder systemischen Nebenwirkung kommen [164].

In der vorliegenden Arbeit werden PLA und PETG als Trägermaterial [143] verwendet, da diese im Gegensatz zum möglichen, allergischen Potential [30] und Zytotoxizität [165] von Epoxid- und Acrylharzen über eine ausgezeichnete Biokompatibilität und eine von der FDA bescheinigte Sicherheit verfügen [43, 121]. Der Einsatz dieser thermoplastischen Polymere legt *Fused Filament Fabrication* als Druckverfahren fest [134] und ermöglicht die Beimischung verschiedener Wirkstoffe, etwa durch das *Hot Melt Extrusion*-Verfahren [32, 35]. Für die Beimischung eignen sich biomimetische Materialien [72, 108], die als Nanomaterial [40] in Form von Hydroxyl- und Fluorapatit [143] vorliegen und zur Steigerung der Biokompatibilität beitragen [115]. Dementsprechend können Mischungen aus PLA mit nHA oder nFA sowie PETG mit nHA oder nFA hergestellt werden [143].

Beim Einsatz als zahnmedizinisches Restaurations- oder Schienenmaterial muss die Integrität erhalten bleiben, damit Funktion und Schutz gewährleistet werden können. Eine präventive Wirkung auf Sekundärkaries durch Degradation des Materials, wie es beispielsweise bei Silikatzement durch Freisetzung von Fluorid der Fall ist [100], muss ausgeschlossen werden. Zudem sind für rekonstruktive Maßnahmen Materialien erforderlich, die mechanischen, chemischen und thermischen Belastungen in der Mundhöhle stand halten können. Der Schmelzpunkt thermoplastischer Materialien muss dementsprechend oberhalb maximal auftretender, oraler Hitzebelastungen liegen [143].

In einer Studie von D. S. Palmer *et al.* reichte die Temperaturspanne, die beim Genuss sehr kalter oder heißer Getränke an Zahnoberflächen gemessen wurde, von 0 °C bis 67 °C [117], während bei C. C. Youngson 0 °C bis 68 °C [169] und bei C. W. Barclay 0 °C bis 70 °C erreicht wurden [9]. Insgesamt scheint die intraoral tolerierte Temperatur seit Jahrzehnten zuzunehmen, wobei als Ursache hierfür die Messung an gesunden, nicht kälteempfindlichen Zähnen und das Fehlen temperaturleitfähiger Restaurationsmaterialien vermutet wird [42]. Temperaturen zugeführter Nahrung oder Getränke von bis zu 90 °C können allerdings deutlich oberhalb der an den Zahnoberflächen gemessenen Temperaturen liegen [42]. Aus diesem Grund sollte die Glasübergangstemperatur für Materialien mit

einem Einsatz in rekonstruktiver Zahnerhaltung oberhalb von 90 °C liegen, wodurch PLA zur Herstellung provisorischer oder definitiver Kronen ausscheidet [155].

PETG könnte als hitze- und säureresistentes Trägermaterial [121] für die Herstellung provisorischer oder definitiver Kronen [143] dienen, wobei bei Abrasion und Attrition je nach Beimischung nHA oder nFA freigesetzt werden [143] und dabei remineralisierendes Potential [62, 99, 115-116, 152] entfalten können. Des Weiteren wäre auch ein Einsatz als bioaktives Schienenmaterial denkbar, da PETG bereits in der Kieferorthopädie als Material für tiefgezogene Retainer verwendet wird [142].

Während bei in der Mundhöhle befindlichen Materialien, wie Kronen oder Schienen, Stabilität und Integrität im Vordergrund stehen, ist bei Gewebeersatzmaterialien eine Degradation erwünscht, da dadurch eine körpereigene Regeneration ermöglicht wird [33]. Ein Knochenersatzmaterial sollte osteoinduktive und im Idealfall auch osteogene Eigenschaften besitzen [10]. Ein parodontales Ersatzmaterial erfordert zudem ein mehrphasiges Gerüst unter Einbeziehung von Nanomaterialien, das eine Regeneration von Knochen, Epithel und Sharpey-Fasern [10] und damit auch eine parodontale Wundheilung ermöglicht [144]. Eine Umsetzung dieser Anforderungen in biologische Gerüste, die auch als *Scaffolds* bezeichnet werden [166] [91], ist durch den Einsatz von 3D-Druckverfahren möglich [161]. Als Trägermaterial hierfür eignet sich PLA aufgrund seiner Eigenschaften als resorbierendes Material [82], dessen osteoinduktive Eigenschaft sich durch Zugabe anorganischer Partikel steigern lässt [139]. Wird für die Beimischung nHA eingesetzt, zeigt sich neben osteogener Wirkung [1] und einer Regeneration des PDL [168] auch eine reduzierte Entzündungsreaktion bei Degradation [14]. Eine Steigerung der Zunahme von Knochenvolumen ist durch Zugabe von Pulpa-Stammzellen zum *Scaffold*-Gerüst aus PLA und nHA möglich [50]. Neben der Verwendung von nHA kann auch auf nFA zurückgegriffen werden, da beide Materialien hinsichtlich Knochenneubildung und mechanischer Verankerungsqualität von Implantaten keine Unterschiede zeigten [111].

Dementsprechend eignet sich PLA als Trägermaterial mit nHA oder nFA als Beimischungen zur Herstellung eines parodontalen *Scaffold*-Materials [143]. PETG als Trägermaterial hingegen eignet sich in Verbindung mit nFA zur Herstellung von Schienen oder Kronen mit remineralisierendem Potential [143].

2.1.6 Anforderung an Herstellungsverfahren für zahnmedizinisches Filament

In der Zahnmedizin ist für die Herstellung von Kronen oder Schienen die Umsetzung graziler Strukturen notwendig. Liang *et al.* stellten individuelle Schienen im FFF-Druckverfahren mit einem Düsendurchmesser von 0,35 mm her, wobei die dabei erzielte Auflösung ungenau war und den Tragekomfort reduzierte [90]. Eine Umsetzung feiner Strukturen kann durch einen Wechsel auf eine Düse mit einem Durchmesser von 0,25 mm [37] und dem Einstellen geringer Schichthöhen erreicht werden. Dabei spielt auch der Durchmesser des verwendeten Filaments eine entscheidende Rolle, da der Algorithmus von einem konstanten Durchmesser des Filaments ausgeht und Abweichungen dementsprechend zu Über- oder Unterschüssen im Druck führen [123].

Je kleiner der Düsendurchmesser ist, desto vulnerabler wird das Druckergebnis jedoch durch Unregelmäßigkeiten im Filamentdurchmesser beeinflusst. Daher scheidet das HME-Verfahren aus, da dessen Extrudate Abweichungen im Filamentdurchmesser aufweisen [11, 90, 123, 162]. Zudem benötigt der Herstellungsprozess von der Aufbereitung einzelner Bestandteile bis zum extrudierten Filament im HME-Verfahren mehrere Tage [158-159].

Imprägnationsverfahren von Filamenten erfordern eine anschließende, zeitaufwändige Trocknung [8, 85] oder sind nur zur Beschichtung mit Aluminium und Kupfer vorgesehen [24], daher scheidet diese Verfahren ebenfalls aus. Filament kann auch aus Bestandteilen von PC und ABS hergestellt werden, indem mittels FFF-Druckverfahren sternförmig gedrucktes ABS von kreisförmig gedrucktem PC eingeschlossen wird und dieser Zylinder anschließend unter Wärmezufuhr zu einem Filament gezogen wird [118]. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht für anorganische Nanomaterialien, da diese nicht als thermoplastische Kunststoffe vorliegen. Auch eine chemische Modifikation von PLA, bei der an Carboxyl- und Hydroxylgruppen eine Copolymerisation mit funktionsverbessernden Monomeren erfolgt [125], scheidet aus, da es sich sowohl bei nHA als auch bei nFA um anorganische Moleküle ohne Kohlenstoffatome und damit keine Monomere handelt.

Aus diesem Grund ist für die Beschichtung von PLA und PETG mit nHA oder nFA die Entwicklung eines neuen Verfahrens erforderlich [143]. Dieses soll gleichzeitig der Umsetzung Personalisierter Medizin [34, 65] Rechnung tragen, indem eine individuelle Dosierung von Nanomaterialien entsprechend den physiologischen Bedürfnissen von Patientinnen und Patienten vorgenommen wird [132]. Für die Herstellung dentaler Schienen oder einzelner Kronen aus patientenindividuellem, zahnmedizinischem Filament sind Mengen weniger Gramm ausreichend [143]. Auch dieser Aspekt soll im Verfahren berücksichtigt werden.

Zu dem als *Concept of Interest* (COI) bezeichneten, richtungsweisenden Konzept im Herstellungsverfahren zählen folgende Punkte [53]:

- Bei der Beschichtung soll es zu keinen oder nur geringfügigen Änderungen des Filamentdurchmessers kommen [143].
- Eine individuelle Anpassung an Bedürfnisse von Patientinnen und Patienten und die Herstellung geringer Mengen an Filament soll möglich sein [143].

Die Durchführbarkeit des neu entwickelten Herstellungsverfahrens wird anschließend mit dem *Proof of Concept* (PoC) nachgewiesen [53]. Dieses Vorgehen wird häufig bei der Entwicklung neuer Arzneimittel oder Medizinprodukte verwendet [39]. So nutzten Haddow *et al.* das PoC, um erfolgreich eine therapeutische Levofloxacin-Freisetzung aus Innenohrimplantaten nachzuweisen, die im FFF-Druckverfahren hergestellt wurden [56].

Für die Herstellung einer Maschine, die sich zur Beschichtung von Filament eignet, kann *Rapid Prototyping* (RP) als kostengünstige Lösung [20] auch in der Medizin eingesetzt werden [84]. CAD-Entwürfe eines Prototyps werden im STL-Format gespeichert, damit eine spätere Umsetzung mit 3D-Druckverfahren möglich ist [75], was auch als *Rapid Prototyping Manufacturing* (RPM) bezeichnet wird [167]. Ziel ist ein funktionsfähiger Prototyp dieser Maschine, ein sogenannter Alpha-Prototyp [74].

2.2 Fragestellung

In dieser *Proof of Concept* Studie soll untersucht werden, ob sich ein Verfahren zur Herstellung filamentbasierter, biomimetischer und bioaktiver 3D-Druckmaterialien in der Zahnmedizin entwickeln lässt [143].

3 Material und Methode

3.1 Materialauswahl zur Herstellung bioaktiver Filamente

3.1.1 PETG- und PLA-Filament als Trägermaterial

PETG wird durch Polykondensation aus 1,4-Cyclohexandimethanol und Bis(hydroxyethyl)-terephthalat gewonnen, woraus sich eine Summenformel von $C_{26}H_{42}O_8$ ableiten lässt [22-23]. Die Berechnung jeweiliger Massenanteile findet sich in Tabelle 1 und dient einem späteren Vergleich mit analysierten Massenanteilen der Kontrollgruppen aus PETG-Filament. Als PETG-Filament wurde *colorFabb_HT Clear* (colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021) mit einem Durchmesser von 1,75 mm gewählt [143]. Dieses Material ist laut FDA für Lebensmittelkontakt geeignet und hält einer dauerhaften Temperatur von 100 °C stand [171]. Damit ist es für mögliche Temperaturbelastungen von bis zu 90 °C in der Mundhöhle [42] geeignet. Die dauerhaft tolerierte Temperaturbelastung von *colorFabb_HT Clear* korreliert mit der zur Haftung auf dem Druckbett notwendigen Heizbett-Temperatur von 100-120 °C, während die Temperatur für den 3D-Druck von 250-280 °C reicht [171]. Zur Herstellung von *colorFabb_HT* wird Eastman Amphora HT5300 und Eastman Tritan™ Co-Polyester verwendet [172]. Bei *colorFabb_HT Clear* handelt es sich um transparentes Filament, womit die Auswirkungen von Beimischungen aus nHA oder nFA ohne mögliche Beeinflussung im Filament zugesetzter Farbstoffe untersucht werden konnten [143].

Tabelle 1: Berechnung der Massenanteile von glykolmodifiziertem Polyethylterephthalat / $C_{26}H_{42}O_8$

Element	Massenzahl	Indexzahl	Molare Masse	Massenanteil
C	6	26	156	59,54 %
H	1	42	42	16,03 %
O	8	8	64	24,43 %
Summe			262	100,00 %

Hinweis: Prozentangaben der Massenanteile sind gerundet.
Quelle: Eigene Darstellung

PLA besitzt folgende Summenformel: $C_3H_4O_2$ [48]. In Tabelle 2 findet sich die Berechnung der Massenanteile, die ebenso einem späteren Vergleich analysierter Massenanteile von Kontrollgruppen aus PLA-Filament dient. Die Auswahl fiel auf folgendes PLA-Filament: *extrudr PLA NX2 weiß* (Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich) mit einem Filamentdurchmesser von 1,75 mm [143]. Dieses Filament wird aus erneuerbaren Biopolymeren ohne Zusatz von Silikonen hergestellt und

erfüllt unter anderem Konformitätsansprüche von RoHS und REACH und ist nach ISO 13432 abbaubar [173]. Zudem ist dieses Material nach gegenwärtigem Stand frei von Allergenen, wird ohne recycelte Kunststoffe hergestellt [174] und ist durch die FDA zertifiziert [175]. PLA NX2 weiß benötigt eine Temperatur des Heizbettes von 20-60 °C [173] für eine Adhäsion von PLA auf dem Druckbett und eine Düsentemperatur zur Verarbeitung von 200-230 °C [173]. Es wurde ein weiß gefärbtes PLA-Filament gewählt, um etwaige Auswirkungen von Beimischungen aus nHA oder nFA auf die Farbstabilität zu untersuchen [143].

Tabelle 2: Berechnung der Massenanteile von Polylactid / C₃H₄O₂

Element	Massenzahl	Indexzahl	Molare Masse	Massenanteil
C	6	3	18	47,37 %
H	1	4	4	10,53 %
O	8	2	16	42,11 %
Summe			38	100,00 %

Hinweis: Prozentangaben der Massenanteile sind gerundet.
Quelle: Eigene Darstellung

Der Filamentdurchmesser von 1,75 mm wurde bei beiden Filamenten gewählt, da der später zur Herstellung von Prüfkörpern eingesetzte Drucker (Original Prusa i3 MK3s+, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) nur Filamente diesen Durchmessers im FFF-Druckverfahren verarbeiten kann [143]. An diesem Drucker wurde zusätzlich ein Wechsel auf eine Druckdüse mit einem Durchmesser von 0,25 mm vorgenommen, damit im späteren Verlauf die Umsetzbarkeit graziler Strukturen der Prüfkörper getestet werden konnte [143]. Für *colorFabb_HT Clear* und *extrudr PLA NX2 weiß* sind entsprechende Druckeinstellungen, wie Heizbett- und Druckdüsentemperatur, bereits werkseitig in der zum Druck notwendigen Software PrusaSlicer Version 2.5.0 (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) hinterlegt [143].

3.1.2 Nano-Hydroxylapatit und Nano-Fluorapatit als bioaktive Beimischung

Hydroxylapatit weist folgende Summenformel auf: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ [107]. In Tabelle 3 findet sich die Berechnung von Massenanteile, die ebenso einem späteren Vergleich analysierter Massenanteile dienen. In der vorliegenden Arbeit wurde Nano-Hydroxylapatitpulver der Firma Kalichem (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien) verwendet [143].

Tabelle 3: Berechnung der Massenanteile von Hydroxylapatit / $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Element	Massenzahl	Indexzahl	Molare Masse	Massenanteil
Ca	20	10	200	40,00 %
P	15	6	90	18,00 %
O	8	26	208	41,60 %
H	1	2	2	0,40 %
Summe			500	100,00 %

Hinweis: Prozentangaben der Massenanteile sind gerundet.

Quelle: Eigene Darstellung

Durch Substitution der Hydroxylgruppe von Hydroxylapatit mit Fluor entsteht Fluorapatit mit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [87, 107, 115] als Summenformel. Die Berechnung entsprechender Massenanteile kann Tabelle 4 entnommen werden, wobei auch diese einem späteren Vergleich analysierter Massenanteile dient. 10 g Nano-Fluorapatit-Pulver (Charge: RC2206379; S&C Polymer GmbH, Elmshorn, Deutschland) wurden von der Firma S&C Polymer GmbH zur Verfügung gestellt [143].

Tabelle 4: Berechnung der Massenanteile von Fluorapatit / $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Element	Massenzahl	Indexzahl	Molare Masse	Massenanteil
Ca	20	10	200	40,00 %
P	15	6	90	18,00 %
O	8	24	192	38,40 %
F	9	2	18	3,60 %
Summe			500	100,00 %

Hinweis: Prozentangaben der Massenanteile sind gerundet.

Quelle: Eigene Darstellung

3.2 Entwicklung eines Verfahrens zur Filamentbeschichtung

3.2.1 Auswahl entsprechender Verfahrenstechniken

Die Auswahl der Verfahrenstechnik musste den als COI [53] bezeichneten Punkten Rechnung tragen und in nachvollziehbare Teilschritte zerlegbar sein, um möglicherweise notwendige Änderungen umzusetzen [122]. Damit nicht reproduzierbare, manuelle Arbeitsschritte entfallen, erfordert die Umsetzung ein überwiegend mechanisches Verfahren, das die Entwicklung eines Beschichtungsgeräts erforderlich machte [143].

Abweichungen des Filamentdurchmessers zur Steigerung der Druckqualität sollten möglichst gering ausfallen [123], gleichzeitig musste Filament erhitzt werden, damit eine Mischung mit nHA oder nFA möglich war [143]. Dieser Arbeitsschritt wurde durch partielles Erhitzen der Filamentoberfläche umgesetzt [143]. Dabei lag die angestrebte Zieltemperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur von PLA oder PETG-Filament [143]. Hierbei erfolgte eine Orientierung an die für PETG [171] und PLA [173] notwendigen Heizbett-Temperaturen, die eine Adhäsion ermöglichen, aber Filament noch nicht schmelzen [143]. Auf diese Weise konnten Partikel aus nHA oder nFA anschließend in die oberflächlich erwärmte Filamentschicht inkorporiert werden [143]. Abweichungen des Filamentdurchmessers sollten deutlich geringer ausfallen als bei HME-Verfahren [11, 90, 158-159]. Zur Umsetzung einer Oberflächenerhitzung wurde das Filament durch ein wärmeleitendes Rohr geführt, wobei regulierbare, elektrothermische Heizelemente Wärme abgaben und die Temperatur über ein Thermometer kontrolliert wurde [143]. Das Rohr wurde senkrecht montiert, damit das Filament der Schwerkraft folgend nicht gestaucht oder gedehnt wurde, da sich dies ebenfalls ungünstig auf den Filamentdurchmesser auswirkt [143].

Über einen Trichter erfolgte die Zugabe von nHA oder nFA in dasselbe Rohr, durch welches das Filament geführt wurde [143]. Damit sich die Pulverkomponenten gut verteilten, wurden Trichter und Rohr durch elektrische Vibrationsmotoren in Schwingungen versetzt [143]. Verteilte Pulverkomponenten konnten am oberflächlich erwärmten Filament haften und verhinderten gleichzeitig eine ungewollte Adhäsion zwischen Filament und Rohr, da sie eine Trennschicht bildeten [143]. Die Beschichtungsmenge ließ sich durch manuelle Zugabe von nHA oder nFA regulieren, wobei in der Testphase eine Übersättigung angestrebt wurde, um die maximal mögliche Pulverinkorporation festzustellen und ein Verstopfen des Kanals durch unerwünschte Adhäsion von Rohr und Filament zu vermeiden [143].

Für eine Umsetzung in der Personalisierten Medizin scheint bei einer individuelle Versorgung von Patientinnen und Patienten ein maximaler Materialbedarf von 20 g notwendig zu sein. Diese Teilanforderung konnte über einen langsamen Filamentvortrieb erzielt werden [143].

Dabei wurde das Filament wie bei konventionell erhältlichen FFF-Drucker angetrieben: Zwei an der Außenseite ineinandergreifende Zahnräder mit einer kleinen, mittig verlaufenden Aussparung für Filament wurden von einem Elektromotor angetrieben und ermöglichten so den Vortrieb des Filaments durch das erwärmte Rohr [143].

Mit nHA oder nFA beschichtetes PETG- oder PLA-Filament kühlte nach Passage des Rohrs durch die Umgebungsluft ab und wurde in einem Sammelbehälter aufgefangen [143]. Dieser wurde so gestaltet, dass eine Montage am 3D-Drucker möglich war, um die Kontamination des beschichteten Filaments möglichst gering zu halten [143]. Im Anschluss konnte die Eignung zum Druck des beschichteten Filaments durch Herstellung von Prüfkörpern erfolgen [143].

Das hier geschilderte Verfahren ist nach Wissen des Autors noch nicht beschrieben worden. Zu den eingesetzten Verfahrenstechniken zählte zum einen die mechanische Verfahrenstechnik, mit Vortrieb des Filaments, Zerstäuben der Nanomaterialien durch Vibration und Beschichten von Filament mit Nanomaterialien und zum anderen die thermische Verfahrenstechnik, zu der die Erwärmung des Filaments über die Glasübergangstemperatur zur Inkorporation der Nanomaterialien zählte [143].

3.2.2 Konzeption eines Beschichtungsgeräts für Filament

Biomimetisches Design nimmt eine Aufteilung in Segmente vor [7]. Diese Idee aufgreifend, wurde das Beschichtungsgerät segmentiert entworfen [143]. Hierbei wurden einzelnen Modulen Aufgaben, orientiert an den zuvor dargelegten Verfahrenstechniken, zugewiesen (Abb. 1) [143] und jedes Modul nach erfolgreicher Fertigstellung und Montage auf Funktionsfähigkeit überprüft [143]. Die Herstellung einzelner Module erfolgte mit dem RP-Verfahren, da dieses eine kostengünstige Umsetzung bietet [20]. Beim Design der Module wurde auf eine skelettierte Bauweise geachtet, da diese Bauweise materialsparendes Arbeiten ermöglicht und zudem Druck- und Herstellungszeit reduziert werden kann. Die Herstellung einzelner Module erfolgte dabei durch das FFF-Druckverfahren [143], das zu RPM zählt [167].

Einzelne Module wurden zu einem funktionsfähigen Alpha-Prototyp [74] zusammengesetzt. Dessen Funktion wurde anschließend hinsichtlich erfolgreicher Beschichtungen von PETG- und PLA-Filamenten mit nHA und nFA überprüft [143].

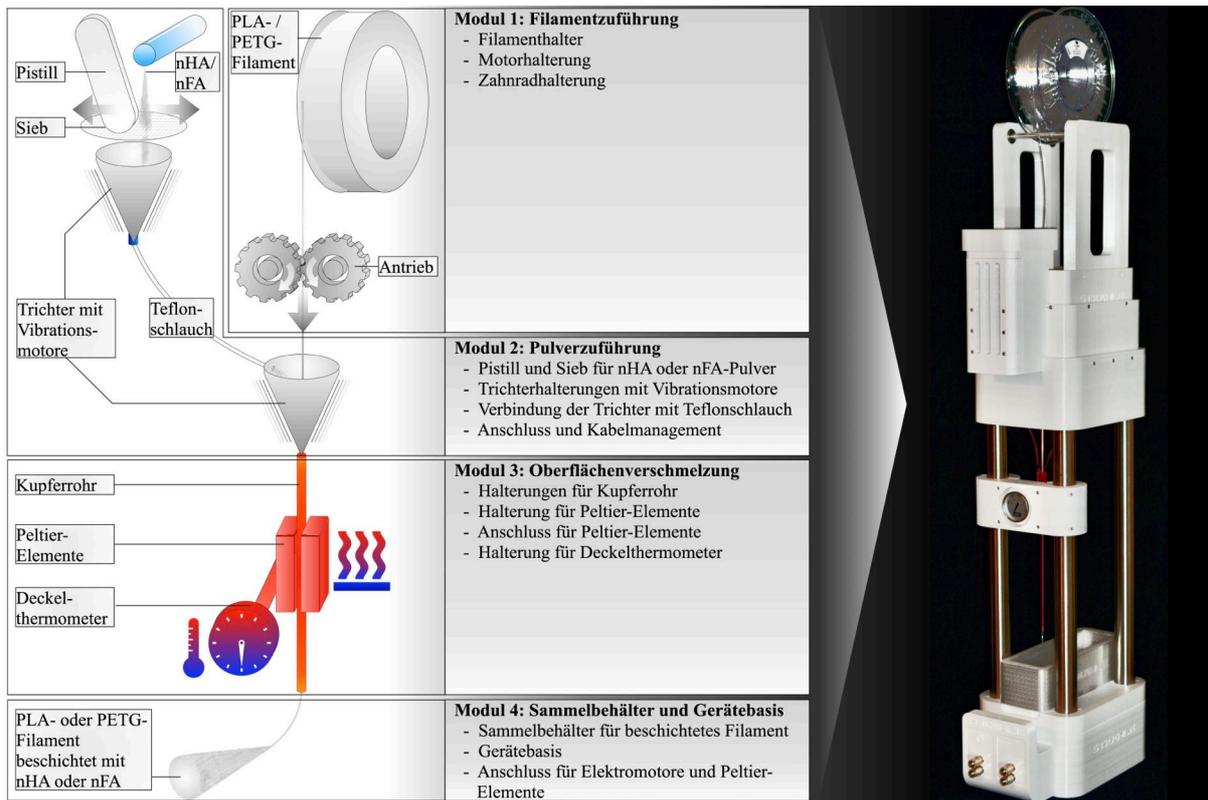


Abb. 1: Skizze von Modulen 1 - 4 eines Beschichtungsgeräts für Filament und fertiger Prototyp. Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

Modul 1 dient der Filamentzuführung und zum Vortrieb des PLA- oder PETG-Filaments

Modul 2 dient der Zuführung von Nano-Hydroxylapatit (nHA) oder Nano-Fluorapatit (nFA) zum Filament, wobei ein feiner Pulverfilm durch Vibrationen erzeugt wird

Modul 3 dient der Oberflächenverschmelzung von PLA- oder PETG-Filament mit nHA oder nFA

Modul 4 ermöglicht mit Gerätebasis einen sicheren Stand und Anschluss des Gerätes, wobei ein herausnehmbarer Sammelbehälter zur Weiterverarbeitung von beschichtetem Filament dient

Als Basismaterial der Module wurde als Filament *Prusament PETG Signal White* (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) gewählt [143]. Die Glasübergangstemperatur von *Prusament PETG Signal White* korreliert mit der Heizbett-Temperatur von $80\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ [176]. Im Vergleich zu *colorFabb_HT Clear* war *Prusament PETG Signal White* zum Herstellungszeitpunkt in größeren Mengen verfügbar, die für die Herstellung benötigt wurden. PETG wurde aufgrund seiner Eigenschaften ausgewählt, zu denen Hitzebeständigkeit, eine hohe chemische Beständigkeit und Zähigkeit zählen [138]. Von der Widerstandskraft gegenüber physikalischen oder chemischen Einflüssen betrachtet liegt PETG zwischen ABS und PLA [66]. PLA schied als Filament zur Modulherstellung aus [143]. Zum einen fällt die Glasübergangstemperatur von PLA mit 60 °C [155] gering aus und kann Glasübergangstemperaturen von zu beschichtendem PLA- und PETG-Filament nicht standhalten [143]. Zum anderen kann PLA mechanische Stabilität durch Degradationsprozesse verlieren [138].

Jedes Modul wurde einzeln mit einer 3D-Software (SketchUp, Trimble®, Sunnyvale, USA) entworfen [143] und als Collada-Datei gespeichert. Diese wurde mittels weiterer Software, Blender® 3.3.0 (Blender®, Blender Foundation, Amsterdam, Niederlande), in eine STL-Datei umgewandelt. Aus dieser STL-Datei wurde mit PrusaSlicer Version 2.5.0 (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) ein G-Code erstellt [143]. Dabei wurden die werksseitig hinterlegten Einstellungen der *Slicing*-Software beibehalten [143]. Hierbei wurde keine Reduzierung der Druckzeit vorgenommen [143]. Eine reduzierte Druckzeit kann zum partiellen Auftrag zusätzlicher Schichten während des Druckprozesses führen, wobei sich dies ungünstig auf mechanische Belastungen auswirken kann [114]. Innerhalb eines gedruckten Objektes beeinflussen Schichtdicken und Überlappen gedruckter Strukturen die mechanische Steifheit maßgeblich [113]. Aus diesem Grund erfolgte eine visuelle Kontrolle des Druckvorgangs [143].

Um Hohlräume zu füllen, bietet PrusaSlicer Version 2.5.0 eine Auswahl an verschiedenen Strukturen und Füllmustern [143]. Diese werden als *Infill* bezeichnet [143]. Gyroide und kubische Füllmuster weisen gute mechanische Eigenschaften auf [76]. Daher wurden vorrangig diese Füllmuster für einzelne Module gewählt [143]. Eine Reduzierung der Druckzeit konnte über die Intensität des *Infills* und dem damit verbundenen Arbeitsweg des Druckkopfes vorgenommen werden: Je größer das Modul war, desto geringer wurde die Dichte des *Infills* gewählt, wodurch die Druckzeit verringert wurde [143].

Für jedes Modul wurde ein einzelner G-Code erstellt [143]. Diese wurden jeweils mit einem 3D-Drucker (Original Prusa i3 MK3S, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) mit einer Messingdüse E3D V6 mit 0,4 mm Durchmesser (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) und einer Federstahl Druckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik), die für den Druck von PETG erforderlich ist, hergestellt [143]. Die Herstellung der Drucke erfolgte bei einer Raumtemperatur von 18-22 °C [143]. Einzelne Druckeinstellungen variierten dabei je nach Größe des Moduls und benötigter Auflösung.

3.3 Konstruktion eines Beschichtungsgeräts für Filament

3.3.1 Modul 1 - Filamentzuführung

Die Entwicklung von Modul 1 für die Filamentzuführung wurde in mehrere Abschnitte unterteilt. Zunächst wurde ein Zahnradgehäuse gedruckt, in das ein Zahnrad für den späteren Filamenteinzug montiert wurde. Anschließend erfolgte die Montage dieses Zahnradgehäuses in ein gedrucktes Motorgehäuse, in dem sich ein Schneckengetriebemotor mit zum Zahnradgehäuse passenden Zahnradritzel befand [143]. Aufgabe von Motor- und Zahnradgehäuse ist Filamenteinzug und -vortrieb [143]. Die Lagerung des Filaments erfolgt auf kugelgelagerten Wellen in Spulenhaltern, die für Modul 1 zum Abschluss gedruckt und im Motorgehäuse befestigt wurden. Die Drucke von Zahnradgehäuse, Motorgehäuse und Spulenhaltern wurden mit einem Original Prusa i3 MK3S und einer Messingdüse E3D V6 mit 0,4 mm Durchmesser auf einer Federstahl Druckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt durchgeführt. Als Druckmaterial wurde für alle Drucke von Modul 1 als Filament *Prusament PETG Signal White* gewählt.

Als erstes Teil von Modul 1 wurde ein zweiteiliges Zahnradgehäuse zum Schutz vor Eindringen unerwünschter Fremdkörper beim späteren Filamenteinzug durch das Zahnrad entworfen. Dieses wurde mit SketchUp gezeichnet und als Collada-Datei gespeichert. Mittels Blender® 3.3.0 wurde daraus eine STL-Datei erstellt und aus dieser mit PrusaSlicer Version 2.5.0 ein G-Code generiert. Die Druckeinstellungen finden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Druckparameter für Komponenten des zweiteiligen Zahnradgehäuses von Modul 1

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	50 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	29,66 g
Druckzeit	265 min

Quelle: Eigene Darstellung

Entsprechende Aussparungen für Zahnrad, Verschraubungen und weitere Materialien (Abb. 2) befanden sich in beiden Gehäusehälften. In die massiv gestaltete Gehäusehälfte wurde Welle (Abb. 3a) und Zahnrad des Bondtech drive gear kit (Bondtech AB, EAN-13: 7350011410194, Värnamo, Schweden) eingesetzt und beide Gehäusehälften anschließend in Pfeilrichtung (Abb. 3a) zusammengesetzt. An der Steckverschraubung QSM-M5-4 (Festo Vertrieb GmbH & Co. KG, Esslingen, Deutschland) wurde ein Dichtungsring (Abb. 3b) entfernt, damit für das spätere Eindrehen die gesamten Schraubenwindungen der Steckverschraubung verwendet werden konnten. Das Festdrehen von drei M3x40 Zylinderschrauben mit Innensechskant (ISK) (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) in die in beiden Gehäusehälften jeweils vorgesehenen Bohrlöchern erfolgte mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel (Stiftschlüsselset im ProStar Halter, EAN-13: 4010995071851, Wiha Werkzeuge GmbH, Schonach) so, dass sich das Zahnrad anschließend ohne Widerstand bewegen ließ (Abb. 4).

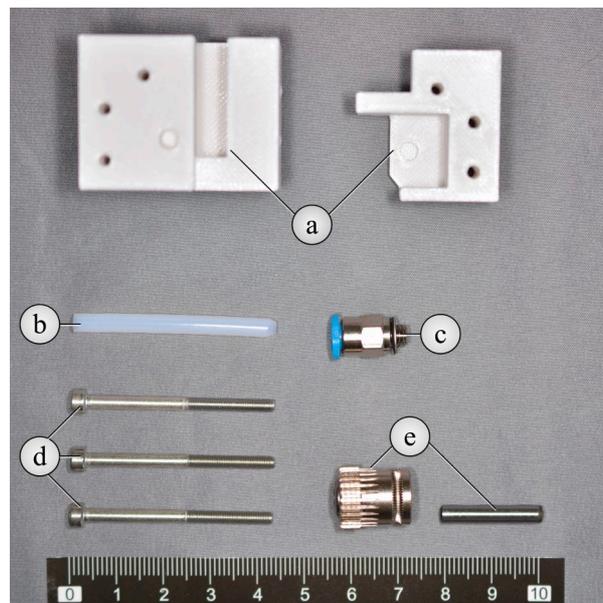


Abb. 2: Benötigte Materialien für ein zweiteiliges Zahnradgehäuse. Eigene Darstellung

- a) gedrucktes, zweiteiliges Gehäuse
- b) *Hotend* Polytetrafluorethylen (PTFE) tube, MK3S+, MMU2S (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- c) Steckverschraubung QSM-M5-4
- d) drei Zylinderschrauben mit Innensechskant (ISK) M3x40
- e) Teile des Zahnradsatzes Bondtech drive gear kit: Zahnrad und Welle

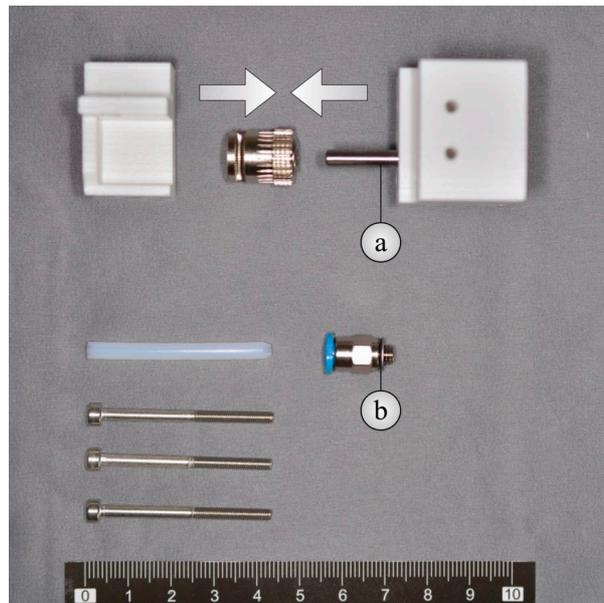


Abb. 3: Einsetzen des Zahnradatzes. Eigene Darstellung
a) Zahnrad und Welle des Zahnradatzes Bondtech drive gear kit
b) Dichtungsring der Steckverschraubung QSM-M5-4

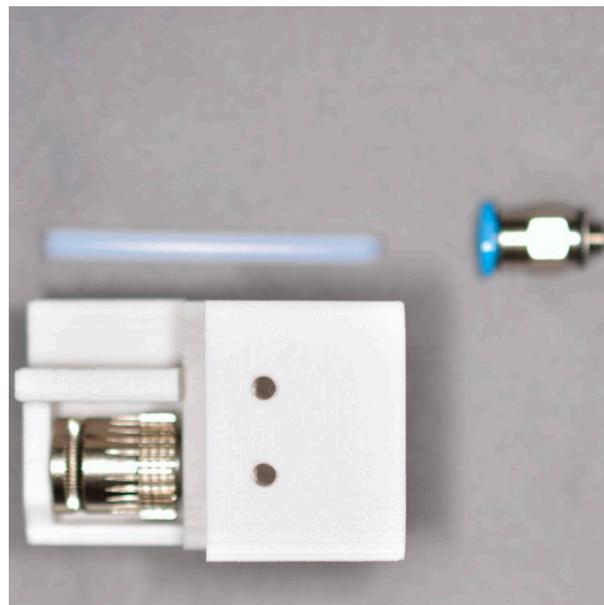


Abb. 4: Zusammengeschraubte Gehäusenhälften. Eigene Darstellung

An die Oberseite des Zahnradgehäuses wurde die Steckverschraubung (Abb. 2c) eingedreht und in diese (Abb. 5a) das Hotend PFTE tube (Abb. 2e) eingeführt. Krümmungen des PFTE-Rohrs konnten durch manuelles Korrekturbiegen begradigt werden, um späteres Einführen von Filament zu erleichtern. Zwei M3n-Sechskantmutter (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) (Abb. 5b) fanden in entsprechenden Aussparungen des Gehäuses Halt durch Klemmpassung.

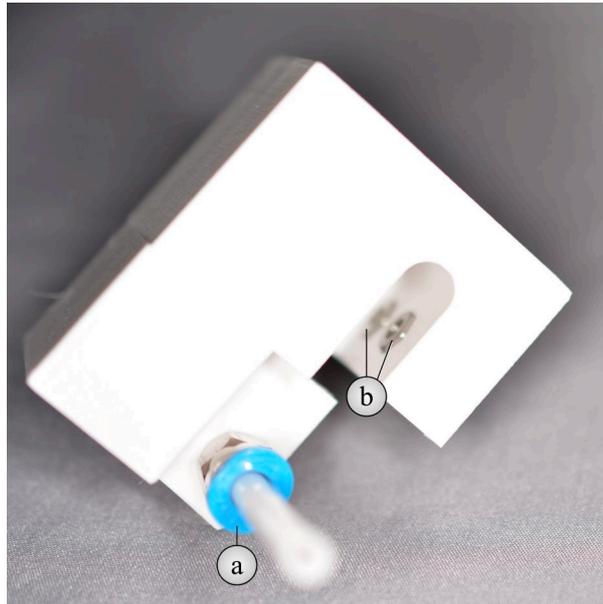


Abb. 5: Montiertes Zahnradgehäuse. Eigene Darstellung

- a) Steckverschraubung QSM-M5-4 ohne Dichtungsring mit *Hotend* PTFE tube
- b) zwei M3n-Sechskantmuttern

Für den Filamentvortrieb kam ein 12 V 12 RPM DC-Schneckengetriebemotor (Miskall, ASIN: B0BGRCCN2L, Wuhan Papamao E-Commerce Co., Ltd., Wuhan, Volksrepublik China) mit 8 mm Welle (Abb. 6a) und einem Nennstrom $\leq 1,6$ A zum Einsatz. Ein beabsichtigter langsamer Vortrieb von Filament erfolgte aufgrund der Umdrehungszahl von 12 U / min [143], wodurch eine Herstellung patientenindividualisierter kleiner Mengen möglich wurde. Zudem ermöglicht ein langsamer Vortrieb eine entsprechend lange Kontaktzeit von Filament und Pulver zur Oberflächenverschmelzung im Kupferrohr von Modul 3 (siehe Seite 32).

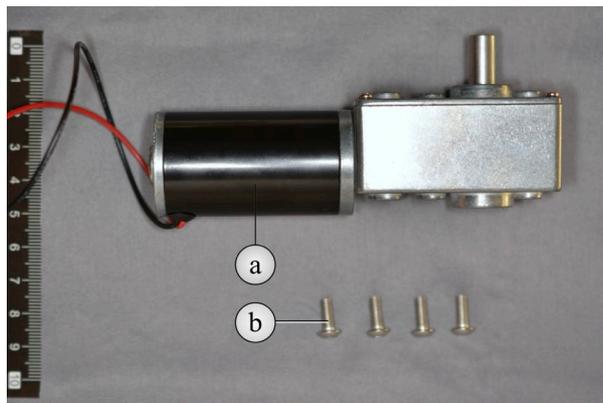


Abb. 6: Schneckengetriebemotor für Filamentvortrieb. Eigene Darstellung

- a) 12 V 12 RPM DC-Schneckengetriebemotor mit 8 mm Welle
- b) vier Schrauben Innensechskant (ISK) M4x10r (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) zur späteren Montage

Das Motorgehäuse mit einer Länge von 190 mm, einer Breite von 146,03 mm und einer Höhe von 70 mm wurde mit SketchUp für die Aufnahme des Schneckengetriebemotors (Abb. 7a) erstellt. Über Blender® 3.3.0 erfolgte eine Umwandlung in eine STL-Datei und daraus die Erstellung eines G-Codes mit PrusaSlicer 2.5.0. Aufgrund der Größe wurde das *Infill* auf 15% reduziert und die Druckschicht auf 0,20 mm erhöht. Weitere Druckparameter finden sich in Tabelle 6:

Tabelle 6: Druckparameter für Motorgehäuse von Modul 1

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	349,16 g
Druckzeit	1.638 min

Quelle: Eigene Darstellung

Der Schneckengetriebemotor (Abb. 7b) wurde im Motorgehäuse platziert (Abb. 7a) und seitlich mit vier Schrauben M4x10r mit einem 3,0 mm Innensechskantschlüssel (Stiftschlüsselset im ProStar Halter, EAN-13: 4010995071851, Wiha Werkzeuge GmbH, Schonach) festgezogen (Abb. 8).



Abb. 7: Aufsicht auf das Motorgehäuse. Eigene Darstellung

- a) gedruckte Motorhalterung
- b) platzierter 12 V 12 RPM DC-Schneckengetriebemotor mit 8 mm Welle



Abb. 8: Seitenansicht des Motorgehäuses. Eigene Darstellung

An der Stirnseite des Motorgehäuses erfolgte die Montage von zwei Zylinderschrauben ISK M3x40 (Abb. 9a) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel. Auf die Zylinderschrauben wurden zwei Rollfedern (Abb. 9b) (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) geschoben. Das zum fertiggestellten Zahnradgehäuse passende und zum Bondtech drive gear kit gehörende Zahnradritzel (Abb. 9c) wurde auf der Antriebswelle des Schneckengetriebemotors platziert. Die auf dem Zahnradritzel vom Hersteller montierte M4x3 setscrew-Schraube von Bondtech drive gear kit (Bondtech AB, Värnamo, Schweden) wurde mit einem 1,5 mm Innensechskantschlüssel (Stiftschlüsselset im ProStar Halter, EAN-13: 4010995071851, Wiha Werkzeuge GmbH, Schonach) leicht festgezogen, damit eine spätere Ausrichtung und Richtungskorrektur des Zahnradritzels möglich war.

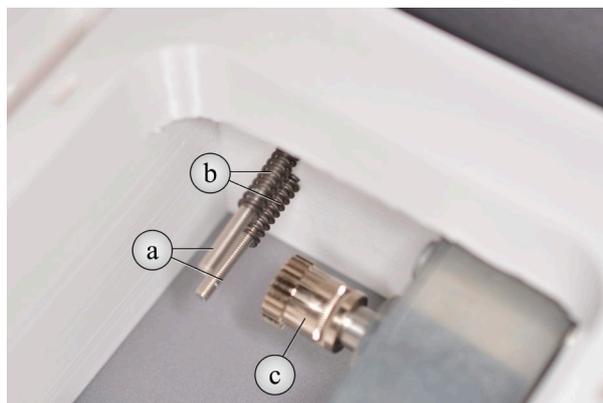


Abb. 9: Innenansicht des Motorgehäuses vor Montage des Zahnradgehäuses.

Eigene Darstellung

- a) zwei Zylinderschrauben ISK M3x40
- b) zwei Rollfedern
- c) Zahnradritzel von Bondtech drive gear kit, EAN-13: 7350011410194 (Bondtech AB, Värnamo, Schweden)

Nach Einführen des fertiggestellten Zahnradgehäuses (Abb. 5) erfolgte das Festziehen beider Zylinderschrauben ISK M3x40 (Abb. 9a) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel. Danach wurde das Zahnradritzel auf der Antriebswelle (Abb. 9c) so ausgerichtet, dass die äußeren Zahnradkränze beider Zahnräder ohne Versatz ineinander griffen. Anschließend wurde die M4x3 setscrew-Schraube mit einem 1,5 mm Innensechskantschlüssel festgezogen (Abb. 10).

Die Rollfedern ermöglichen dem Zahnrad des Zahnradgehäuses Vorwärts- und Rückwärtsbewegungen (siehe Pfeile in Abb. 10), wodurch produktionsbedingte Abweichungen des Filamentdurchmessers ausgeglichen werden können. Auf diese Weise kann das Zahnrad im Zahnradgehäuse bei einem größeren Filamentdurchmesser zur Stirnseite hin ausgelenkt werden. Bei einem geringeren Filamentdurchmesser erfolgt die Ausgleichsbewegung durch die Rollfedern von der Stirnseite weg. In beiden Fällen greifen die Zahnradkränze immer noch ineinander, wodurch ein Filamentvortrieb gewährleistet ist.



Abb. 10: Aufsicht auf das fertiggestellte Motorgehäuse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Zahnradgehäuse
- b) zwei Rollfedern
- c) M4x3 setscrew-Schraube von Bondtech drive gear kit
- d) 12 V 12 RPM DC-Schneckengetriebemotor

Nach Montage des fertiggestellten Motorgehäuses erfolgte ein Testlauf, bei dem ein 1.000 mm langes Stück von *Prusament PETG Signal White* verwendet wurde. Hierfür wurde als Stromversorgung ein Labornetzteil Basetech BT-305 (Bastech, EAN-13: 4016138679137, Conrad Electronic SE, Hirschau, Deutschland) mit folgender Einstellung eingesetzt: $U = 12\text{ V}$ und $I = 0,5\text{ A}$. Die Stromstärke reduzierte sich während des Betriebes von 0,50 A auf 0,30 A. Filamenteinzug und -vortrieb erfolgten dabei problemlos. Das Kabelmanagement erfolgte durch die im Motorgehäuse befindliche kreisrunde Aussparung (Abb. 11c). Acht Vierkantmuttern M3nS (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) wurden in im Motorgehäuse befindlichen Schlitzen eingebracht (Abb. 11 siehe Pfeile). Die Vierkantmuttern dienten der mit Modul 2 erfolgenden stabilen Befestigung.

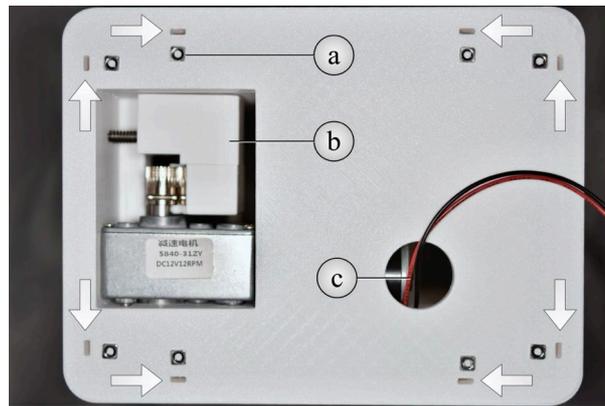


Abb. 11: Ansicht von unten auf das fertiggestellte Motorgehäuse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) acht Vierkantmutter M3nS
- b) Zahnradgehäuse
- c) Aussparung für Kabelmanagement des 12 V 12 RPM DC-Schneckentriebemotors

Für die Fertigstellung von Modul 1 war neben der bereits fertiggestellten Antriebseinheit für Filament-einzug und -vortrieb noch eine Halterung für die Filamentspule erforderlich. Das Prinzip des Spulenhalters orientierte sich am Design der Firma Prusa für ein MMU2S upgrade kit (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) [177]: Dabei wird die Filamentspule auf kugelgelagerte Wellen gesetzt, wodurch ein Abrollen mit geringem Kraftaufwand ermöglicht wird (Abb. 12). Zudem ist ein leichter Wechsel der Filamentspule möglich. Bei dem von Prusa Research a.s. gewählten Entwurf (Abb. 12) erfolgt die Zugrichtung des Filaments waagrecht (Abb. 12c), während bei der Konstruktion des Spulenhalters für das Filamentbeschichtungsgerät eine vertikale Zugrichtung zum Einsatz kam. Dies ermöglichte mehr Stabilität bei der Führung der Filamentspule, da sowohl Schwerkraft als auch Zugrichtung zusammen als vertikale Kraft auf die Filamentspule einwirken.

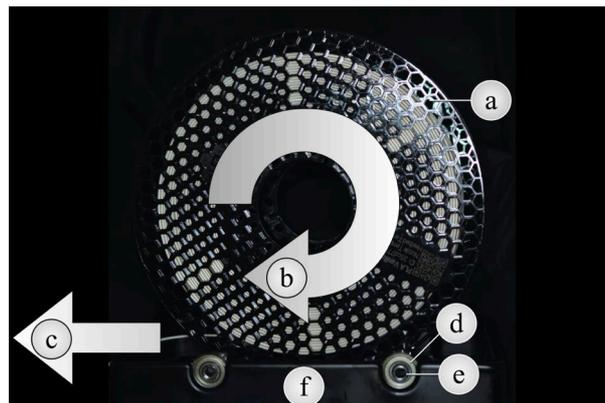


Abb. 12: Seitenansicht eines Spulenhalters der Firma Prusa für ein MMU2S upgrade kit.

Eigene Darstellung

- a) Filamentspule PLA Vanilla White (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- b) Bewegung der Filamentspule im Uhrzeigersinn beim Abrollen von Filament
- c) Zugrichtung beim Abrollen von Filament
- d) Kugellager (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- e) Welle (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- f) Basis / Unterteil des Spulenhalters (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)

Mit SketchUp erfolgte das Design des Spulenhalters, welches mit Blender® 3.3.0 in eine STL-Datei transferiert wurde. Aus dieser wurde mit PrusaSlicer 2.5.0 ein G-Code mit folgender Druckeinstellung (Tabelle 7) erstellt. Ein einzelner Spulenhalter wies eine Länge von 235 mm, eine Breite von 145 mm und eine Höhe von 20 mm auf.

Tabelle 7: Druckparameter eines Spulenhalters (von insgesamt zwei benötigten) von Modul 1

Druckertyp / Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	Stützen nur auf dem Druckbett
Filamentbedarf	165,45 g
Druckzeit	699 min

Quelle: Eigene Darstellung

Bei einem Druck ohne Stütze führte das spätere Einsetzen der Kugellager (Abb. 13b und Abb. 16d) zu Spannungsrissen (Abb. 13a), daher wurde dieser Druck nicht verwendet und es wurde die Option „Stützen nur auf dem Druckbett“ (Tabelle 7) ausgewählt. Nachdem der Druck abgekühlt war, konnte die Stütze (Abb. 14a) durch seitliches Wegbrechen mit der Hand entfernt werden, wodurch nur noch der Spulenhalter übrig blieb (Abb. 15). Es wurden insgesamt zwei Spulenhalter gedruckt, da für jede Seite ein Spulenhalter benötigt wurde.



Abb. 13: Seitenansicht eines Spulenhalters mit Spannungsriss. Eigene Darstellung

- a) Spannungsriss
- b) Kugellager

In jeden Spulenhalter wurden zwei Kugellager (Original Prusa i3 MMU2s upgrade kit for mk2.5s & mk3s/+, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) eingesetzt, die durch Klemmpassung hielten (Abb. 17). Für diesen Zweck wurde der Durchmesser für die Kugellager mit 21,82 mm geringer gestaltet als der tatsächliche Durchmesser der Kugellager mit 22,0 mm (Abb. 16d). Die Vertiefung der Durchmesser im Spulenhalter wurde zweistufig gestaltet: Die erste Vertiefung von 7,0 mm ermöglichte ein bündiges Einsetzen der 7,0 mm breiten Kugellager. Darunter befand sich eine zweite Vertiefung mit 21,42 mm Durchmesser und 2,0 mm Tiefe. Auf diese Weise können sich die Wellen bei Bedarf seitlich bewegen, ohne dass Reibungen am Rand der Wellen mit dem Spulenhalter entstehen, die eine Abstützung über Kugellager verhindern würden.

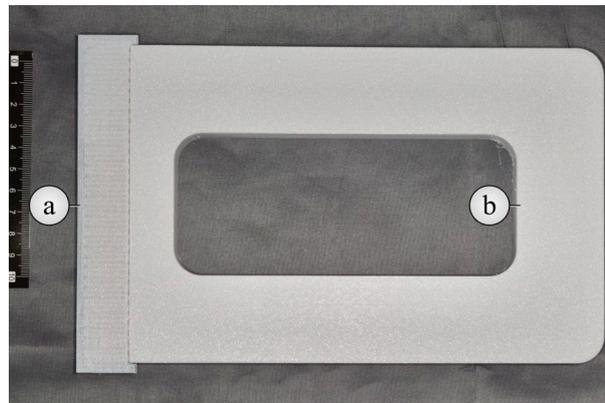


Abb. 14: Seitenansicht des Spulenhalters mit Stützstruktur. Eigene Darstellung
a) Stütze
b) Spulenhalter

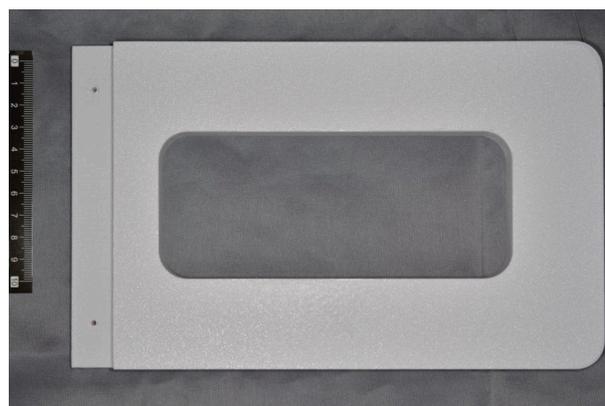


Abb. 15: Seitenansicht des Spulenhalters mit entfernter Stütze. Eigene Darstellung

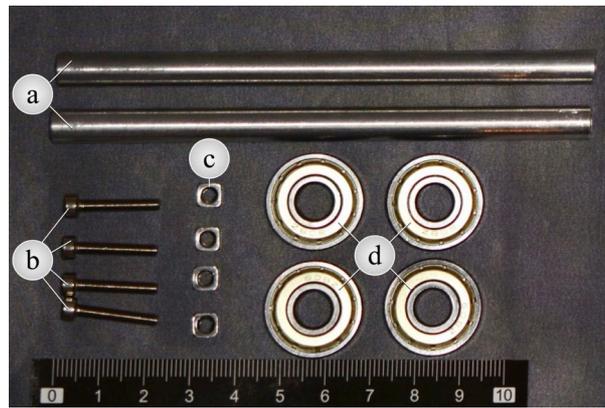


Abb. 16: Benötigte Materialien für Spulenhalter. Eigene Darstellung

- a) zwei Wellen, Original Prusa i3 MMU2s upgrade kit for mk2.5s & mk3s/+ (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- b) vier Zylinderschrauben Innensechskant (ISK) M3x20, Original Prusa i3 MMU2s upgrade kit for mk2.5s & mk3s/+, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- c) vier Vierkantmutter M3nS, Original Prusa i3 MMU2s upgrade kit for mk2.5s & mk3s/+, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- d) vier Kugellager

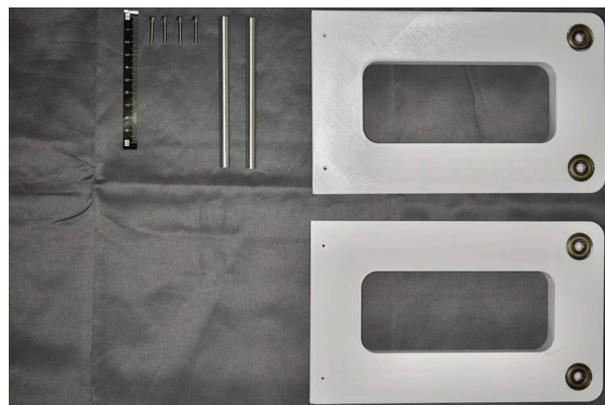


Abb. 17: Ansicht auf innere Anteile von zwei fertiggestellten Spulenhaltern mit eingesetzten Kugellagern. Eigene Darstellung

In die Kugellager beider Spulenhalter wurden zuerst die Wellen (Abb. 16a) eingesetzt. Anschließend wurden beide Spulenhalter in das fertiggestellte Motorgehäuse (Abb. 10) eingesteckt und vier Vierkantmutter M3nS in entsprechende Schlitze des Motorgehäuses geschoben (Abb. 18 siehe Pfeile). Danach erfolgte die seitliche Verschraubung mit vier Zylinderschrauben ISK M3x20 und einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel, womit Modul 1 fertiggestellt war (Abb. 19 und Abb. 20).

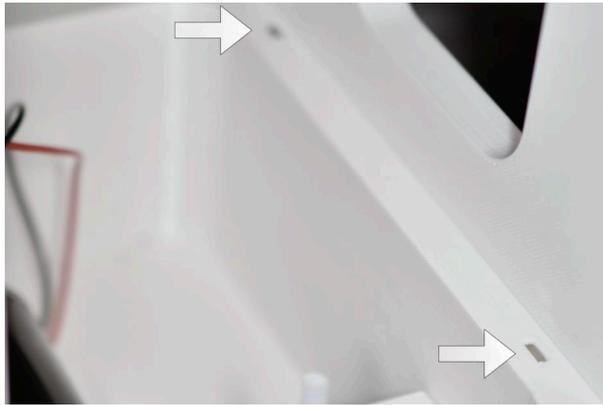


Abb. 18: Schräge Aufsicht des eingesetzten Spulenhalters in das Motorgehäuse.
Eigene Darstellung



Abb. 19: Seitenansicht des fertiggestellten Modul 1 mit festgeschraubten Spulenhaltern.
Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

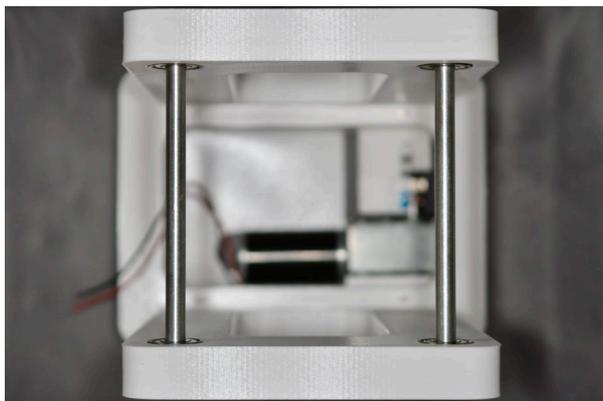


Abb. 20: Aufsicht auf das fertiggestellte Modul 1. Eigene Darstellung

Weitere Module, die auf Modul 1 aufbauend gestaltet waren, orientierten sich in der Entwicklung entsprechend an bereits gedruckte Module [143]. In SketchUp wurden Dateien von Modul 1 digital zusammengesetzt [143]. Darauf aufbauend konnte das nachfolgende Modul 2 entsprechend konstruiert werden [143]. Mit dieser Datei konnten die Konstruktionen von Modul 2 den Grundrissen von Modul 1 genau angepasst werden [143]. Dabei erfolgten Entwürfe neuer Module unter Zuhilfenahme bereits erfolgter Bauteile und Module, wobei Abmessungen und Volumen stets so gering wie möglich gehalten wurde. Dieses Vorgehen wurde auch für nachfolgende Bauschritte von Modul 3 und 4 beibehalten [143]. Zum einen ermöglichte dieses Vorgehen eine schnellere Umsetzung unter Gesichtspunkten von RP [20] und zum anderen einen effizienten und nachhaltigen Umgang mit thermoplastischen Ressourcen.

3.3.2 Modul 2 - Pulverzuführung

Modul 2 dient der Pulverzuführung von Nano-Hydroxylapatit oder Nano-Fluorapatit für die spätere Filamentbeschichtung von PETG und PLA [143]. Durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung neigten nHA und nFA zur Aggregation der Nanopartikel, wodurch entstandene Partikel Größen von mehreren Millimetern erreichen konnten [143]. Diese Beobachtung zeigt sich auch bei der Aggregation von Nanopartikeln aus Kieselsäure, wobei es bei hoher Luftfeuchtigkeit zu einer Neuordnung der Nanopartikel zum Ausgleich von Kapillarkräften kommt [79]. Durch Agglomeration von nHA oder nFA wäre ein Anhaften oder Verschmelzen mit dem Filament nicht mehr möglich gewesen [143].

Eine Zerkleinerung aggregierter Partikel aus nHA- und nFA-Pulver war jedoch durch Sieben mit einem dafür entworfenen Sieb und Pistill möglich [143]. Das hierdurch aufgelockerte nHA oder nFA gelangte in einen Trichter, der in einem Trichtergehäuse befestigt wurde. Über einen PTFE-Schlauch rieselten nHA oder nFA in einen weiteren Trichter, durch den mittig PETG- oder PLA-Filament zugeführt wurden [143]. Dieser zweite Trichter wurde in einem Verbindungsgehäuse montiert, welches abschließend Modul 1 und Trichtergehäuse miteinander verband [143].

Die Drucke von Siebhalterung, Trichtergehäuse, Trichterabdeckung, Motorhalterungen und Verbindungsgehäuse erfolgten mit einem Original Prusa i3 MK3S und einer Messingdüse E3D V6 mit 0,4 mm Durchmesser auf einer Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt. Als Druckmaterial für diese Drucke wurde *Prusament PETG Signal White* verwendet. Im Gegensatz dazu erfolgten Drucke von Pistill und Siebeinsatz separat mit einem Original Prusa i3 MK3S + (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik), dessen Messingdüse modifiziert wurde. Statt einer E3D V6 Düse mit 0,4 mm Durchmesser wurde eine E3D V6 Düse mit 0,25 mm Durchmesser (Nozzle Fun Pack, E3D-Online, Oxfordshire, Vereinigtes Königreich) gemäß Herstelleran-

weisung montiert. Die 0,25 mm Düse ermöglichte eine filigranere Gestaltung der Drucke als eine 0,4 mm Düse, was für die Gestaltung enger Maschen des Siebeinsatzes und graziler, runder Enden des Pistills notwendig war.

Zunächst wurden Pistill und Siebeinsatz entwickelt. Für die Herstellung von Pistill und Siebeinsatz wurde jeweils das gleiche Filament ausgewählt, das später beschichtet werden sollte [143]. Grund hierfür war der beim Sieben entstehende mögliche Abrieb von Pistill und Siebeinsatz. Falls es beim Sieben von nHA oder nFA mit dem Pistill zu Materialabrieb kam, entstanden Partikel aus dem gleichen Material wie das später verwendete Filamentträgermaterial [143]. Damit kam es zu keiner Verunreinigung infolge Abrieb durch andere Materialien, wie dies zum Beispiel bei Verwendung eines anderen Filaments bei einer später erfolgenden Materialanalyse der Fall gewesen wäre [143]. Für *colorFabb_HT Clear*, einem PETG-Filament, wurde für Pistill und Siebeinsatz ebenfalls *colorFabb_HT Clear* verwendet. Insgesamt wurden zwei Pistille aus *colorFabb_HT Clear* gefertigt, damit ein Set für die Beschichtung von nHA und ein weiteres für die Beschichtung von nFA zur Verfügung stand. Für *extrudr PLA NX2 weiß*, einem PLA-Filament, kam entsprechend *extrudr PLA NX2* für Pistill und Siebeinsatz zum Einsatz. Auch hier wurden zum Ausschluss von Kontamination zwei Pistille und zwei Siebe aus *extrudr PLA NX2 weiß* angefertigt.

Das Pistill (Abb. 21) mit einer Länge von 175 mm, Breite von 30 mm und Höhe von 15 mm wurde mit SketchUp gestaltet und mittels Blender® 3.3.0 in eine STL-Datei umgewandelt. Aus dieser Datei wurden mit PrusaSlicer 2.5.0 zwei G-Codes erstellt. Unterschiede des G-Codes ergaben sich durch die verwendeten Filamente *colorFabb_HT Clear* (Tabelle 8) und *extrudr PLA NX2 weiß* (Tabelle 9).

Tabelle 8: Druckparameter des Pistill aus *colorFabb_HT Clear* für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	25 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	22,16 g
Druckzeit	259 min

Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 9: Druckparameter des Pistill aus *extrudr PLA NX2 weiß* für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	25 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	23,57 g
Druckzeit	267 min

Quelle: Eigene Darstellung

Bei der Herstellung eines Pistills aus *colorFabb_HT Clear* (Abb. 21) wurde eine Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt verwendet. Bei der Verwendung von *extrudr PLA NX2 weiß* kam eine Federstahldruckplatte mit glatter doppelseitiger PEI-Schicht (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) zum Einsatz, die für den Druck von PLA-Filament notwendig ist.



Abb. 21: Aufsicht auf das Pistill aus *colorFabb_HT Clear*.
Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

Der Siebeinsatz (Abb. 22) wurde mit quadratischen Abmessungen von 63,4 mm Kantenlänge und einer Höhe von 2,0 mm mit SketchUp entworfen, mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code umgewandelt.

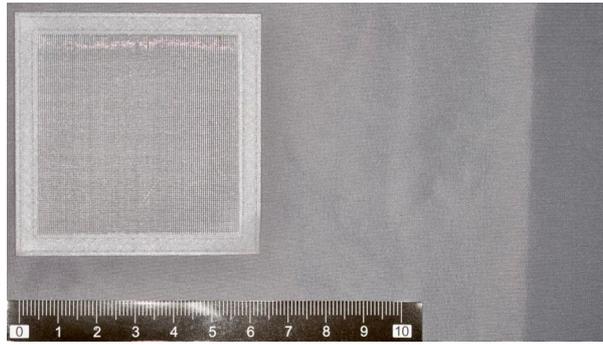


Abb. 22: Aufsicht auf den Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear*. Eigene Darstellung

Wie beim Pistill ergaben sich für den Siebeinsatz Unterschiede durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Filamenten, woraus jeweils ein G-Code für *colorFabb_HT Clear* (Tabelle 10) und für *extrudr PLA NX2 weiß* (Tabelle 11) entstand. Bei der Herstellung des Siebeinsatzes aus *colorFabb_HT Clear* (Abb. 22) wurde erneut eine Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt verwendet, während bei der Verwendung von *extrudr PLA NX2 weiß* eine Federstahldruckplatte mit glatter doppelseitiger PEI-Schicht zum Einsatz kam, die zum Druck von PLA erforderlich ist. Mit einer K-Feile ISO 15 (VDW@STERILE K-Feilen, V04 0363 025 015, VDW GmbH, München, Deutschland) wurde die Gängigkeit der 0,26 mm breiten Siebmaschen (Abb. 23b) des 2 mm dicken Siebeinsatzes nach Herstellung überprüft. Kleinere Strukturen als 0,26 mm sind mit einer 0,25 mm Düse nicht druckbar.

Tabelle 10: Druckparameter des Siebeinsatzes aus *colorFabb_HT Clear* für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	DETAIL
Schichthöhe	0,10 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	20 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	7,96 g
Druckzeit	221 min

Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 11: Druckparameter des Siebeinsatzes aus *extrudr PLA NX2 weiß* für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
Druckeinstellung	DETAIL
Schichthöhe	0,10 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	20 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	8,77 g
Druckzeit	221 min

Quelle: Eigene Darstellung

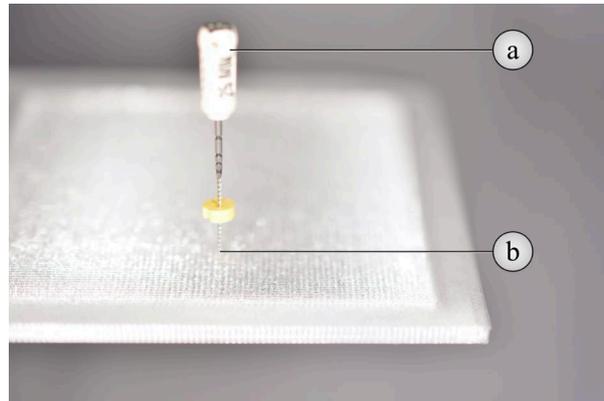


Abb. 23: Überprüfung der Siebmaschen eines Siebeinsatzes aus *colorFabb_HT Clear* mit einer K-Feile. Eigene Darstellung

a) K-Feile ISO 15

b) Siebmasche: 0,26 mm x 0,26 mm

Für den Siebeinsatz musste eine Halterung entworfen werden. Diese bestand aus zwei Teilen: einem Deckel mit Vertiefung (Abb. 24b) für den Siebeinsatz (Abb. 24a) und einem dazugehörigen Konter (Abb. 24c). Deckel und Konter wurden in einer zusammengehörigen Datei mit SketchUp gezeichnet, mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 12) umgewandelt. Als Filament wurde für die Siebhalterung erneut auf PETG aufgrund seiner Beständigkeit und Zähigkeit [138] zurückgegriffen und *Prusament PETG Signal White* ausgewählt. Insgesamt wurden vier Deckel und vier Konter gedruckt. Somit stand jeweils eine Siebhalterung mit einem Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear* für die Beschichtung mit nHA und eine für die Beschichtung mit nFA zur Verfügung. Gleiches wurde für die Siebeinsätze aus *extrudr PLA NX2 weiß* wiederholt.

Tabelle 12: Druckparameter der Siebhalterung für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	102,07 g
Druckzeit	474 min

Quelle: Eigene Darstellung

In eine ausgesparte Vertiefung des Deckels mit 2 mm Tiefe wurde der Siebeinsatz bündig eingefügt (Abb. 24a und 24b) und im Anschluss der Konter (Abb. 24c) mit vier Zylinderschrauben ISK M3x10 (MK3s+ Fasteners, spare bag, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) (Abb. 25a) und einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel befestigt.

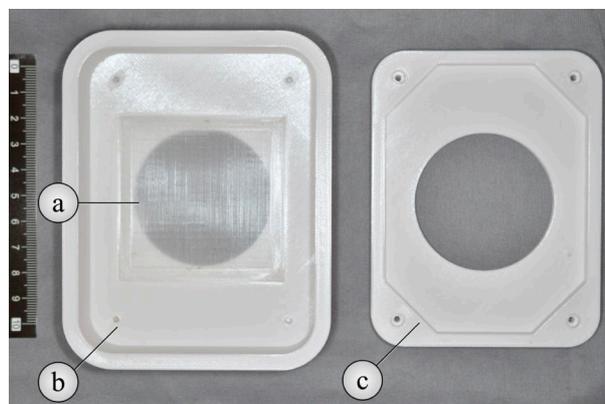


Abb. 24: Gedruckte Einzelteile für die Siebhalterung.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear*
- b) Deckel mit Vertiefung aus *Prusament PETG Signal White*
- c) Konter aus *Prusament PETG Signal White*

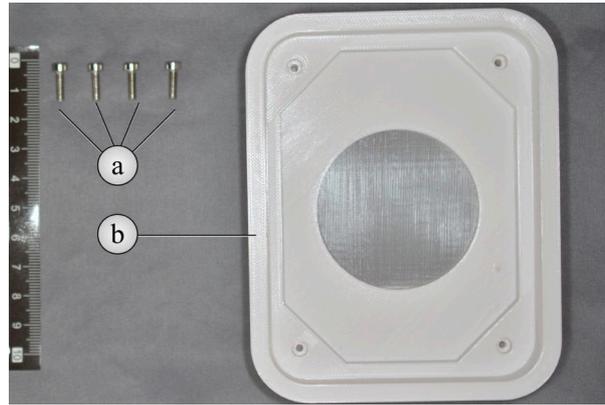


Abb. 25: Zusammengesetzte Einzelteile für die Siebhalterung. Eigene Darstellung

- a) vier Zylinderschrauben ISK M3x10
- b) Deckel mit Sieb und Konter

Das Verbindungsgehäuse wurde mit einer Länge von 210,10 mm, einer Breite von 166,10 mm und einer Höhe von 48,25 mm größer entworfen als Modul 1, damit dieses in einer oben befindlichen Vertiefung Platz finden konnte. Das Verbindungsgehäuse wurde mit SketchUp gezeichnet, mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und anschließend mit PrusaSlicer 2.5.0 in ein G-Code umgewandelt.

Um Zeit für die Herstellung des Drucks zu reduzieren, wurde für das Verbindungsgehäuse zunächst ein geradliniges *Infill*-Muster gewählt. Diese Druckeinstellung führte jedoch zu Schichtverschiebungen (Abb. 26). Mögliche Ursache hierfür könnte der gleiche Startpunkt der Düse für jede Schicht bei dieser Einstellung gewesen sein, wodurch mit der Zeit an dieser Stelle ein Materialüberschuss entstand. Dieser Materialüberschuss war nach ungefähr 500 Druckschichten so hoch, dass er durch die Hitze der Düse nicht mehr eingeebnet werden konnte, wodurch die Düse für kurze Zeit an dieser Stelle (Abb. 26a) hängenblieb und dort verblieb, bis sie den Überschuss durch Hitze einebnen konnte. Durch diesen Vorgang wurde die geplante Bewegung der Düse gemäß G-Code blockiert, sodass sie sich auf dem Druckbett noch an der Stelle des Materialüberschusses befand, wohingegen sie gemäß G-Code einige Millimeter weiter war. Die Fortsetzung des Drucks führte dann zur Schichtverschiebung, resultierend aus der Differenz zwischen tatsächlicher und softwarebedingter Position der Druckerdüse.

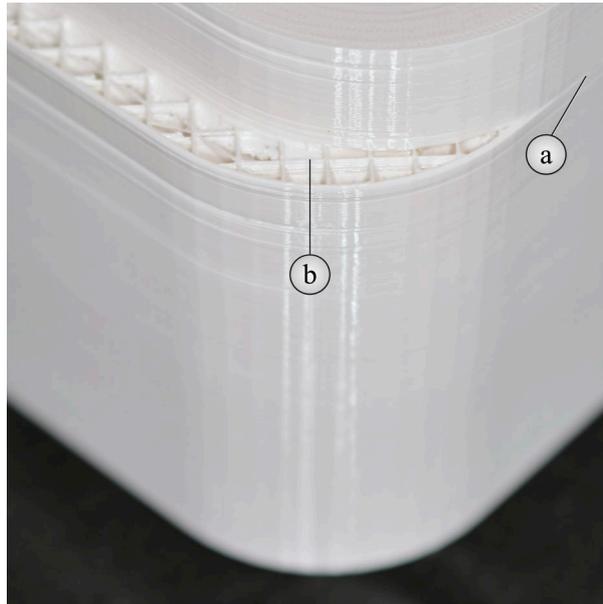


Abb. 26: Schichtverschiebungen durch geradliniges *Infill*-Muster. Eigene Darstellung
 a) Stelle, an der Druckerdüse aufgrund von Materialüberschuss vorheriger Schichten hängenblieb
 b) geradliniges *Infill*-Muster

Aufgrund der Schichtverschiebung musste dieser Druck verworfen werden und es wurde ein G-Code (Tabelle 13) mit einem *Infill*-Muster von 15% und gyroider Form gewählt, was zur erfolgreichen Herstellung des Verbindungsgehäuses (Abb. 27) führte. Aus diesem Grund wurden für nachfolgende, größere Bauteile des Beschichtungsgeräts keine zeit- oder materialsparendere Druckeinstellungen mit geradlinigem *Infill*-Muster gewählt, sondern ein *Infill*-Muster von 15% und gyroider Form.

Tabelle 13: Druckparameter des Verbindungsgehäuses für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	468,56 g
Druckzeit	2.176 min

Quelle: Eigene Darstellung



Abb. 27: Ansicht von oben auf das fertiggestellte Verbindungsgehäuse. Eigene Darstellung

Ein Stromverteiler (Abb. 28) (Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU, ASIN: B0814B5P5M, Nantong ShengQiang Electronic Technology CO. LTD, Jiangsu, Volksrepublik China) wurde an der Innenwand des Verbindungsgehäuses (Abb. 29) mit zwei Zylinderschrauben ISK M3x16 (SC-Normteile GmbH, Seevetal, Deutschland) (Abb. 28b) und zwei mitgelieferten Distanzscheiben (Abb. 28c) in vorgedruckten Bohrlöcher mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel angebracht.

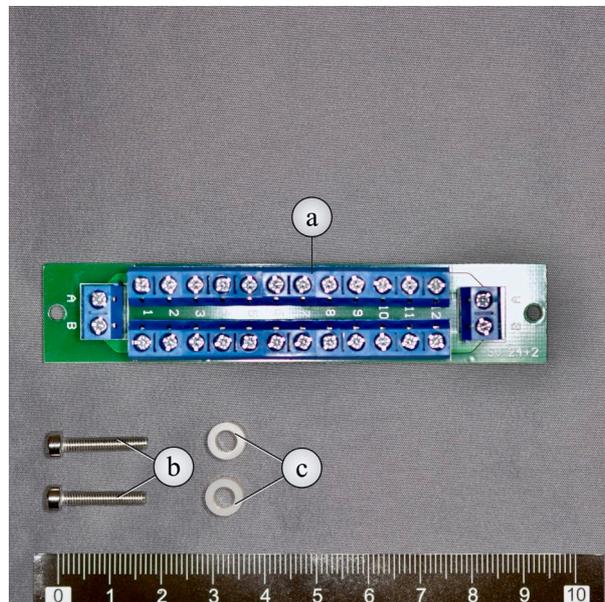


Abb. 28: Stromverteiler mit Befestigungsmaterial. Eigene Darstellung

- a) Stromverteiler Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU
- b) zwei Zylinderschrauben ISK M3x16
- c) zwei Distanzscheiben, zugehörig zum Stromverteiler



Abb. 29: Montierter Stromverteiler an der Innenseite des Verbindungsgehäuses.
Eigene Darstellung

In die Vertiefung des Verbindungsgehäuses wurde ein Metalltrichter (Abb. 30) mit einer Gesamtlänge von 30 mm (Mini Metall Parfümtrichter, EAN-13: 4050385173239, Koskaderm GmbH, Unterhaching, Deutschland) eingesetzt, dessen Halt durch Friktion des Trichterstiels in der gedruckten Öffnung erfolgte (Abb. 31). Durch diesen Trichter wurde zentral das zu beschichtende Filament geführt, während nHA oder nFA seitlich zugeführt wurden [143].

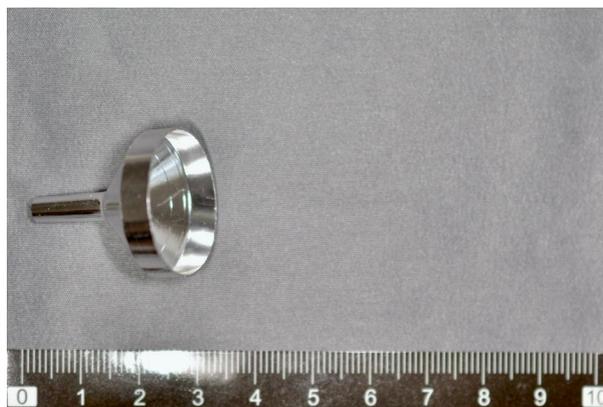


Abb. 30: Metalltrichter. Eigene Darstellung

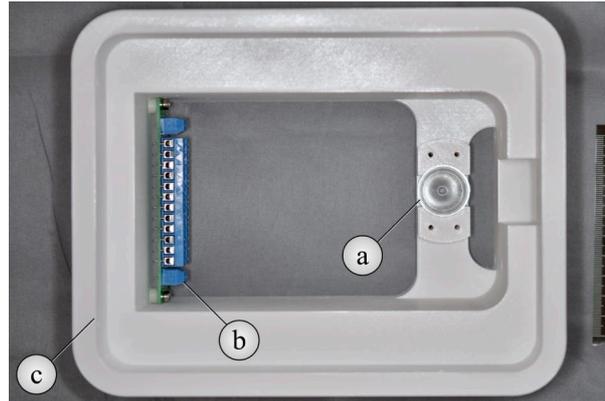


Abb. 31: Aufsicht auf montierten Stromverteiler und Metalltrichter im Verbindungsgehäuse.

Eigene Darstellung

- a) Mini Metall Parfümtrichter
- b) Stromverteiler Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU
- c) Verbindungsgehäuse mit Vertiefung für Modul 1

Damit nHA oder nFA im Inneren später montierter Teile, wie PTFE-Schlauch und Trichter, rieselfähig blieb, waren Vibrationen erforderlich [143]. Dafür wurden insgesamt sechs Vibrationsmotoren (Abb. 32 und Abb. 33) (sourcing map DC 3 V - 6 V, 32 mA, Asia Pacific Elite Ltd, ASIN: B085G37426, Hongkong, Volksrepublik China) eingesetzt [143]. Eine Verstärkung der Vibrationseffekte und einen passenden Einbau in später gedruckte Teile und Module wurde durch die Entfernung der Gummiummantelungen dieser Motoren möglich (Abb. 32a und Abb. 33) [143].

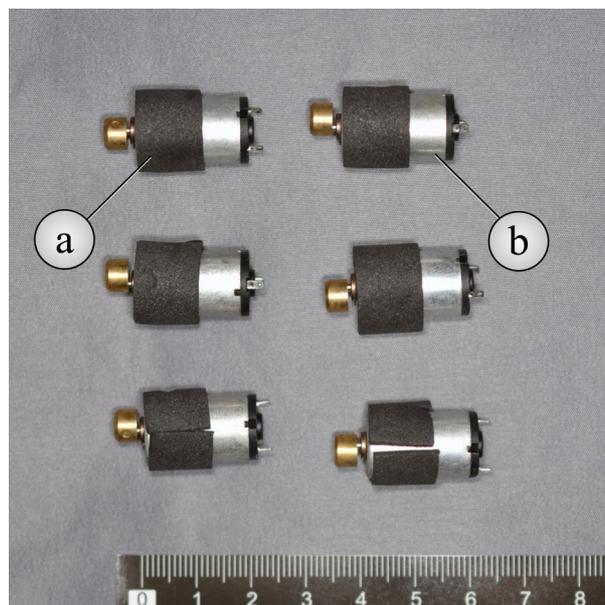


Abb. 32: Vibrationsmotoren Nr. 1 - 6 mit Gummiummantelungen. Eigene Darstellung

- a) Gummiummantelung
- b) Vibrationsmotor sourcing map DC 3 V - 6 V, 32 mA



Abb. 33: Vibrationsmotoren Nr. 1 - 6 nach Entfernung von Gummiummantelungen.
Eigene Darstellung

Drei Motoren (Abb. 34a) wurden mit zurechtgeschnittenen und aufgetrennten Lautsprecherkabel $2 \times 0,75 \text{ mm}^2$ (Abb. 34c) (Oehlbach Speaker Wire SP-7, Oehlbach Kabel GmbH, Köln, Deutschland), bleifreiem Elektroniklot (ROTHENBERGER Industrial, Kelkheim-Fischbach, Deutschland) und einem 25 Watt LötKolben (ROTHENBERGER LötKolben-Set Profi 25 W / 80 W, 5-tlg., ROTHENBERGER Industrial, Kelkheim-Fischbach, Deutschland) verlötet. Die verlöteten Kabelenden wurden mit passend zurechtgeschnittenen, roten Schrumpfschläuchen (Abb. 34b) (Schrumpfschlauch, Bestellnummer: 1 609 201 812, Robert Bosch Power Tools GmbH, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland) unter zu Hilfenahme des erhitzten LötKolbens isoliert und auf diese Weise vor möglicher Kurzschlussgefahr geschützt. Die rote Codierung der Kabelenden erwies sich für das später erfolgende Kabelmanagement hilfreich.

Aufgrund der plastischen Verformbarkeit toleriert reines Kupfer Schwingungen ohne erhöhte Anfälligkeit für Kabelbrüche [147]. Aus diesem Grund wurde bei der Verkabelung auf geflochtene Kupfer-Lautsprecherkabel zurückgegriffen [143]. Dabei wurden die Kabellängen so gewählt, dass die Kabel bei der späteren Montage durchhingen und nicht gestrafft waren. Falls durch den Einsatz der insgesamt sechs Vibrationsmotoren Ultraschallschwingung entstünden, würden diese im Kupfer zu einer Neuausrichtung von Atomkernen und Dehnung des Materials führen [77]. Bei straff geführten Kabeln hätte eine Dehnung zu einem späteren Riss der Kupferfasern geführt.

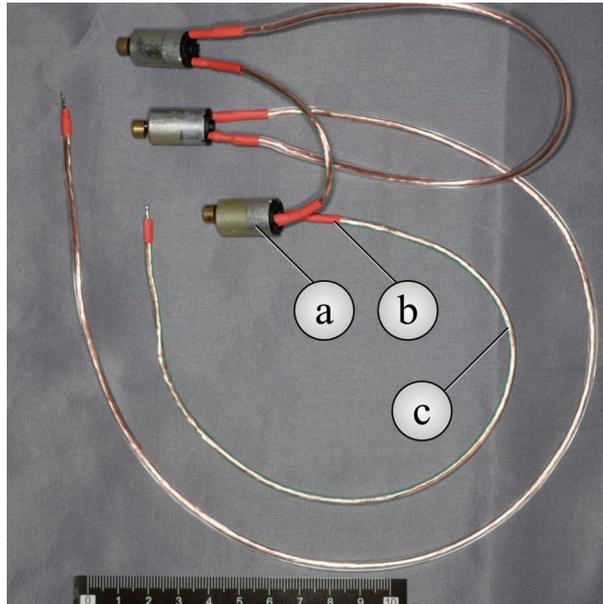


Abb. 34: Kabelmanagement der drei rot codierten Vibrationsmotoren. Eigene Darstellung

- a) Vibrationsmotor Nr. 1 - 3, sourcing map DC 3 V - 6 V, 32 mA
- b) Schrumpfschlauch
- c) Lautsprecherkabel

Jeweils drei Vibrationsmotoren wurden hintereinander geschaltet, damit eine Reihenschaltung entstand. Somit gilt für die gesamte später angelegte Spannung:

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{Motor 1}} + U_{\text{Motor 2}} + U_{\text{Motor 3}}$$

Bei einer angelegten Spannung von 12 V, die für den Schneckengetriebemotor aus Modul 1 notwendig ist, beträgt die Spannung für jeden Vibrationsmotor 4 V:

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{Motor 1}} + U_{\text{Motor 2}} + U_{\text{Motor 3}} \quad \text{mit} \quad U_{\text{Motor 1}} = U_{\text{Motor 2}} = U_{\text{Motor 3}}$$

$$U_{\text{ges}} = 3U_{\text{Motor 1}} \quad \text{mit} \quad U_{\text{ges}} = 12 \text{ V}$$

$$12\text{V} = 3U_{\text{Motor 1}}$$

$$4\text{V} = U_{\text{Motor 1}}, \text{ wobei gilt } U_{\text{Motor 1}} = U_{\text{Motor 2}} = U_{\text{Motor 3}} = 4\text{V}$$

Durch alle hintereinander geschalteten Vibrationsmotoren fließt die gleiche Stromstärke I . Diese beträgt herstellerbedingt maximal 0,032 A. Die so verbundenen Motoren sind für die Vibration der Trichterabdeckung erforderlich. Die Trichterabdeckung (Abb. 35) wurde passend zum in das Verbindungsgehäuse eingesetzten Trichter (Abb. 31a) entworfen. Mit einer Länge von 105,71 mm, einer Breite von 50 mm und einer Höhe von 46,04 mm deckte sie den Metalltrichter bündig ab und ermöglichte die spätere seitliche Zuführung von nHA oder nFA. Mit SketchUp wurde die Trichterabdeckung gezeichnet und mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert. Die Umwandlung dieser STL-Datei erfolgte mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 14).

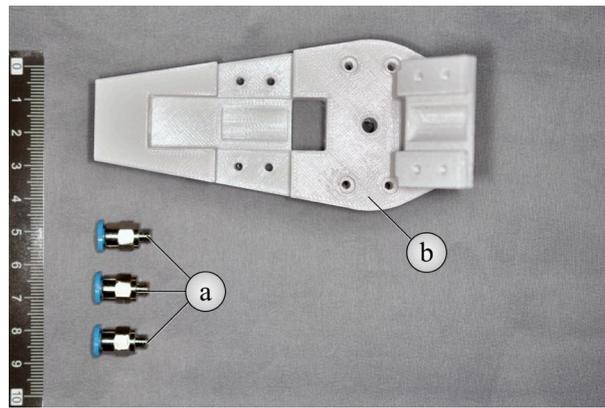


Abb. 35: Aufsicht auf die Trichterabdeckung. Eigene Darstellung

- a) Steckverschraubung QSM-M5-4
- b) Trichterabdeckung

Tabelle 14: Druckparameter des Trichtergehäuses für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	Prusament PETG Signal White
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	60 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	46,54 g
Druckzeit	434 min

Quelle: Eigene Darstellung

In die Trichterabdeckung wurden insgesamt drei Bohrlöcher, die zu Steckverschraubungen des Typs QSM-M5-4 (Abb. 35a) passen, gedruckt. Damit die Trichterabdeckung eine ausreichende Stabilität für die Insertion der Steckverschraubungen aufwies, wurde ein *Infill* von 60% gewählt. Von den Steckverschraubungen wurden die Dichtungsringe (siehe auch Abb. 3b) entfernt, damit ein Eindrehen auf die maximale Länge des Schraubengewindes möglich war (Abb. 36a).

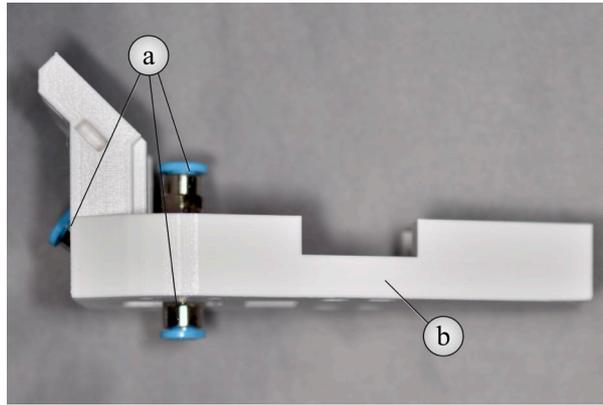


Abb. 36: Seitenansicht der Trichterabdeckung mit Steckverschraubungen.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Steckverschraubung QSM-M5-4 in vorgedruckte Bohrlöcher eingedreht
- b) Trichterabdeckung

Zur Vorbereitung der Montage von Vibrationsmotoren wurden insgesamt acht M3n-Sechskantmuttern (Abb. 37b und Abb. 37d, sowie Abb. 38a) in vorgedruckte Vertiefungen der Trichterabdeckung eingesetzt, die durch Friktion hielten. Mit diesen Sechskantmuttern erfolgte die Befestigung der Vibrationsmotoren durch Festziehen von acht Zylinderschrauben mit Innensechskant (ISK) M3x16 durch zwei Motorabdeckungen (Abb. 39b und Abb. 39c).

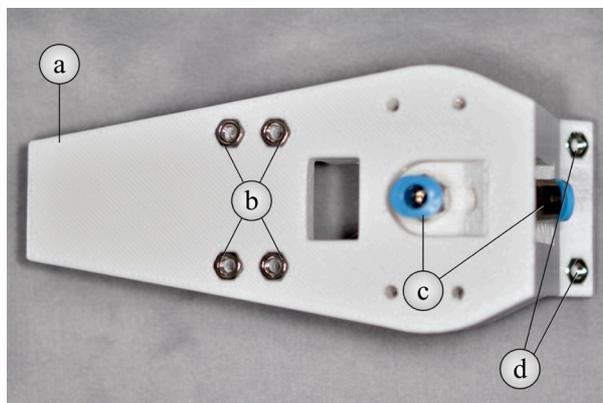


Abb. 37: Ansicht von unten auf die Trichterabdeckung mit eingesetzten Sechskantmuttern.

Eigene Darstellung

- a) Trichterabdeckung
- b) vier M3n-Sechskantmuttern
- c) zwei Steckverschraubung QSM-M5-4 in vorgedruckte Bohrlöcher eingedreht
- d) zwei M3n-Sechskantmuttern

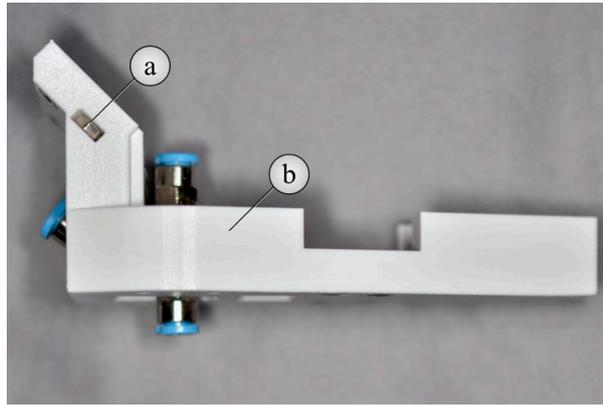


Abb. 38: Seitenansicht der Trichterabdeckung mit eingesetzten Sechskantmuttern.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) zwei M3n-Sechskantmuttern
- b) Trichterabdeckung mit eingedrehten Steckverschraubungen QSM-M5-4

Zwei der drei über Kabel verbundene Motoren sorgten für Vibration der Trichterabdeckung und über diese für erforderliche Schwingungen des Trichters im Verbindungsgehäuse. Damit die Vibrationsmotoren während des Betriebs in der Trichterhalterung bleiben, waren Motorabdeckungen (Abb. 39b und Abb. 39c) notwendig, welche passend zur Trichterabdeckung entworfen und mit SketchUp gezeichnet wurden. Beide Motorabdeckungen wurde hierfür in einer Datei mit SketchUp entworfen, mit Blender® 3.3.0 in eine STL-Datei und diese mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 15) umgewandelt.

Tabelle 15: Druckparameter für Motorabdeckungen des Trichtergehäuses für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	60 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	12,03 g
Druckzeit	182 min

Quelle: Eigene Darstellung

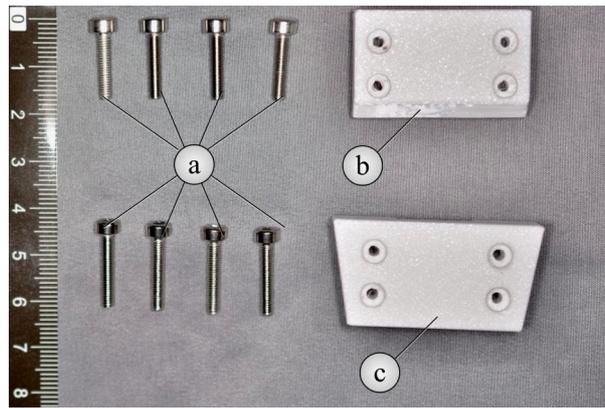


Abb. 39: Motorabdeckungen für die Trichterabdeckung. Eigene Darstellung

- a) acht Zylinderschrauben ISK M3x16
- b) Motorabdeckung für angewinkelt zu montierenden Vibrationsmotor
- c) Motorabdeckung für waagrecht zu montierenden Vibrationsmotor

Das Festziehen von acht Zylinderschrauben ISK M3x16 (Abb. 39a) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel ermöglichte ein bündiges Abschließen der Motorabdeckungen (Abb. 39b und Abb. 39c) mit der Trichterhalterung, wobei sich in beiden gedruckten Teilen halbseitige Aussparungen für die Motoren befanden. Es erfolgte nur die Montage von zwei Vibrationsmotoren (Abb. 40b und Abb.40d), da der dritte (Abb. 40e) für zusätzliche Vibrationen der nachfolgend montierten Pulverzuführung notwendig war. Die Verkabelung von drei Motoren erfolgte aus Gründen der durch Reihenschaltung erzielbaren 12 V Spannung. Die Trichterabdeckung wurde mit vier Zylinderschrauben ISK M3x40 (Abb. 39a) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel in das Verbindungsgehäuse (Abb. 41) eingeschraubt.

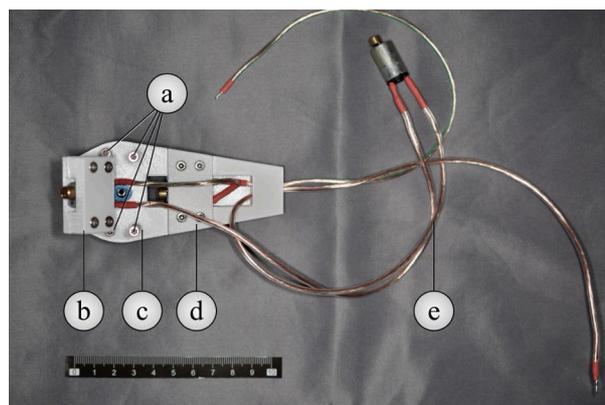


Abb. 40: Montierte Vibrationsmotoren und Motorabdeckungen für Trichterabdeckung.

Eigene Darstellung

- a) vier Zylinderschrauben ISK M3x40
- b) Motorhalterung für angewinkelt zu montierenden Vibrationsmotor
- c) Trichterhalterung
- d) Motorhalterung für waagrecht zu montierenden Vibrationsmotor
- e) nicht montierter dritter Vibrationsmotor

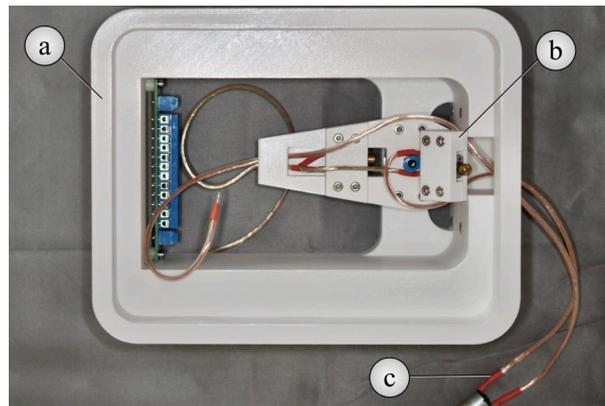


Abb. 41: Montierte Trichterabdeckung im Verbindungsgehäuse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Verbindungsgehäuse
- b) Trichterhalterung
- c) nicht montierter dritter Vibrationsmotor

Der Anschluss der drei hintereinander geschalteten Vibrationsmotoren erfolgte nach Festdrehen von Kreuzschlitzschrauben am Stromverteiler (Abb. 42). Der dritte noch nicht eingebaute Vibrationsmotor wurde durch die Öffnung des Verbindungsgehäuses geführt (Abb. 43).

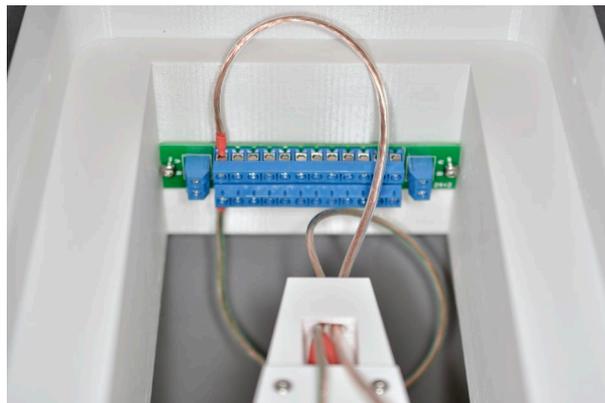


Abb. 42: Kabelmanagement des Stromverteilers. Eigene Abbildung

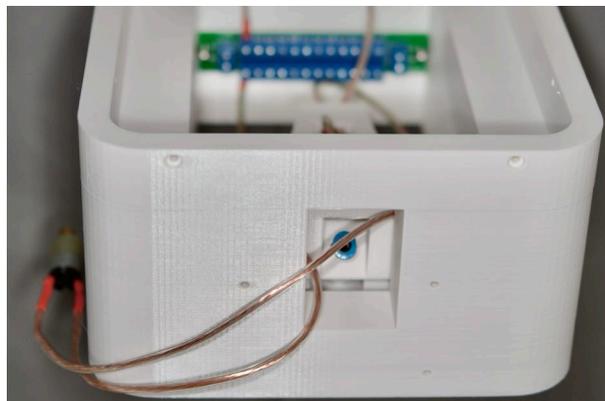


Abb. 43: Frontalseite mit drittem Vibrationsmotor außerhalb des Verbindungsgehäuses.
Eigene Abbildung

Die Pulverzuführung von Nano-Hydroxylapatit und Nano-Fluorapatit für die spätere Filamentbeschichtung von PETG und PLA erfolgte über einen weiteren Trichter in einem Trichtergehäuse. Von diesem Trichter wurde das Pulver über einen PTFE-Schlauch in den Trichter des Verbindungsgehäuses weitergeleitet. Als Trichter für die Pulverzuführung diente ein Edelstahl-Küchentrichter (Abb. 47a) mit einem Durchmesser von 55 mm, einer Länge von 50 mm und einem Stildurchmesser von 8 mm (Mittlere Trichtergröße aus einem dreiteiligen Edelstahl-Küchentrichter-Set, ExeQianming, ASIN: B08BC2NW3Q, Shenzhen, Volksrepublik China). Das Trichtergehäuse (Abb. 44) wurde passend zu den treppenartig ineinander greifenden Modulen 1 und 2 (Abb. 44a und Abb. 44b) entworfen. Die Höhe hierfür betrug 185,5 mm, die Breite 112,35 mm und die Länge 86 mm. Im Edelstahl-Küchentrichter (Abb. 47a) wurde nHA oder nFA gesammelt, von dort durch eine gedruckte Verjüngung (Abb. 46c und 48c) in einen PTFE-Schlauch und durch diesen über die seitliche Steckverschraubung (Abb. 45a) der Trichterabdeckung in den weiteren Trichter geleitet, der bereits im Verbindungsgehäuse (Abb. 31) montiert war und der Filamentführung diente [143]. Auf diese Weise erfolgte die Zusammenführung von Pulver (Abb. 45a) und Filament (Abb. 45b) [143].

Das Trichtergehäuse wurde mit SketchUp gezeichnet und mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert, die anschließend mit Prusa-Slicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 16) umgewandelt wurde. Die Stützstruktur (Abb. 46a) war erforderlich, damit eine trichterförmige Verjüngung (Abb. 46c und 48c) von sechs auf einen Millimeter im Druck umgesetzt werden konnte, die die spätere Pulverzuführung drosselte und einen effektiven Einsatz von nHA und nFA ermöglichte. Nach manueller Entfernung der Stützstruktur, wurde der Stiel des Edelstahl-Küchentrichters in die vorgesehene Halterung (Abb. 46c) eingesetzt. Dabei erfolgte der Halt des Küchentrichters durch Friktion (Abb. 48b).

Tabelle 16: Druckparameter für Trichtergehäuse für Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	Stützen nur auf dem Druckbett
Filamentbedarf	248,59 g
Druckzeit	1.590 min

Quelle: Eigene Darstellung

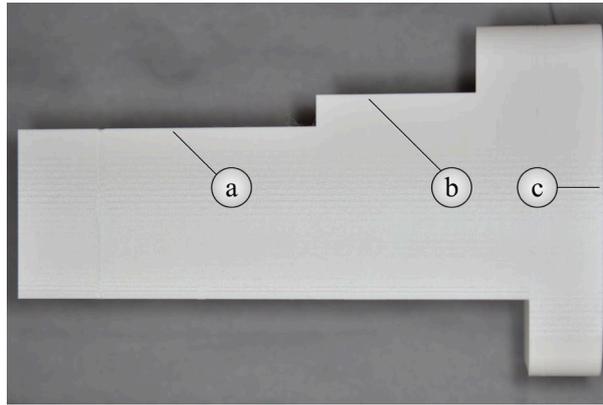


Abb. 44: Seitenansicht des Trichtergehäuses. Eigene Abbildung

- a) Vertiefung für Verbindungsgehäuse von Modul 2
- b) Vertiefung für Motorgehäuse von Modul 1
- c) eingesetzter Edelstahl-Küchentrichter

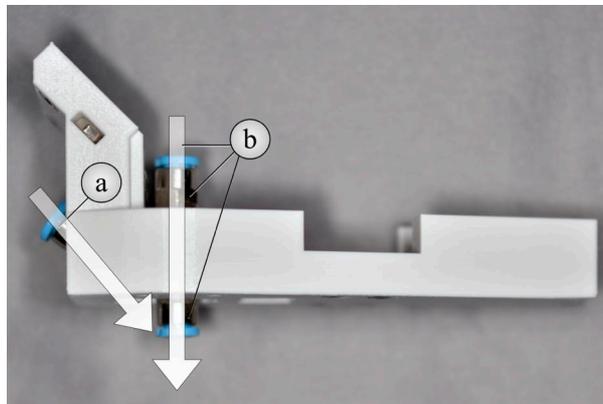


Abb. 45: Zusammenführung von Pulver und Filament in Seitenansicht der Trichterabdeckung. Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Steckverschraubung für späteren Anschluss des PTFE-Schlauches zur Weiterleitung des Pulvers
- b) Steckverschraubungen zur Weiterleitung des Filaments

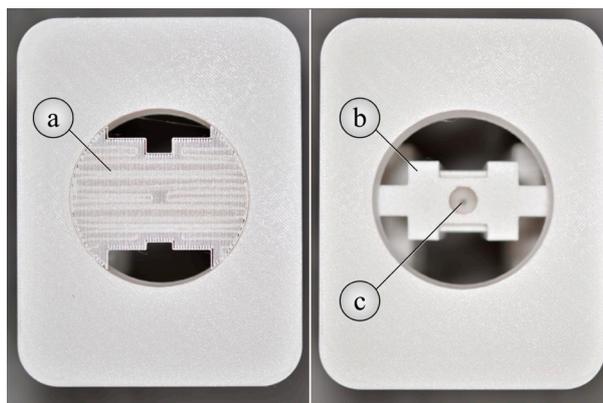


Abb. 46: Aufsicht auf das Trichtergehäuse. Eigene Abbildung

- a) Stützstruktur vor Entfernung
- b) entfernte Stützstruktur
- c) Halterung für Trichter mit 8 mm Durchmesser und anschließender Verjüngung auf 1 mm Durchmesser

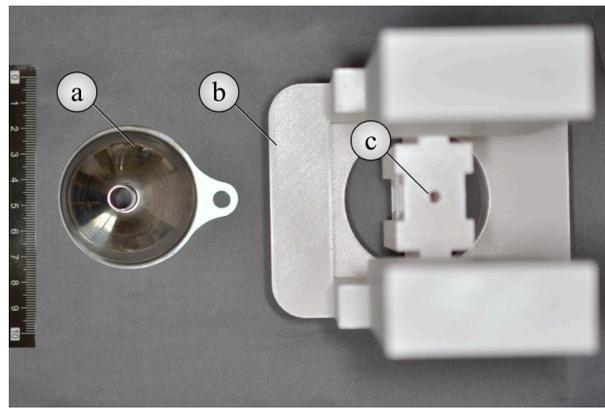


Abb. 47: Ansicht von unten auf das Trichtergehäuse und den Edelstahl-Küchentrichter.

Eigene Abbildung

- a) Edelstahl-Küchentrichter
- b) Trichtergehäuse
- c) Anschluss für PTFE-Schlauch



Abb. 48: Ansicht von oben auf das Trichtergehäuse mit montiertem Edelstahl-Küchentrichter.

Eigene Abbildung

- a) Trichtergehäuse
- b) Edelstahl-Küchentrichter
- c) Verjüngung auf 1 mm Durchmesser zur Pulverdosierung

Insgesamt wurden vier Halterungen für Vibrationsmotoren mit SketchUp gestaltet, wovon zwei Halterungen seitliche Ösen für das Kabelmanagement aufwiesen (Abb. 49e) und zwei Halterungen ohne Ösen hergestellt werden (Abb. 49f). Diese ermöglichten eine spätere Montage der Vibrationsmotoren im Trichtergehäuse und Führung der Kabel. Anschließend erfolgte eine Speicherung mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei und eine Umwandlung mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 17).

Tabelle 17: Druckparameter für vier Halterungen für Vibrationsmotoren von Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	Prusament PETG Signal White
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
Infill (Füllmuster)	60 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	29,46 g
Druckzeit	276 min

Quelle: Eigene Darstellung

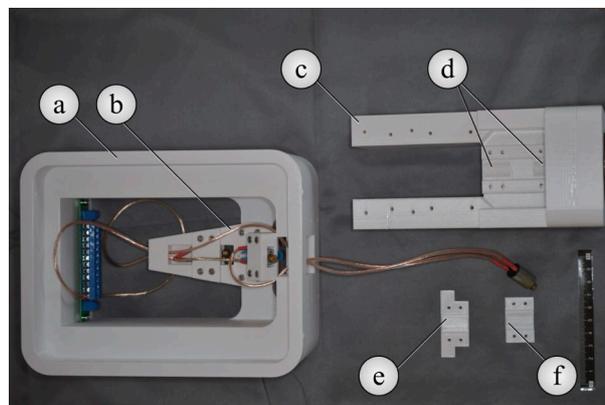


Abb. 49: Ansicht auf Trichtergehäuse, Trichterabdeckung und Verbindungsgehäuse vor Montage des dritten Vibrationsmotors. Eigene Abbildung

- a) Rückseite des Verbindungsgehäuses
- b) Trichterabdeckung
- c) Trichtergehäuse
- d) Aufsicht auf zwei Vertiefungen für Vibrationsmotoren (zwei weitere befinden sich auf Unterseite des Verbindungsgehäuses)
- e) Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen für Kabelmanagement
- f) Halterung für Vibrationsmotor ohne seitliche Ösen

Drei weitere Vibrationsmotoren (Abb. 50) des bereits verwendeten Typs wurden ebenfalls in einer Reihe geschaltet, indem sie mit einem zurechtgeschnittenen und aufgetrennten Lautsprecherkabel $2 \times 0,75 \text{ mm}^2$ (Abb. 50c), bleifreiem Elektroniklot und einem 25 Watt LötKolben verlötet wurden. Vor dem Lötvorgang wurden Lautsprecherkabel durch zwei Halterungen für Vibrationsmotoren mit Ösen (Abb. 49e und Abb. 50b) geführt. Dieses Kabelmanagement diente dem Schutz der Kabel vor Abriss durch rotierende Schwungräder der Vibrationsmotoren. Passend zurechtgeschnittene, schwarze Schrumpfschläuche (Abb. 50d) dienten als Schutz vor möglicher Kurzschlussgefahr und zur farblichen Zuordnung.

Auch hier wurden die Vibrationsmotoren in eine Reihe geschaltet, wodurch für die später angelegte Spannung gilt:

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{Motor 4}} + U_{\text{Motor 5}} + U_{\text{Motor 6}}$$

Der Schneckengetriebemotor aus Modul 1 gab eine Spannung von 12 V vor. Dementsprechend verteilte sich diese Spannung wie folgt auf die Vibrationsmotoren:

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{Motor 4}} + U_{\text{Motor 5}} + U_{\text{Motor 6}} \quad \text{mit} \quad U_{\text{Motor 4}} = U_{\text{Motor 5}} = U_{\text{Motor 6}}$$

$$U_{\text{ges}} = 3U_{\text{Motor 4}} \quad \text{mit} \quad U_{\text{ges}} = 12 \text{ V}$$

$$U_{\text{Motor 4}} = U_{\text{Motor 5}} = U_{\text{Motor 6}} = 4 \text{ V}$$

Wie bei der Reihenschaltung der Vibrationsmotoren zuvor fließt bei dieser Reihenschaltung die gleiche Stromstärke I durch alle hintereinander geschalteten Vibrationsmotoren, die herstellerbedingt bei maximal 0,032 A liegt.

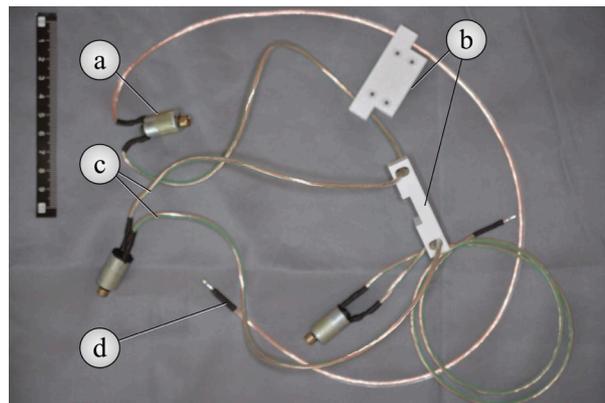


Abb. 50: Kabelmanagement der drei schwarz codierten Vibrationsmotoren. Eigene Darstellung

- a) Vibrationsmotor Nr. 6, sourcing map DC 3 V - 6 V, 32 mA
- b) Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen für Kabelmanagement
- c) Lautsprecherkabel
- d) Schrumpfschlauch

Zunächst wurde Vibrationsmotor Nr. 6 (Abb. 50a und Abb. 51e) mit einer Halterung ohne seitliche Ösen (Abb. 49f) und zwei Zylinderschrauben ISK M3x16 in die obere von zwei Vertiefungen auf der Stirnseite des Trichtergehäuses (Abb. 51c) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel befestigt. Die Verschraubung erfolgte dabei an den unteren der in der Halterung vorgedruckten Bohrlöchern.

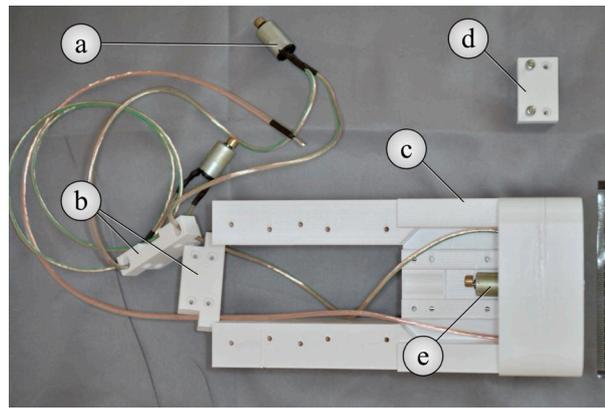


Abb. 51: Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit bereits montiertem Vibrationsmotor Nr. 6. Eigene Darstellung

- a) Vibrationsmotor Nr. 4
- b) Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen für Kabelmanagement
- c) Trichtergehäuse
- d) Halterung für Vibrationsmotor ohne seitlichen Ösen
- e) Vibrationsmotor Nr. 6

Die Befestigung der Halterungen für die Vibrationsmotoren Nr. 3 (Abb. 52b, 53b, 56c) und Nr. 5 (Abb. 54c, 55d) erfolgte mit insgesamt acht Zylinderschrauben ISK M3x18 (ISK M3x18, MK3s+ Fasteners spare bag, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) und einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel. Dabei wurden Halterungen mit seitlichen Ösen (Abb. 53b) verwendet. Für Vibrationsmotor Nr. 4 (Abb. 55c) und Nr. 6 (Abb. 52c, 56d) kamen Halterungen ohne seitliche Ösen und jeweils vier Zylinderschrauben zum Einsatz.

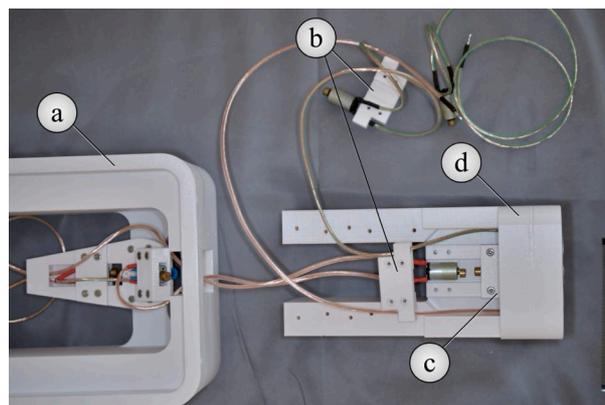


Abb. 52: Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit Vibrationsmotoren Nr. 3 und Nr. 6. Eigene Darstellung

- a) Verbindungsgehäuse
- b) Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen für Vibrationsmotor Nr. 3
- c) montierte Halterung für Vibrationsmotor, ohne seitliche Ösen, mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 6
- d) Rückseite des Trichtergehäuses

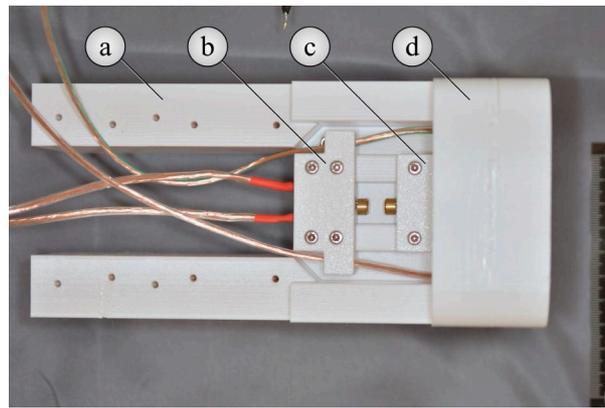


Abb. 53: Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit montierten Vibrationsmotoren Nr. 3 und Nr. 6. Eigene Darstellung

- a) Trichtergehäuse
- b) montierte Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 3
- c) montierte Halterung für Vibrationsmotor, ohne seitliche Ösen, mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 6
- d) Stirnseite des Trichtergehäuse

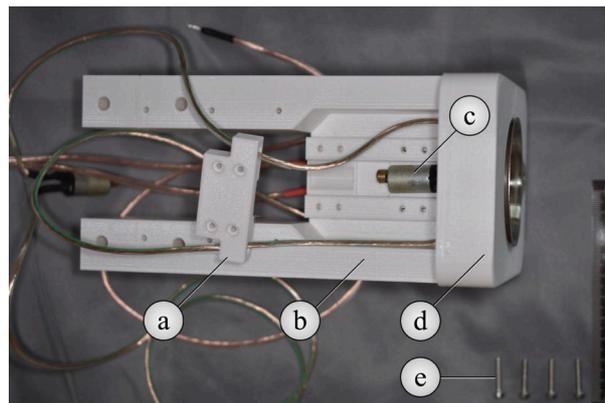


Abb. 54: Ansicht auf die Stirnseite des Trichtergehäuses mit Vibrationsmotoren Nr. 4 und Nr. 5. Eigene Darstellung

- a) Halterung für Vibrationsmotor Nr. 4 mit seitlichen Ösen
- b) Trichtergehäuse
- c) Vibrationsmotor Nr. 5
- d) Vorsprung des Verbindungshäuses mit eingesetztem Edelstahl-Küchentrichter
- e) vier Zylinderschrauben ISK M3x18

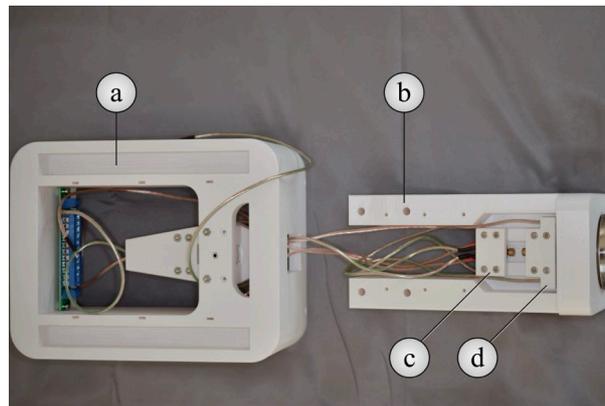


Abb. 55: Ansicht von unten auf das Verbindungs- und Trichtergehäuse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Verbindungsgehäuse
- b) Stirnseite des Trichtergehäuses
- c) montierte Halterung für Vibrationsmotor, ohne seitliche Ösen, mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 4
- d) montierte Halterung für Vibrationsmotor, mit seitlichen Ösen mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 5

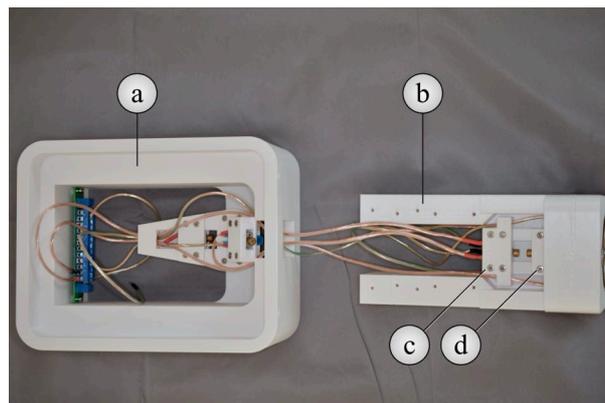


Abb. 56: Ansicht von oben auf das Verbindungs- und Trichtergehäuse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Verbindungsgehäuse
- b) Rückseite des Trichtergehäuses
- c) montierte Halterung für Vibrationsmotor mit seitlichen Ösen mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 3
- d) montierte Halterung für Vibrationsmotor, ohne seitliche Ösen, mit befestigtem Vibrationsmotor Nr. 6

Ein MMU2S-Buffer PTFE tube (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) (Abb. 57a) wurde mit einer Cromargan®-Küchenschere (WMF Touch Küchenschere, 21cm, schwarz, EAN-13: 4000530677617, WMF Retail GmbH, Geislingen/Steige, Deutschland) auf eine Länge von 120 mm zurechtgeschnitten. Dieser PTFE-Schlauch (Abb. 57a) verbindet über die Steckverschraubung (Abb. 45a) die Trichterabdeckung mit dem Trichtergehäuse (Abb. 47c), wodurch in den Edelstahltrichter (Abb. 48b) eingeführtes Pulver weitergeleitet wird.

Mit acht Kabelbindern 2,5 x 160 mm (Abb. 58a) (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) wurden die Kabel für ein geordnetes Kabelmanagement zusammengeführt. Das Abtrennen der Kabelbinder erfolgte mit einem Kraft-Seitenschneider (KNIPEX-Werk, C. Gustav Putsch KG, EAN-13: 4003773023074, Wuppertal, Deutschland). In die Steckverschraubung der Trichterabdeckung wurde ein *Hotend* PTFE tube (Abb. 58b) eingesetzt und per Hand begradigt. Dieser PTFE-Schlauch diente der Filamentweiterleitung (Abb. 45b). In die seitliche Steckverschraubung der Trichterabdeckung (Abb. 45a) erfolgte die Insertion des MMU2S-Buffer PTFE tube (Abb. 58c). Dieser PTFE-Schlauch wurde in die gedruckte Öffnung des Trichtergehäuses eingeführt (Abb. 47c) und ermöglichte dadurch die Weiterleitung von nHA oder nFA-Pulver, die in der Trichterabdeckung (Abb. 59f) zusammengeführt wurden.

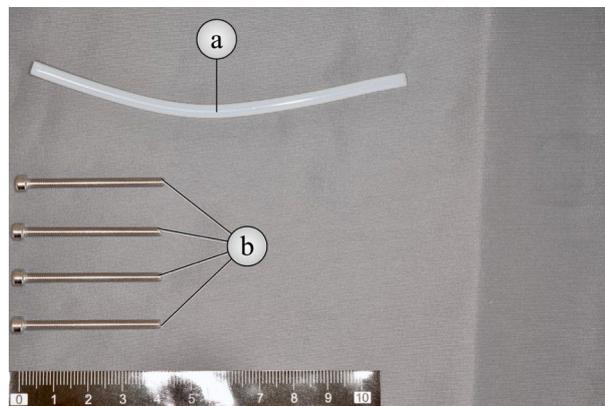


Abb. 57: Materialien für Weiterleitung des Nanopulvers und Montage des Trichtergehäuses.

Eigene Darstellung

- a) MMU2S-Buffer PTFE tube, zurechtgeschnitten auf 120 mm
- b) vier Zylinderschrauben ISK M3x40

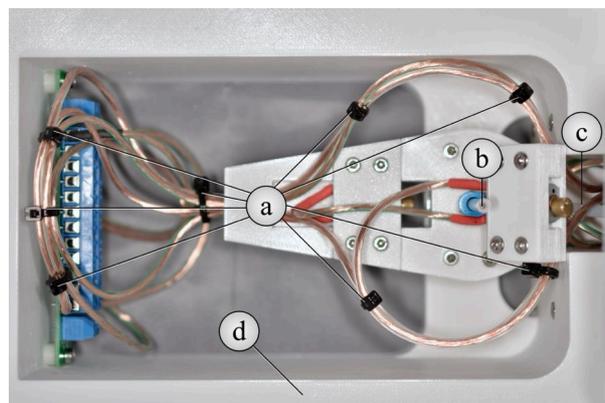


Abb. 58: Ansicht auf das Verbindungsgehäuse. Eigene Darstellung

- a) acht Kabelbinder 2,5 x 160 mm (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik)
- b) *Hotend* PTFE tube zur Weiterleitung des Filaments
- c) MMU2S-Buffer PTFE tube (MMU2S), zurechtgeschnitten auf 120 mm
- d) Verbindungsgehäuse

Modul 1 wurde in die Aussparungen von Modul 2 (Abb. 31c) gesetzt und über seitliche, gedruckte Bohrlöcher von Modul 2 mit insgesamt acht Zylinderschrauben ISK M3x18 mittels 2,5 mm Innensechskantschlüssel befestigt. Im Anschluss erfolgte die Montage des Trichtergehäuses (Abb. 59d) mit vier Zylinderschrauben ISK M3x40 an der Stirnseite des Verbindungsgehäuses mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel.

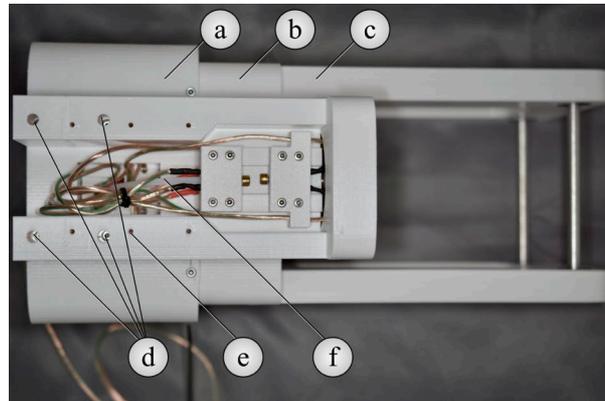


Abb. 59: Frontalansicht der zusammengesetzten Module 1 und 2.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Verbindungsgehäuse (Modul 2)
- b) Motorgehäuse (Modul 1)
- c) Spulhalter (Modul 1)
- d) vier ISK M3x40
- e) Trichtergehäuse (Modul 2) mit gedruckten Bohrlöchern für Trichtergehäuseabdeckung
- f) MMU2S-Buffer PFTE tube (MMU2S), zurechtgeschnitten auf 120 mm

Die Abdeckung des Trichtergehäuses (Abb. 60) wurde mit SketchUp gezeichnet und maß eine Länge von 163 mm, bei einer Breite von 86 mm und einer Tiefe von 24,85 mm. Die Lüftungsschlitze in der Abdeckung ermöglichten eine Kühlung der Vibrationsmotoren über Luftzirkulation. Mit Blender® 3.3.0 wurde eine STL-Datei generiert und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 18) umgewandelt. Die Befestigung an das Trichtergehäuse (Abb. 61e) erfolgte über die Verschraubung mit sechs Zylinderschrauben ISK M3x40 durch die gedruckten Bohrlöcher des Trichtergehäuses (Abb. 60b).

Tabelle 18: Druckparameter für Abdeckung des Trichtergehäuses von Modul 2

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	103,90 g
Druckzeit	514 min

Quelle: Eigene Darstellung

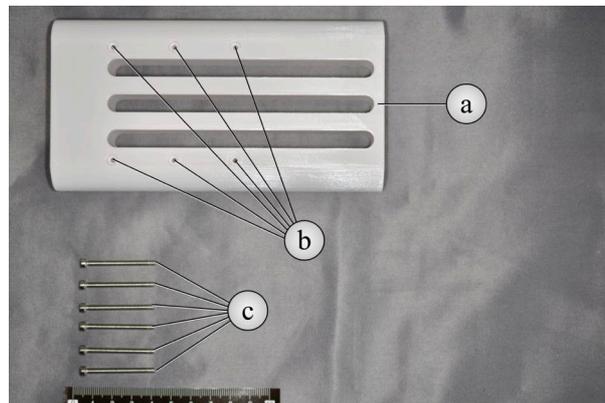


Abb. 60: Frontalansicht auf die Trichtergehäuseabdeckung. Eigene Darstellung

- a) Trichtergehäuseabdeckung
- b) sechs gedruckte Bohrlöcher für Zylinderschrauben ISK M3x40
- c) sechs Zylinderschrauben ISK M3x40

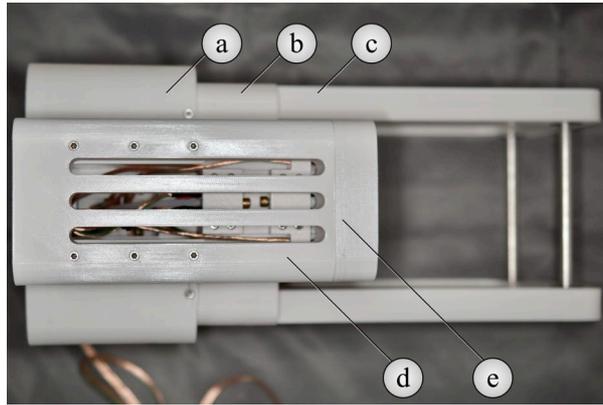


Abb. 61: Frontalansicht auf fertiggestellte Modul 1 und 2.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Verbindungsgehäuse (Modul 2)
- b) Motorgehäuse (Modul 1)
- c) Spulenhalter (Modul 1)
- d) Trichtergehäuseabdeckung
- e) Trichtergehäuse (Modul 2)

Der Edelstahltrichter des Trichtergehäuses (Abb. 62e) wurde je nach zu beschichtendem Filament mit einer Siebhalterung und einem Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear* (Abb. 24a und Abb. 63a) oder *extrudr PLA NX2 weiß* abgedeckt. Siebhalterungen umfassten mit ihren Außenwänden formkongruent das Trichtergehäuse (Abb. 62d) und sorgten durch leichte Friktion für einen ausreichend festen Sitz (Abb. 63b).

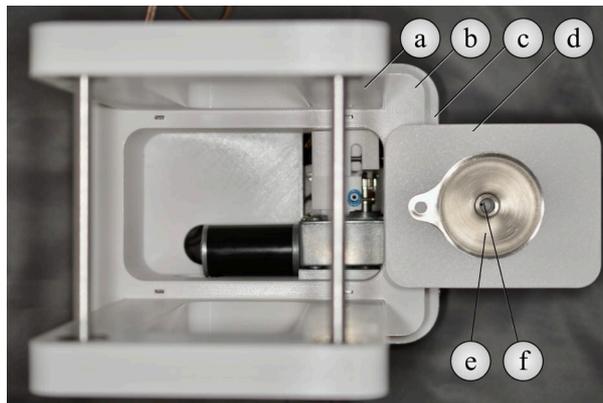


Abb. 62: Ansicht von oben auf Modul 1 und 2.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Spulenhalter (Modul 1)
- b) Motorgehäuse (Modul 1)
- c) Verbindungsgehäuse (Modul 2)
- d) Trichtergehäuse (Modul 2)
- e) Edelstahltrichter
- f) sichtbare gedruckte Verjüngung auf einen Durchmesser von 1 mm

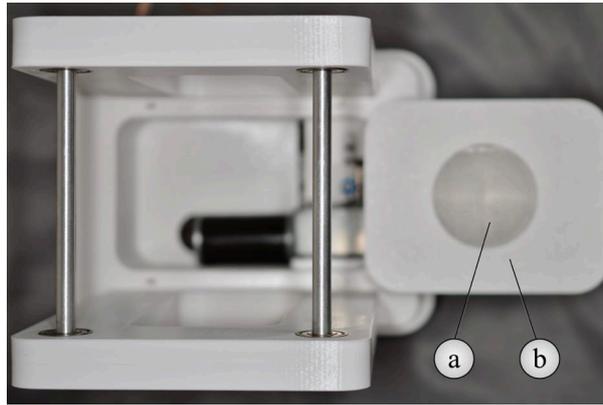


Abb. 63: Ansicht von oben auf Modul 1 und 2 mit montierter Siebhalterung. Eigene Darstellung
 a) Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear*
 b) Siebhalterung

An den Stromverteiler (Abb. 42) wurde ein 1.500 mm langes Lautsprecherkabel 2 x 0,75 mm² angeschlossen, indem die Kabelenden mit bleifreiem Elektroniklot und einem 25 Watt LötKolben verzinkt und anschließend mit passend zurechtgeschnittenen, schwarzen und roten Schrumpfschläuchen zur Codierung von Plus- und Minuspol abgedeckt wurden. Mit diesem Schritt war Modul 2 fertiggestellt.

3.3.3 Modul 3 - Oberflächenverschmelzung

Die Aufgabe von Modul 3 lag in der Oberflächenverschmelzung von *colorFabb_HT Clear*- oder *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament mit Nano-Hydroxylapatit oder Nano-Fluorapatit [143]. Zu diesem Zweck wurde Filament und Pulver in einem 415 mm langen Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm zusammengeführt [143]. Die Länge des Kupferrohrs orientierte sich an der Vortriebsgeschwindigkeit des Filaments mit dem Ziel, dass ein Zusammenführen beider Komponenten über eine Dauer von mindestens 60 s erfolgte [143].

Über das Zahnradritzel (Abb. 2e) erfolgt der Vortrieb des Filaments. Pro Umdrehung (U_{Zahnrad}) wird dabei folgende Strecke zurückgelegt:

$$U_{\text{Zahnrad}} = \pi \cdot d_{\text{Zahnrad}} \quad \text{mit} \quad d_{\text{Zahnrad}} = 0,0110 \text{ m}$$

$$U_{\text{Zahnrad}} = 0,0346 \text{ m}$$

Durch den Schneckengetriebemotor (Abb. 6a) wird das Zahnradritzel 12 mal pro Minute um 360° gedreht. Dabei gilt für die zurückgelegte Strecke des Filaments (s_{Filament}) pro 60 s:

$$s_{\text{Filament}} = v \cdot t \quad \text{mit} \quad v = (12 U_{\text{Zahnrad}} / 60 \text{ s})$$

$$\text{mit} \quad t = 60 \text{ s}$$

$$s_{\text{Filament}} = (12 U_{\text{Zahnrad}} / 60 \text{ s}) \cdot 60 \text{ s}$$

$$s_{\text{Filament}} = 12 U_{\text{Zahnrad}} \quad \text{mit} \quad U_{\text{Zahnrad}} = 0,0346 \text{ m}$$

$$s_{\text{Filament}} = 0,415 \text{ m}$$

Mit zwei Peltier-Elementen, die später seitlich am Kupferrohr montiert wurden, erfolgt eine Erwärmung, wodurch oberflächliche Schichten von Filament mit Pulverbestandteilen verschmelzen sollten. Kupfer wurde als Material gewählt, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist [64]. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Wärme der Peltier-Elemente über das Kupferrohr auf das Filament übertragen werden konnte. Ein Kupferinstallationsrohr mit einem Außendurchmesser von 4,00 mm, einer Wandstärke von 1,00 mm und einer Länge von 1000 mm (Fittingteile.de, Hamburg, Deutschland) wurde mit einer Laubsäge (Connex Stiftsägebogen COX805500 162 mm, Produktnummer 0760051240, Globus Fachmärkte GmbH & Co. KG, Völklingen, Deutschland) auf eine Länge von 415 mm gekürzt. Das Kupferinstallationsrohr entspricht DIN EN 1057 / DVGW und ist für Trinkwasser- und Heizungsinstallation vorgesehen, wodurch eine Kontamination bei Passage des Filaments durch das Rohr nicht zu erwarten ist [143].

Vor einer Montage des Kupferrohrs an eine Halterung erfolgte die Montage der Peltier-Elemente (PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W (ASIN: B07FJY4PCL, Ovalat, Hubei, Volksrepublik China) an das Kupferrohr [143]. Laut Hersteller kann an der Oberfläche je nach Leistung eine Temperatur von 80-220 °C erzielt werden, in Abhängigkeit der eingesetzten elektrischen Leistung. Für die Peltier-Elemente (Abb. 64a) wurden zwei unterschiedliche Halterungen mit SketchUp entworfen: Eine Peltier-Element-Halterung weist Aussparungen für Kupferrohr und Durchführung der Kabel (Abb. 64b) auf, während die andere nur eine Aussparung für das Kupferrohr besitzt und für die Abdeckung der Peltier-Elemente (Abb. 64c) vorgesehen ist. Mit Blender® 3.3.0 wurde eine STL-Datei erzeugt und diese in einen G-Code (Tabelle 19) mit PrusaSlicer 2.5.0 umgewandelt. Als Druckmaterial wurde *colorFabb_HT Clear* gewählt [143], da dieses PETG-Filament einer dauerhaften Temperaturbelastung von 100-120 °C standhält [171]. Der Druck wurde mit einem Original Prusa i3 MK3S + mit einer modifizierten Druckdüse von 0,25 mm Durchmesser und einer Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt durchgeführt, damit die Peltier-Elemente später passgenau in die Halterungen eingesetzt werden konnten.

Tabelle 19: Druckparameter für Halterung der Peltier-Elemente von Modul 3

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	25 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	8,40 g
Druckzeit	121 min

Quelle: Eigene Darstellung

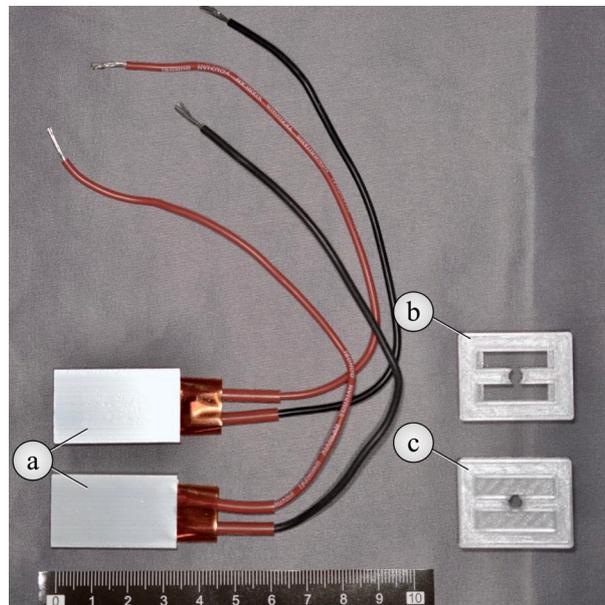


Abb. 64: Benötigte Materialien für die Halterung der Peltier-Elemente. Eigene Darstellung

- a) zwei Peltier-Elemente (PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W)
- b) Peltier-Element-Halterung mit Aussparung für Kabel
- c) Peltier-Element-Halterung für Abdeckung

Die Peltier-Elemente (Abb. 64a) und die Peltier-Elemente-Halterung (Abb. 64b und c) wurden zusammengesteckt, wobei durch die Halterung mit Aussparung (Abb. 64b und Abb. 65c) die Kabelanschlüsse (Abb. 65d und Abb. 66a und c) geführt wurden. Der Zusammenhalt von Peltier-Elementen und Halterungen basierte auf Friktion. Um die Peltier-Elemente zusätzlich mit dem Kupferrohr zu verbinden, wurden die entstehenden Fugen zwischen Peltier-Elementen und den Halterungen mit einem Klebedichtstoff (Abb. 67d) (Silicon HT 300, EAN:4024596005047, WEICON GmbH & Co.KG, Münster, Deutschland) abgedichtet. Dieser war bis 300 °C temperatur- und alterungsbeständig. Die Verklebung der Peltier-Elemente mit dem Kupferrohr sollte zusätzlichen Schutz bei der

möglichen Gefahr des Versagens der Peltier-Elemente-Halterungen durch thermische Überbeanspruchung ermöglichen. Die Peltier-Elemente wurden in der Mitte des Kupferrohrs mit den Halterungen befestigt, damit sich Wärme gleichmäßig ausbreiten konnte.

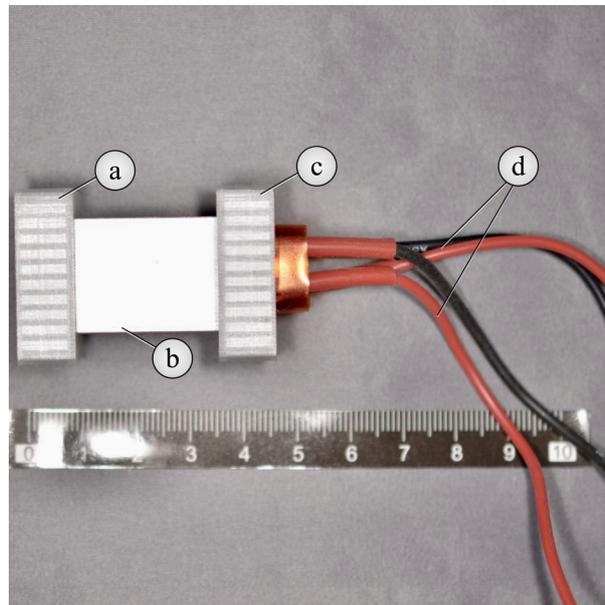


Abb. 65: Zusammengesetzte Peltier-Element-Halterungen. Eigene Darstellung

- a) Peltier-Element-Halterung für Abdeckung
- b) zwei Peltier-Elemente, PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W
- c) Peltier-Element-Halterung mit Aussparungen für Kabelmanagement
- d) Kabel der Peltier-Elemente

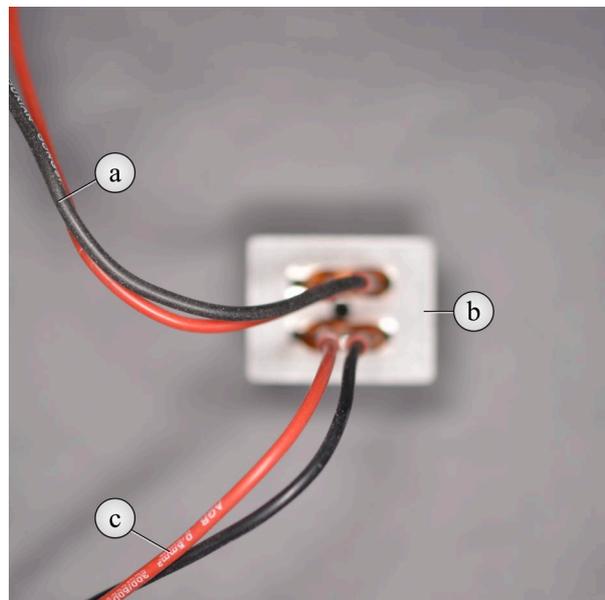


Abb. 66: Rückansicht der zusammengesteckten Peltier-Element-Halterung. Eigene Darstellung

- a) Kabel eines Peltier-Element
- b) Peltier-Element-Halterung mit zwei Aussparungen für zwei Kabel
- c) Kabel eines Peltier-Element

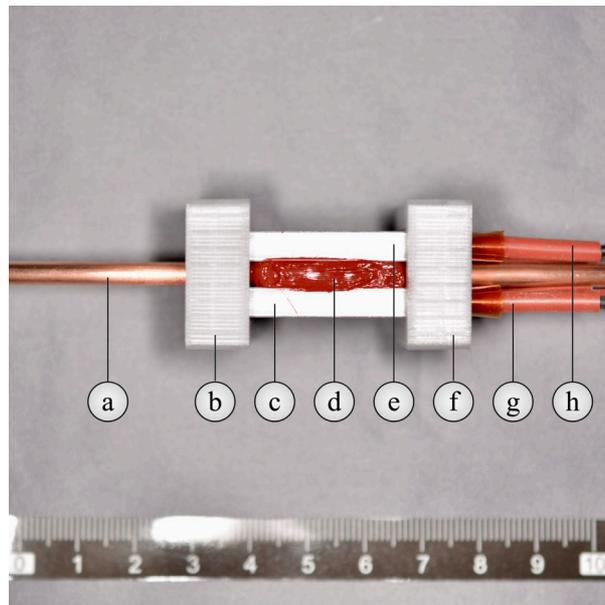


Abb. 67: Seitliche Ansicht auf Klebefuge der Peltier-Elemente in Peltier-Element-Halterungen.

Eigene Darstellung

- a) gekürztes Kupferinstallationsrohr, 415 mm
- b) Peltier-Element-Halterung für Abdeckung
- c) Peltier-Element, PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W
- d) Klebefuge mit Klebedichtstoff Silicon HT 300
- e) Peltier-Element, PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W
- f) Peltier-Element-Halterung mit zwei Aussparungen für zwei Kabel
- g) Kabel des oberen Peltier-Elements
- h) Kabel des unteren Peltier-Elements

Für das Kupferinstallationsrohr wurde eine Halterung (Abb. 68c) mit SketchUp entworfen. Diese wies eine Länge von 72,50 mm, eine Breite von 42 mm und eine Tiefe von 15,99 mm auf. In der Mitte befanden sich Vertiefungen für später benötigte Glashalter (Abb. 68b) und an den Seiten Vertiefungen für spätere Montage mit Schrauben (Abb. 68a). Die Kupferrohr-Halterung wurde mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 20) umgewandelt. Der Druck erfolgte auch hier mit einem Original Prusa i3 MK3S + mit einer Druckdüse von 0,25 mm Durchmesser. Wie bei den Peltier-Element-Halterungen war die 0,25 mm Düse für die genaue Umsetzung des Drucks notwendig und *colorFabb_HT Clear*-Filament wurde aufgrund seiner Hitzebeständigkeit ausgewählt, da eine Wärmewerleitung durch das erhitzte Kupferrohr über die Halterungselemente auf die Kupferrohr-Halterung erfolgte. Für den Druck von *colorFabb_HT Clear*-Filament war erneut eine Montage der Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt erforderlich.

Tabelle 20: Druckparameter für die Kupferrohr-Halterung von Modul 3

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,15 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	20 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	21,30 g
Druckzeit	283 min

Quelle: Eigene Darstellung

Für die Montage des Kupferrohres wurden drei von vier Glashaltern (Abb. 68d) für 18 mm Glasstärke (Onpira GmbH, ASIN: B07YZ3TPWY, Zittau, Deutschland), die dazugehörigen Kreuzschrauben mit entfernten Kunststoffaufsätzen (Abb. 68f) (Onpira GmbH, ASIN: B07YZ3TPWY, Zittau, Deutschland) und drei M4x10r Linsenschrauben mit Innensechskant (Abb. 68e) (spare bag, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) sowie acht M3n-Sechskantmuttern benötigt.

Zunächst erfolgte die Montage der M3n-Sechskantmuttern (Abb. 69a) in die gedruckten Vertiefungen, dabei erfolgte der Halt der Sechskantmuttern durch Friktion. Durch die Sechskantmuttern wurde eine später erfolgende Montage der Kupferrohrhalterung ermöglicht. Friktion sichert ebenfalls den Halt der drei Glashalter (Abb. 69c), die zusätzlich durch drei M4x10r Linsenschrauben gesichert wurden. Im Anschluss wurden die seitlichen Kreuzschrauben (Abb. 69d) an den Glashaltern montiert. Das Kupferrohr wird durch Festdrehen der Kreuzschrauben in den Glashaltern fixiert (Abb. 70b und 71b). Die genaue Position des Kupferrohres wurde jedoch erst bei abschließender Montage von Modul 3 festgelegt. Dabei erfolgte auch die endgültige Fixierung der Kreuzschrauben zum sicheren Halt des Kupferrohres.

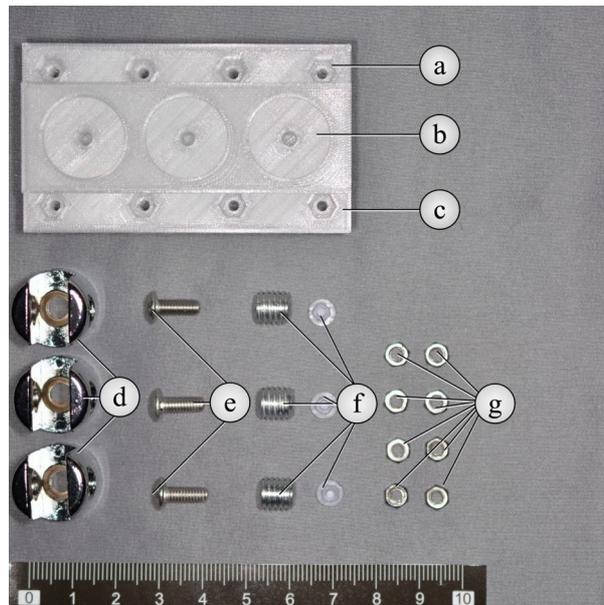


Abb. 68: Ansicht von oben auf benötigte Materialien für die Kupferrohr-Halterung.

Eigene Darstellung

- a) gedruckte Vertiefungen für nachfolgende Montage von acht M3n-Sechskantmuttern
- b) gedruckte Vertiefungen für nachfolgende Montage von Glashaltern
- c) Halterungselement aus *colorFabb HT Clear* für Kupferinstallationsrohr
- d) drei Glashalter für 18mm Glasstärke
- e) drei M4x10r Linsenschrauben mit Innensechskant aus MK3s+ Fasteners (spare bag)
- f) drei Kreuzschrauben mit entfernten Kunststoffaufsätzen, die zu den Glashaltern gehören
- g) acht M3n-Sechskantmuttern

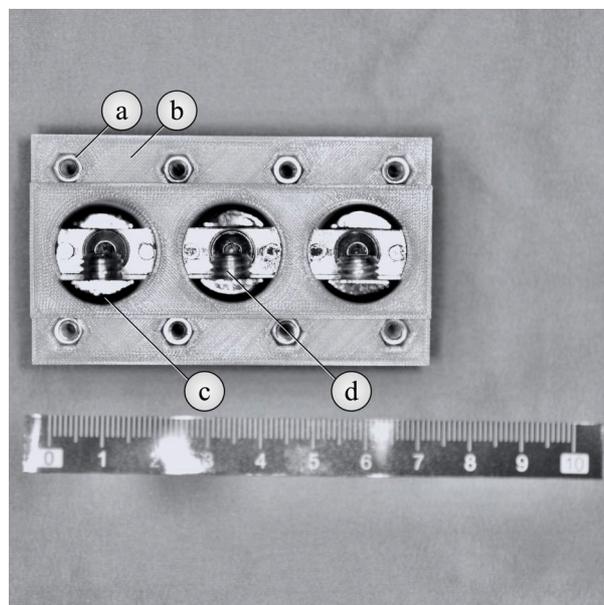


Abb. 69: Teilmontierte Kupferrohr-Halterung. Eigene Darstellung

- a) M3n-Sechskantmuttern in Vertiefungen
- b) Halterungselement aus *colorFabb HT Clear* für Kupferinstallationsrohr
- c) drei Glashalter für 18 mm Glasstärke
- d) drei Kreuzschrauben mit entfernten Kunststoffaufsätzen, die zu den Glashaltern gehören

Das Kupferrohr wurde in die Glashalter auf der Kupferrohr-Halterung vorgeschoben und durch Festdrehen der Kreuzschrauben arretiert [143]. Dabei beträgt der vertikale Abstand des Kupferrohrs zur Kupferrohr-Halterung ungefähr 12 mm (Abb. 71).

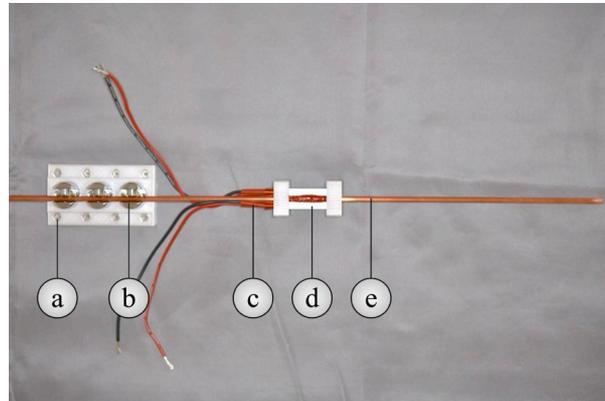


Abb. 70: Frontalansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Kupferrohr-Halterung
- b) Glashalter für 18 mm Glasstärke mit Kreuzschraube
- c) Kabel eines Peltierelements
- d) unteres Peltier-Element, PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W
- e) gekürztes Kupferinstallationsrohr, 415 mm

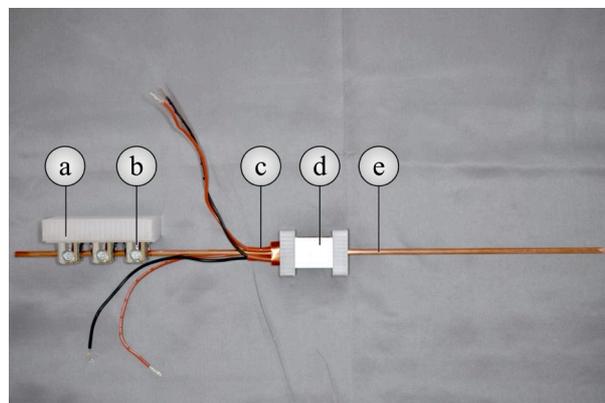


Abb. 71: Seitenansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung. Eigene Darstellung

- a) Kupferrohr-Halterung
- b) Glashalter für 18 mm Glasstärke mit Kreuzschraube
- c) Kabel eines Peltier-Elements
- d) rechtes Peltier-Element, PTC Heizelemente AC DC 12 V, 220 °C, 5-28 W
- e) gekürztes Kupferinstallationsrohr, 415 mm

Die Kabel der Peltier-Elemente benötigten eine Verlängerung. Hierfür wurden sie mit zurechtgeschnittenen, paarigen Lautsprecherkabel $2 \times 0,75 \text{ mm}^2$ (Abb. 72c), bleifreiem Elektroniklot und einem 25 Watt LötKolben verlötet. Rote Schrumpfschläuche wurden für die Zuordnung zu roten Kabeln und schwarze Schrumpfschläuche für die Zuordnung zu schwarzen Kabeln der jeweiligen Peltier-Elemente

verwendet. Die Anpassung der Schrumpfschläuche geschah unter zur Hilfenahme des erhitzten Löt-kolbens zur späteren passenden Zuordnung der Pole und zum Ausschluss von Kurzschlüssen durch Isolierung stromleitender Komponenten.

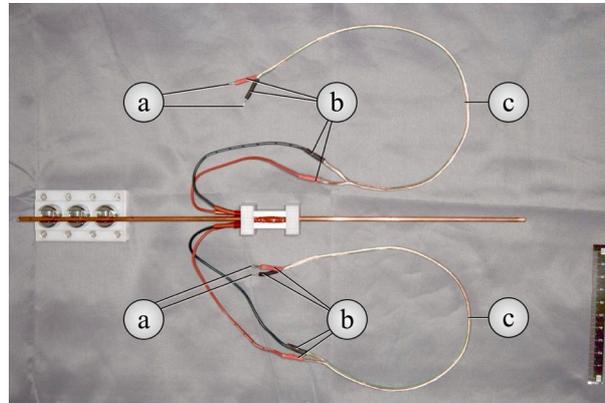


Abb. 72: Frontalansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement. Eigene Darstellung
a) verzinnte Enden für späteren Anschluss
b) Schrumpfschläuche zur Farbcodierung und zum Schutz vor Kurzschlüssen
c) Lautsprecherkabel

Eine Modulhalterung (Abb. 73b) wurde für die bereits montierten Module 1 und 2 sowie die Kupferrohr-Halterung entwickelt. Die Modulhalterung und zugehörige Leisten (Abb. 73a und Abb. 73c) zur Montage von Modul 2 wurden mit SketchUp entworfen. Die Speicherung als STL-Dateien erfolgte mit Blender® 3.3.0. Diese wurden mit PrusaSlicer 2.5.0 in G-Codes für Modulhalterung (Tabelle 21) und Leisten (Tabelle 22) umgewandelt.

Die Modulhalterung wies eine Länge von 230,20 mm, eine Breite von 186,20 mm und eine Höhe von 105,10 mm auf, während die dazu passenden Leisten eine Länge von 164,80 mm, eine Breite von 16,60 mm und eine Höhe von 10,00 mm maßen. Während für die Modulhalterung ein *Infill* von 15% zur Vermeidung eines Druckversatzes gewählt wurde, wurde das *Infill* für die Leisten auf 25% gesteigert, um die Stabilität bei einer späteren Verschraubung zu erhöhen. Die Drucke erfolgten mit einem Original Prusa i3 MK3S, einer Messingdüse E3D V6 mit 0,4 mm Durchmesser auf einer Federstahl-Druckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt.

Tabelle 21: Druckparameter für die Modulhalterung von Modul 3

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	708,68 g
Druckzeit	3.381 min

Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 22: Druckparameter für zur Modulhalterung passenden Leisten von Modul 3

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	25 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	58,51 g
Druckzeit	321 min

Quelle: Eigene Darstellung

Die Modulhalterung besaß auf der Oberseite eine Erhöhung zur Einfassung von Modul 2 (Abb. 73g), die frontal unterbrochen (Abb. 73h) war. Diese Aussparung war erforderlich, damit die überstehende Trichterabdeckung bündig abschließend montiert werden konnte. An der Unterseite der Modulhalterung wurden an den Ecken Halterungen für insgesamt vier Edelstahlrundrohre (Abb. 75c) entworfen. Durch die später erfolgende Montage dieser Edelstahlrundrohre wurde eine ausreichende Montagehöhe für das Kupferrohr gewährleistet. Die Montage der Leisten (Abb. 73a und c, Abb. 74b) erfolgte mit acht Zylinderschrauben ISK M3x30 (Abb. 73f) (MDG Service GmbH, ASIN: B0BNJY4FZN, Hamburg, Deutschland) und einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel, um eine spätere Befestigung von Modul 2 zu ermöglichen.

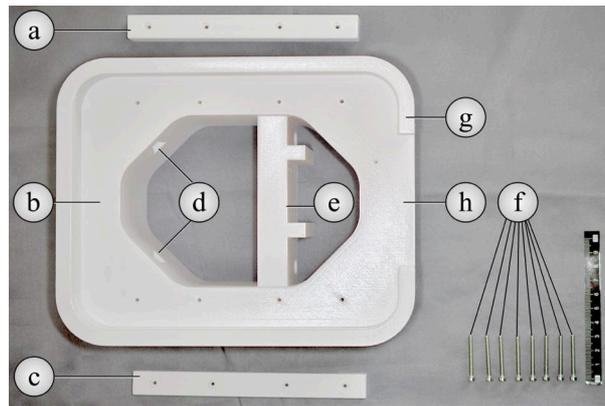


Abb. 73: Aufsicht von oben auf die Modulhalterung und Leisten von Modul 3.

Eigene Darstellung

- a) Leiste
- b) Modulhalterung
- c) Leiste
- d) Öffnungen in Modulhalterung für Kabelmanagement
- e) Querverstrebung für Montage der Kupferrohr-Halterung
- f) acht Zylinderschrauben ISK M3x30
- g) Einfassung für Modul 2
- h) Unterbrechung der Einfassung an frontaler Seite zur Gewährleistung eines bündigen Abschlusses der Trichterabdeckung bei der Montage von Modul 2



Abb. 74: Montierte Leisten auf der Modulhalterung von Modul 3.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Modulhalterung
- b) montierte Leisten

In den Aussparungen für Edelstahlrundrohre (Abb. 75a) befanden sich Öffnungen für das Kabelmanagement (Abb. 75b). Durch sie wurden später Kabel für die Stromversorgung für Vortrieb und Peltier-Elemente verlegt. Die Edelstahlrundrohre (Abb. 76a) (H.-Hugo Brenschede GmbH, Hamm, Deutschland) wiesen einen Durchmesser von 33,7 mm auf. Die Längen der zugeschnittenen Edelstahlrundrohre variierten herstellungsbedingt von 487 mm (Abb. 76b) bis 507 mm (Abb. 76c). Um die Abweichungen dieser unterschiedlichen Längen zu nivellieren, wurde ein Verkleben (Abb. 75d) mit einem Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff (UHU® Plus Endfest Doppelkammer-spritze 25 g, UHU GmbH & Co. KG, Bühl, Deutschland) notwendig.

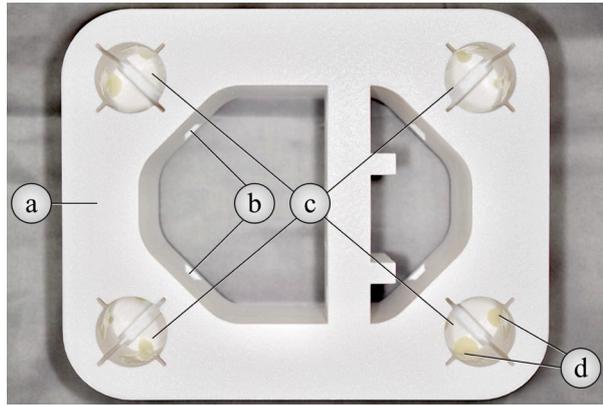


Abb. 75: Ansicht von unten auf Modulhalterung von Modul 3.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Modulhalterung von unten
- b) Öffnungen in Modulhalterung für Kabelmanagement des Vortriebs und der Peltier-Elemente
- c) Aussparungen für Edelstahlrundrohre
- d) seitliches Depot von Epoxidharzkleber für nachfolgende Verklebung der Edelstahlrundrohre

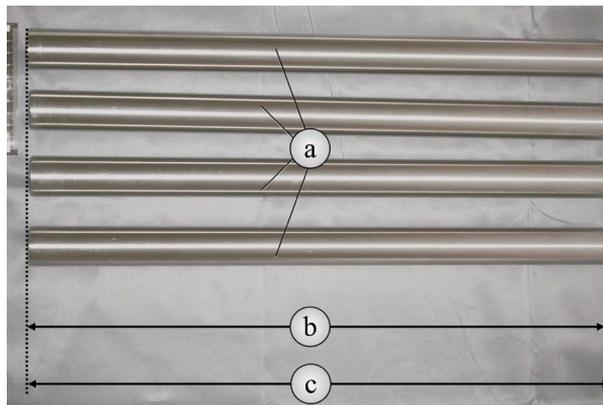


Abb. 76: Längenunterschiede zugeschnittener Edelstahlrundrohre. Eigene Darstellung

- a) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm
- b) kürzester Zuschnitt der Edelstahlrundrohre mit 487 mm
- c) längster Zuschnitt der Edelstahlrundrohre mit 507 mm

Vor Verkleben wurden die Enden der Edelstahlrundrohre mit Isopropanol (Isopropanol 1000 ml, Maxxi-Clean - Gabriela Baumgarten, ASIN: B0849YHNK5, Magdeburg, Deutschland) entfettet. Nach Verdunsten des Isopropanols wurden die Edelstahlrundrohre so in die Öffnungen eingeführt, dass die Edelstahlrundrohre einen einheitlichen Längenüberhang von 475 mm aufwiesen. Nach 12 Stunden Aushärtungszeit des Epoxidharzklebstoffes konnte die Kupferrohr-Halterung (Abb. 77b) an der Querverstrebung der Modulhalterung (Abb. 77c) montiert werden. Dabei wurde die Modulhalterung wie ein Tisch aufgestellt. Die Befestigung der Kupferrohr-Halterung erfolgte mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel und acht ISK M3x30 (Abb. 77d).

Für einen störungsfreien Materialvortrieb des Filaments in und durch das Kupferrohr wurde der Durchmesser des Kupferrohrs von 2,0 mm auf 3,0 mm mit einer kreuzverzahnten Hartmetallfräse (HM-Fräser MINI kreuzverzahnt, fein, HM78MF, Ref.-No. 500 104 257 140 023, Hager & Meisinger GmbH, Neuss, Deutschland) und einem Handstück (Modellbauer- und Gravierset mit Bohr- und Fräsgerät MICROMOT 60/E, NO 28 700, PROXXON S.A., Wecker, Luxemburg) erweitert. Durch die erweiterte Öffnung konnte ein möglicher Versatz des Filamentvortriebs durch Abweichungen von Modulen 1 bis 2 ausgeglichen werden.

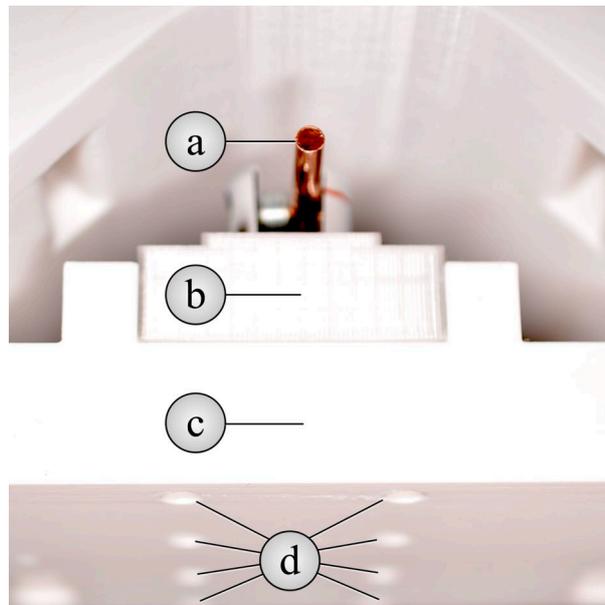


Abb. 77: Ansicht von oben auf die Modulhalterung mit montierter Kupferrohr-Halterung.

Eigene Darstellung

- a) gekürztes Kupferinstallationsrohr, Länge: 400 mm mit erweiterter Öffnung
- b) montierte Kupferrohr-Halterung
- c) Querverstrebung für Montage der Kupferrohr-Halterung
- d) acht montierte ISK M3x30 zur Verbindung der Kupferrohr-Halterung mit Querverstrebung

Für das Kabelmanagement sollten Kabel durch gedruckte Öffnungen in der Modulhalterung (Abb. 79b) und von dort durch die Edelstahlrundrohre verlaufen [143]. Damit dies umgesetzt werden konnte, wurden drei M3n-Sechskantmuttern mit einem Knoten (Abb. 78b) an weißem Polyesternähgarn (Abb. 78a) (Gütermann GmbH, Gutach-Breisgau, Deutschland) befestigt. Die Sechskantmuttern dienten zum Beschweren, um das Polyesternähgarn durch Kippen von Modulhalterung mit verklebten Edelstahlrundrohre durch die gewünschten Öffnungen für das Kabelmanagement zu führen. Zwei dieser Garne mit einer Länge von jeweils 1.500 mm wurden angefertigt. Ein Garn wurde zuerst mit drei M3n-Sechskantmuttern (Abb. 78b) in die rechte Öffnung der Modulhalterung für Kabel der Peltier-Elemente (Abb. 79a) eingeführt. Durch Kippen der tischartigen Konstruktion aus Modulhalterung und Edelstahlrundrohre erreichten drei M3n-Sechskantmuttern mit Garn das Ende des rechten, hinteren Edelstahlrundrohrs. Mit einem 30 mm langen und 15 mm breitem Stück transparenten Klebebands (Abb. 79d) (Tesa Film, kristall-klar, 10m:15mm, tesa SE, Norderstedt, Deutschland) wurde der Anfang des Garns an den Leisten der Modulhalterung (Abb. 79d) befestigt und so vor

einem ungewollten Verrutschen gesichert. Ebenso wurde für das Kabelmanagement des Filamentvortriebs (Abb. 79b) vorgegangen. In beiden Fällen wurde das Garn am Ende des Edelstahlrundrohrs mit einer Cromargan®-Küchenschere abgeschnitten.

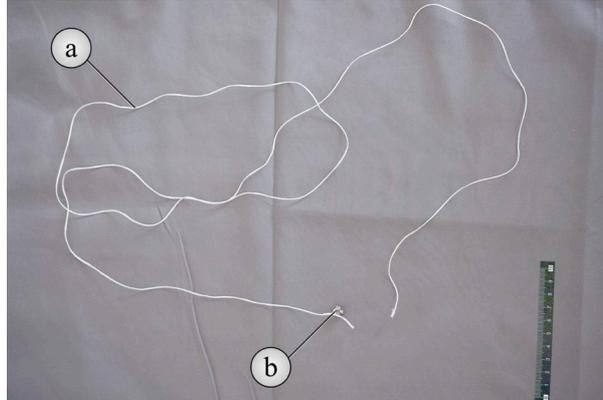


Abb. 78: Aufsicht auf Nähgarn zur Passage durch Öffnungen in der Modulhalterung und den Edelstahlrundrohren. Eigene Darstellung

- a) weißes Polyesternähgarn, Länge ungefähr 1,5 m
- b) drei M3n-Sechskantmuttern zum Beschweren

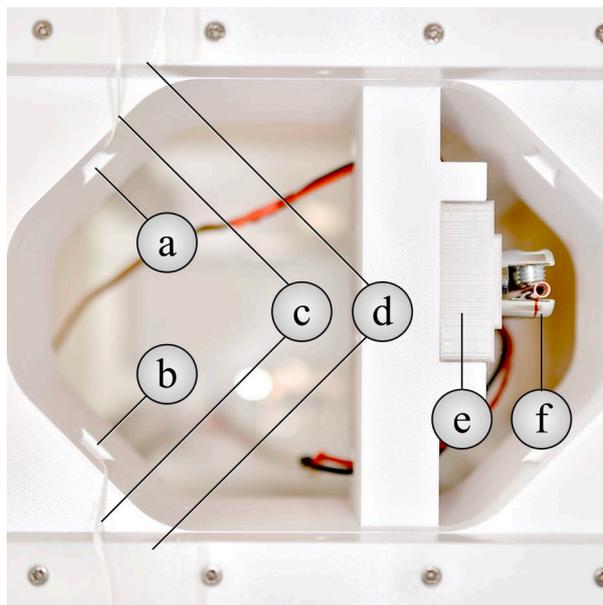


Abb. 79: Ansicht von oben auf die Modulhalterung mit durchgeführtem Garn.

Eigene Darstellung

- a) rechte Öffnung in Modulhalterung für Kabel der Peltier-Elemente
- b) linke Öffnung in Modulhalterung für Kabel des Filamentvortriebs
- c) weißes Polyesternähgarn
- d) transparentes Klebeband auf Leisten der Modulhalterung
- e) montierte Kupferrohr-Halterung
- f) Glashalter für 18 mm Glasstärke: 4-8 mm mit Kreuzschraube

Für einen Anschluss der Peltier-Elemente wurden folgende Elektronikkomponenten vorbereitet: Als Stromverteiler wurde ein Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU (Abb. 80c), ein 1.500 mm langes Stück Lautsprecherkabel 2 x 0,75 mm² (Abb. 80e), bleifreies Elektroniklot und ein 25 Watt LötKolben verwendet. Die verlöteten Kabelenden wurden mit passend zurechtgeschnittenen, roten und schwarzen Schrumpfschläuchen (Abb. 80d) unter zu Hilfenahme des erhitzten LötKolbens isoliert. Auf diese Weise war eine Zuordnung des roten Schrumpfschlauchs zum Pluspol und des schwarzen Schrumpfschlauchs zum Minuspol sowie ein Schutz vor möglicher Kurzschlussgefahr möglich.

Anschließend erfolgte die Montage am Stromverteiler (Abb. 80c). Das Lautsprecherkabel hatte ein gerades abgetrenntes Ende (Abb. 80e). Dieses wurde über eine Länge von 100 mm mit einem 100 mm langen und 15 mm breitem Stück transparenten Klebeband am weißen Polyesternähgarn (Abb. 79c) befestigt, dessen Anfang zuvor auf einer Leiste der Modulhalterung (Abb. 79d) befestigt war und das sich in der vorgesehenen Öffnung für die Peltier-Elemente befand. Durch Herausziehen des befestigten Garns wurde das Kabel durch diese Öffnung und im Anschluss durch das rechte, hintere Edelstahlrundrohr geführt. Dieses Vorgehen wurde für die Durchführung des Stromanschlusses für Filamentvortrieb und -vibration wiederholt (Abb. 83c).

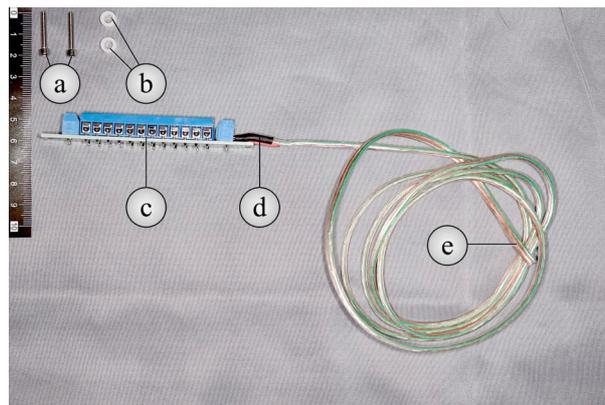


Abb. 80: Vorbereite Elektronikkomponenten zum Anschluss der Peltier-Elemente.

Eigene Darstellung

- a) zwei Zylinderschrauben ISK M3x16
- b) zwei Distanzscheiben, zugehörig zum Stromverteiler
- c) Stromverteiler Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU
- d) Schrumpfschläuche
- e) Lautsprecherkabel mit abgetrenntem Ende

Auf der Rückseite der Querverstrebung der Modulhalterung erfolgte die Montage des Stromverteilers (Abb. 81b) mit zwei Distanzscheiben und zwei Zylinderschrauben ISK M3x16. Aus Platzgründen musste der Hauptanschluss für die Stromzuführung der Peltier-Elemente geändert werden und die Montage erfolgte daher seitlich (Abb. 81e). Nach Befestigung des Stromverteilers wurden die Kabel der Peltier-Elemente entsprechend ihrer Polarität befestigt (Abb. 81c und Abb. 81d) und die Kabel mit drei Kabelbindern 2,5 x 160 mm (Abb. 82b) zusammengeführt.

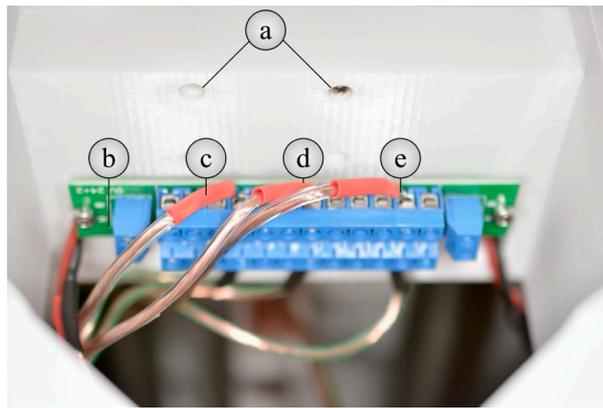


Abb. 81: Rückansicht auf die Querverstrebung der Modulhalterung mit befestigtem Stromverteiler. Eigene Darstellung

- a) zwei, der acht montierten ISK M3x30 zur Verbindung der Kupferrohr-Halterung mit Querverstrebung (restliche Schrauben von Stromverteiler verdeckt)
- b) Stromverteiler Evemodel Power Distribution Board für DC AC PCB007-2-EU
- c) Stromanschluss des rechten Peltier-Elements an Pluspol
- d) Stromanschluss des linken Peltier-Elements an Pluspol
- e) Hauptstromanschluss des Stromverteilers an Pluspol

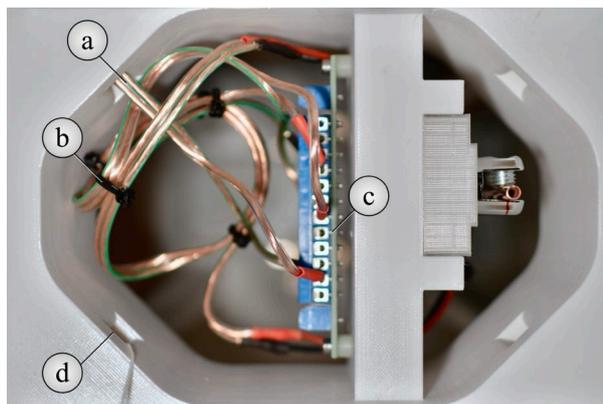


Abb. 82: Ansicht von oben auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement für Peltier-Elemente. Eigene Darstellung

- a) Stromanschluss des Stromverteilers für Peltier-Elemente durch hintere, rechte Öffnung
- b) Kabelbinder 2,5 x 160 mm, insgesamt drei Stück
- c) Stromverteiler
- d) Garn in hinterer, linken Öffnung des Stromverteilers für Filamentvortrieb und Vibration

Nach erfolgter Verkabelung wurde Modul 2 in die Aussparung von Modul 3 gesetzt [143]. Die Verbindung seitlicher Wände von Modul 2 erfolgte mit jeweils vier Zylinderschrauben ISK M3x30 durch entsprechende Aussparungen mit den Leisten von Modul 3 [143]. Die Kabel der Peltier-Elemente wurden mit jeweils zwei Kabelbindern 2,5 x 160 mm (Abb. 84b und Abb. 84c) zusammengeführt, wobei diese aus Sicherheitsgründen leicht hängend montiert waren. Sollte bei Überhitzung die Peltier-Elemente-Halterung keinen Halt der Peltier-Elemente mehr gewährleisten, könnten diese seitlich zwischen den Edelstahlrundrohren (Abb. 84d und Abb. 84f) nach außen schwingen. Bei unterbrochener Stromzufuhr wäre dann ein Abkühlen möglich, ohne dass Bauteile durch die Hitze einwirkung Schaden nehmen.

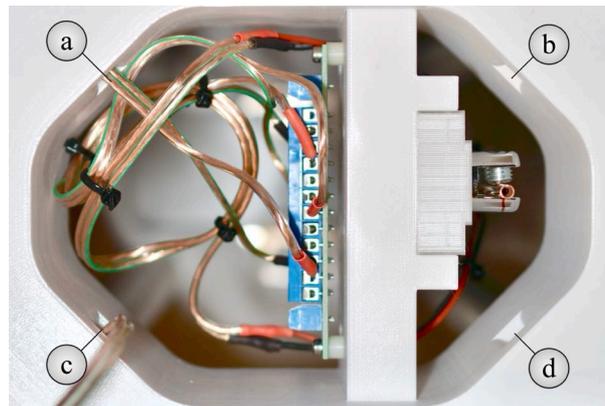


Abb. 83: Ansicht von oben auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement für Peltier-Elemente und Filamentvortrieb.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Stromverteiler für Peltier-Elemente durch hintere, rechte Öffnung
- b) Öffnung in Modulhalterung für Kabelmanagement, die nicht genutzt wurde
- c) Stromverteiler für Filamentvortrieb und Vibration durch hintere, linke Öffnung
- d) Öffnung in Modulhalterung für Kabelmanagement, die nicht genutzt wurde

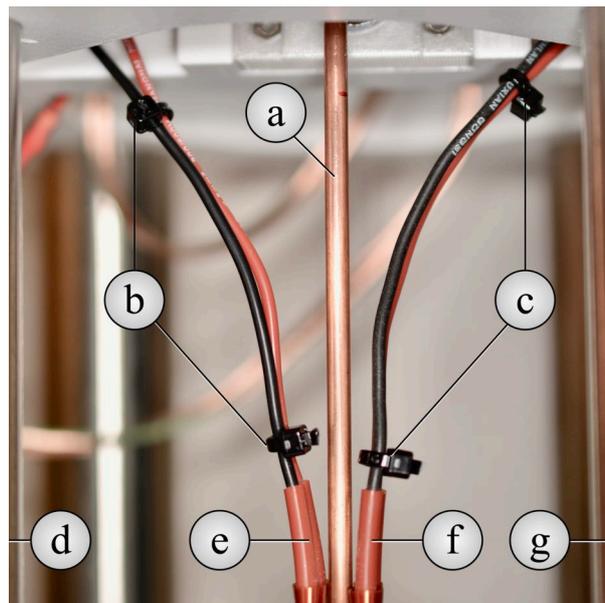


Abb. 84: Frontalansicht auf das Kupferrohr und die Kupferrohr-Halterung mit Kabelmanagement. Eigene Darstellung

- a) gekürztes Kupferinstallationsrohr, 415 mm
- b) zwei Kabelbinder 2,5 x 160 mm für Kabelmanagement des linken Peltier-Elements
- c) zwei Kabelbinder 2,5 x 160 mm für Kabelmanagement des rechten Peltier-Elements
- d) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, Länge: 475 mm
- e) Stromanschluss des linken Peltier-Elements
- f) Stromanschluss des rechten Peltier-Elements
- g) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, Länge: 475 mm

Um die Temperatur des Kupferrohrs zu messen, wurde ein Deckelthermometer (Weber 7581 Q Replacement Thermometer for Grills, Weber-Stephen Products LLC, Illinois, Vereinigte Staaten von Amerika) (Abb. 85a) eingesetzt [143]. Dabei erfolgte die Messung der Temperatur durch den Kontakt des Temperaturfühlers in Stielform (Abb. 85b) mit dem Kupferrohr. Trotz möglicher Ungenauigkeiten in der Temperaturerfassung war eine Reproduzierbarkeit der zugeführten Wärme möglich.

Eine Halterung (Abb. 86) des Deckelthermometers wurde mit SketchUp entworfen. Das Design hierfür war dreiteilig und bestand aus einer Halterung des Deckelthermometers mit rückseitigen Aussparungen, die der Krümmung des Querschnitts der Edelstahlrundrohre entsprachen und zwei dazu passenden Kontern. Die umgewandelte STL-Datei wurde mit Blender® 3.3.0 erstellt und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 23) umgewandelt. Zusätzlich wurde die Option „Stützen nur auf dem Druckbett“ (Abb. 86d) ausgewählt, damit eine drucktechnische Umsetzung der Krümmungen möglich war.

Tabelle 23: Druckparameter für Halterung des Deckelthermometers von Modul 3

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	Stützen nur auf dem Druckbett
Filamentbedarf	205,05 g
Druckzeit	1.078 min

Quelle: Eigene Darstellung

Die Frontseite (Abb. 86b), in der sich die Halterung und eine Vertiefung für das Deckelthermometer befand, wurde später mit zwei Konterhalterungen (Abb. 86c) an den vorderen Edelstahlrundrohren befestigt. Entsprechende Aussparungen (Abb. 87c) dafür wurden nach Entfernen des Stützmaterials sichtbar, wobei der Durchmesser der zusammengesetzten Konterhalterungen einschließlich der Frontseite mit 33,7 mm dem der Edelstahlrundrohre entspricht. Eine Aussparung für den Temperaturfühler in Stielform (Abb. 85b) mit einem Durchmesser von 9,0 mm wurde im Design der Frontseite für die Frontseite der Halterung aufgegriffen, wobei die Mitte um 6,0 mm nach links versetzt wurde. Dies dient der späteren flächigen Auflagerung des Temperaturfühlers von links an das Kupferrohr.

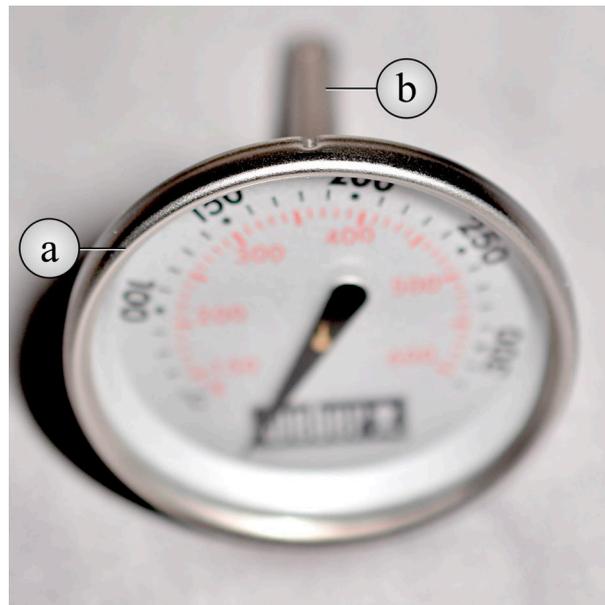


Abb. 85: Deckelthermometer. Eigene Darstellung

- a) Thermometer
- b) Temperaturfühler in Stilform

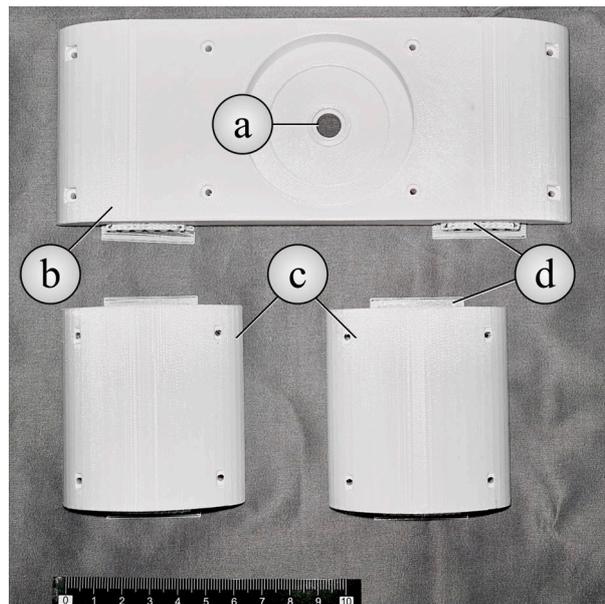


Abb. 86: Außenansicht auf gedruckte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers. Eigene Darstellung

- a) Aussparung für Temperaturfühler in Stilform $\varnothing 9,0$ mm
- b) Frontseite der Halterung
- c) Konterhalterung
- d) zu entfernendes Stützmaterial nach Druck auf Druckplatte

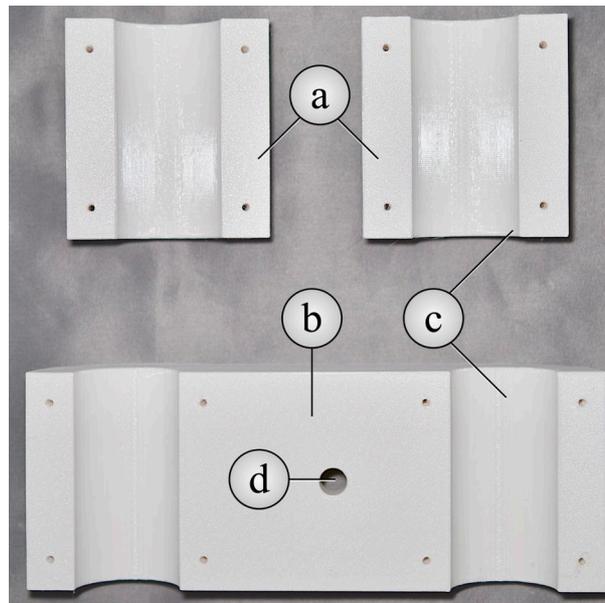


Abb. 87: Innenansicht auf gedruckte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers nach Entfernung des Stützmaterials. Eigene Darstellung

- a) Konterhalterung
- b) Rückseite der Frontseite
- c) Aussparungen für Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, Breite: 70 mm
- d) Aussparung für Temperaturfühler in Stilform



Abb. 88: Außenansicht auf teilmontierte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers. Eigene Darstellung

- a) vier Zylinderschrauben ISK M3x30
- b) montiertes Deckelthermometer Weber 7581 Q Replacement Thermometer for Grills
- c) vier Zylinderschrauben ISK M3x30

Nach Montage des Deckelthermometers (Abb. 88b) wurde die Frontseite des Deckelthermometers mit zwei Konterhalterungen und insgesamt acht Zylinderschrauben mit Innensechskant - M3x30 (Abb. 88a und Abb. 88c) mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel an zwei frontalen Edelstahlrundrohre (Abb. 89a und Abb. 89d) so montiert, dass die Halterung des Deckelthermometers vor einem Verrutschen gesichert war. Damit waren alle Komponenten für Modul 3 fertiggestellt.



Abb. 89: Außenansicht auf montierte Halterung des Deckelthermometers.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, 475 mm
- b) Fronthalterung mit Deckelthermometer Weber 7581 Q Replacement Thermometer for Grills
- c) gekürztes Kupferinstallationsrohr, 415 mm
- d) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, 475 mm

3.3.4 Modul 4 - Sammelbehälter und Gerätebasis

Modul 4 umfasst neben der Gerätebasis zur Verbindung der Module 1, 2 und 3 über die Edelstahlrundrohre auch eine Anschlussvorrichtung mit Laborbuchsen für Stromanschlüsse und einen Sammelbehälter für mit nHA oder nFA beschichtetes Filament aus *colorFabb_HT Clear* oder *extrudr PLA NX2 weiß* [143]. Drucke von Gerätebasis, Anschlussvorrichtung und Sammelbehälter erfolgten mit einem Original Prusa i3 MK3S mit einer Messingdüse E3D V6 mit 0,4 mm Durchmesser auf einer Federstahl Druckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt. Zunächst wurde mit SketchUp die Gerätebasis entworfen (Abb. 90 und Abb. 91). Die Gerätebasis bildet das größte Bauteil des Filamentbeschichtungsgeräts mit einer Länge von 230,20 mm, einer Breite von 186,21 mm und einer Höhe von 125 mm. Auch hier erfolgte die Speicherung als STL-Datei mit Blender® 3.3.0 und mit PrusaSlicer 2.5.0 die Umwandlung der Datei in einen G-Code (Tabelle 24).

Der Bedarf an Filament überstieg mit 1.032,28 g die Menge von 1.000 g, die sich werksseitig auf Spulen befand. Aus diesem Grund wurde am Anfang des Drucks eine angebrochene Rolle Filament verwendet, auf welcher sich noch ungefähr 100 g Filament befand. Ein Wechsel auf eine neue Rolle Filament erfolgte während des Druckes ohne Unterbrechung, indem mit einer Cromargan®-Küchenschere das eingefädelt Filament der angebrochenen Rolle abgeschnitten und der Filamentstrang der neuen Rolle eingefädelt wurde. Auf diese Weise konnte der Druckvorgang, der über 77 Stunden benötigte, durchgeführt werden.

Tabelle 24: Druckparameter für Gerätebasis von Modul 4

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	1.032,28 g
Druckzeit	4.663 min

Quelle: Eigene Darstellung

Im Design für die Gerätebasis wurden neben Aussparungen für Edelstahlrundrohre (Abb. 90a, c, g, i), auch Aussparung für einen Sammelbehälter für beschichtetes Filament (Abb. 90f) und für dessen einfachere Entnahme (Abb. 90d) sowie für Neodym-Magnete (Abb. 90e) (Neodym-Magnete Quader 60 x 20 x 5 mm, IMPLATEX GmbH, Wurmberg, Deutschland) umgesetzt. Die Güte der Neodym-Magnete betrug N45 und die Zugkraft 80 kg. Die Neodym-Magnete dienten einer reversiblen Verbindung mit weiteren Magneten, die später im Sammelbehälter montiert wurden. Auf diese Weise wurde ein stabiler Sitz des Sammelbehälters ermöglicht. Zunächst wurde ein Neodym-Magnet (Abb. 91c) in die gedruckte Aussparung der Gerätebasis eingeführt. Der Halt des Magnets in der Aussparung der Gerätebasis erfolgte durch Friktion. Um die Wirkung der Magnete nicht abzuschwächen, wurden die Pole verschiedenartig ausgerichtet und für den zweiten Neodym-Magnet ein nicht benötigtes, in zweifacher Ausfertigung gedrucktes Halterungselement für das Kupferinstallationsrohr aus *colorFabb_HT Clear* (Abb. 68c) als Platzhalter zwischen beiden Neodym-Magneten verwendet (Abb. 91). Ohne Platzhalter wäre die Anziehungskraft durch die verschiedenartige Ausrichtung beider Neodym-Magnete so hoch, dass eine manuelle Repositionierung nicht möglich gewesen wäre. Der ausgerichtete Neodym-Magnet wurde anschließend in die zweite Aussparung montiert (Abb. 92a).

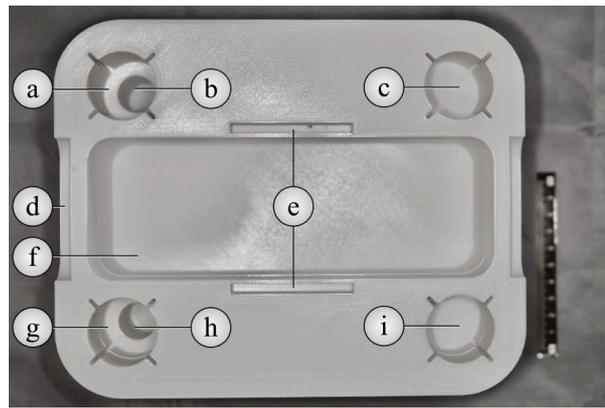


Abb. 90: Ansicht von oben auf die gedruckte Gerätebasis von Modul 4. Eigene Darstellung

- a) Aussparung für Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm
- b) Ausschachtung und Kanal für Kabelmanagement
- c) Aussparung für Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm
- d) Aussparung zur einfacheren Entnahme des Sammelbehälters für beschichtetes Filament
- e) Aussparungen für Neodym Magnete
- f) Aussparung für Sammelbehälter für beschichtetes Filament
- g) Aussparung für Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm
- h) Ausschachtung und Kanal für Kabelmanagement
- i) Aussparung für Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm

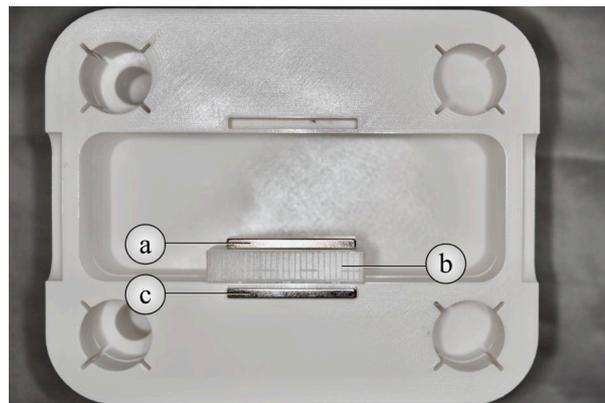


Abb. 91: Ansicht von oben auf die Gerätebasis mit teilweise montierten Neodym-Magneten von Modul 4. Eigene Darstellung

- a) Neodym-Magnet
- b) Halterungselement für das Kupferinstallationsrohr aus *colorFabb_HT Clear*
- c) Neodym-Magnet

Unterhalb der Aussparung für einen Sammelbehälter für beschichtetes Filament befinden sich zwei Kabelschächte in der Gerätebasis [143]. Nach fertiggestelltem Druck waren diese Kabelschächte nicht mehr sichtbar. Diese verliefen zur Frontalseite hin und dienten dem Kabelmanagement von Peltier-Elementen (Abb. 92b, Abb. 94e) und der Motorisierung (Abb. 92c, Abb. 94d) [143].

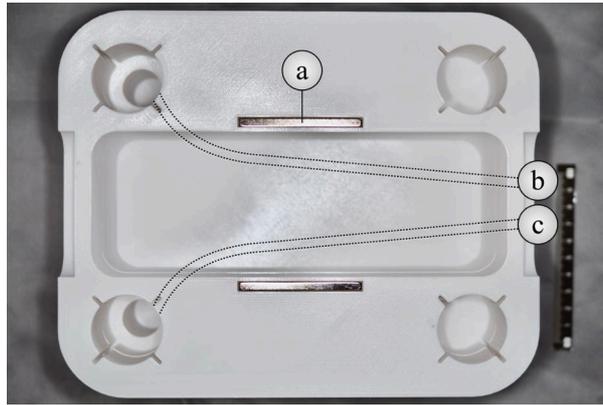


Abb. 92: Ansicht von oben auf die Gerätebasis nach Montage der Neodym-Magnete von Modul 4. Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]
 a) verschiedenartig ausgerichtet und montierter Neodym-Magnet
 b) eingezeichneter Verlauf des Kabelschachts für Peltier-Elemente
 c) eingezeichneter Verlauf des Kabelschachts für Motorisierung

Um die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile anzubringen, war zunächst eine Halterung für den Stromanschluss (Abb. 93b) notwendig. Diese Halterung war 107,0 mm breit, 61,0 mm hoch und 29,8 mm tief. Über diese konnte später die Anschlussvorrichtung für Labornetzteile geschoben und mit Schrauben montiert werden. Mit SketchUp wurde der Stromanschluss gezeichnet, mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 25) umgewandelt.

Tabelle 25: Druckparameter für Halterung des Stromanschlusses von Modul 4

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	Prusament PETG Signal White
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
Infill (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	47,06 g
Druckzeit	245 min

Quelle: Eigene Darstellung

Die Halterung für den Stromanschluss wurde an der Stirnseite der Gerätebasis (Abb. 94c) mit vier Zylinderschrauben ISK M3x40 (Abb. 93a und Abb. 94b) und einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel montiert. Ein formkongruenter Abschluss der Halterung für den Stromanschluss an die Gerätebasis wurde überprüft, damit eine spätere Montage der Anschlussvorrichtung für Labornetzteile möglich war.

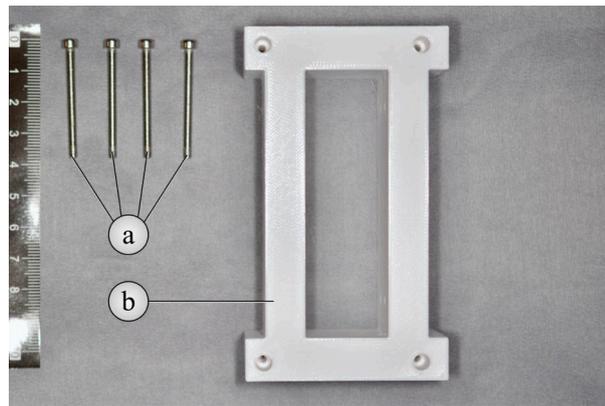


Abb. 93: Benötigte Materialien für die Halterung des Stromanschlusses. Eigene Darstellung

- a) vier Zylinderschrauben ISK M3x40
- b) Halterung für Stromanschluss

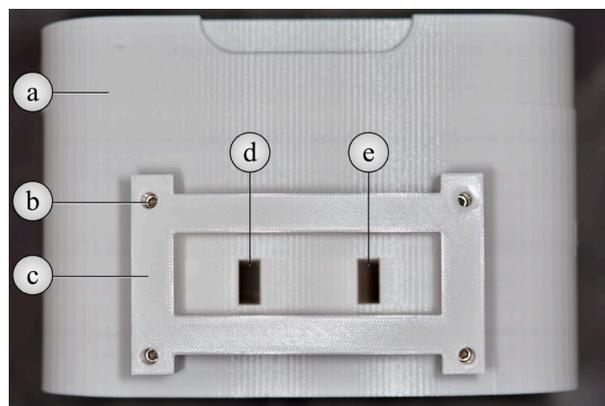


Abb. 94: Frontalansicht auf die Gerätebasis nach Montage der Halterung für den Stromanschluss. Eigene Darstellung

- a) Gerätebasis
- b) montierte Zylinderschraube ISK M3x40
- c) Halterung für Stromanschluss
- d) Kabelschacht für Motorisierung
- e) Kabelschacht für Peltier-Elemente

Nach Montage der Halterung für den Stromanschluss (Abb. 94 c) wurde die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile entworfen. An der Stirnseite der Anschlussvorrichtung für Stromanschlüsse befanden sich Aussparungen für eine Montage von Laborbuchsen. Über diese sollten eine Steuerung von Strom und Spannung für Motorisierung und Peltier-Elemente über separate Labornetzteile vorgenommen werden. Die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile wurde formkongruent zur Halterung für den Stromanschluss (Abb. 93b) entworfen. Mit SketchUp wurde die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile gezeichnet, mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei gespeichert und mit Prusa Slicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 26) umgewandelt.

Dabei wies das Labornetzteil eine Breite von 125,0 mm, eine Höhe von 121,4 mm und eine Tiefe von 63,4 mm auf. Die Einstellung „Stützen nur auf dem Druckbett“ war für die drucktechnische Umsetzung der Rundung (Abb. 96) und des Überstands der Anschlussvorrichtung notwendig. Nach dem Druck erfolgten die Entfernung des Stützenmaterials (Abb. 95b) und eine Überprüfung, ob die Aussparungen für die Laborbuchsen durchgängig gedruckt wurden (Abb. 97b, c).

Tabelle 26: Druckparameter für die Anschlussvorrichtung der Labornetzteile von Modul 4

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Signal White</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	Stützen nur auf dem Druckbett
Filamentbedarf	250,31 g
Druckzeit	1.128 min

Quelle: Eigene Darstellung

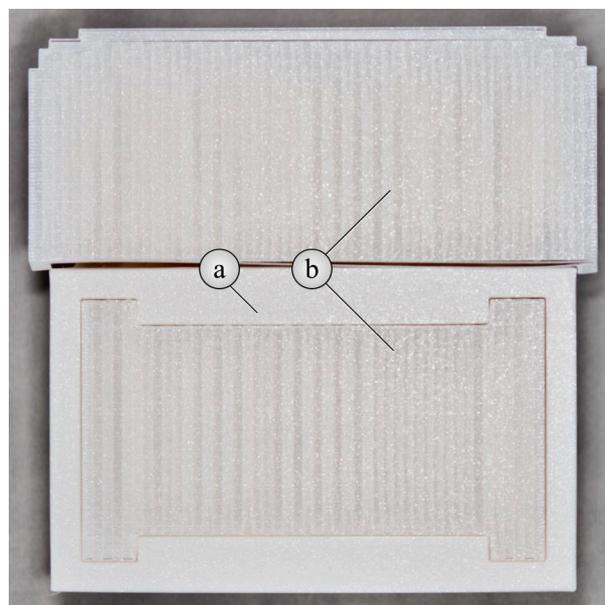


Abb. 95: Rückansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4 mit Stützstruktur. Eigene Darstellung

- a) Anschlussvorrichtung für Stromanschlüsse
- b) gedruckte Stützen



Abb. 96: Seitenansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4.
Eigene Darstellung

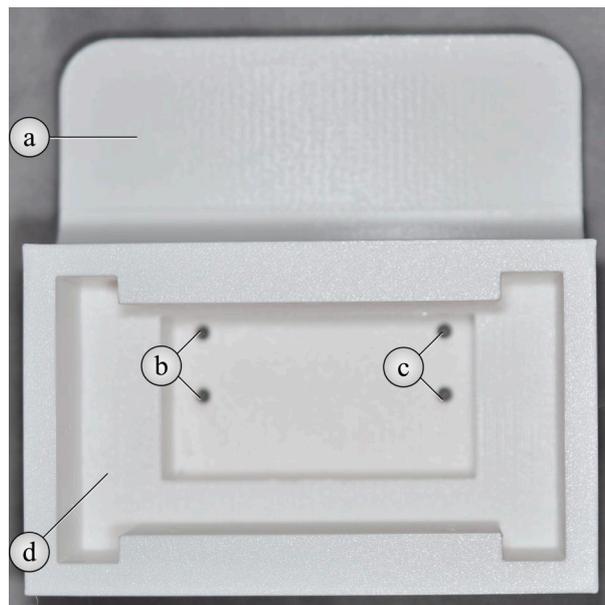


Abb. 97: Rückansicht auf Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4.
Eigene Darstellung

- a) Anschlussvorrichtung für Stromanschlüsse
- b) gedruckte Aussparungen für Laborbuchsen der Peltier-Elemente (frontal rechte Seite)
- c) gedruckte Aussparungen für Laborbuchsen der Motorisierung (frontal linke Seite)
- d) passender Hohlraum für Halterung für Stromanschluss

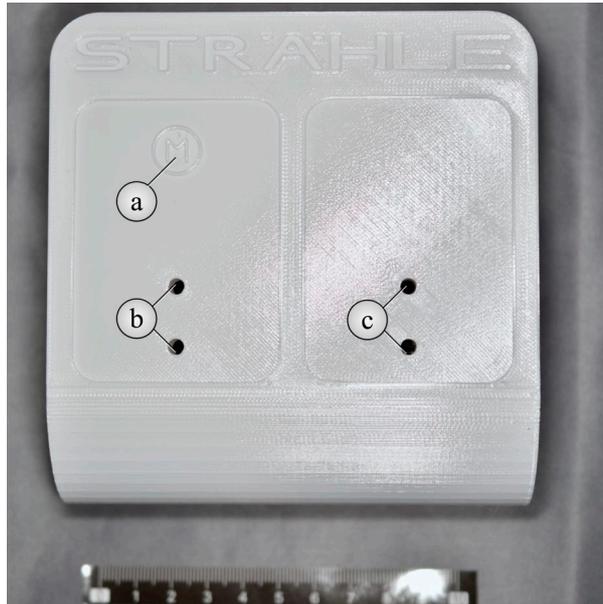


Abb. 98: Frontalansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4.

Eigene Darstellung

- a) Anschlussvorrichtung für Stromanschlüsse
- b) gedruckte Aussparungen für Montage der Laborbuchsen für Motorisierung
- c) gedruckte Aussparungen für Montage der Laborbuchsen für Peltier-Elemente

Für den Anschluss der Labornetzteile wurden insgesamt vier Bananensteckerbuchsen mit 4 mm Durchmesser (KUUQIY 4 Stück 4 mm Bananenstecker, ASIN: B0BCJBB6XH, Jincheng Qiyun Trading Co., Ltd., Jincheng, Volksrepublik China) [143] benötigt, wobei jeweils zwei schwarze und zwei rote Anschlussklemmen zur farblichen Codierung von Minus- und Pluspol verwendet wurden. Um elektrische Widerstände möglichst gering zu halten, wurden vergoldete Bananensteckerbuchsen mit Einzelkomponenten aus reinem Kupfer (Abb. 99), passend zu den aus reinem Kupfer bestehenden Lautsprecherkabeln, verwendet.

Für die Montage wurden die Bananensteckerbuchsen auseinander geschraubt, wobei die Gewinde mit Steckerbuchsen (Abb. 99f) und Anschlussklemmen von vorne (Abb. 99b) auf die gedruckten Aussparungen für die Labornetzteile (Abb. 98b, c) geschoben wurden. Dabei wurden für die oben montierten Gewinde rote Anschlussklemmen (Abb. 100a) und für die unteren schwarze Anschlussklemmen (Abb. 99b und Abb. 100b) verwendet.

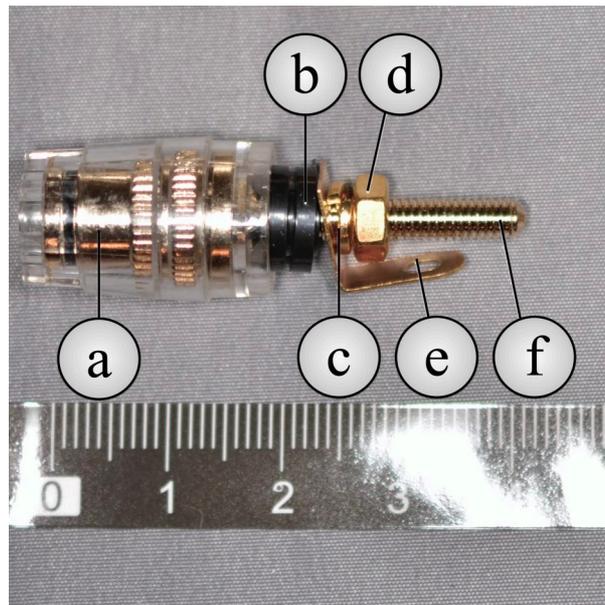


Abb. 99: Einzelkomponenten einer Bananensteckerbuchse 4 mm. Eigene Darstellung

- a) Bananensteckerbuchse
- b) Anschlussklemme schwarz
- c) Distanzring
- d) Sechskantmutter für Schraubverriegelung
- e) Lautsprecher-Anschlussklemme
- f) Gewinde mit Steckerbuchse

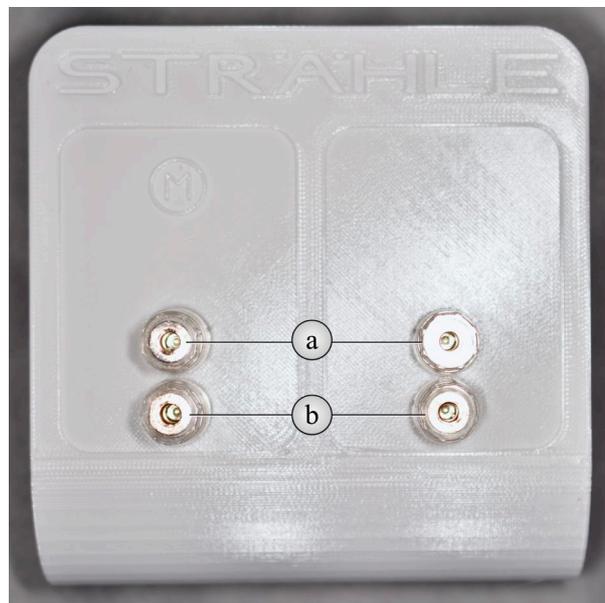


Abb. 100: Frontalansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile mit teilmontierten Bananensteckerbuchsen 4 mm. Eigene Darstellung

- a) Banansteckerbuchsen mit roten Anschlussklemmen für späteren Pluspol
- b) Banansteckerbuchsen mit schwarzen Anschlussklemmen für späteren Minuspol

Bei den verwendeten Kabeln handelte es sich um die in Modul 3 durch die Edelstahlrohre geführten Kabel für Stromanschlüsse für den Filamentvortrieb und die Vibration und für die Peltier-Elemente [143]. Diese wurden durch die entsprechenden Kabelschächte für Vibration und Vortrieb (Abb. 92c) und für Peltier-Elemente (Abb. 92b) geführt [143]. Anschließend wurden die Edelstahlrundrohre in die vorhandenen Aussparungen der Gerätebasis (Abb. 90) gesteckt. Ihr Halt erfolgte durch Friktion. Damit waren die Module 1, 2 und 3 mit der Gerätebasis von Modul 4 verbunden. Kabelenden von Filamentvortrieb und Vibration verließen die Gerätebasis über den linken (Abb. 94d) und die von Peltier-Elementen über den rechten Kabelschacht (Abb. 94e) [143].

An die Lautsprecher-Anschlussklemmen (Abb. 99e) wurden entsprechend der Farbcodierung zugehörige Lautsprecherkabel 2 x 0,75 mm² (Abb. 101c, f) mit einem bleifreien Elektroniklot und einem 25 Watt Lötkolben verlötet (Abb. 101a und Abb. 101d). Über die verlöteten Kabelenden wurden passend zurechtgeschnittene, rote (Abb. 101e) und schwarze Schrumpfschläuche (Abb. 101b) zur Vermeidung vor Kurzschlüssen unter zu Hilfenahme eines erhitzten Lötkolbens aufgeschrumpft. Die Farbcodierung ermöglichte eine Zuordnung des roten Schrumpfschlauchs zum Pluspol und des schwarzen Schrumpfschlauchs zum Minuspol für den späteren Anschluss der Labornetzteile.

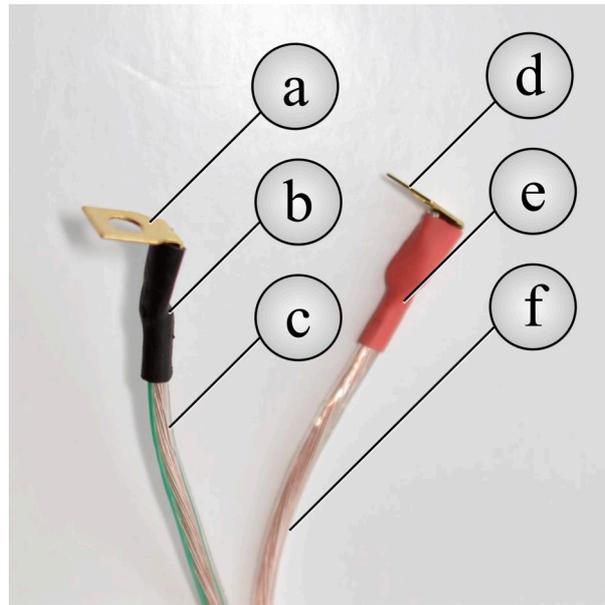


Abb. 101: Kabelenden von Filamentvortrieb und Vibration und Peltier-Elemente vor Montage. Eigene Darstellung

- a) Lautsprecher-Anschlussklemme
- b) schwarzer Schrumpfschlauch
- c) Lautsprecherkabel
- d) Lautsprecher-Anschlussklemme
- e) roter Schrumpfschlauch
- f) Lautsprecherkabel

Um die Kabelenden der Stromversorgung für Filamentvortrieb und Vibration sowie für Peltier-Elemente anzuschließen, wurden insgesamt vier Halterungen für Sechskantmuttern (Abb. 99d und Abb. 102b) mit SketchUp in einer Datei entworfen. Mit Blender® 3.3.0 wurden diese Datei in eine STL-Datei und mit PrusaSlicer 2.5.0 in einen G-Code (Tabelle 27) umgewandelt.

Tabelle 27: Druckparameter von Halterungen für Sechskantmuttern

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	DETAIL
Schichthöhe	0,10 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	25 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	2,92 g
Druckzeit	79 min

Quelle: Eigene Darstellung

Der Druck erfolgte mit einem Original Prusa i3 MK3S + mit einer Druckdüse von 0,25 mm Durchmesser. Die feine Druckdüse und eine Druckhöhe von 0,10 mm waren erforderlich, damit nachfolgend installierte Sechskantmuttern passgenau in die Halterungen montiert werden konnten (Abb. 103). Die Verwendung von *colorFabb_HT Clear* als Filament erfolgte, da dieses Material eine Dauerbetriebstemperatur bis 100 °C [171] aufweist und auf diese Weise eine Wärmebelastung durch Stromfluss bei längerer Inbetriebnahme toleriert.

Für die Montage wurden Sechskantmuttern in entsprechend entworfene Aussparungen eingebracht (Abb. 102b und Abb. 104). Der Halt erfolgte durch Friktion (Abb. 103 und Abb. 104). Durch eine quaderförmige Außenform der Halterungen für die Sechskantmuttern war ein Entlanggleiten an den Innenflächen der Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile bei später erfolgendem Drehen an der Bananensteckerbuchse (Abb. 105a,d) im Uhrzeigersinn möglich. Durch Festdrehen des Gewindes bewegt sich die Sechskantmutter zur Steckerbuchse hin, wodurch sich Sechskantmuttern, Anschlussklemme und Distanzring bündig anlagern und eine gewünschte große Kontaktfläche zwischen diesen Bauteilen für eine spätere Weiterleitung des Stromes entsteht.

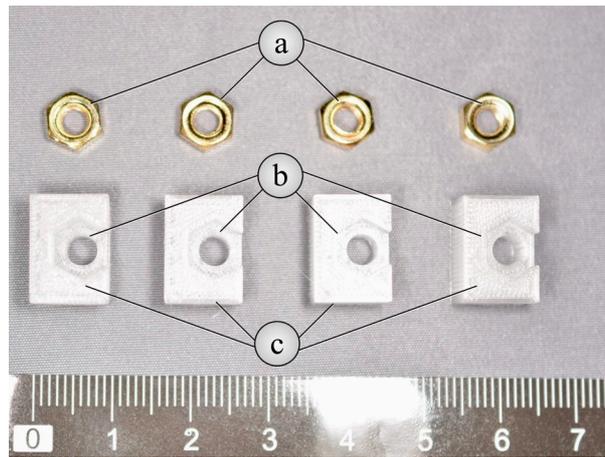


Abb. 102: Materialien für die Halterungen von Sechskantmuttern. Eigene Darstellung

- a) Sechskantmuttern der Schraubverriegelung
- b) gedruckte Vertiefungen für Sechskantmuttern
- c) Halterungen für Sechskantmuttern

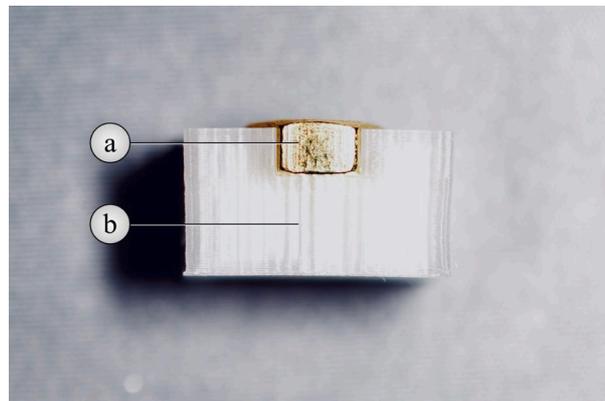


Abb. 103: Seitliche Ansicht auf die montierten Halterungen der Sechskantmuttern.

Eigene Darstellung

- a) Sechskantmutter
- b) Halterung mit Sechskantmuttern

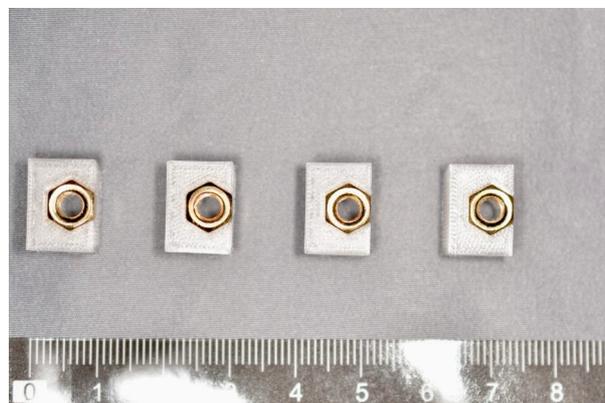


Abb. 104: Ansicht von oben auf montierte Halterungen der Sechskantmuttern.

Eigene Darstellung

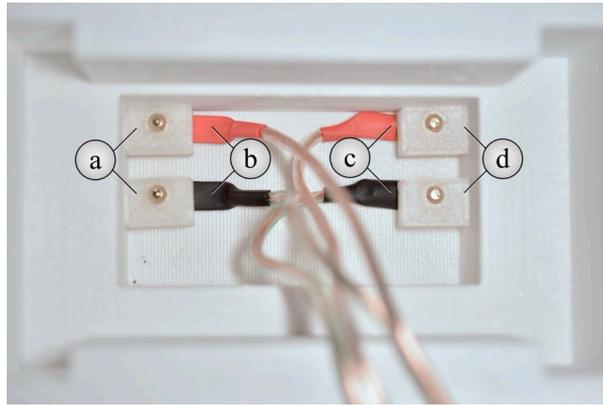


Abb. 105: Rückansicht auf die Anschlussvorrichtungen für Labornetzteile mit Kabelmanagement. Eigene Darstellung

- a) festgezogene Halterungen mit Sechskantmuttern
- b) Lautsprecher-Anschlussklemmen und Kabel für Peltier-Elemente
- c) Lautsprecher-Anschlussklemmen und Kabel für Filamentvortrieb und Vibration
- d) festgezogene Halterungen mit Sechskantmuttern

Nach Anschluss der Kabel wurden überschüssige Kabelstränge aufgewickelt und im verbliebenen Hohlraum in der Anschlussvorrichtung für Labornetzteile untergebracht. Danach wurde die Anschlussvorrichtung für Labornetzteile über die Halterung für Stromanschluss geschoben und anschließend durch Montage von jeweils vier Zylinderschrauben ISK M3x16 auf Ober- (Abb. 106b) und Unterseite (Abb. 107b) durch vorgedruckte, formkongruente Bohrlöcher in beide Bauteile mit einem 2,5 mm Innensechskantschlüssel gesichert.

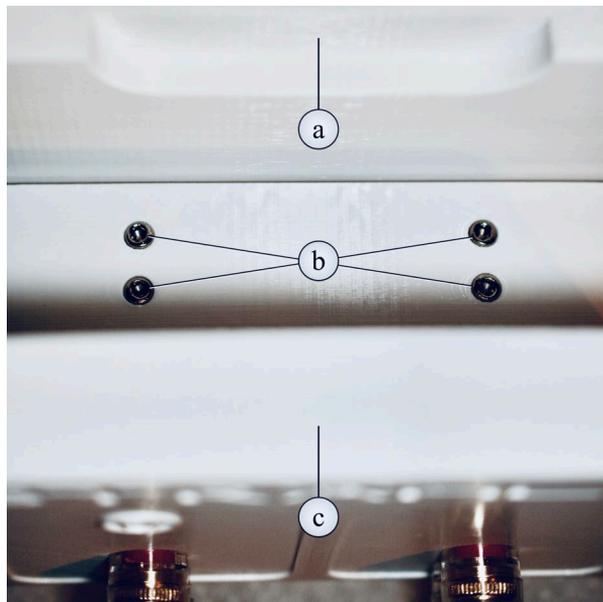


Abb. 106: Ansicht von oben auf die montierte Anschlussvorrichtung für Labornetzteile.

Eigene Darstellung

- a) Gerätebasis
- b) Zylinderschrauben ISK M3x16
- c) Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile

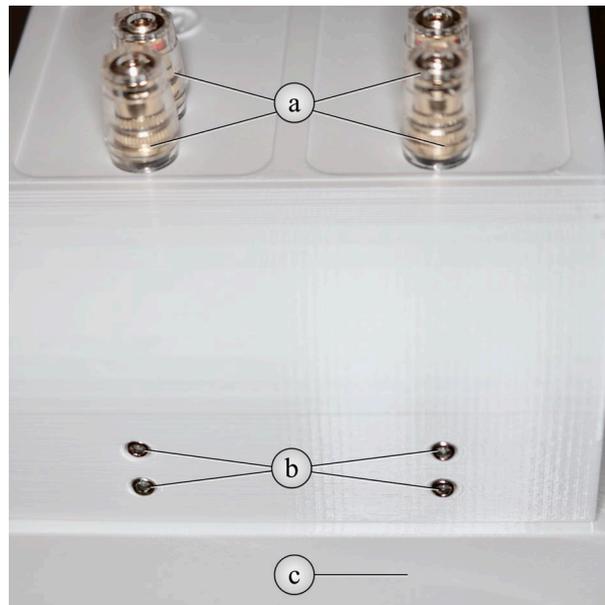


Abb. 107: Ansicht von unten auf die montierte Anschlussvorrichtung für Labornetzteile.

Eigene Darstellung

- a) Bananensteckerbuchsen
- b) Zylinderschrauben ISK M3x16
- c) Gerätebasis

Mit Montage der Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile war die Verkabelung abgeschlossen. Filamentvortrieb und Pulvervibration wurden über die linken Bananensteckerbuchsen mit Strom versorgt (Abb. 108) [143]. Von sechs Vibrationsmotoren wurden jeweils drei Stück in einer Reihe geschaltet [143], damit eine Spannung von 12 V entstand. Jeweils zwei dieser Reihenschaltungen wurden parallel zum Filamentvortrieb geschaltet [143]. Auf diese Weise wurde eine einheitliche Spannung für den Betrieb für Filamentvortrieb und Vibration über diesen Anschluss gewährleistet [143]. Zudem konnte über diesen bei Bedarf eine stufenlose Einstellung der Spannung zwischen 9-12 V vorgenommen werden [143].

Über die beiden rechten Bananensteckerbuchsen wurde die Stromversorgung beider Peltier-Elemente (Abb. 109) bereitgestellt [143]. Beide Peltier-Elemente wurden parallel geschaltet [143]. Die unterschiedlichen Anschlüsse für Filamentvortrieb und Vibration sowie für die Peltier-Elemente ermöglichten eine voneinander unabhängige Regelung durch die Labornetzteile [143]. Eine Änderung der Temperatur war über Regulation von Strom und Spannung der Peltier-Elemente möglich und beeinflusste somit weder Filamentvortrieb noch Vibration [143].

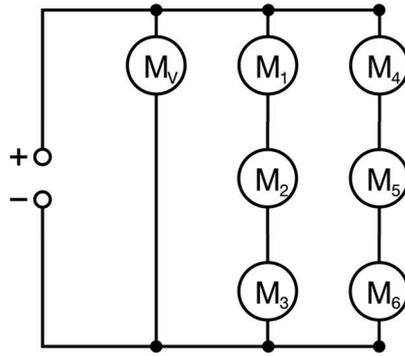


Abb. 108: Schaltplan für Filamentvortrieb und Pulservibration. Eigene Darstellung

- 
 Anschluss einer Gleichstromquelle: 9-12 V und 0,5 A
- 
 Filamentvortrieb durch DC-Schneckengetriebemotor: 12 V und Nennstrom $\leq 1,6$ A
- 
 Vibrationsmotor DC 3 V - 6 V und 0,032 A,
 hier gilt durch Reihenschaltung pro Vibrationsmotor: 4 V und 0,032 A

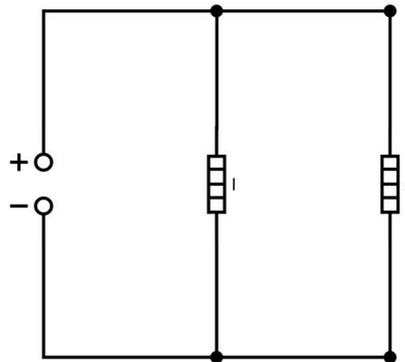


Abb. 109: Schaltplan der Peltier-Elemente für die Kupferrohrheizung. Eigene Darstellung

- 
 Anschluss einer Gleichstromquelle: 12 V und 2,0 A
- 
 Ohmsches Heizelement / linkes Peltier-Element: 12 V, 5 - 28 W
- 
 Ohmsches Heizelement / rechtes Peltier-Element: 12 V, 5 - 28 W

Um beschichtetes Filament kontaminationsfrei zu gewinnen und an einem 3D-Drucker zu montieren, war ein Sammelbehälter erforderlich [143]. Dieser wurde mit SketchUp designt und passte in die Vertiefung der Gerätebasis von Modul 4 mit einer Gesamtlänge von 230,2 mm, einer Breite von 85,0 mm und einer Höhe von 110,1 mm. Die SketchUp-Datei wurde mit Blender® 3.3.0 als STL-Datei und mit PrusaSlicer 2.5.0 als G-Code (Tabelle 28) gespeichert. Aufgrund der Überhänge mit Vertiefungen (Abb. 111a, d) für das Einhängen des Sammelbehälters am Rahmen eines Original Prusa i3 MK3S+ waren „Stützen nur auf dem Druckbett“ (Abb. 110c) erforderlich. Als Filament wurde transparentes Prusament PETG Clear (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) gewählt, um eine spätere Sichtkontrolle auf unbeschichtetes und beschichtetes Filament zu ermöglichen [143]. Unterschiede hinsichtlich mechanischer oder physikalischer Eigenschaften im Vergleich zu *Prusament PETG Signal White* bestanden nicht.

Tabelle 28: Druckparameter für Sammelbehälter von Modul 4

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>Prusament PETG Clear</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	Stützen nur auf dem Druckbett
Filamentbedarf	386,97 g
Druckzeit	1.815 min

Quelle: Eigene Darstellung

Nach dem Druck erfolgte die Entfernung des Stützenmaterials mit einer gebogene How Zange (Premium Line, DENTAURUM GmbH & Co. KG, Ispringen, Deutschland) (Abb. 110a) und die Überprüfung, ob die Aussparungen für das Einhängen des Sammelbehälters (Abb. 111a, d) sowie für vier Neodym-Magnete (45SH Neodym Block Magnet, 20 x 6 x 2 mm Magnet, Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) durchgängig gedruckt wurden (Abb. 111b, c).



Abb. 110: Seitenansicht auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament.

Eigene Darstellung

- a) gebogene How Zange
- b) Sammelbehälter für beschichtetes Filament
- c) Stützenmaterial

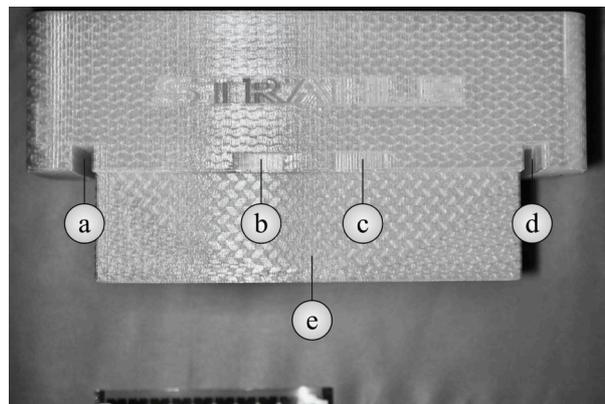


Abb. 111: Seitenansicht auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Überhang des Sammelbehälters mit gedruckten Vertiefungen für Einhängen am Rahmen
- b) Aussparungen für später montierten Neodym-Magnet 20 x 6 x 2 mm
- c) Aussparungen für später montierten Neodym-Magnet 20 x 6 x 2 mm
- d) Überhang des Sammelbehälters mit gedruckten Vertiefungen für Einhängen am Rahmen
- e) Tiefe des Sammelbehälters

In den Aussparungen für das Einhängen des Sammelbehälters an den Druckerrahmen befand sich jeweils eine quadratische Öffnung (Abb. 112a, c) [143]. Durch diese konnte Filament nach erfolgter Filamentbeschichtung und Einhängen am Rahmen des 3D-Druckers in dessen Extruder eingespeist werden [143]. Der Sammelbehälter wies eine halbkreisförmige Einsenkung (Abb. 112b) mit einem Durchmesser von 200 mm auf. Dieser Durchmesser entspricht Außendurchmessern kommerziell erhältlicher Filamentspulen mit 1,75 mm Filamentdurchmesser. Wenn Filament thermoplastisch nicht verändert wird, bleibt seine herstellungsbedingte Krümmung erhalten, welcher der Sammelbehälter durch seine halbkreisförmige Einsenkung (Abb. 112b) Rechnung trägt.

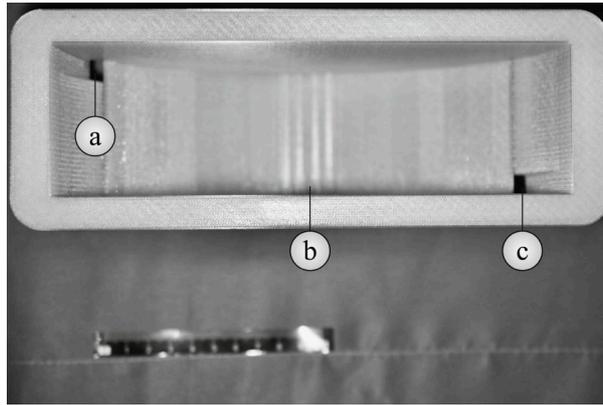


Abb. 112: Ansicht von oben auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament.

Eigene Darstellung

- a) quadratische Öffnung für Filament
- b) Sammelbehälter mit halbkreisförmiger Einsenkung
- c) quadratische Öffnung für Filament

Bevor vier Neodym-Magnete im Sammelbehälter montiert werden konnten, erfolgte die Ausrichtung anhand der an der Gerätebasis montierten Neodym-Magnete (Abb. 113b). Um die Wirkung der Magnete nicht abzuschwächen, wurden auch hier Pole verschiedenartig ausgerichtet. Die Neodym-Magnete wurden anschließend in die gedruckten Aussparungen des Sammelbehälters eingeführt. Der Halt der Magnete in der Aussparung erfolgte durch Friktion.

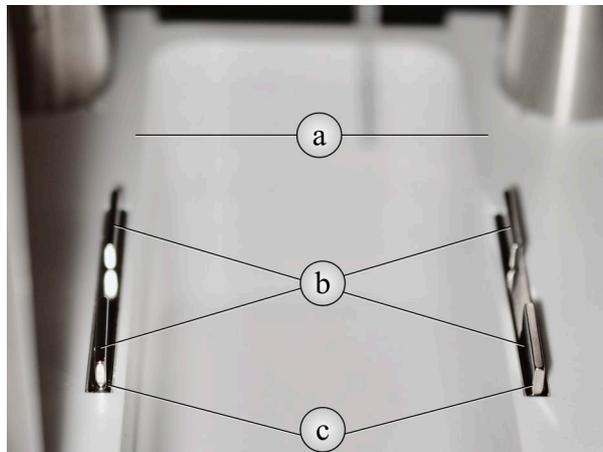


Abb. 113: Außenansicht auf die Gerätebasis zur Ausrichtung der Neodym-Magnete im Sammelbehälter. Eigene Darstellung

- a) Gerätebasis
- b) Neodym-Magnete 20 x 6 x 2 mm
- c) Neodym-Magnete N45 in Gerätebasis

Der Sammelbehälter für beschichtetes Filament konnte danach in die entsprechende Aussparung für die Gerätebasis eingesetzt werden. Halt von Sammelbehälter und Gerätebasis erfolgt zusätzlich durch Anziehung insgesamt sechs verbauter Neodym-Magnete (Abb. 114b).

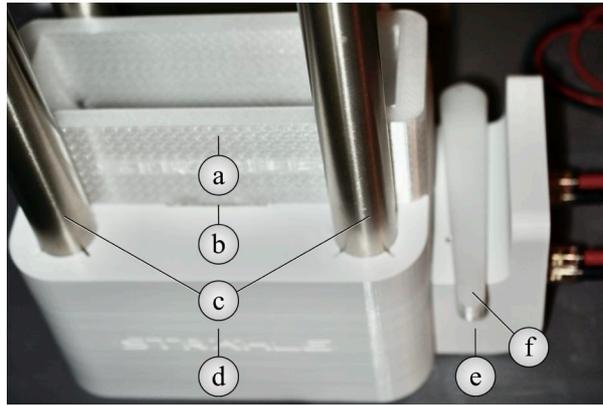


Abb. 114: Außenansicht auf den montierten Sammelbehälter im Beschichtungsgerät für Filament. Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Sammelbehälter für beschichtetes Filament
- b) Neodym-Magnete 20 x 6 x 2 mm und Neodym-Magnete N45 in Gerätebasis
- c) Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm, Länge: 500 mm
- d) Gerätebasis
- e) Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile
- f) Pistill, Ablagefläche für Pistill auf Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile

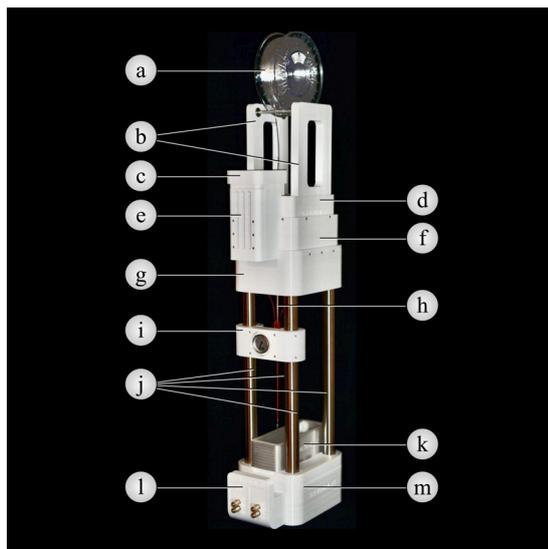


Abb. 115: Außenansicht auf das fertiggestellte Beschichtungsgerät für Filament.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) 750 g - Filamentspule mit *colorFabb_HT Clear*
- b) Spulenhalter
- c) Siebhalterung mit Siebeinsatz aus *colorFabb_HT Clear*
- d) Motorgehäuse
- e) Trichtergehäuse mit Trichtergehäuseabdeckung und Edelstahltrichter
- f) Verbindungsgehäuse mit nicht sichtbarer Trichterabdeckung
- g) Modulhalterung
- h) Kupferrohr
- i) Halterung für Deckelthermometer und montiertes Deckelthermometer
- j) vier Edelstahlrundrohre \varnothing 33,7 mm
- k) Sammelbehälter für beschichtetes Filament
- l) Anschlussvorrichtung für Labornetzteile
- m) Gerätebasis

3.3.5 Erstinbetriebnahme und Kalibrierung

Nach erfolgter Endmontage (Abb. 115 und 116) wurde mit einer Wasserwaage (STABILA Messgeräte Type 81 S, Annweiler am Trifels, Deutschland) überprüft, ob sich einzelne Module horizontal und vertikal im Lot befanden, um einen torsionsfreien Filamentvortrieb zu ermöglichen. Dies war der Fall und es folgten weitere Tests auf Funktionstüchtigkeit und Genauigkeit.



Abb. 116: Außenansicht von vorne auf das fertig gestellte Beschichtungsgerät für Filament.

Abb. 116a, c -e: Eigene Darstellung.

Abb. 116b: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Seitenansicht auf rechte Seite des Beschichtungsgeräts
- b) Ansicht des um 45° nach rechts gedrehten Beschichtungsgeräts
- c) Frontalansicht auf Beschichtungsgerät
- d) Ansicht des um 45° nach links gedrehten Beschichtungsgeräts
- e) Seitenansicht auf linke Seite des Beschichtungsgeräts

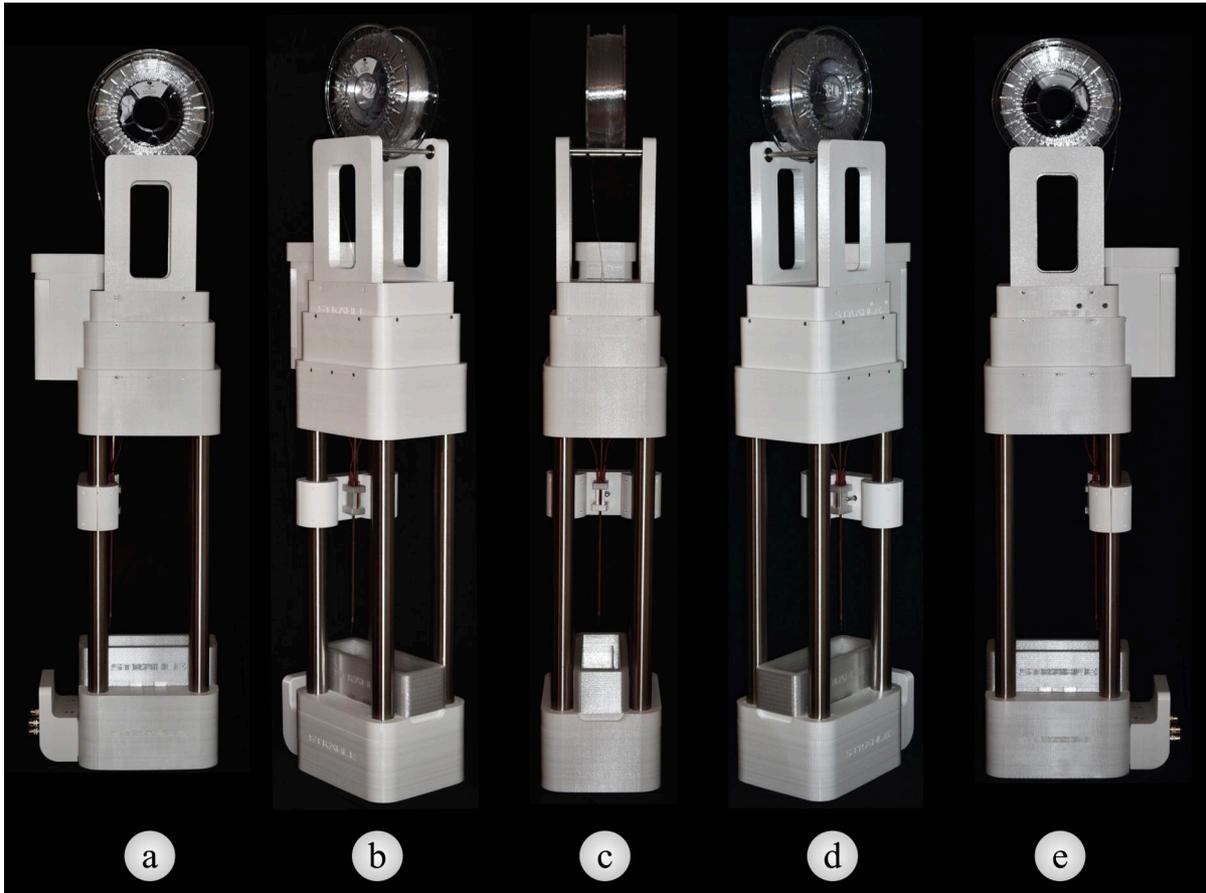


Abb. 117: Außenansicht von hinten auf das fertig gestellte Beschichtungsgerät für Filament.
Eigene Darstellung

- a) Seitenansicht auf rechte Seite des Beschichtungsgeräts
- b) Ansicht des um 135° nach links gedrehten Beschichtungsgeräts
- c) Rückansicht auf Beschichtungsgerät
- d) Ansicht des um 135° nach rechts gedrehten Beschichtungsgeräts
- e) Seitenansicht auf linke Seite des Beschichtungsgeräts

Zunächst wurde überprüft, ob die Peltier-Elemente am Kupferrohr funktionieren [143]. Hierfür wurde ein Labornetzteil mit einem roten 4 mm Lamellenstecker (DollaTek 2pcs P1041, HONGKONG YINGLI INTERNATIONAL TRADING CO LIMITED, Hongkong, Volksrepublik China) an der Bananensteckerbuchse des oberen Anschlusses und mit einem schwarzen 4 mm Lamellenstecker an der Bananensteckerbuchse des unteren Anschlusses verbunden. Die Bananensteckerbuchsen befanden sich auf der rechten Seite der Anschlussvorrichtung für Labornetzteile (Abb. 118d) [143]. Da der Temperaturanstieg bei Peltier-Elementen von der zugeführten Stromstärke abhängt, wurden insgesamt 10 Messreihen mit unterschiedlichen Stromstärken angefertigt (Tabelle 29) [143]. Dies diente der später passenden Wahl der Einstellungen der Temperatur in Abhängigkeit des verwendeten Filaments.

Da das verwendete Deckelthermometer einen Temperaturbereich für Messungen ab 150 °F aufweist, was gerundet 66 °C entspricht (Abb. 119), konnten Temperaturen erst ab Überschreitung dieser Schwelle erfasst werden [143].

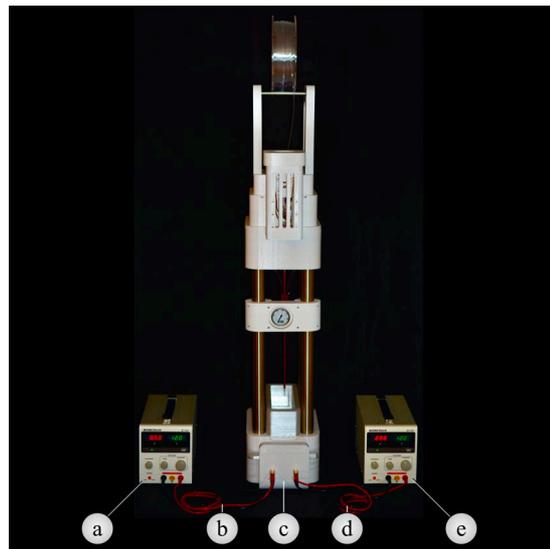


Abb. 118: Außenansicht von vorne auf das Beschichtungsgerät für Filament mit angeschlossenen Labornetzteilen. Eigene Darstellung

- a) Labornetzteil mit Voreinstellungen: 0,5 A und 12,0 V
- b) Lamellenstecker für Filamentvortrieb und Pulvervibration
- c) Anschlussvorrichtung für Labornetzteile
- d) Lamellenstecker für Kupferrohrheizelemente
- e) Labornetzteil mit Voreinstellungen: 2,0 A und 12,0 V

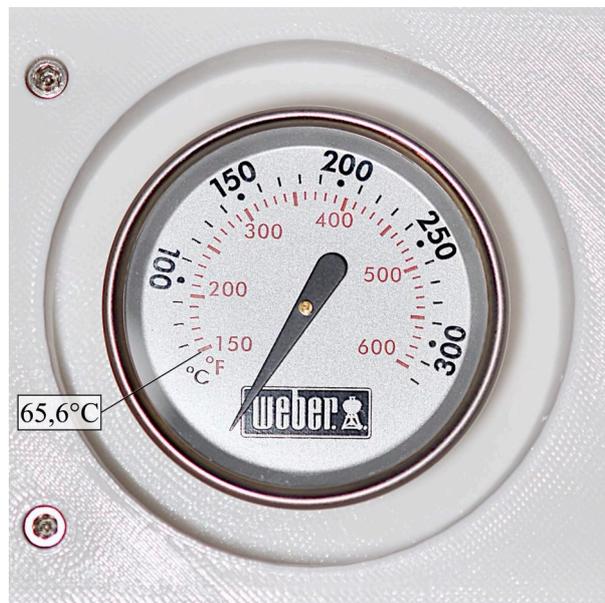


Abb. 119: Außenansicht auf das Deckelthermometer mit hervorgehobenem Beginn des Messbereichs. Eigene Darstellung

Tabelle 29: Temperaturanstieg der Peltier-Elemente in Abhängigkeit von der zugeführten Stromstärke

Zeit in s	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Stromstärke in											
0,5 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C				
1,0 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C				
1,5 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C				
2,0 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	66 °C				
2,5 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	66 °C	66 °C				
3,0 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	66 °C	68 °C	68 °C				
3,5 A	0 °C	0 °C	0 °C	66 °C	68 °C	70 °C	70 °C				
4,0 A	0 °C	0 °C	66 °C	68 °C	70 °C	75 °C	75 °C				
4,5 A	0 °C	66 °C	70 °C	75 °C	80 °C	85 °C	85 °C				
5,0 A	0 °C	0 °C	0 °C	0 °C	66 °C	75 °C	83 °C	90 °C	95 °C	100 °C	100 °C

Bei allen Werten handelt es sich um gerundete Werte. Die Umgebungstemperatur betrug während der gesamten Messreihe konstant 22 °C. Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Während des Betriebs reduzierten sich bei allen Messreihen die anfangs eingestellte Stromstärke und Spannung für die Anheizleistung bereits nach 10-15 s ohne weiteren Eingriff und mussten manuell korrigiert werden, damit sie konstant blieben. Nach jeder fünfminütigen Messreihe wurden die Peltier-Elemente vom Labornetzteil getrennt und kühlten solange ab, bis die Anzeige des Deckelthermometer auf den geringsten Wert (Abb. 119) zurückgegangen war.

Ab einer Stromstärke von 3,5 A erreichten alle Messreihen ihren jeweiligen Temperaturhöhepunkt nach 270 s [143]. Dieser stieg nicht weiter, sondern bildete ein Plateau [143]. Zudem erreichten Messreihen ab 3,5 A nach 300 s eine konstante Temperatur [143]. Der Zeitpunkt zum Erreichen einer konstanten Temperatur wurde demzufolge auf 300 s nach Inbetriebnahme der Peltier-Elemente festgelegt, um so sicher zu stellen, dass ein oberflächlicher Verschmelzungsprozess des Filaments mit den zugegebenen Pulverpartikeln von nHA oder nFA erfolgen konnte [143]. Eine Anpassung der Temperatur orientierte sich an die vom jeweiligen Hersteller empfohlene Temperatur des Druckbettes, die für *colorFabb_HT Clear* bei 100-120 °C [171] und für *extrudr PLA NX2 weiß* bei 20-60 °C [173] lag. Dementsprechend wurde für die Beschichtung von Filament aus *colorFabb_HT Clear* eine Stromstärke von 5,0 A für eine Zieltemperatur von 100 °C und für die Beschichtung von Filament aus *extrudr PLA NX2 weiß* eine Stromstärke von 2,0 A gewählt, da dadurch eine Temperatur knapp unterhalb von 66 °C erzielt werden konnte [143].

Ein weiterer Test des Filamentvortriebs erfolgte mit einer neuen Filamentspule *colorFabb_HT Clear* [143]. Die Filamentspule wurde auf beide Wellen des Spulenhalter-Moduls positioniert und der Anfang des Filamentstranges wurde in das im Zahnradgehäuse befindliche *Hotend* PFTE tube eingefädelt [143]. Dabei lag die Raumtemperatur bei 22 °C. Mit zwei weiteren Lamellensteckern wurde ein weiteres Labornetzteil mit Bananensteckerbuchsen auf der linken Seite der Anschlussvorrichtung für Labornetzteile verbunden.

Im ersten Testlauf wurde am linken Labornetzteil (Abb. 118a) eine Einstellung für die Spannung von 12 V und eine Stromstärke von 0,5 A gewählt [143]. Das rechte Labornetzteil wurde ausgeschaltet, wodurch die Peltier-Elemente nicht mit Strom versorgt wurden [143]. Während des Betriebs reduzierte sich 10 s nach dem Einschalten die Stromstärke automatisch auf einen Wert zwischen 0,32-0,37 A. Die Stromzufuhr wurde unterbrochen, nachdem das Filament das Kupferrohr passiert hatte [143]. Das über das Kupferrohr hinausragende Ende des Filaments wurde mit einem Strich (STAEDTLER Lumocolor® Pen 313, STAEDTLER Mars GmbH & Co. KG, Nürnberg, Deutschland) versehen [143]. Anschließend erfolgte eine Inbetriebnahme des Vortriebs mit einer Dauer von 60 s [143]. Dabei lief der Vortrieb des Filaments gleichmäßig, ohne Verdrillen oder Blockieren. Nach 60 s wurde die Stromzufuhr erneut unterbrochen und das Filament unterhalb des Kupferrohrs erneut mit einem weiteren Strich versehen [143]. Zehnmal wurde dieser Vorgang wiederholt [143]. Im Anschluss wurde das Filament mit einer Cromargan®-Küchenschere abgeschnitten und jeder Abschnitt gemessen (Tabelle 30). Der Mittelwert betrug dabei 415 mm [143] und stimmte somit mit der in 3.3.3 aufgestellten Berechnung überein, in der für den Filamentvortrieb eine Geschwindigkeit von 0,415 m pro Minute errechnet wurde.

Während des zehnminütigen Betriebes waren im Bereich der Siebhalterung mit Siebeinsatz (Abb. 115c) sowie des Trichtergehäuses (Abb. 115e) Vibrationen haptisch wahrnehmbar [143]. Diese Vibrationen wurden durch die ebenfalls über diesen Anschluss mit Strom versorgten Vibrationsmotoren verursacht [143]. Es kam zu keiner fühlbaren Wärmeabgabe der betriebenen Elektromotoren.

Tabelle 30: Messung der zurückgelegten Strecke des Filaments

Messung	insgesamt zurückgelegte Strecke in mm	zurückgelegte Strecke in mm nach je 60 s
60 s	412	412
120 s	826	414
180 s	1242	416
240 s	1657	415
300 s	2073	416
360 s	2488	415
420 s	2903	415
480 s	3319	416
540 s	3736	417
600 s	4150	414
Mittelwert zurückgelegte Strecke pro min in mm		415
SD (Standardabweichung) in mm		1,304

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Im Anschluss erfolgte ein zweiter Testlauf mit einer Dauer von 1.800 s [143]. Hierbei wurden auch die Peltier-Elemente über ein weiteres Labornetzteil an den rechts befindlichen Anschlüssen mit einer Spannung von 12 V und einer Stromstärke von 5 A versorgt [143]. Das überstehende Ende des Filaments wurde mit einer Cromargan®-Küchenschere abgeschnitten, nachdem Filament das Kupferrohr passiert hatte. Nach 300 s wurde laut Deckelthermometer eine Temperatur von 100 °C erreicht. Auch hier musste die abfallende Stromstärke nachträglich eingestellt werden. Eine Temperatur von 100 °C liegt innerhalb der vom Hersteller empfohlenen Spanne des Druckbettes, die für *colorFabb_HT Clear* zwischen 100-120 °C [171] liegt. Eine Testdauer von 1.800 s setzte sich aus der Aufwärmzeit der Peltier-Elemente mit 300 s zusammen, gefolgt von 600 s konstanter Wärmeeinwirkung und einer anschließenden Abkühlzeit von 900 s. Während dieser Zeit erfolgte ein Vortrieb des Filaments durch das Kupferrohr. Nach 1.800 s wurde der zweite Testlauf gestoppt und das Filament mit einer Cromargan®-Küchenschere abgeschnitten [143]. Eine Auswertung ergab eine Gesamtlänge des Filaments von 12.300 mm [143]. Die durchschnittlich pro Minute zurückgelegte Strecke des Filaments betrug bei Inbetriebnahme der Peltier-Elemente 410 mm [143]. Dementsprechend war diese 5 mm geringer als die des Filamentvortriebs ohne eingeschaltete Peltier-Elemente [143]. Möglicherweise könnte die Ursache hierfür in einer geringen Friktion zwischen PETG-Filament am erwärmten Kupferrohr liegen [143]. Allerdings könnte diese unbeabsichtigte Friktion durch Zugabe von nHA oder nFA zur Beschichtung des Filaments vermindert werden [143]. Die beabsichtigte Kontaktzeit mit einer Dauer von 60 s konnte sowohl ohne Inbetriebnahme der Peltier-Elemente im ersten Testlauf als auch im zweiten Testlauf mit eingeschalteten Peltier-Elementen erzielt werden [143].

Im zweiten Testlauf wurden die Heizelemente nach 900 s von der Stromversorgung getrennt. Das Filament wurde noch für weitere 900 s abgespult, damit kein Risiko bestand, dass das Filament im Kupferrohr (Abb. 115h) durch zu lange Kontaktzeit anhaften konnte. Nach 180 s sank die angezeigte Temperatur am Deckelthermometer unter 66 °C. Ab dieser Temperatur wäre ein Stop des Vortrieb von *colorFabb_HT Clear* möglich, da ein unbeabsichtigtes Anhaften bei dieser Temperatur am Kupferrohr ausgeschlossen werden kann.

Das Filament konnte in beiden Testläufen im Sammelbehälter für beschichtetes Filament (Abb. 115k) gesammelt werden und behielt die initial vom Hersteller durch die Aufwicklung auf die Spule bedingte Krümmung bei, ohne dass ein Unterschied im Spulendurchmesser beider Stücke aus *colorFabb_HT Clear*-Filament auszumachen war. Der Durchmesser der Filamentspulen variierte in beiden Testläufen zwischen 225-235 mm.

Nach Durchführung beider Testläufe betrug die Raumtemperatur 22 °C, wie anfangs gemessen. Da sich die Raumtemperatur während des über einstündigen Tests nicht änderte, wurde bei der nachfolgenden Filamentherstellung auf eine weitere Temperaturerfassung verzichtet.

3.4 Herstellung von Filament mit und ohne Beschichtung

3.4.1 PETG-Filament ohne Beschichtung

Dem PETG-Filament wurden für diese Versuchsreihe weder nHA- und nFA-Pulver für eine Beschichtung zugegeben, noch erfolgte eine Stromzufuhr für die Peltier-Elemente. Die so gewonnene Testreihe von *colorFabb_HT Clear*-Filament diente als Kontrolle zur später erfolgenden Untersuchung auf etwaige Verunreinigung beim Filamentvortrieb durch Abrieb der Zahnräder sowie durch Friktion bei der Passage von PFTE-Schlauchelementen, Steckverschraubungen, Metalltrichtern und des Kupferrohrs [143].

Für die Gewinnung der Testreihen waren mehrere Arbeitsschritte notwendig. Zu diesen zählen Einsetzen der Filamentspule, Filamentvortrieb mit Unterbrechung und Verwerfung bereits passierten Filaments, Filamentvortrieb für 900 s, anschließend erneute Unterbrechung, Abtrennung und Lagerung des gewonnenen bzw. beschichteten Filaments sowie Entfernung der Spule (Tabelle 31) [143]. Zunächst erfolgte die Herstellung der Testreihe von PETG-Filament [143].

Tabelle 31: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *colorFabb_HT Clear*-Filament (Kontrollgruppe)

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PETG-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	<i>colorFabb_HT Clear</i> , 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021
2.	Filamentvortrieb für $t = 120$ s	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
3.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0$ V, $I = 0$ A
4.	Abtrennung und Verwerfen von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
5.	Filamentvortrieb für $t = 900$ s	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
6.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0$ V, $I = 0$ A
7.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
8.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
9.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
10.	Entnahme der Filamentspule	

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Eine Spule mit *colorFabb_HT Clear*-Filament wurde auf beide Wellen des Spulenhaltermoduls gestellt. Der Anfang des Filamentstrangs wurde - zum Schutz vor Verunreinigungen mit Nitriluntersuchungshandschuhen (Nitril® NextGen®, PZN 09102268, Meditrade GmbH, Kiefersfelden, Deutschland) - in das im Zahnradgehäuse befindliche *Hotend* PTFE tube eingefädelt. Anschließend wurde für Filamentvortrieb und Pulvervibration am linken Labornetzteil (Abb. 118a) eine Einstellung für die Spannung von 12 V und eine Stromstärke von 0,5 A gewählt. Wie bei der Erstinbetriebnahme des Beschichtungsgeräts für Filament reduzierte sich 10 s nach dem Einschalten die Stromstärke automatisch auf einen Wert von 0,35 A.

Nach 120 s wurde der Filamentvortrieb durch Ausschalten der Stromzufuhr unterbrochen, das Filament am Ende des Kupferrohrs mit einer Monierzange (KNIPEX® Monierzange 99 00 280, KNIPEX-Werk, Wuppertal, Deutschland) abgeschnitten und dieser Teil des Filaments verworfen [143]. Durch den Prozess des Einführens von *colorFabb_HT Clear*-Filament in das Beschichtungsgerät für Filament war dieser Anteil verbogen und hätte bei einer später erfolgenden Analyse mit dem REM eine andere als die tatsächlich vorherrschende morphologische Oberflächenstrukturen gezeigt.

Die Schneide der Monierzangen wurde zuvor mit einem in 99,9% Isopropanol (Isopropylalkohol, Maxxi Clean - Gabriela Baumgarten, Magdeburg, Deutschland) getränkten, sterilen Mulltupfer (Medrull Gauze swabs sterile 10cm x 10cm, EAN 4742225000811, FORANS International AG, Baar, Schweiz) für 90 s entfettet und desinfiziert [143].

Nach erneuter Inbetriebnahme des Filamentvortrieb für 900 s wurde das so gewonnene *colorFabb_HT Clear*-Filament in den Sammelbehälter für Filament geleitet. Für die ersten fünf Windungen des Filaments nach Passage des Kupferrohrs war eine manuelle Führung erforderlich, damit dieses sich nicht außerhalb des Sammelbehälters zusammenrollte. Zum Schutz vor Verunreinigungen des Filaments erfolgte die Führung mit Nitriluntersuchungshandschuhen.

Nach 900 Sekunden wurde der Filamentvortrieb von der Stromzufuhr getrennt und das *colorFabb_HT Clear*-Filament am Ende des Kuperrohrs mit der Monierzange abgeschnitten [143]. Das so gewonnene PETG-Filament wurde in einem beschrifteten, wiederverschließbaren und lebensmittelechten Allzweck-Beutel (Toppits® Zipper® Allzweck-Beutel, 3 l, Cofresco Frischhalteprodukte GmbH & Co. KG, Minden, Deutschland) aufbewahrt [143].

Im Anschluss wurde der Sammelbehälter mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer von möglichen durch Abrasion entstandener Partikel gereinigt [143]. Um die *colorFabb_HT Clear*-Filamentspule entnehmen zu können, war eine Umpolung des Filamentvortriebs notwendig [143]. Hierfür wurden Plus- und Minuspol führende Lamellenstecker an den Laborbuchsen der Anschlussvorrichtung umgesteckt, wodurch sich die Richtung des Filamentvortriebs änderte. Statt Filamentvortrieb wurde Filament zurückgezogen. Nach 120 s befand sich kein *colorFabb_HT Clear*-Filament zwischen den Zahnrädern der Beschichtungsmaschine für Filament [143]. Dadurch konnte die *colorFabb_HT Clear*-Filamentspule vom Spulenhalter entnommen werden [143].

3.4.2 PLA-Filament ohne Beschichtung

Für die Gewinnung einer Testreihe von *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament wurden die Arbeitsschritte (Tabelle 32) wie für PETG-Filament beschrieben wiederholt, jedoch mit PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*, Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich) [143].

Tabelle 32: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament (Kontrollgruppe)

Reihen- folge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PLA-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i> , Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich
2.	Filamentvortrieb für $t = 120$ s	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
3.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0$ V, $I = 0$ A
4.	Abtrennung und Verwerfen von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
5.	Filamentvortrieb für $t = 900$ s	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
6.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0$ V, $I = 0$ A
7.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
8.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
9.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12$ V, $I = 0,5$ A
10.	Entnahme der Filamentspule	

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

3.4.3 PETG-Filament mit nHA-Beschichtung

Die Arbeitsschritte für die Gewinnung von mit Nano-Hydroxylapatit-Pulver beschichtetem *colorFabb_HT Clear*-Filament wurden um die Verwendung von Sieb und Pistill, Abwiegen und Sieben von nHA sowie die Inbetriebnahme von Peltier-Elementen (Tabelle 33) ergänzt [143].

Tabelle 33: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *colorFabb_HT Clear*-Filament mit nHA-Beschichtung

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PETG-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	<i>colorFabb_HT Clear</i> , 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021
2.	Einsetzen der Siebhalterung und Auswahl des Pistills	Siebeinsatz und Pistill jeweils aus <i>colorFabb_HT Clear</i>
3.	Abwiegen und Entnahme von nHA mit sterilem Zementspatel, Nitriluntersuchungshandschuhen und Tischwaage	4 g Nano-Hydroxylapatitpulver (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien)
4.	Sieben von nHA	4 Mal portionsweise 1 g
5.	Einschalten von Peltier-Elementen	$U = 12 \text{ V}$, $I = 5 \text{ A}$
6.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
7.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
8.	Temperaturkontrolle am Deckelthermometer	$T = 100 \text{ °C}$
9.	Filamentvortrieb für $t = 900 \text{ s}$, nach Erreichen der Zieltemperatur	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
10.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
11.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
12.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
13.	Ausschalten der Peltier-Elemente	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
14.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
15.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
16.	Entnahme der Filamentspule	

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Die Spule PETG-Filament (*colorFabb_HT*, clear, 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021) der vorangegangenen Testreihe zur Herstellung von PETG als Kontrollgruppe wurde weiterverwendet. Als Siebeinsatz (Abb. 22) für die Siebhalterung wurde auf eine Variante zurückgegriffen, die ebenfalls aus PETG (*colorFabb_HT*, clear, 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021) gefertigt wurde, genau wie das Pistill (Abb. 21) [143]. Für die Herstellung von Siebhalterung und Pistill wurde das gleiche wie das zu beschichtende PETG-Filament verwendet, damit bei möglichen Abrasionen an Pistill und Siebeinsatz beim Zerreiben von Nano-Hydroxylapatitpulver Filament-Partikel aus dem gleichen Grundstoff entstehen, aus dem auch der zu beschichtende PETG-Filamentstrang besteht. Auf diese Weise gab es keine Verunreinigung durch Abrieb und Beimischung anderer Filamente.

Nano-Hydroxylapatitpulver (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien) wurde mit einem sterilen Zementspatel (HS-Zementspatel breit, Henry Schein® Inc., Melville, New York, Vereinigte Staaten von Amerika) entnommen [143] und übergangsweise in eine Schraubröhre (Schraubröhre, Bestellnummer 62.554.502, SARSTEDT AG & Co. KG, Nümbrecht, Deutschland) gefüllt. Für die Beschichtung des Filaments mit nHA wurden 4 g mit einer Tischwaage (Beurer, Art.-Nr. 704.06, Typ KS 19 Fresh, Beurer GmbH, Ulm, Deutschland) abgewogen und in 1 g Portionen mit einem sterilen Zementspatel auf das Sieb gegeben [143]. Entnahme und Zugabe von Nano-Hydroxylapatitpulver erfolgten unter Schutz von Nitrilhandschuhen, wodurch eine Verunreinigungen durch Hautkontakt ausgeschlossen werden sollte [143]. Nach jeder portionsweisen Pulvergabe wurden zunächst agglomerierte Nano-Hydroxylapatit-Partikel mit einem Pistill zerkleinert [143]. Dabei wurden agglomerierte Nano-Hydroxylapatit-Partikel mit dem Pistill durch das gedruckte Sieb mit einer Maschenweite von 0,26 mm gedrückt, wodurch kleinere Pulverpartikel erzeugt wurden, die im weiteren Verlauf durch Vibrationen noch kleiner wurden [143]. Auf diese Weise war eine Dekomposition von agglomerierten Nano-Hydroxylapatit möglich. Während der Pulverdekomposition lagerten sich Pulverpartikel auf der Siebhalterung ab (Abb. 120).

Da als Trägermaterial PETG (*colorFabb_HT Clear*) zum Einsatz kam, wurde eine Stromstärke für die Peltier-Elemente von 5,0 A gewählt. Auch hier war eine Nachregulierung erforderlich, da es zu einem Abfall der Stromstärke kam. Für Filamentvortrieb und Pulvervibration wurde am linken Labornetzteil (Abb. 118a) die bei den vorherigen Testreihen bewährte Einstellung für die Spannung von 12 V und eine Stromstärke von 0,5 A übernommen. Wie bei der Erstinbetriebnahme reduzierte sich 10 s nach dem Einschalten die Stromstärke automatisch auf einen Wert von 0,35 A.

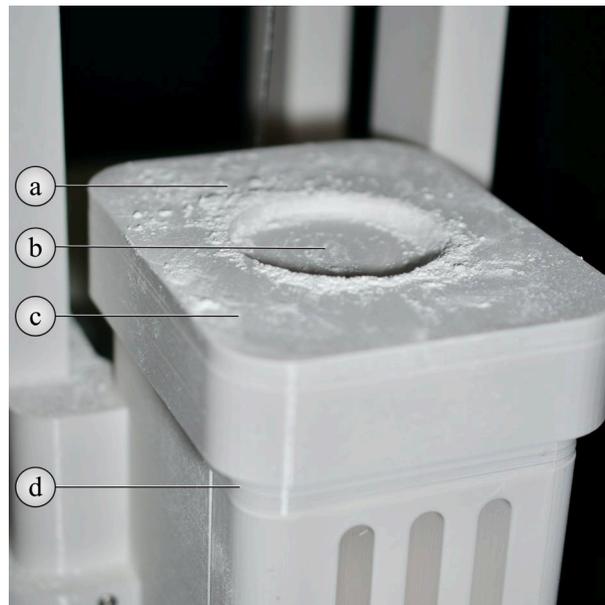


Abb. 120: Niederschlag von Nano-Hydroxylapatit-Pulver beim Sieben.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) überschüssiges Nano-Hydroxylapatitpulver
- b) Siebeinsatz aus PETG (*colorFabb_HT Clear*)
- c) Siebhalterung aus PETG (*Prusament PETG Signal White*)
- d) Trichterhalterung aus PETG (*Prusament PETG Signal White*)

Nach 270 s wurde laut Deckelthermometer eine Temperatur von 100 °C erreicht. Diese liegt in der vom Hersteller empfohlenen Spanne für das Heizbett zwischen 100-120°C beim Druck mit *colorFabb_HT Clear* [171], wodurch mögliche Bedingungen für eine Inkorporation von Hydroxylapatitpartikeln an der Filamentoberfläche geschaffen wurden. Das innerhalb von 300 s beschichtete Filament wurde mit einer wischdesinfizierten Monierzange am Ende des Kupferrohrs abgetrennt und dieser Strang verworfen [143]. Eine Inkorporation von Nano-Hydroxylapatit-Pulverpartikeln an der Oberfläche dieses verworfenen Filamentstrangs wäre nur gegen Ende der 300 s zu erwarten, da dann die Glasübergangstemperatur von *colorFabb_HT Clear* erreicht worden wäre [143]. Beim Erreichen dieser Zieltemperatur von 100 °C war die Oberfläche warm genug für eine Inkorporation von nHA, während dies in der Zeitspanne davor nicht der Fall war und nHA-Partikel nicht aufgenommen werden konnten [143].

Nach Erreichen der Zieltemperatur von 100 °C wurde für 900 s mit nHA beschichtetes *colorFabb_HT Clear*-Filament gewonnen [143]. Wie bei Testreihen zuvor war für die ersten fünf Windungen eine manuelle Führung des Filaments im Sammelbehälter erforderlich, die zum Schutz vor Verunreinigungen mit Nitrilhandschuhen erfolgte. Nach 900 s wurde das beschichtete *colorFabb_HT Clear*-Filament am Ende des Kupferrohrs mit einer Monierzange abgeschnitten und die Stromzufuhr der Peltier-Elemente abgestellt [143].

Filament wurde jedoch noch für weitere 300 s gefördert [143]. Innerhalb dieser Zeitspanne konnte das Kupferrohr abkühlen [143]. Auf diese Weise konnte verhindert werden, dass *colorFabb_HT Clear*-Filament durch zu lange Kontaktzeit am heißen Kupferrohr anhaften konnte und dieses verstopfte [143]. Wie bei der Erstinbetriebnahme sank die angezeigte Temperatur am Deckelthermometer auf unter 66 °C nach 180 s. Das innerhalb von 300 s gewonnene Filament wurde ebenfalls verworfen, da mit abnehmender Temperatur nur eine geringe Wahrscheinlichkeit einer Inkorporation von nHA-Partikeln zu erwarten war [143].

Insgesamt konnten ungefähr sechs Meter mit nHA beschichtetes *colorFabb_HT Clear*-Filament gewonnen werden [143]. Eine genaue Messung unterblieb, da das Risiko einer möglichen Kontamination durch Berührung, ungewolltes Entfernen nur teilweise inkorporierter Pulverpartikel und Verdrillen beim Abwickeln nicht ausgeschlossen werden konnte und sich dadurch das beschichtete *colorFabb_HT Clear*-Filament für weitere Versuche als unbrauchbar erwiesen hätte [143].

Wie in den Versuchsreihen für die Kontrollgruppen zuvor wurde mit nHA beschichtetes *colorFabb_HT Clear*-Filament unter Zuhilfenahme von Nitrilhandschuhen in einen neuen 3 l Allzweck-Beutel umgelagert. Der Sammelbehälter wurde anschließend mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer von möglichen durch Abrasion entstandener Partikel gereinigt.

Die *colorFabb_HT Clear*-Filamentspule konnte nach Umpolung des Filamentvortriebs für 120 s entnommen werden. Damit war die Versuchsdurchführung zur Beschichtung von *colorFabb_HT Clear*-Filament mit nHA-Pulver abgeschlossen.

3.4.4 PLA-Filament mit nHA-Beschichtung

Für die Testreihe von mit nHA beschichtetem PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*, Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich) wurden die gleichen Arbeitsschritte (Tabelle 34) ausgeführt wie für mit nHA beschichtetes PETG-Filament [143].

Tabelle 34: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament mit nHA-Beschichtung

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PLA-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i> , Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich
2.	Einsetzen der Siebhalterung und Auswahl des Pistills	Siebeinsatz und Pistill aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
3.	Abwiegen und Entnahme von nHA mit sterilem Zementspatel, Nitriluntersuchungshandschuhen und Tischwaage	4 g Nano-Hydroxylapatitpulver (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien)
4.	Sieben von nHA	4 Mal portionsweise 1 g
5.	Einschalten von Peltier-Elementen	$U = 12 \text{ V}$, $I = 2 \text{ A}$
6.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
7.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
8.	Temperaturkontrolle am Deckelthermometer	$T = 66 \text{ °C}$
9.	Filamentvortrieb für $t = 900 \text{ s}$, nach Erreichen der Zieltemperatur	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
10.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
11.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
12.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
13.	Ausschalten von Peltier-Elementen	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
14.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
15.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
16.	Entnahme der Filamentspule	
17.	Reinigung der Pulverzuführung mit Runddraht und Staubsauger	Miele Staubsauger Classic C1 EcoLine, Central Iron and Steel Research Institute, Orthodontic Wire, 0.45 mm

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Im Beschichtungsgerät verbliebenes nHA von der vorherigen Versuchsreihe musste nicht entfernt werden [143]. Allerdings wurden wegen Abrasion der Siebeinsatz (Abb. 127a) und das Pistill aus PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*, Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich) verwendet, damit es zu keiner ungewollten Veränderung der Zusammensetzung des zu beschichtenden Filaments kam [143].

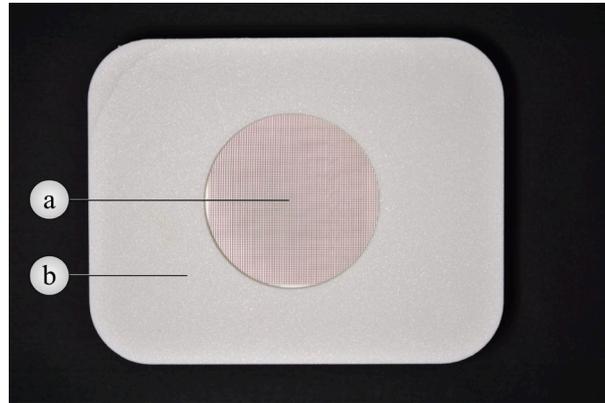


Abb. 121: Ansicht auf die Siebhalterung aus *extrudr PLA NX2 weiß*. Eigene Darstellung

- a) Siebeinsatz aus *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament
- b) Siebhalterung aus *Prusament PETG Signal White*

Es wurde die gleiche Charge des Nano-Hydroxylapatitpulvers (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien) verwendet. Auch die entnommene, abgewogene Menge von 4 g und Zugabe mittels sterilem Zementspatel und Nitriluntersuchungshandschuhen wurde beibehalten.

Lediglich die Temperatur der Peltier-Elemente wurde an *extrudr PLA NX2 weiß* angepasst [143]. Die empfohlene Temperatur des Heizbettes für dieses PLA-Filament liegt laut Hersteller in einem Bereich von 20-60 °C [173]. Gemäß Tabelle 29 wurde daher eine Stromstärke von 2,0 A gewählt. Auch sank die Stromstärke für den Betrieb bei Dauerheizleistung, wodurch eine manuelle Regulierung erforderlich war. Nach 300 s wurden laut Deckelthermometer eine Temperatur von 66 °C erreicht, die oberhalb der vom Hersteller empfohlenen Spanne des Heizbettes lag. Da die Temperaturanzeige keinen Wert unterhalb dieser Temperatur ermöglichte und sich ein intermittierendes Ein- und Ausschalten der Peltier-Elemente nicht verlässlich reproduzieren ließ, wurde die Temperatur von 66 °C belassen.

Im Übrigen war der Herstellungsprozess für mit Nano-Hydroxylapatit beschichtetes PLA mit dem von PETG identisch. Nachdem die Filamentspule mit *extrudr PLA NX2 weiß* entnommen wurde, erfolgte eine zusätzliche Reinigung des Beschichtungsgerätes für Filament von in der Zuführung verbliebener Nano-Hydroxylapatitreste [143]. Diese hätten sonst zu einer Kontamination infolge einer Vermischung bei weiteren Versuchsreihen mit Nano-Fluorapatit geführt [143].

Zunächst wurde die Siebhalterung entfernt und anschließend der freiliegende Edelstahltrichter mit dem Saugschlauch eines Staubsaugers (Miele Staubsauger Classic C1 EcoLine, Miele Vertriebsgesellschaft Deutschland KG, Gütersloh, Deutschland) auf höchster Stufe für 60 s ausgesaugt [143]. Im Anschluss erfolgte zusätzlich eine weitere mechanische Reinigung durch Vor- und Zurückziehen von kieferorthopädischem Draht (Central Iron and Steel Research Institute, Orthodontic Wire, 0,45 mm, Peking, Volksrepublik China) (Abb. 122a) [143]. Dieser im Querschnitt runde kieferorthopädische Draht wies mit 0,45 mm einen Durchmesser auf, der noch in den PFTE-Schlauch einführbar war. Eine mechanische Reinigung durch Vor- und Zurückziehen von 40-70 mm war auf diese Weise bis zu einer Länge von 200 mm möglich. Nach einer 60 s andauernden Reinigung mit kieferorthopädischem Draht erfolgte erneut eine 60 s andauernde Reinigung mit dem Staubsauger. Die Reinigung mit Staubsauger und kieferorthopädischem Draht wurde jeweils fünf Mal durchgeführt [143].

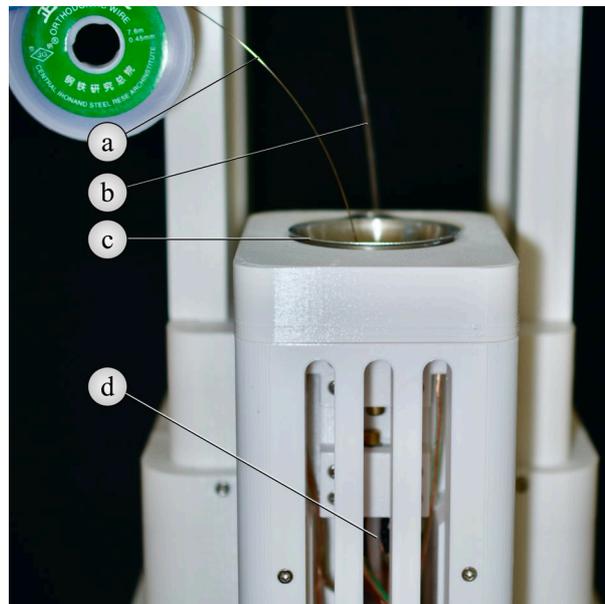


Abb. 122: Reinigung des Beschichtungsgeräts für Filament ohne Siebhalterung.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) kieferorthopädischer Draht
- b) *extrudr PLA NX2 weiß*
- c) Edelstahltrichter
- d) MMU2S-Buffer PFTE tube (MMU2S)

3.4.5 PETG-Filament mit nFA-Beschichtung

Für die Gewinnung der Testreihen von mit Nano-Fluorapatit beschichtetem *colorFabb_HT Clear*-Filament wurden die Arbeitsschritte (Tabelle 35) wie zuvor für die Beschichtung von PETG-Filament mit nHA durchgeführt [143].

Tabelle 35: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *colorFabb_HT Clear*-Filament mit nFA-Beschichtung

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PETG-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	colorFabb_HT, clear, 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021
2.	Einsetzen der Siebhalterung und Auswahl des Pistills	Siebeinsatz und Pistill aus <i>colorFabb_HT Clear</i>
3.	Abwiegen und Entnahme von nFA mit sterilem Zementspatel, Nitriluntersuchungshandschuhen und Tischwaage	4 g von Nano-Fluorapatit-Pulver (Charge: RC2206379; S&C Polymer GmbH, Elms-horn, Deutschland)
4.	Sieben von nFA	4 Mal portionsweise 1 g
5.	Einschalten von Peltier-Elementen	$U = 12 \text{ V}$, $I = 5 \text{ A}$
6.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
7.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
8.	Temperaturkontrolle am Deckelthermometer	$T = 100 \text{ °C}$
9.	Filamentvortrieb für $t = 900 \text{ s}$, nach Erreichen der Zieltemperatur	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
10.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
11.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
12.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
13.	Ausschalten von Peltier-Elementen	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
14.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
15.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
16.	Entnahme der Filamentspule	

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Statt Nano-Hydroxylapatit-Pulver wurde jedoch Nano-Fluorapatit-Pulver (Nano-Fluorapatit-Pulver, 10g; Charge: RC2206379; S&C Polymer GmbH, Elmshorn, Deutschland) verwendet [143]. Wie bei der Versuchsreihe mit nHA erfolgte auch hier die portionsweise Zugabe von insgesamt 4 g nFA [143].

Für die Versuchsreihe von mit nFA beschichtetem *colorFabb_HT Clear*-Filament wurden Siebeinsatz und Pistill aus *colorFabb_HT Clear* verwendet [143]. Hierbei handelte es sich um neu gedruckte, unbenutzte Exemplare [143]. Zuvor für nHA verwendeter Siebeinsatz und Pistill kamen nicht mehr zum Einsatz [143]. Dadurch konnte erreicht werden, dass bei einem möglichem Abrieb der Materialien beim Sieben nur Partikel aus *colorFabb_HT Clear*-Filament, aber keine aus Nano-Hydroxylapatit freigesetzt wurden und in die Beimischung gelangten [143].

3.4.6 PLA-Filament mit nFA-Beschichtung

Für die Beschichtung von PLA-Filament mit Fluorapatit wurde ebenfalls auf einen neu angefertigten Siebeinsatz und Pistill aus *extrudr PLA NX2 weiß* zurückgegriffen, damit durch möglicherweise entstehende Abrasionen von Siebeinsatz und Pistill lediglich PLA-Partikel in die Beimischung gelangten, aber keine anhaftenden Reste von Hydroxylapatit durch Verwendung von Siebeinsatz und Pistill aus der vorherigen Versuchsreihe [143].

Einstellungen für die restlichen Arbeitsschritte, wie Einschalten von Vibrationsmotoren und Peltier-Elementen, Filamentvortrieb mit Unterbrechung und Verwerfung bereits passiertten Filaments, Filamentvortrieb für 900 s, anschließender erneuter Unterbrechung, Abtrennung und Lagerung gewonnen Filaments, Ausschalten von Vibrationsmotoren und Kupferrohrheizelementen, Filamentvortrieb für 300 s, anschließender Rücklauf und Entfernung der Spule waren in ihrer Ausführung mit den zuvor beschriebenen Arbeitsschritten bei der Beschichtung mit nHA identisch (Tabelle 36) [143].

Eine Reinigung der pulverzuführenden Systeme erfolgte nach der Beschichtung von PLA. Auch hier war die Ausführung mit derjenigen identisch, die nach Herstellung von mit nHA beschichtetem PLA erfolgte.

Tabelle 36: Arbeitsablauf zur Gewinnung von *extrudr PLA NX2 weiß*-Filament mit nFA-Beschichtung

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	Einstellungen am Beschichtungsgerät für PLA-Filament
1.	Einsetzen der Filamentspule	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i> , Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich
2.	Einsetzen der Siebhalterung und Auswahl des Pistills	Siebeinsatz und Pistill aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
3.	Abwiegen und Entnahme von nFA mit sterilem Zementspatel, Nitriluntersuchungshandschuhen und Tischwaage	4 g von Nano-Fluorapatit-Pulver (Charge: RC2206379; S&C Polymer GmbH, Elms-horn, Deutschland)
4.	Sieben von nFA	4 Mal portionsweise 1 g
5.	Einschalten von Peltier-Elementen	$U = 12 \text{ V}$, $I = 2 \text{ A}$
6.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
7.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
8.	Temperaturkontrolle am Deckelthermometer	$T = 66 \text{ °C}$
9.	Filamentvortrieb für $t = 900 \text{ s}$, nach Erreichen der Zieltemperatur	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
10.	Unterbrechung des Filamentvortriebs	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
11.	Abtrennung von Filament nach Passage des Kupferrohrs	
12.	Lagerung des gewonnenen Filaments und Reinigung des Sammelbehälters	in 3 l Allzweck-Beutel
13.	Ausschalten von Peltier-Elementen	$U = 0 \text{ V}$, $I = 0 \text{ A}$
14.	Filamentvortrieb für $t = 300 \text{ s}$	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
15.	Filamentrücklauf für 120 s durch Umpolung	$U = 12 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ A}$
16.	Entnahme der Filamentspule	
17.	Reinigung der Pulverzuführung mit Runddraht und Staubsauger	Miele Staubsauger Classic C1 EcoLine, Central Iron and Steel Research Institute, Orthodontic Wire, 0.45 mm

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

3.5 Messung der Durchmesser von hergestelltem Filament

Von Enden unbeschichteter und beschichteter Filamenten wurden jeweils 1.000 mm lange Stücke mit einer Monierzange abgeschnitten [143]. Damit es zu keiner Kontamination der Filamentproben kam, wurde für jede Filamentversuchsreihe ein unbenutztes Paar Nitrilhandschuhe getragen [143]. Beschichtete und unbeschichtete Filamente wurden aus beschrifteten 3 l Allzweck-Beutel entnommen und anschließend wieder in diesen gelagert. Die jeweils 1.000 mm langen Filamentstücke wurden in 10 jeweils 100 mm lange Stücke zurechtgeschnitten [143]. Dadurch sollte ein Verformung des spulenartig aufgewickelten Filaments durch Knicken beziehungsweise Biegen verhindert werden, wodurch Messergebnisse verfälscht worden wären [143]. Zudem wurde die Schneide der Monierzange vor jedem Schnitt einer neuen Filamentversuchsreihe mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer für 90 s gereinigt.

Die Messung des Durchmessers wurde in der Mitte von jedem der 100 mm langen Filamentstücke vorgenommen [143]. Auf diese Weise entstanden 10 Messungen pro Filamentversuchsreihe. Zunächst wurde mit einer Lupenbrille (DCI Flip-up Lupenbrille Classic 2,5 fach mit LED-Licht HighlightR, DCI - Dental Consulting GmbH, Kiel, Deutschland) die Ausrichtung des Filamentvortriebs bestimmt [143]. Dabei imponierte eine Seite, die Einkerbungen der Zahnräder vom Filamentvortrieb (Abb. 133a und Abb. 137a) aufwies, während die restliche Außenfläche des Filaments glatt erschien [143].

Es wurden immer abwechselnd zwei Seiten des Filaments zwischen Messamboss und Messspindel einer Bügelmessschraube (Bügelmessschraube Art.-Nr. 103-129; Mitutoyo, Kawasaki, Japan) positioniert [143]. Für die Bestimmung des Durchmessers des ersten Filamentstücks erfolgte eine Messung an der Seite des Filaments, an der Impressionen von Zahnrädern sichtbar waren, während die Bestimmung des Durchmessers des zweiten Filamentstücks an glatten Flächen im Winkel von 90° zu Zahnradimpressionen erfolgte [143]. Hätten Durchmesser der Filamente beim Beschichtungsprozess Formänderungen erfahren, hätte sich dies in unterschiedlichen Messergebnissen gezeigt. Bei der Messung mit der Bügelmessschraube, deren Messgenauigkeit $\pm 2 \mu\text{m}$ betrug [179], wurde immer wie folgt vorgegangen: Sobald die Messspindel Kontakt zum Filamentdurchmesser aufwies, erfolgten drei Umdrehungen mit dem Schnelltrieb [143]. Für jede weitere Filamentversuchsreihe wurden sowohl der Messamboss als auch die Messspindel mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer für 90 s von möglichen verbliebenen Pulverrückständen gereinigt, wodurch eine irrtümliche Zunahme des Druckmessers ausgeschlossen werden konnte [143].

3.6 Druck von Prüfkörpern aus hergestelltem Filament

3.6.1 Design der Prüfkörper

Um Umsetzbarkeit und Materialeigenschaften von unbeschichtetem und beschichtetem Filament aus *colorFabb_HT Clear* oder *extrudr PLA NX2 weiß* zu vergleichen, wurden Prüfkörper gedruckt [143]. Für die Prüfkörper wurde als Form ein Würfel gewählt [143]. Die maximal mögliche Grundfläche eines Würfels wurde dabei durch den Durchmesser der Halterungen für das Rasterelektronenmikroskop (REM) von 12,7 mm (REM Stiftprobenteller, ø 12,7 mm Kopf, Standard Pin, Aluminum, Artikel-Nr. 10-002012-500, Micro to Nano, Haarlem, Niederlande) festgelegt [143]. Da die Diagonale der Würfelgrundfläche im Rasterelektronenmikroskop für eine spätere Analyse aus Platzgründen möglichst wenig überstehen sollte, sollte sie eine Länge von 12,7 mm nur geringfügig überschreiten. In Abhängigkeit der Diagonale wurde die maximal mögliche Kantenlänge der Würfel bestimmt:

$$\begin{aligned}
 a^2 + b^2 &= c^2 && \text{mit } a = b \text{ als Kantenlänge der Würfel} \\
 2a^2 &= c^2 \\
 a^2 &= 0,5 \cdot c^2 \\
 a &= (0,5 \cdot c^2)^{0,5} && \text{mit } c = 12,7 \text{ mm} \\
 a &= (0,5 \cdot (12,7 \text{ mm})^2)^{0,5} \\
 a &= 8,9803 \text{ mm} \\
 a &\approx 9,00 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

Eine Kantenlänge des Würfels von 8,98 mm ließ sich mit PrusaSlicer 2.5.0 und dem zugehörigen Drucker nicht umsetzen, da die Höhe der Basisschicht auf dem Druckbett 0,20 mm betrug und eine Abstufung der Schichthöhe maximal in 0,05 mm Schritten möglich war. Aus diesem Grund wurde eine Kantenlänge von 9 mm bestimmt, da die Testkörper so groß wie möglich für eine spätere REM-Analyse sein sollten und gleichzeitig eine gleichbleibende Kantenlänge aufweisen sollten, damit durch Drehen des Würfels verschiedene, gleich große Würfel Flächen untersucht werden konnten [143].

Aus jedem beschichteten und unbeschichteten Filament wurden insgesamt drei Würfel gedruckt [143]. Von diesen Prüfkörpern wurde jeweils eine unterschiedliche Fläche untersucht [143]. Neben der Deckfläche (Abb. 123a) eines Prüfkörpers, wurde auch eine Seitenfläche mit Falz (Abb. 123c) eines zweiten und eine weitere benachbarte Seitenfläche (Abb. 123b) eines dritten Prüfkörpers im REM untersucht [143].

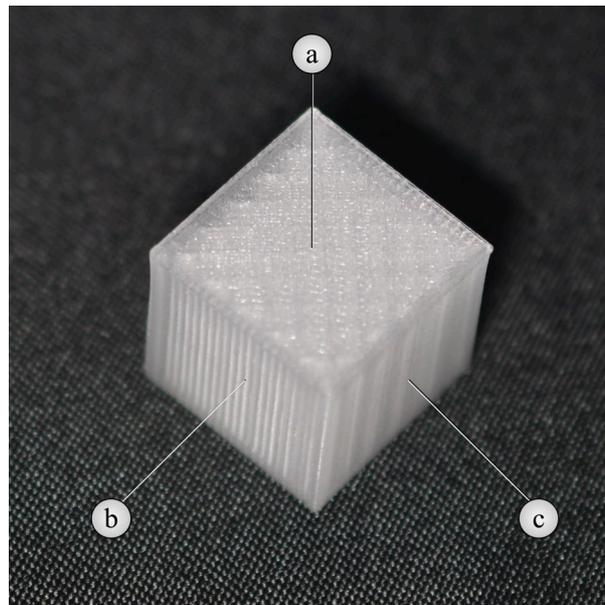


Abb. 123: Ansicht schräg von oben auf Prüfkörper aus mit nHA beschichtetem PETG.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Deckfläche
- b) Seitenfläche
- c) Seitenfläche mit Falz, hervorgerufen durch Beginn und Ende der Außenschicht beim Druckvorgang

Drei Würfel mit einer Kantenlänge von jeweils 9 mm wurden mit SketchUp gezeichnet und durch Blender® 3.3.0 in eine STL-Datei umgewandelt. Aus dieser Datei wurden mit Prusa Slicer 2.5.0 zwei G-Codes erstellt: Ein G-Code war für *colorFabb_HT Clear* (Tabelle 37) und ein G-Code für *extrudr PLA NX2 weiß* (Tabelle 38) vorgesehen [143]. Die Drucke erfolgten mit einem modifizierten FFF-Drucker (Original Prusa i3 MK3s+), bei dem statt einer Düse mit einem Durchmesser von 0,40mm eine Düse mit einem Durchmesser von 0,25 mm verwendet wurde [143]. Bei der Herstellung von Prüfkörpern aus *colorFabb_HT Clear* kam eine Federstahl Druckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt zum Einsatz und bei Verwendung von *extrudr PLA NX2 weiß* eine Federstahl Druckplatte mit glatter doppelseitiger PEI-Schicht. Ob es sich um unbeschichtetes oder beschichtetes Filament handelte, spielte für die Erstellung des G-Codes und dessen Umsetzung beim Druck keine Rolle [143]. Hier erfolgte die Auswahl nur anhand des Trägermaterials: *colorFabb_HT Clear* oder *extrudr PLA NX2 weiß* [143].

Da jeweils drei Würfel gleichzeitig pro G-Code gedruckt wurden, konnte zum einen die Eignung der Filamente für eine längere Druckzeit und durch die Verwendung der 0,25 mm Druckdüse und 0,5 mm hoher Druckschichten die Eignung auf Exaktheit und Reproduzierbarkeit getestet werden [143]. Durch die hochauflösende Druckeinstellung mit feiner Düse sollte zudem die Eignung für die Umsetzung filigraner Strukturen überprüft werden, ohne die ein Einsatz in der Zahnmedizin nicht möglich wäre [143]. Für das *Infill* wurde ein gitterartiges Füllmuster ausgewählt, wobei das Volumen der Würfel zu 80 % gefüllt war (Tabelle 37) [143]. Bei diesem Füllmuster wird die Druckerdüse über Kreuzungs-

punkte des *Infills* geführt, wobei ungewollte Überschüsse des Filamentdurchmessers eine Arretierung der Druckerdüse bewirken könnten [143].

Tabelle 37: Druckparameter für 3 Prüfkörper aus *colorFabb_HT Clear*

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>colorFabb_HT Clear</i>
Druckeinstellung	ULTRADETAIL
Schichthöhe	0,05 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	80 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	2,34 g
Druckzeit	125 min

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Tabelle 38: Druckparameter für 3 Prüfkörper aus *extrudr PLA NX2 weiß*

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S+ / 0,25 mm Düse
Filament	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
Druckeinstellung	ULTRADETAIL
Schichthöhe	0,05 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	80 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	2,58 g
Druckzeit	125 min

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

3.6.2 Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Beschichtung

Der Druck von Prüfkörpern aus unbeschichtetem PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) erforderte unterschiedliche Arbeitsschritte (Tabelle 39) [143].

Tabelle 39: Herstellung von Prüfkörpern aus *colorFabb_HT Clear*

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	verwendete Materialien
1.	Montage der Druckplatte	Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt
2.	Filament in Sammelbehälter legen und durch Öffnung führen	<i>colorFabb_HT Clear</i> , 1.75mm, colorFabb B.V., Belfeld, Niederlande, Herstellungsdatum: 25.05.2021)
3.	Montage des Sammelbehälters für Filament am Druckerrahmen	
4.	Filamentwechsel am Prusa i3 MK3s+	
5.	Druck der Prüfkörper für 1.800 s, danach Abbrechen des Druckvorgangs und Verwerfen der Prüfkörper	
6.	Druck der Prüfkörper	
7.	Abkühlen der Druckplatte	
8.	Entnahme und Lagerung der Prüfkörper	Nitriluntersuchungshandschuhe, Lagerung in 3 l Allzweck-Beutel
9.	Reinigung der Druckplatte	steriler Mulltupfer, in Mischung aus Wasser und Spülmittel getränkt
10.	Entnahme von restlichem Filament aus Sammelbehälter	
11.	Reinigung des Sammelbehälters und des Extruders	steriler Mulltupfer, in 99,9% Isopropanol getränkt

In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

Für den Druck von PETG muss eine Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt verwendet werden. Zuvor gewonnenes PETG-Filament aus *colorFabb_HT Clear* wurde in den Sammelbehälter (Abb. 124c) gelegt und durch ausgesparte Öffnung (Abb. 124d) geführt [143]. Anschließend wurde der Sammelbehälter am Druckerrahmen des Original Prusa i3 MK3s+ montiert (Abb.124e) [143]. Über die Funktion des Original Prusa i3 MK3s+ wurde ein gesteuerter Filamentwechsel [143] vorgenommen: Dabei wurde von vorherigen Drucken vorhandenes Filament im Extruder erwärmt und herausgeschoben. Nach Ertönen eines Signaltons wurde im Anschluss neues Filament, in diesem Fall unbeschichtetes PETG-Filament aus *colorFabb_HT Clear*, der Kontrollgruppe eingezogen.

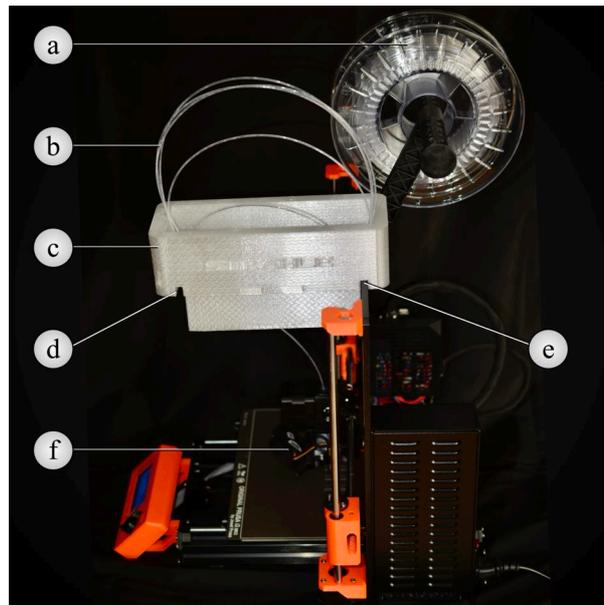


Abb. 124: Montierter Sammelbehälter an Original Prusa i3 MK3s+ mit 0,25 mm Druckdüse.

Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle *et al.* [143]

- a) Filament auf Spulenhalter des Druckers
- b) mit Hydroxylapatit beschichtetes PETG-Filament aus *colorFabb_HT Clear*
- c) Sammelbehälter
- d) Aussparung in Sammelbehälter für Filament
- e) Vertiefung zum Einhängen des Sammelbehälters in Druckerrahmen
- f) Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt

Nach 1.800 s erfolgte eine Unterbrechung des Druckvorgangs [143]. Die dabei bereits gedruckten Teile der Prüfkörper wurden verworfen [143]. Grund hierfür war das im Extruder befindliche Filament vorheriger Drucke, welches sich in der Anfangsphase des Drucks mit neu eingespeistem Filament vermischt, bis es aufgebraucht ist [143]. Diese ungewollte Vermischung hätten jedoch Verunreinigungen bei einer späteren Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse des Materials bewirkt [143]. Nach der Unterbrechung erfolgte ein erneuter Druckvorgang zur Herstellung der Prüfkörper [143]. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Prüfkörper von der Federstahldruckplatte mit Nitril-untersuchungshandschuhen entnommen und in einem beschrifteten 3 l Allzweck-Beutel gelagert [143]. Anschließend wurde die Federstahldruckplatte mit doppelseitiger PEI-Pulverbeschichtung und Struktureffekt gemäß Herstelleranweisung von PETG-Rückständen des Drucks mit einem sterilen, in Spülmittel (Frosch® Spülmittel Limone, Werner & Mertz GmbH, Mainz, Deutschland) und Wasser getränkten Mulltupfer gereinigt [143]. Die Entfernung möglicher Partikel aus PETG-Filament aus *colorFabb_HT Clear* im Sammelbehälter und auf dem Extruder erfolgte mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer [143]. Zudem wurde der verbliebene Rest des PETG-Filaments aus dem Sammelbehälter entnommen und wieder im zuvor benutzten 3 l Allzweck-Beutel gelagert.

3.6.3 Prüfkörper aus PLA-Filament ohne Beschichtung

Für den Druck von Prüfkörpern aus PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) wurde die Druckerplatte gewechselt und eine Federstahldruckplatte mit glatter doppelseitiger PEI-Schicht montiert. Die Arbeitsabläufe (Tabelle 40) für die Herstellung der Prüfkörper entsprachen bis auf notwendige Änderungen aufgrund des verwendeten Filaments den zuvor beschriebenen für PETG-Filament [143]. Neben der Verwendung einer anderen Druckplatte gab es noch einen Unterschied bei der Reinigung dieser, die der Empfehlung des Herstellers gemäß mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfer erfolgte.

Tabelle 40: Herstellung von Prüfkörpern aus *extrudr PLA NX2 weiß*

Reihenfolge	Arbeitsvorgang	verwendete Materialien
1.	Montage der Druckplatte	Federstahldruckplatte mit glatter doppelseitiger PEI-Schicht
2.	Filament in Sammelbehälter legen und durch Öffnung führen	PLA-Filament mit / ohne Beschichtung (<i>extrudr PLA NX2 weiß</i> , Extrudr FD3D GmbH, Lauterach, Österreich)
3.	Montage des Sammelbehälters für Filament am Druckerrahmen	
4.	Filamentwechsel am Prusa i3 MK3s+	
5.	Druck der Prüfkörper für 1.800 s, danach Abbrechen des Druckvorgangs und Verwerfen der Prüfkörper	
6.	Druck der Prüfkörper	
7.	Abkühlen der Druckplatte	
8.	Entnahme und Lagerung der Prüfkörper	Nitriluntersuchungshandschuhe, Lagerung in 3 l Allzweck-Beutel
9.	Reinigung der Druckplatte	steriler Mulltupfer, in 99,9% Isopropanol getränkt
10.	Entnahme von restlichem Filament aus Sammelbehälter	
11.	Reinigung des Sammelbehälters und des Extruders	steriler Mulltupfer, in 99,9% Isopropanol getränkt

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle *et al.* [143]

3.6.4 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nHA-Beschichtung

Der Arbeitsablauf zum Druck von Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) entsprach dem Arbeitsablauf zum Druck unbeschichteter Prüfkörpern aus PETG-Filament (Tabelle 39) [143]. Statt unbeschichtetem PETG-Filament wurde mit nHA beschichtetes PETG-Filament verwendet (Abb. 124b) [143]. Nach dem Druck zeigte sich ein Niederschlag nichtinkorporierter Pulverpartikel von nHA am Extruder (Abb. 125), die, wie durch die Reinigung mit einem sterilen, in 99,9% Isopropanol getränkten Mulltupfer in den zuvor beschriebenen Arbeitsabläufen, entfernt wurden.

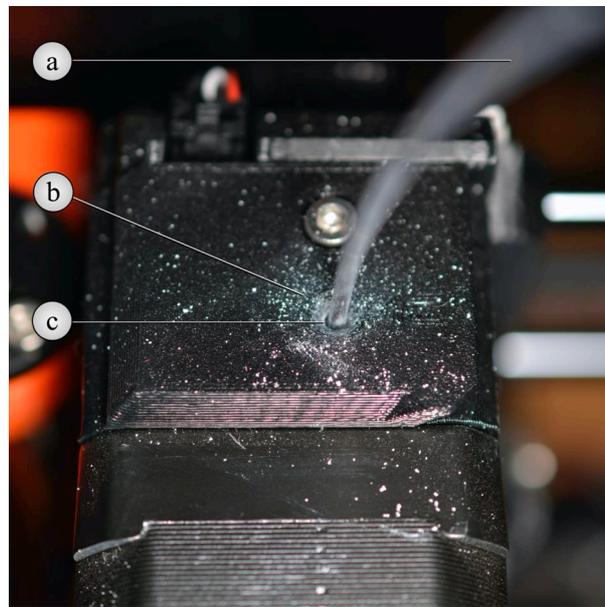


Abb. 125: Niederschlag nichtinkorporierter Pulverpartikel von nHA am Extruder.
Eigene Darstellung

- a) mit nHA beschichtetes PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*)
- b) Extruder des Original Prusa i3 MK3S+ mit 0,25 mm Druckdüse
- c) Niederschlag von nichtinkorporierter Pulverpartikeln des Hydroxylapatit

3.6.5 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nHA-Beschichtung

Die Prüfkörperherstellung aus mit nHA beschichtetem PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) verlief identisch mit dem Arbeitsablauf zum Druck von Prüfkörpern aus unbeschichtetem PLA-Filament (Tabelle 40) [143]. Wie beim Druck mit PETG-Filament mit nHA-Beschichtung zeigte sich auch hier ein Niederschlag nichtinkorporierter Pulverpartikel von Hydroxylapatit am Extruder, der allerdings geringer ausfiel.

3.6.6 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nFA-Beschichtung

Der Arbeitsablauf für den Druckprozess von Prüfkörpern aus PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) mit Nano-Fluorapatit-Beschichtung war deckungsgleich mit dem Arbeitsablauf bei der Herstellung von unbeschichteten Prüfkörpern aus PETG-Filament (Tabelle 39) [143]. Einziger Unterschied lag in der Verwendung des mit nFA beschichteten PETG-Filaments [143].

3.6.7 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nFA-Beschichtung

Auch hier ist der Arbeitsablauf für den Druck von Prüfkörpern aus PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) mit Nano-Fluorapatit-Beschichtung identisch mit dem bei der Herstellung von unbeschichteten Prüfkörpern aus PLA-Filament (Tabelle 40) mit dem Unterschied, dass PLA-Filament mit nFA statt nHA beschichtet wurde [143].

3.7 Untersuchung und Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop

3.7.1 Vorbereitung von Nano-Hydroxyl- und Nano-Fluorapatit-Pulver

Um Unterschiede der Pulverbeimischungen darzustellen und diese mit den späteren Beschichtungen vergleichen zu können, wurden Pulverproben von nHA und nFA für das REM angefertigt. Zunächst wurde eine Glasplatte (Glasplatte einseitig mattiert, Art.-Nr. 724, Fa. Alfred Becht GmbH, Offenburg, Deutschland) mit einem in 99,9% Isopropanol getränkten Mulltupfer wischdesinfiziert. Nach Trocknung der Glasplatte durch Umgebungsluft wurde Nano-Hydroxylapatit-Pulver mit einem sterilen Zementspatel entnommen und flächig auf der Glasplatte verteilt.

In eine Petrischale (Thermo Scientific™ Sterilin™ 90 mm-Standardpetrischalen, 101R20, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika) wurden 10 ml 99,9% Isopropanol gefüllt und die Probenhalter der REM-Stiftprobenhalter für 90 s benetzt, wodurch diese von möglichen Produktionsrückständen entfettet wurden. Anschließend wurden die Stiftprobenhalter am Stiel mit einer Pinzette (DP19, Hu-Friedy Mfg. Co., LLC, Chicago, Illinois, Vereinigte Staaten von Amerika) entnommen, wobei der Alkohol verdunstete. Hochreine, leitfähige, doppelseitige Kohlenstoffklebepads mit einem Durchmesser von 12 mm (EM-Tec CT 12, Artikel-Nr. 15-000412, Micro to Nano, Haarlem, Niederlande) [143] wurden unter Schutz von Nitriluntersuchungshandschuhen auf REM-Stiftprobenhalter geklebt.

Ein mit einem Klebepad vorbereiteter Stifthalter wurde in nHA-Pulver auf der Glasplatte gedrückt [143]. Anschließend wurde überschüssiges Pulver vom Stifthalter abgeklopft [143], damit keine losen Nano-Hydroxylapatit-Pulverrückstände zu Störungen und Artefakten im REM führen konnten. Der REM-Stiftprobenhalter wurden an der Unterseite mit einem wasserfesten Universalstift mit einer Buchstaben-Zahlenkombination zur Identifikation versehen. Auf die gleiche Weise wie zuvor beschrieben wurde nach erneuter Wischdesinfektion der Glasplatte mit Nano-Fluorapatit-Pulver und einem weiteren REM-Stiftprobenhalter mit Klebepad verfahren.

3.7.2 Vorbereitung von Filamentproben

Nach dem Druck von Prüfkörpern wurden von verbleibenden, unbeschichteten und beschichteten Filamentresten mit einer Monierzange jeweils ein weiteres 1.000 mm lange Stück abgeschnitten [143]. Die Schneide der Monierzange wurde vor jedem Schnitt einer neuen Filamentversuchsreihe mit in 99,9% Isopropanol getränkten, sterilen Mulltupfern für 90 s gereinigt [143], damit es zu keiner Kontamination möglicher Pulverrückstände kam. Das Filamentstück wurde in jeweils drei gleich lange Stücke gedrittelt, aus denen mittig 100 mm lange Stücke entnommen wurden [143].

Nach zuvor beschriebener Desinfektion [143], Entfernen von Produktionsrückständen und Beschriften der REM-Stiftprobenteller an der Unterseite mit einem wasserfesten Universalstift mit einer Buchstaben-Zahlenkombination zur Identifikation (Tabelle 41) wurden die zuvor abgeschnittenen 100 mm langen Filamentstücke mittig auf Klebepads befestigt. Adhäsion auf den Klebepads geschah durch Andrücken beider überstehender Enden der Filamentstücke [143]. Eine mögliche Kontamination an den Enden der Filamentstücke war für die weiteren Untersuchungen unwesentlich, da nur der auf dem Klebepad befindliche Filamentanteil (Abb. 126a) untersucht wurde. Zu beiden Seiten des REM-Stiftprobentellers überstehendes Filament wurde mit einer Monierzange entfernt und verworfen [143]. Der Schnitt mit einer Monierzange erfolgte, da durch die Schneiden ein gerade verlaufender Schnitt bündig am Probenteller möglich war, ohne dass ein möglicherweise kontaminierender Kontakt durch Festhalten des Filaments erforderlich ist.

Tabelle 41: Übersicht der Filamentproben

Filament	PETG (<i>colorFabb_HT Clear</i>)	PLA (<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>)
ohne Beschichtung	A01 - A03	E01 - E03
mit nHA	B01 - B03	F01 - F03
mit nFA	C01 - C03	G01 - G03

Filament aus PETG oder PLA wurde nach Montage jeweils auf der Unterseite eines REM-Stiftprobentellers mit einer Buchstaben-Zahlenkombination zur eindeutigen Zuordnung versehen.

Quelle: Eigene Darstellung

3.7.3 Vorbereitung von Prüfkörpern

Die Prüfkörper wurden wie im vorherigen Abschnitt beschrieben mit Klebepads auf entfettete und mit einer Buchstaben-Zahlen-Kombination beschriftete Stiftteller (Tabelle 42) geklebt. Für jeden Prüfkörper einer Prüfkörperserie wurden unterschiedliche Flächen des Würfels ausgewählt [143]. Bei Auswahl der Seitenfläche mit Falz (Abb. 123c) zeigte diese Fläche des Prüfkörpers nach oben zur späteren Betrachtung mit dem REM [143]. Bei Auswahl einer Seitenfläche (Abb. 123b, Abb. 126b) oder der Deckfläche (Abb. 123a) der Prüfkörper zeigten diese Flächen entsprechend nach oben [143]. Durch die Auswahl verschiedener Würfelflächen sollten drucktechnisch bedingte Unterschiede der Oberflächenmorphologie und möglicherweise Beeinflussung dieser durch die Filamentbeimischungen im REM dargestellt werden.

Tabelle 42: Übersicht der Prüfkörper

Filament	PETG (<i>colorFabb_HT Clear</i>)	PLA (<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>)
ohne Beschichtung	A05 - A07	E05 - E07
mit nHA	B05 - B07	F05 - F07
mit nFA	C05 - C07	G05 - G07

Prüfkörper aus PETG oder PLA wurde nach Montage jeweils auf der Unterseite eines REM-Stiftprobentellers mit einer Buchstaben-Zahlenkombination zur eindeutigen Zuordnung versehen.

Quelle: Eigene Darstellung

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden die verbleibenden vier Seitenflächen der Prüfkörper mit einem leitfähigem REM-Aluminiumklebeband (EM-Tec leitfähiges REM Aluminiumklebeband, Art.-Nr. 15-000312, Micro to Nano, Haarlem, Niederlande) beklebt [143]. Auf diese Weise wurden die Prüfkörper zusätzlich mit dem Stiftteller verbunden.

3.7.4 Beschichtung von Pulver, Filamentproben und Prüfkörpern

Zu untersuchende Proben von nHA oder nFA, Filament und Prüfkörpern sind für eine direkte Betrachtung mit dem REM ungeeignet, da sie keine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen [143]. Dies erforderte ein Sputtern aller Proben vor Betrachtung [143]. Die hierbei erzeugten Beschichtungen mit Gold verbessern die Bildqualität des REM bei verschiedenen Betrachtungsmodi und eignen sich als Standardverfahren, wenn keine hochauflösenden Bilder notwendig sind [47]. Ohne den Prozess des Sputterns laden sich nicht leitende Proben beim rasterförmigen Abtasten mit dem Elektronenstrahl im REM auf, was zu Artefakten, wie Bildverzerrungen, oder thermischen Schäden an den Proben führen kann [47]. Diese Aufladungsphänomene zeigen sich vor allem bei massigen, nicht leitenden Proben [17]. Durch das Bedampfen mit einer dünnen, leitenden Metallschicht aus Gold kann die elektrische Aufladung einer nichtleitenden Probe somit reduziert und die Bilddarstellung verbessert werden [47]. Beim Sputtern handelt es sich um ein Verfahren, bei dem Metall an einer Kathode ionisiert wird und sich am Boden des Gerätes niederschlägt, auf dem zuvor die zu beschichteten Proben montiert wurden [47].

Als Sputtergerät wurde Balzers SCD 030 (BAL-TEC AG, Balzers, Liechtenstein) [143] verwendet, in das zuvor REM-Stiftprobenteller mit Pulver, Filamentproben oder Prüfkörper montiert wurden. Als Orientierung für die Beschichtungszeit diente eine Studie von Toskala *et al.*, in der Flimmerhärdchen ohne Aufladungsartefakte bei einer Belichtungszeit von 60 s dargestellt wurden, wobei die Auflagerung der dabei entstandenen Goldschicht $43 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ betrug [148]. Allerdings musste die Beschichtungszeit auf insgesamt 70 s erhöht werden, da die Dicke des Goldfilms nach 60 s Beschichtungsdauer Aufladungsphänomene nicht reduzieren konnte. Zudem wurde die Beschichtungszeit von 70 s nicht am Stück durchgeführt, sondern aufgeteilt in zwei Beschichtungsvorgänge von jeweils 35 s Dauer [143]. Eine längere Gesamtdauer führte auch hier zu ungewollten, thermoplastischen Veränderungen von Prüfkörper und Filamentproben und hätte die dünne Pulverschicht von nHA oder nFA überdeckt [143]. Dies hätte eine Materialanalyse enthaltener Elemente verhindert [143].

3.7.5 Lagerung von Pulver, Filamentproben und Prüfkörpern

Die Lagerung aller auf REM-Stiftteller befindlicher Proben erfolgte vor und nach Untersuchung mittels REM in einer gedruckten Box [143]. Die Basis dieser Box, zu der ein Deckel gehört (Abb. 126d), weist formkongruente Aussparungen für REM-Stiftteller (Abb. 126a) auf [143]. Box und Deckel wurden mit SketchUp gezeichnet und durch Blender® 3.3.0 in eine STL-Datei umgewandelt. Aus dieser Datei wurden mit PrusaSlicer 2.5.0 zwei G-Codes erstellt: Ein G-Code für eine Basisplatte mit passenden Vertiefungen (Tabelle 43) und ein G-Code für den Deckel (Tabelle 44). Mit einer Pinzette wurden entsprechende REM-Stiftteller aus der Box entnommen und nach REM-Analyse wieder eingeführt.

Tabelle 43: Druckparameter für die Basisplatte zur Lagerung von Pulver- und Filamentproben sowie Prüfkörpern

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	160,39 g
Druckzeit	729 min

Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 44: Druckparameter für den zur Basisplatte zugehörigen Deckel

Druckertyp und Düse	Original Prusa i3 MK3S / 0,40 mm Düse
Filament	<i>extrudr PLA NX2 weiß</i>
Druckeinstellung	QUALITY
Schichthöhe	0,20 mm
<i>Infill</i> (Füllmuster)	15 %
Stützen (Hilfsstrukturen)	keine
Filamentbedarf	132,46 g
Druckzeit	540 min

Quelle: Eigene Darstellung



Abb. 126: Schnittbild-Fotomontage der gedruckten Box mit Pulver- und Filamentproben, sowie Prüfkörpern nach Gold-Beschichtung durch das Sputtergerät. Eigene Darstellung
a) Filamentprobe A01: unbeschichtetes PETG-Filament (Kontrollgruppe)
b) Prüfkörper A05 aus unbeschichtetem PETG-Filament (Kontrollgruppe)
c) Basisplatte der Box mit Vertiefungen für Pulver- und Filamentproben sowie Prüfkörpern
d) Deckel der Box zum Schutz vor Staubeinwirkungen

Nach Lagerung in der Box erfolgte zusätzlich ein Schutz vor Staub und Flüssigkeit, indem die Box in einen 3 l Allzweckbeutel gelegt und durch den Druckverschluss luftdicht verschlossen wurde [143]. Eine Öffnung von Allzweckbeutel und Box erfolgte nur für die Entnahme von Proben und Prüfkörper [143].

3.7.6 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung von Oberflächen

Nano-Hydroxylapatit- und Fluorapatit-Pulver wurden ebenso wie Filamentproben und Prüfkörper mit einem REM (XL 30 ESEM FEG, FEI, Eindhoven, Niederlande) untersucht [143]. Dabei handelt es sich um eine Sonderform des REM, ein sogenanntes *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM), das eine Betrachtung von Proben in einem größeren Druckbereich bis einschließlich flüssiges, destilliertes Wasser ermöglicht [29]. Das gewonnene Bild entsteht zeilenförmig durch Führung eines fokussierten, dünnen Elektronenstrahls über das Präparat [154]. Beim Abtasten können Elektronen Atome des Präparates passieren oder durch diese abgelenkt oder herausgelöst werden [154]. Dabei entstehen Elektronenemissionen, die mit unterschiedlichen Detektoren erfasst und dargestellt werden können [29].

Nach Möglichkeit werden dabei Abbildungen der Probenoberfläche mit einem *Secondary Electrons* (SE)-Detektor gewonnen [143], da die Elektronenemissionen bei einer SE-Strahlung ähnlich einer gaußförmigen Kurve verlaufen und damit eine hohe Auflösung bieten [93]. Bei der Darstellung von Hydroxylapatit- und Fluorapatit-Pulver, Filamentproben und Prüfkörpern wurde vorrangig das SE-Verfahren genutzt [143].

Allerdings entstanden dabei teilweise Aufladungsphänomene [143], die als weiße Überbelichtung auf den mittels SE-Detektor gewonnenen Bildern imponierten. Bei Aufladungsphänomenen laden sich zu untersuchende Objekte durch Abtasten mittels Elektronenstrahls auf, da Elektronen nicht im gleichen Maß abgeleitet werden, was sich in Bereichen negativer Ladung hell und in Bereichen positiver Ladung dunkel darstellt [47]. Ein Herabsetzen der Betriebsspannung [47] kam bei aufgeladenen Proben nicht zum Einsatz, da die Parameter für die Betriebsspannung einheitlich gewählt wurden, um in der vorliegenden Arbeit eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten [143]. In diesen Fällen wurde ein *Backscattered Electrons* (BSE)-Detektor für die Bildentstehung genutzt [143]. Mit einem BSE-Detektor lassen sich abgelenkte Elektronen des Primärstrahls darstellen [93]. Bei diesen handelt es sich um Primärelektronen, die durch Atomkerne abgelenkt werden und deren Energie geringer als die des abgegebenen, gebündelten Primärstrahls ist [93]. Dabei dringt Primärstrahlung bei gleicher Energie tiefer in Elemente mit geringer Ordnungszahl ein, wobei die Verteilung der Elektronen eine birnenförmige Form annimmt [93]. Mit BSE-Detektoren gewonnene Bilder liefern eine niedrigere Auflösung als SE-Strahlung [93]. Für die Bildgewinnung von Probenoberflächen können auch SE-Detektor und BSE-Detektor gemeinsam eingesetzt werden [131]. Wenn es zu geringer ausgeprägten Aufladungsphänomenen kam, wurde in der vorliegenden Arbeit diese Art der Bildgewinnung verwendet und der reinen BSE-Bilddarstellung vorgezogen [143]. Hierfür wurden beide Detektoren in einem Verhältnis von 50 zu 50 genutzt und diese Einstellung als MIX bezeichnet.

Eine Untersuchung der Oberflächenmorphologie von nHA- und nFA-Pulver erfolgte unter 500- bis 20.000-facher Vergrößerung, von Filamentversuchsreihen nach Möglichkeit unter 50- bis 1.000-facher Vergrößerung und von den Prüfkörpern unter 250- bis 2.000-facher Vergrößerung [143]. Hierfür betrug die Spannung des REM 10 kV [143]. Repräsentative und charakteristische Bereiche von Filament und Prüfkörpern, die Aufschluss über die Beschaffenheit und Morphologie der Oberflächen gaben, wurden fotografisch dokumentiert.

3.7.7 Analyse der Massenanteile von Pulver, Filament und Prüfkörpern

Eine Analyse der Oberfläche wurde um eine Analyse vorhandener Massenanteile bei Nano-Hydroxylapatit- und Fluorapatit-Pulver, Filamentproben und Prüfkörper ergänzt, um Aufschluss über Bestandteile durch Beimischung und möglicherweise während des Produktionsprozesses entstandener Kontaminationen zu erhalten [143]. Für eine Massenanteilanalyse wird die Emission eines gebündelten Elektronenstrahls als Röntgenstrahlung eines Elements im Präparat gemessen [36]. Dies ist auch mit einem Rasterelektronenmikroskop möglich, wobei dieses Verfahren als *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) oder häufiger als *Electron Probe X-ray Microanalysis* (EDX) bezeichnet wird [137]. Wegbereiter dieses Verfahrens war Raymond Castaing, wodurch er das Gebiet der Mikroanalysen erschloss [26].

Das verwendete REM (XL 30 ESEM FEG, FEI, Eindhoven, Niederlande) verfügte neben einem erforderlichen Detektor auch über eine entsprechende Software (EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika) [143]. Zunächst erfolgte die Auswahl eines zu untersuchenden Ausschnitts auf der Oberfläche von Pulver- oder Filamentstücken und Prüfkörpern [143]. Innerhalb der jeweiligen Versuchsreihen wurde dieses Analysefenster möglichst konstant in Größe und Position gehalten, damit eine Vergleichbarkeit hergestellt werden konnte [143]. Eine Analyse diesen Bereichs auf vorhandene Elemente erfolgte mittels EDX-Software, bei einer Beschleunigungsspannung der Proben von 10 kV für jeweils 120 s [143]. Dabei konnte der Massenanteil Wt% (*Weight Percent*) für jedes im Objekt vorkommende Element erhoben werden [143].

4 Ergebnisse

4.1 Pulverbeimischungen

Mit einem Rasterelektronenmikroskop wurden sowohl Nano-Hydroxylapatit-Pulver (Abb. 127) als auch Nano-Fluorapatit-Pulver (Abb. 129) hinsichtlich ihrer Morphologie und Zusammensetzung analysiert [143]. Dadurch konnte später ein Vergleich zu inkorporierten Bestandteilen der Pulverbeschichtungen in Filamenten hergestellt werden. Bei visueller Betrachtung waren die Größen einzelner Partikel von besonderer Bedeutung. Große Partikel von nHA oder nFA hätten aufgrund unzureichender Inkorporation eine Beimischung zum Filament erschwert und gar unmöglich gemacht. Um die Zusammensetzung zu untersuchen, wurden zudem EDX-Analysen von Nano-Hydroxylapatit (Abb. 128) und Nano-Fluorapatit (Abb. 130) durchgeführt. Angegebene Massenanteile wurden anschließend mit der aus der Summenformel errechneten atomare Masse (Tabelle 3 und Tabelle 4) verglichen.

4.1.1 Nano-Hydroxylapatit-Pulver

Die Partikelgröße von Nano-Hydroxylapatit-Pulver variierte bei Betrachtung mit dem REM. Große, agglomerierte Partikel zeigten eine Größe von über 15 μm (Abb. 127b), während kleinste Einheiten von Nano-Hydroxylapatit eine Größe von ungefähr 200 nm (Abb. 127b und 127e) [143] aufwiesen.

Bei der EDX-Analyse (Abb. 128) zeigte sich eine Abweichung zwischen errechneter (Tabelle 3) und gemessener prozentualer Zusammensetzung des untersuchten nHA-Pulvers. Der Anteil von Sauerstoff betrug 30,76% [143] statt berechneter 41,60%, der von Phosphor 12,16% [143] statt 18,00% und der Calcium 23,89% [143] statt 40,00%. Wasserstoff wies einen berechneten Anteil von 0,40% auf. Allerdings lässt sich dieses Element durch das EDX-Verfahren nicht nachweisen [143]. Die untersuchte Probe weist zudem noch Gold mit 13,35%, Kohlenstoff mit 17,04% und Stickstoff mit 2,81% auf. Während Gold- und Stickstoffanteile durch den Prozess des Sputtern verursacht werden, ist Kohlenstoff im zuvor aufgebrauchten Klebepad enthalten [143]. Dementsprechend stellen Gold, Stickstoff und Kohlenstoff keine Verunreinigung dar.

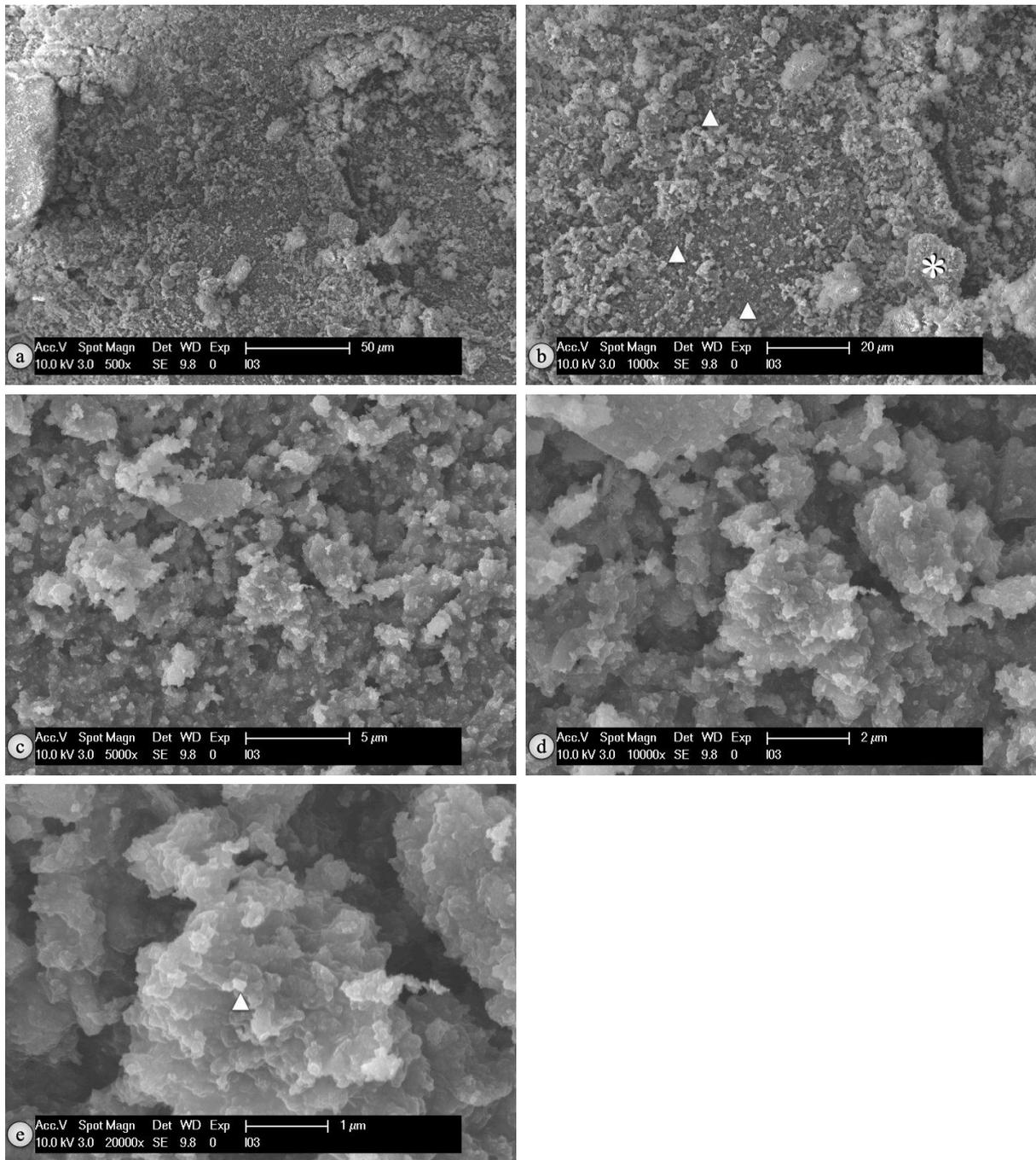


Abb. 127: REM-Aufnahmen von Hydroxylapatit in Nanopartikel-Pulverform.

Abb. 127 a-d: Eigene Darstellung. Abb. 127e: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

- a) Vergrößerung 500-fach
- b) Vergrößerung 1.000-fach:
 - * zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 15 µm,
 - ▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm
- c) Vergrößerung 5.000-fach
- d) Vergrößerung 10.000-fach
- e) Vergrößerung 20.000-fach:
 - ▲ zeigt auf kleinsten nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm

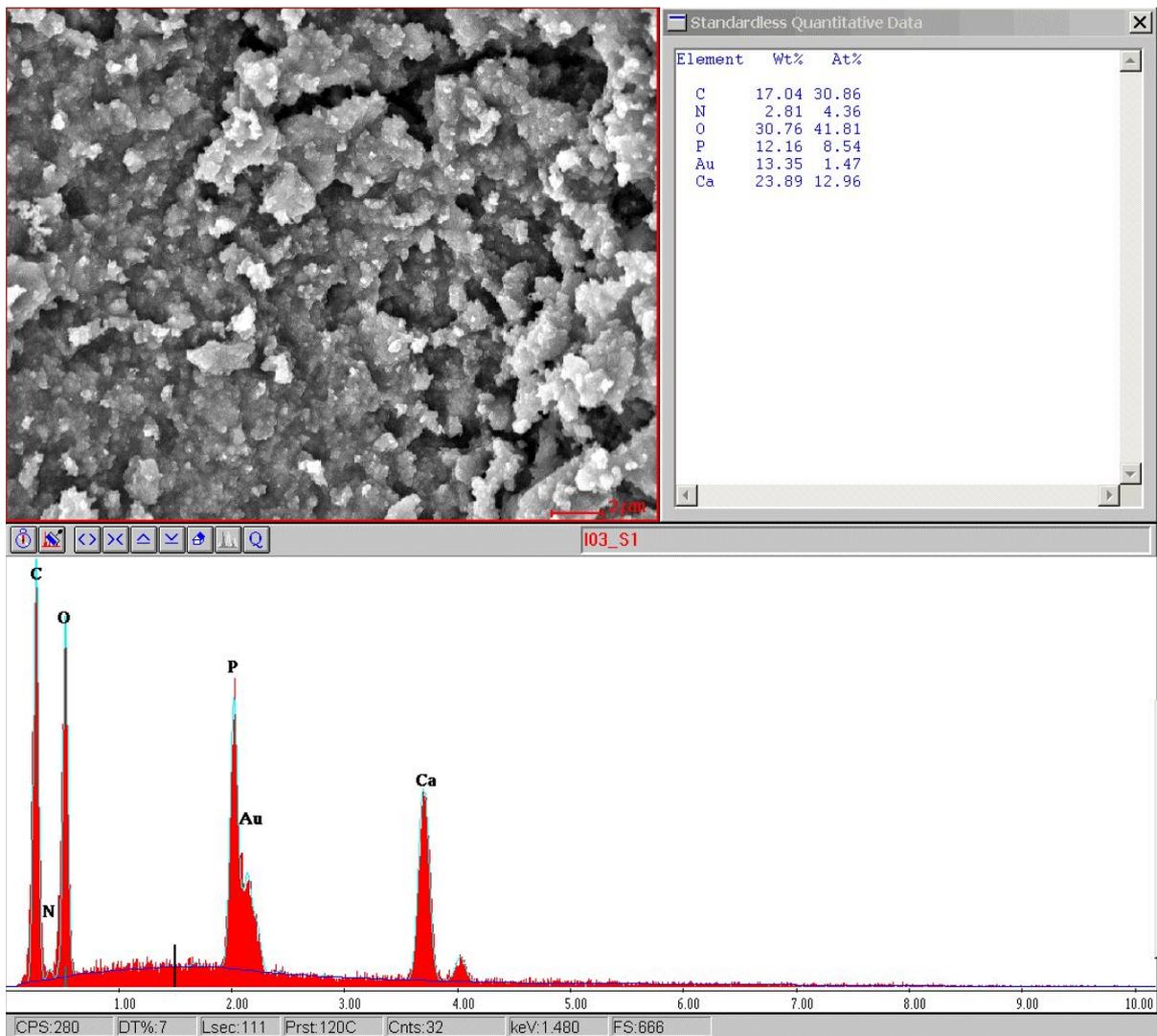


Abb. 128: EDX-Analyse von Hydroxylapatit in Nanopartikel-Pulverform.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.1.2 Nano-Fluorapatit-Pulver

Für die REM-Aufnahme wurde eine kombinierte Geräteeinstellung mit Anteilen von jeweils 50% des SE- und 50% des BSE-Detektors gewählt, da sich die Probe auflud. Auch hier variierten Partikelgrößen des nFA von 50 nm (Abb. 129e) [143] bis 2,5 µm (Abb. 129d).

Bei der EDX-Analyse (Abb. 130) zeigte sich eine geringe Abweichung der gemessenen prozentualen von der errechneten (Tabelle 4) Zusammensetzung. Der Anteil von Sauerstoff betrug 32,22% [143] statt berechneter 38,40%, der von Phosphor 15,11% [143] statt 18,00% und der von Calcium 32,48% [143] statt 40,00%. Beim Anteil von Fluor war nahezu kein Unterschied zwischen der EDX-Analyse von 3,58% [143] zum berechneten Wert von 3,60% erkennbar. Wie bei Hydroxylapatit waren auch Spuren von Kohlenstoff mit 3,98% und Stickstoff mit 4,01% neben Gold von 7,65% durch notwendiges Beschichten der Probe nachweisbar [143]. Im Vergleich zu nHA waren die EDX-Werte von nFA bis auf Stickstoff geringer. Im Bereich der Nachweisgrenze konnte in Nano-Fluorapatit-Pulver zudem Natrium mit einem Massenanteil von 0,98% nachgewiesen werden [143]. Natrium ist jedoch kein Bestandteil von Fluorapatit.

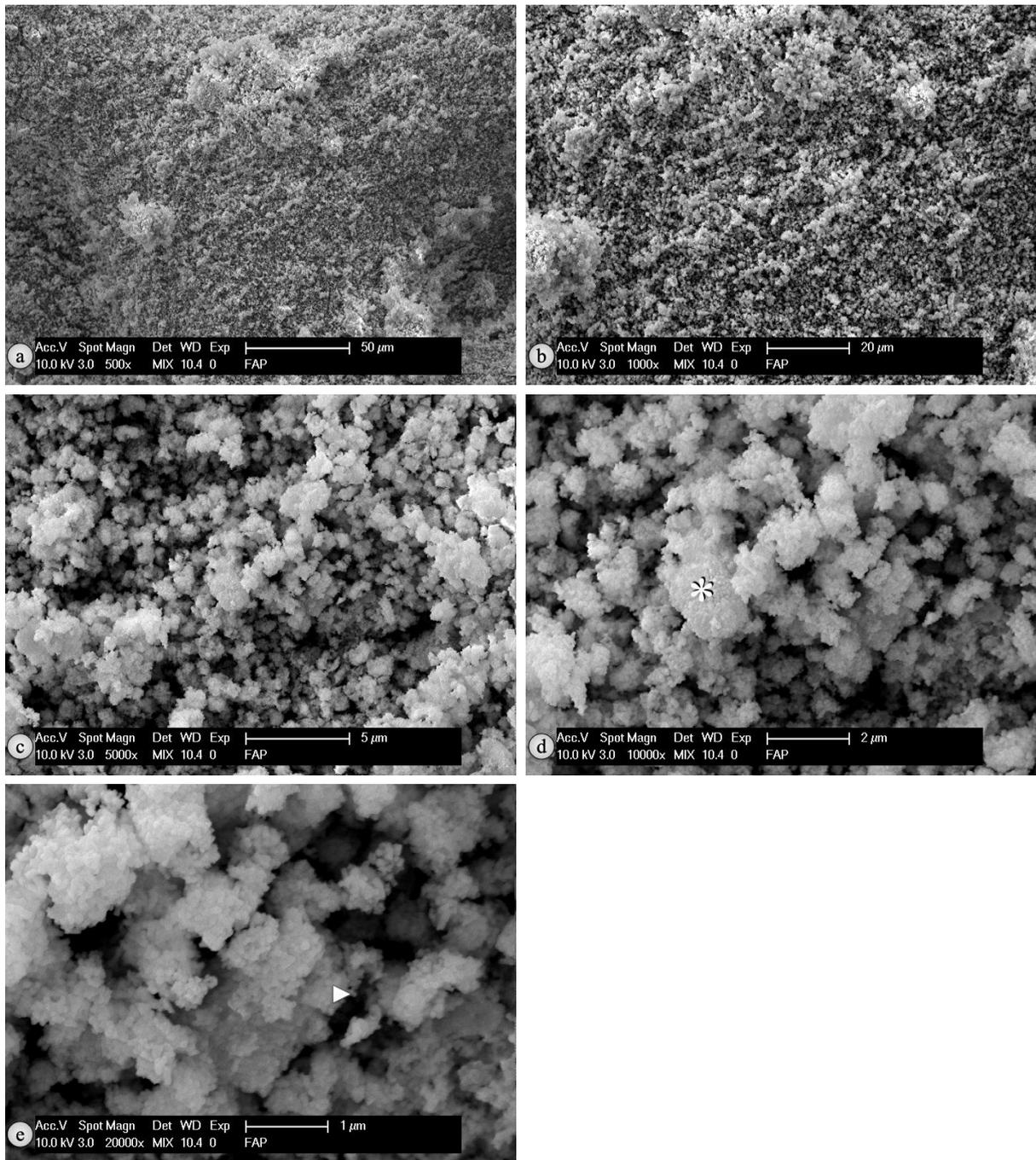


Abb. 129: REM-Aufnahmen von Fluorapatit in Nanopartikel-Pulverform.

Abb. 129 a-d: Eigene Darstellung. Abb. 129e: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

- a) Vergrößerung 500-fach
- b) Vergrößerung 1.000-fach
- c) Vergrößerung 5.000-fach
- d) Vergrößerung 10.000-fach
 - * zeigt auf agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 2,5 µm
- e) Vergrößerung 20.000-fach:
 - ▶ zeigt auf kleinsten nFA-Partikel mit einer Größe von 50 nm

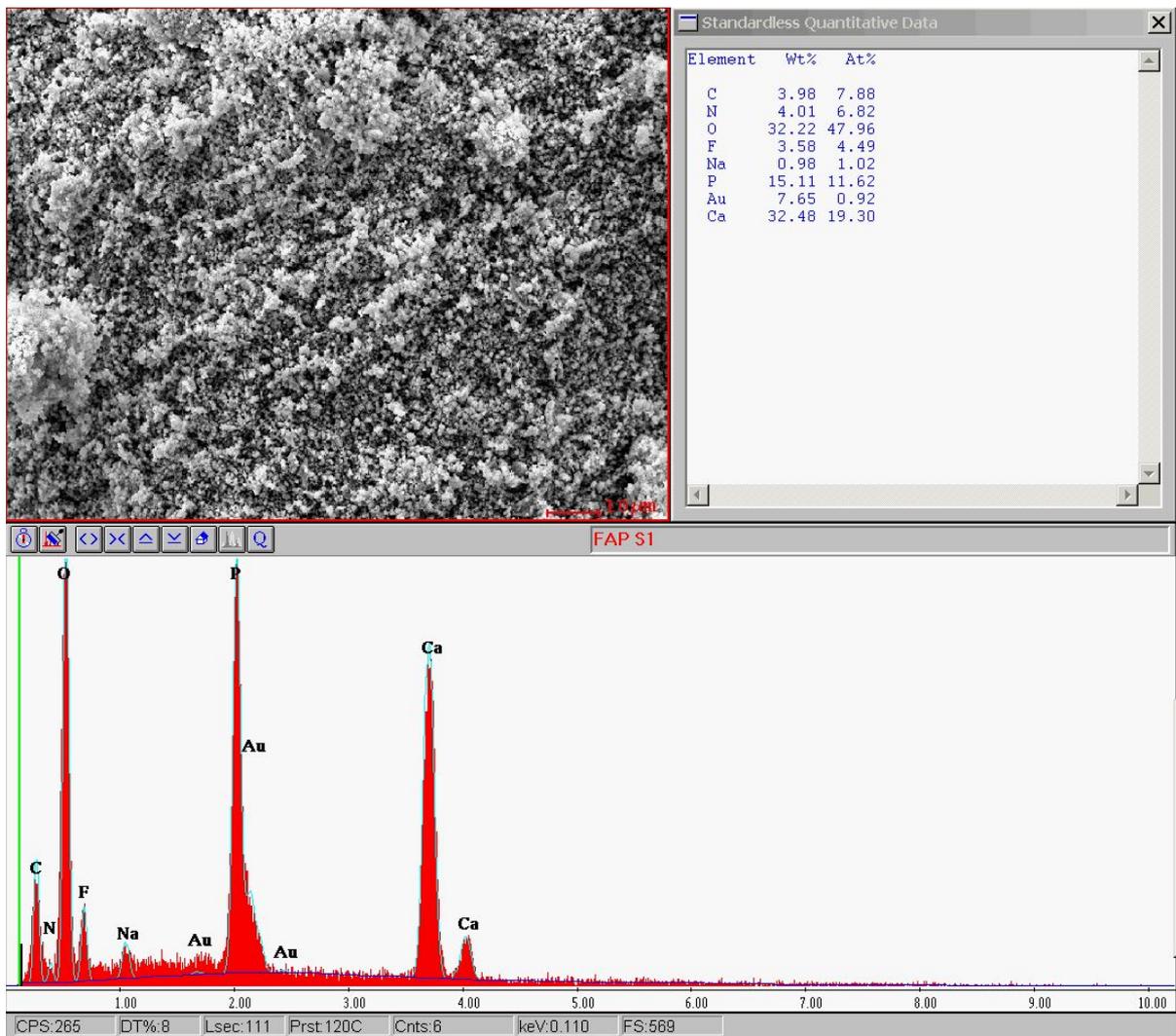


Abb. 130: EDX-Analyse von Fluorapatit in Nanopartikel-Pulverform.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2 Herstellung von Filament mit Beschichtungsgerät

4.2.1 PETG-Filament ohne Beschichtung als Kontrollgruppe

Die REM-Betrachtung zeigte eine Oberflächenmorphologie von unbearbeitetem PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) ohne Wärmebehandlung und Pulverzugabe [143]. Diese Aufnahmen dienten als Kontrolle [143], damit ein späterer visueller Vergleich zwischen unbeschichtetem und beschichtetem PETG-Filament vorgenommen werden konnte. Aufgrund hoher Aufladungen der Proben konnten nur Aufnahmen mit maximal 250-facher Vergrößerung erstellt werden [143]. Dabei imponierten glatte Oberflächen (Abb. 131b, 133b und 135b) [143]. Diese waren im Abstand von ungefähr 500 μm durch Einkerbungen senkrecht zur Längsachse (Abb. 133a, 135a) unterbrochen [143]. Einkerbungen entstanden durch Impressionen eines Zahnrads, *Bondtech drive gear* (Abb. 2e), welches das Filament durch Druck mit dem entsprechenden Zahnradsritzel (Abb. 9c) durch das Beschichtungsgerät transportierte. Impressionen sind aber nicht bei allen Proben sichtbar (Abb. 131), da die Seite, auf der Zahnrad und Zahnradsritzel am Filament durch Druck Impressionen hinterlassen, bei Probe A01 umgedreht war.

Eine EDX-Materialanalyse von PETG sollte Aufschluss über die Zusammensetzung und mögliche Verunreinigungen durch Materialabrieb aufzeigen [143]. Mittels EDX ließ sich in allen Filament-Proben ein Massenanteil für Kohlenstoff zwischen 50,93% (Abb. 136) bis 54,21% (Abb. 134) nachweisen, während dieser für Sauerstoff von 30,75% (Abb. 132) bis 32,39% (Abb. 136) reichte [143]. Neben Gold mit einem Massenanteil von 11,93% (Abb. 134) bis 14,23% (Abb. 132) und Stickstoff mit Werten zwischen 2,77% (Abb. 134) bis 4,34% (Abb. 136) waren keine weiteren Elemente nachweisbar. Außer Gold für den Beschichtungsprozess der Proben wurden keine weiteren Elemente analysiert.

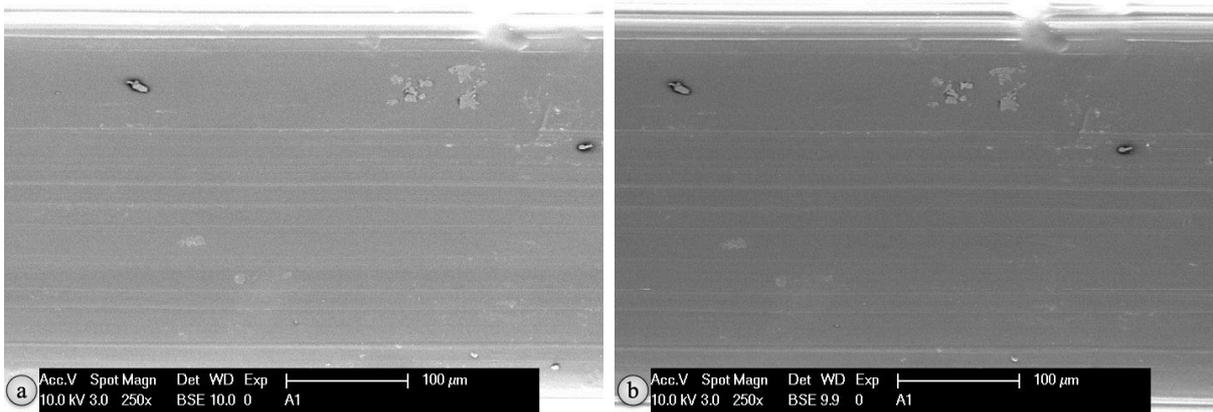


Abb. 131: REM-Aufnahmen von Probe A01, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung
 a) Vergrößerung 250-fach
 b) Vergrößerung 250-fach

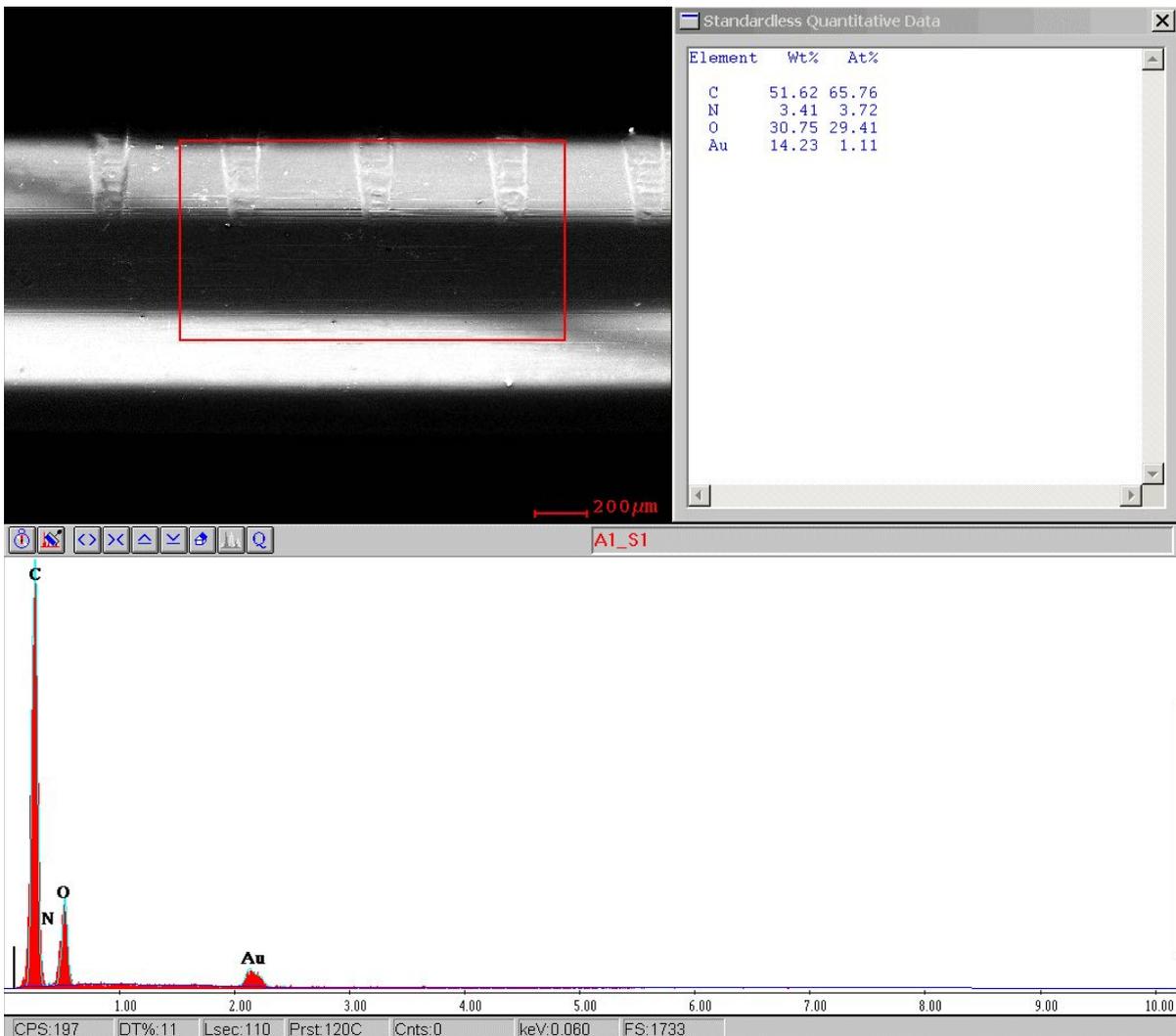


Abb. 132: EDX-Analyse von Probe A01, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

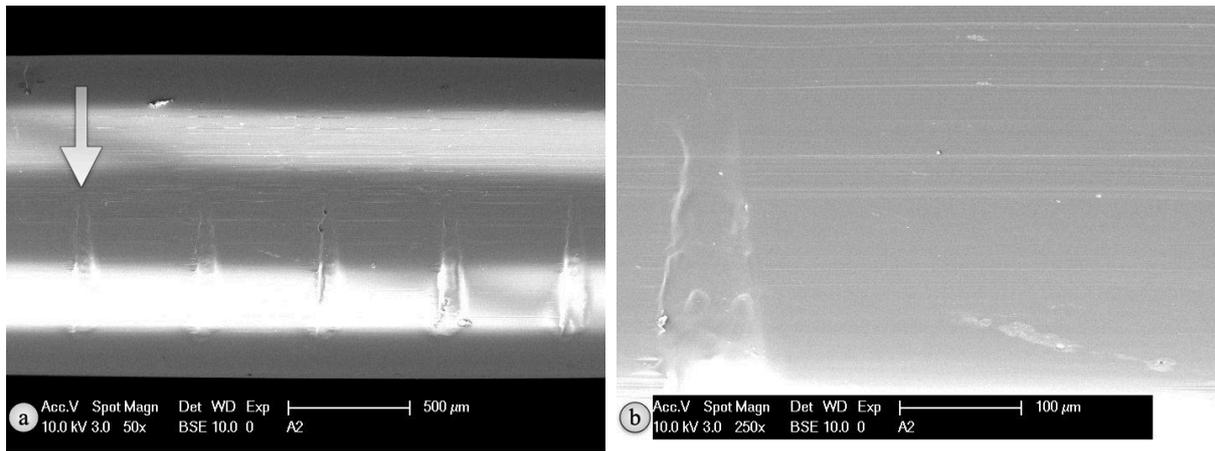


Abb. 133: REM-Aufnahmen von Probe A02, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Abb. 123 a-b: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]
 a) Vergrößerung 50-fach, der weiße Pfeil zeigt auf eine von mehreren Einkerbungen
 b) Vergrößerung 250-fach

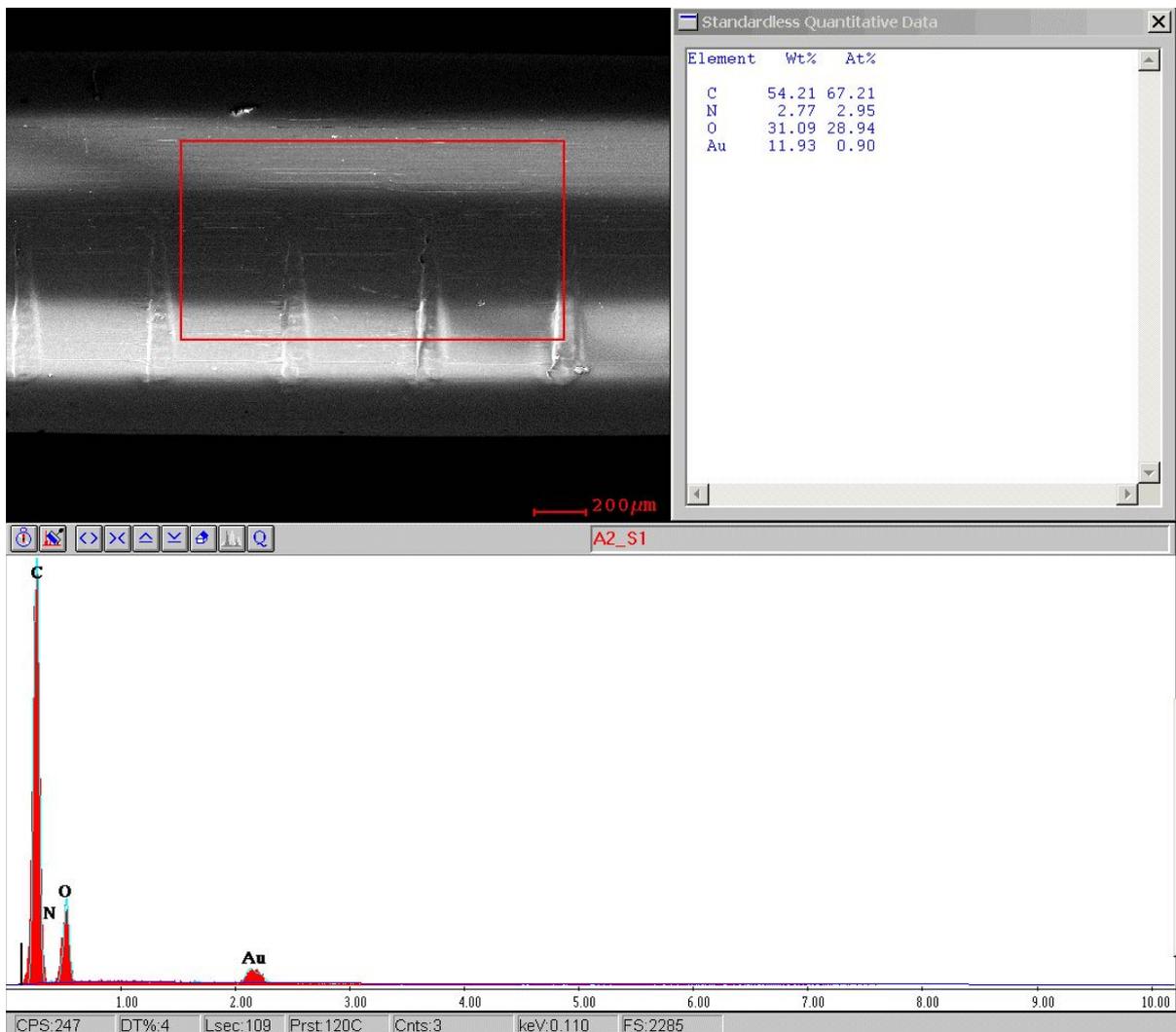


Abb. 134: EDX-Analyse von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

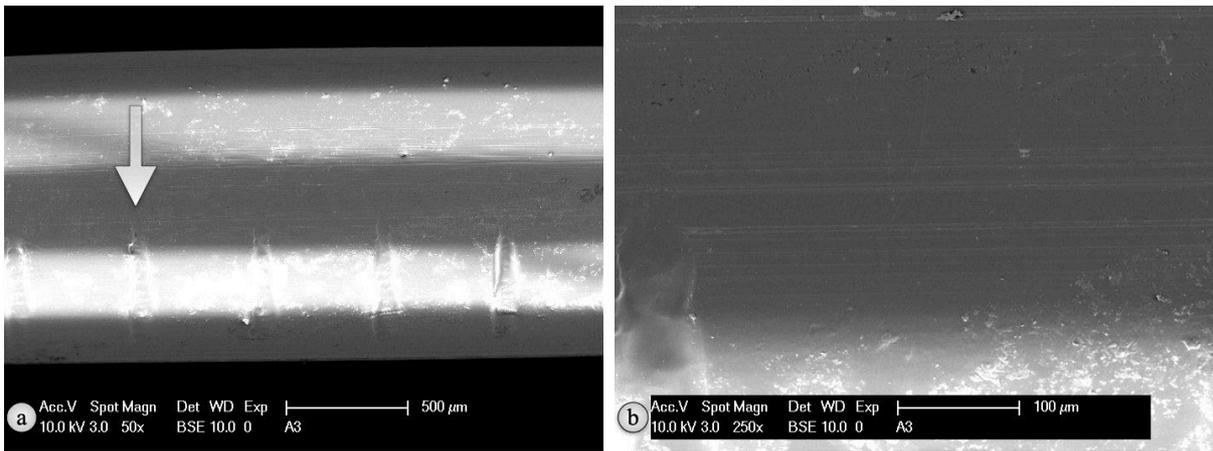


Abb. 135: REM-Aufnahmen von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung
 a) Vergrößerung 50-fach, der weiße Pfeil zeigt auf eine von mehreren Einkerbungen
 b) Vergrößerung 250-fach

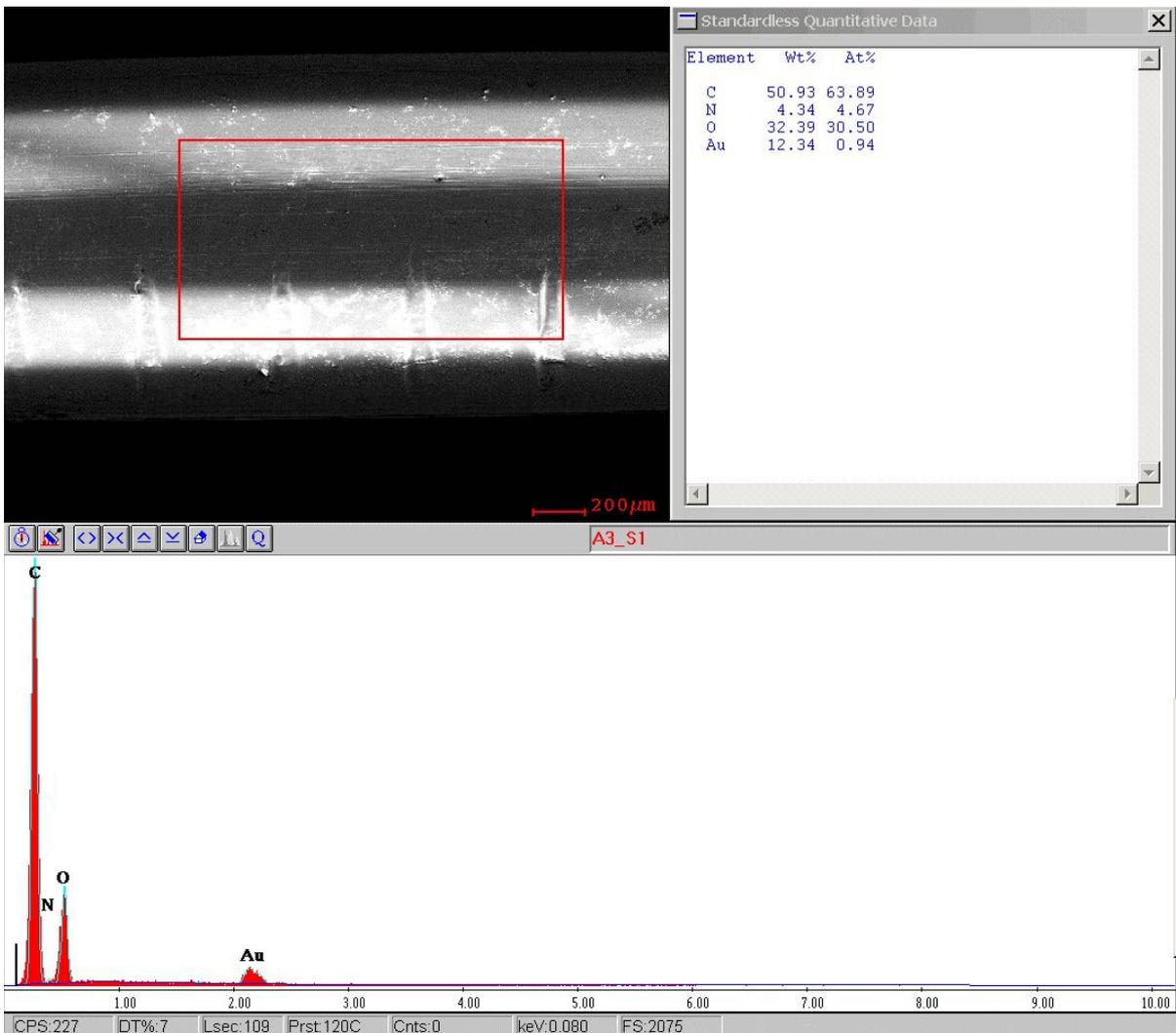


Abb. 136: EDX-Analyse von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2.2 PLA-Filament ohne Beschichtung als Kontrollgruppe

Eine REM-Betrachtung von PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) diene ebenfalls der Oberflächenanalyse sowie der Darstellung möglicher Veränderungen nach Passage des Beschichtungsgeräts [143]. Auch hier ermöglichten die angefertigten Aufnahmen eine Kontrolle für einen späteren visuellen Vergleich zwischen unbeschichtetem und beschichtetem PLA-Filament [143]. Aufnahmen der Proben konnten mit einem SE-Detektor bis zu einer 1.000-fachen Vergrößerung angefertigt werden [143]. Dabei zeigte sich eine raue Oberflächentextur von PLA-Filament (Abb. 137, 139 und 141), die durch unterschiedlich hohen Auflagerungen auf dem Filament von bis zu 40 μm (Abb. 137c und 139d) hervorgerufen wurden [143]. Auch bei PLA-Filament waren Einkerbungen senkrecht zur Längsachse sichtbar (Abb. 137a, 139a), vergleichbar wie bei PETG-Filament [143]. Allerdings imponierten diese Einkerbungen in der Tiefe nicht so stark, wie dies bei PETG-Filament der Fall war [143]. Der Abstand der Einkerbungen zueinander betrug ebenfalls ungefähr 500 μm . Die Abdrücke der Zahnräder waren nicht bei allen PLA-Filamenten sichtbar, wie beispielsweise Probe E03 (Abb. 141), da diese auf die durch die Zahnräder hervorgerufenen Impressionen geklebt wurde.

Mit der EDX-Materialanalyse sollte ein Aufschluss über die enthaltenen Elemente gegeben werden [143], insbesondere welches Element für die weiße Färbung des Filaments verantwortlich war. In sämtlichen PLA-Filamenten wurden Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium neben Gold und Stickstoff für das Sputtern nachgewiesen. Da Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff Grundlagenelemente für PLA (Tabelle 2) sind, musste die weiße Farbe dieses Filaments von einem weiteren enthaltenen Bestandteil stammen. Calcium war der EDX-Analyse zufolge mit einem Massenanteil von 4,71% (Abb. 142) bis 7,09% (Abb. 138) enthalten [143]. Auch auf der Oberfläche zeigten sich 2 μm große Partikel (Abb. 137d und 139d), bei denen es sich um Calcium handeln könnte. Ein Nachweis mit einer *Spot-on*-Analyse war aufgrund von Aufladungsphänomenen jedoch nicht möglich.

Nachweisbare Massenanteile in der EDX-Analyse variierten für PLA [143]. So schwankten Massenanteile für Kohlenstoff von 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142), für Sauerstoff von 45,43% (Abb. 138) bis 48,10% (Abb. 142) und für Stickstoff von 2,17% (Abb. 140) bis 3,03% (Abb. 142) [143]. Neben dem für die Beschichtung notwendigen Gold mit einem Massenanteil von 10,96% (Abb. 142) bis 12,64% (Abb. 140) waren keine weiteren Elemente nachweisbar [143].

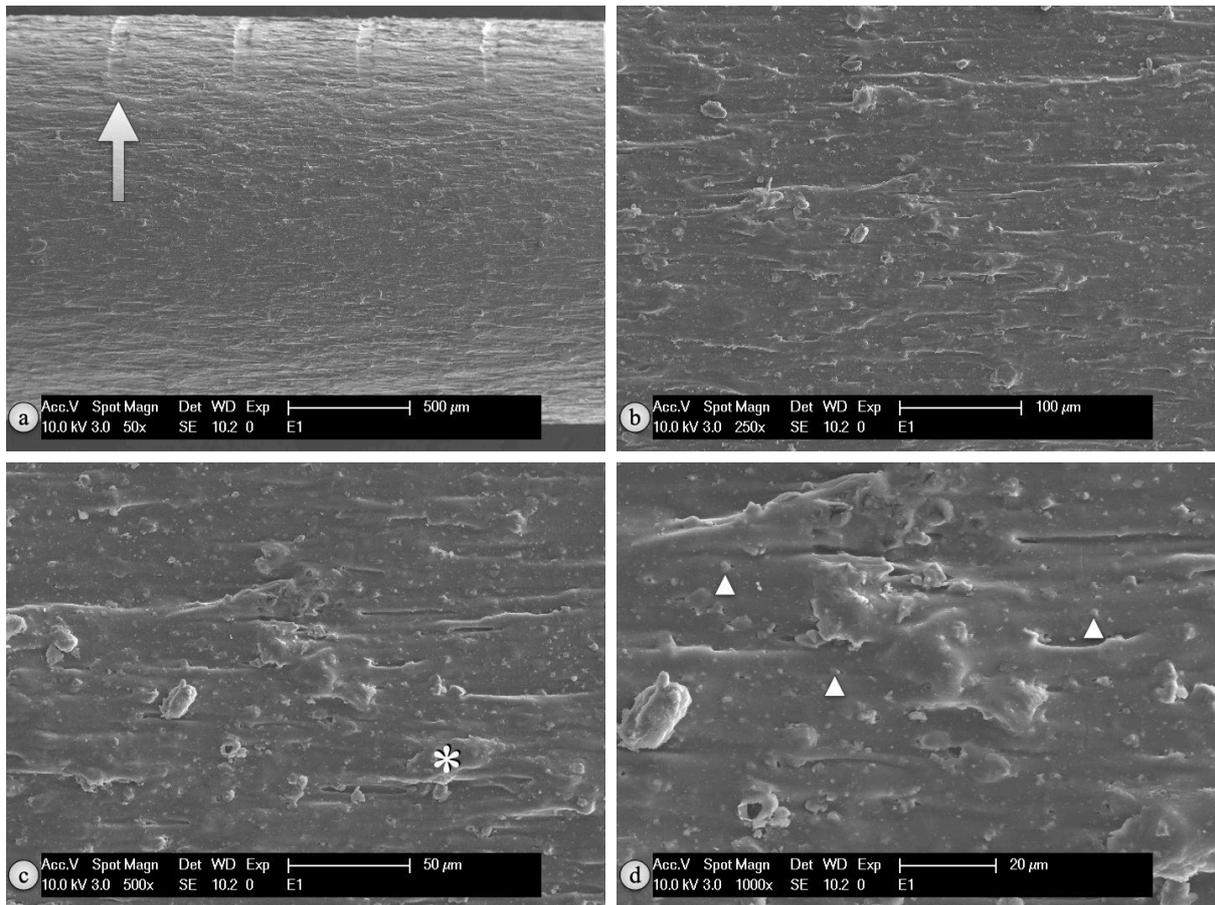


Abb. 137: REM-Aufnahmen von Probe E01, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Abb. 137 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 50-fach, der weiße Pfeil zeigt auf eine von mehreren Einkerbungen

b) Vergrößerung 250-fach

c) Vergrößerung 500-fach:

* zeigt auf produktionsbedingte Erhebung mit einer Größe von 40 μm

d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen vermutete Bestandteile von Calcium mit einer Größe von 2 μm

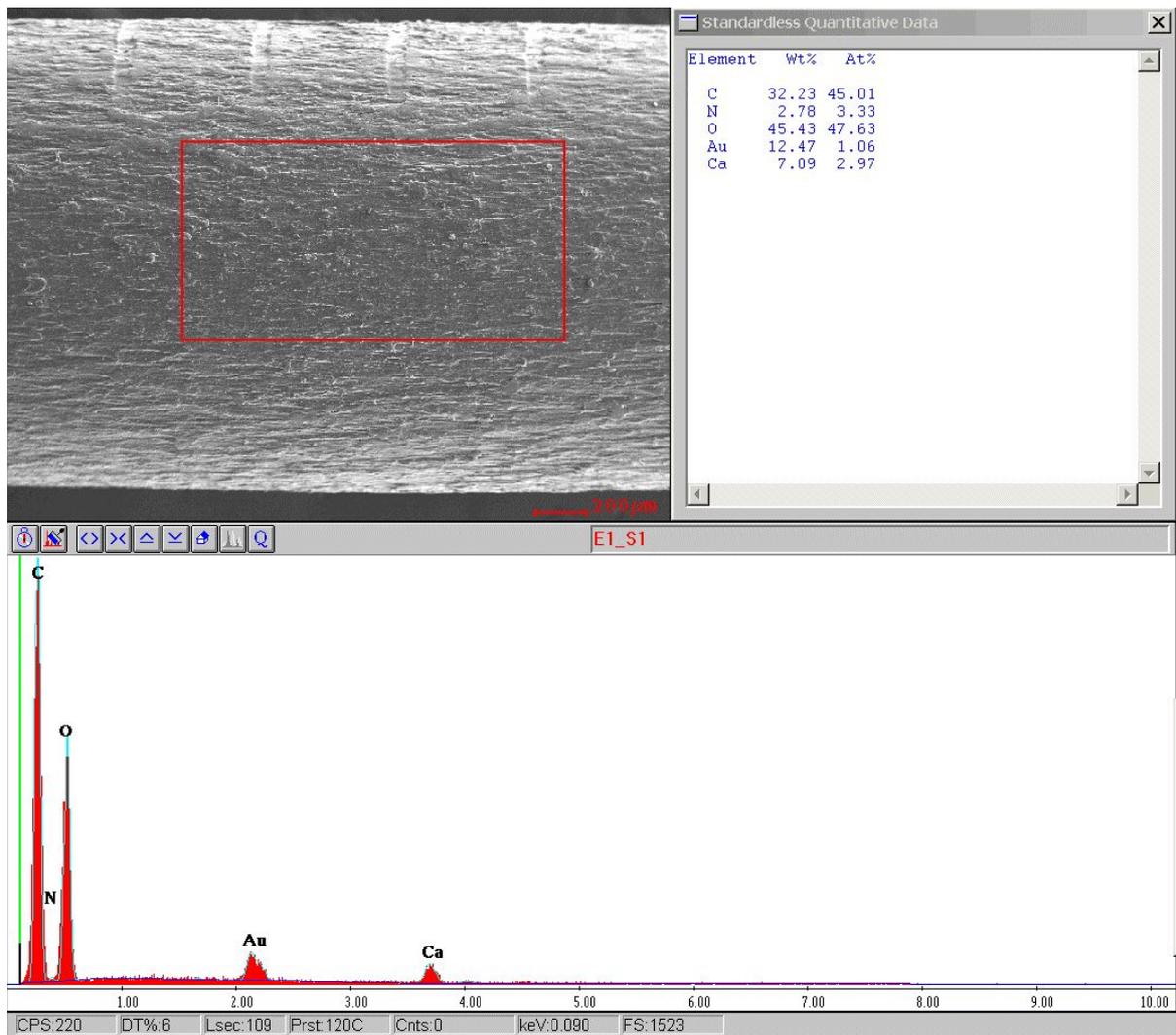


Abb. 138: EDX-Analyse von Probe E01, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

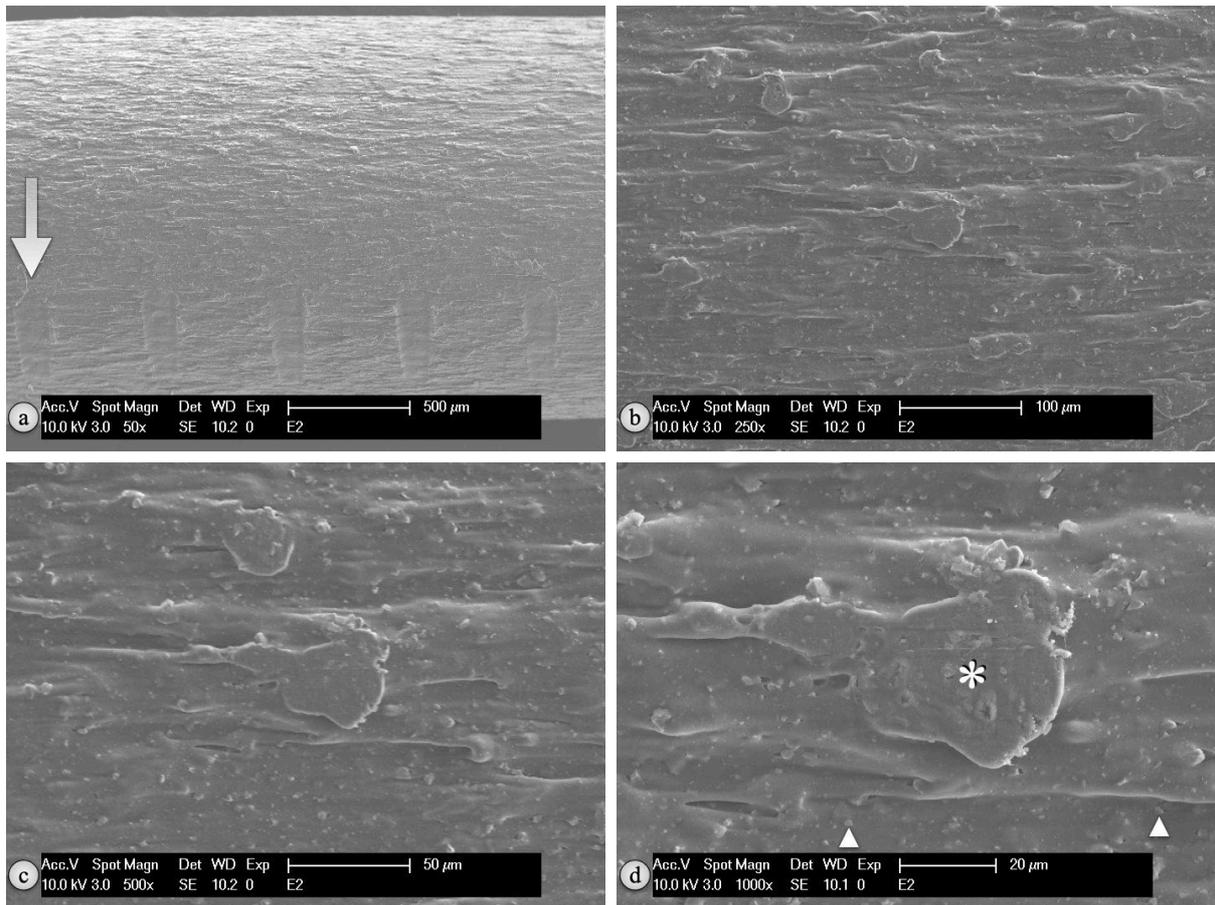


Abb. 139: REM-Aufnahmen von Probe E02, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach, der weiße Pfeil zeigt auf eine von mehreren Einkerbungen
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen vermutete Bestandteile von Calcium mit einer Größe von 2 μm ,

* zeigt auf produktionsbedingte Erhebung mit einer Größe von 40 μm

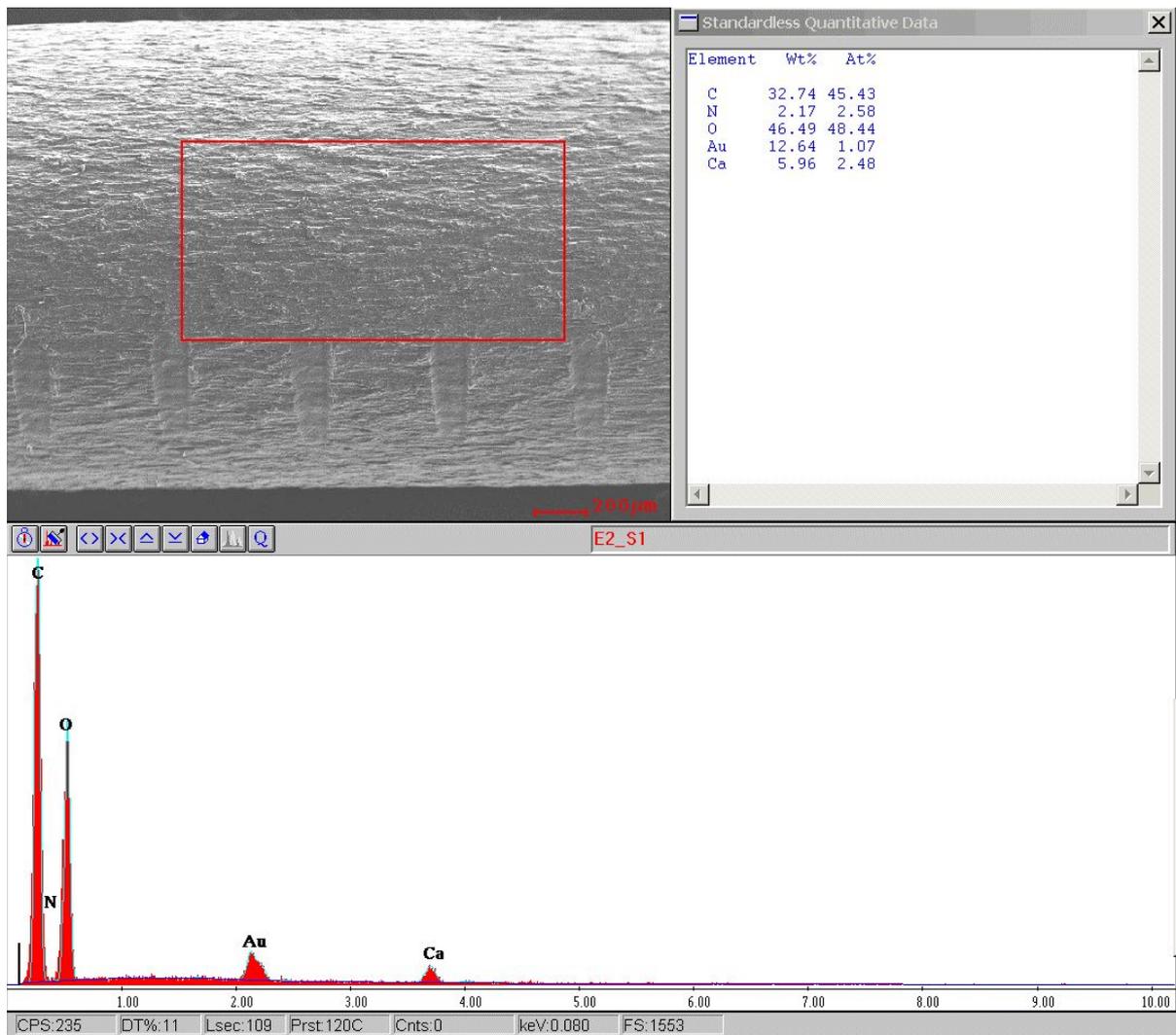


Abb. 140: EDX-Analyse von Probe E02, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

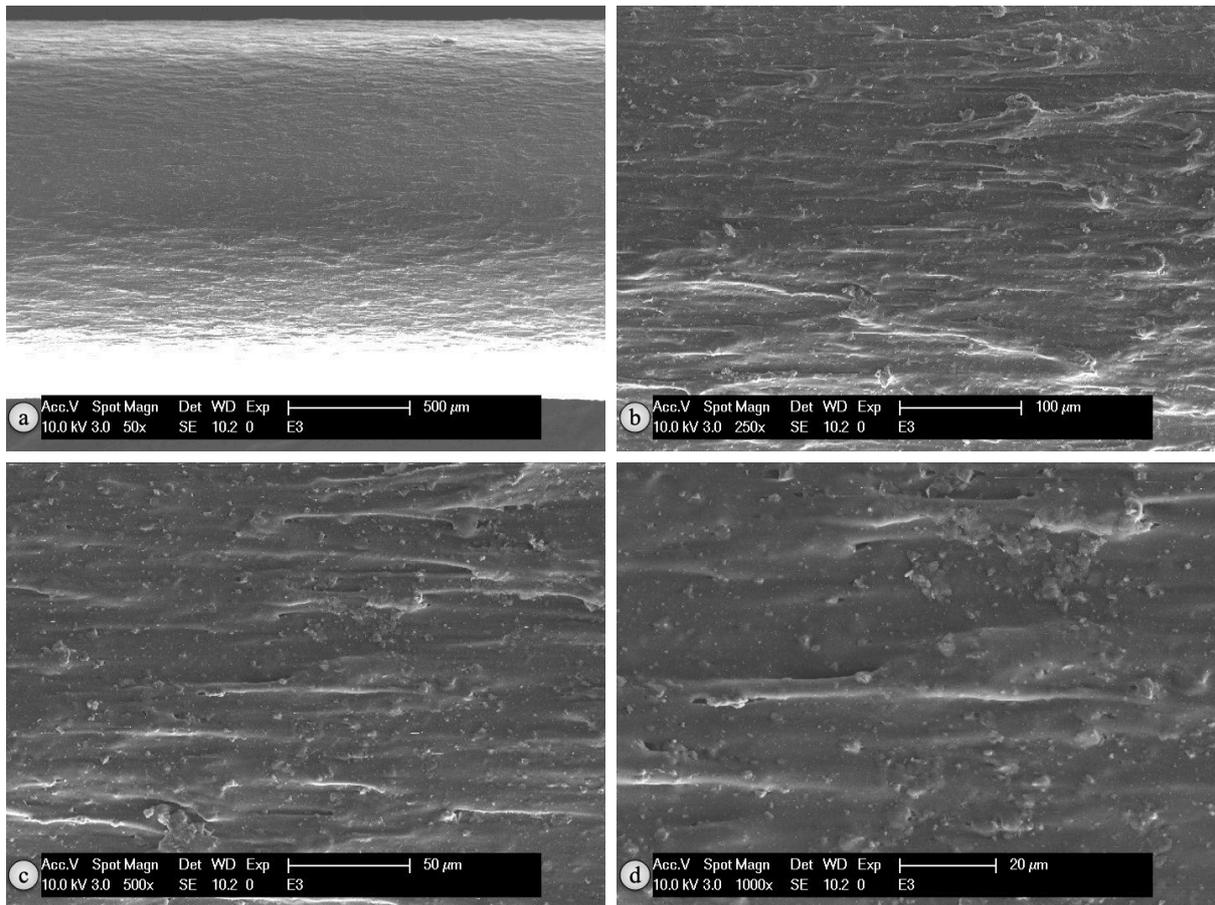


Abb. 141: REM-Aufnahmen von Probe E03, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach

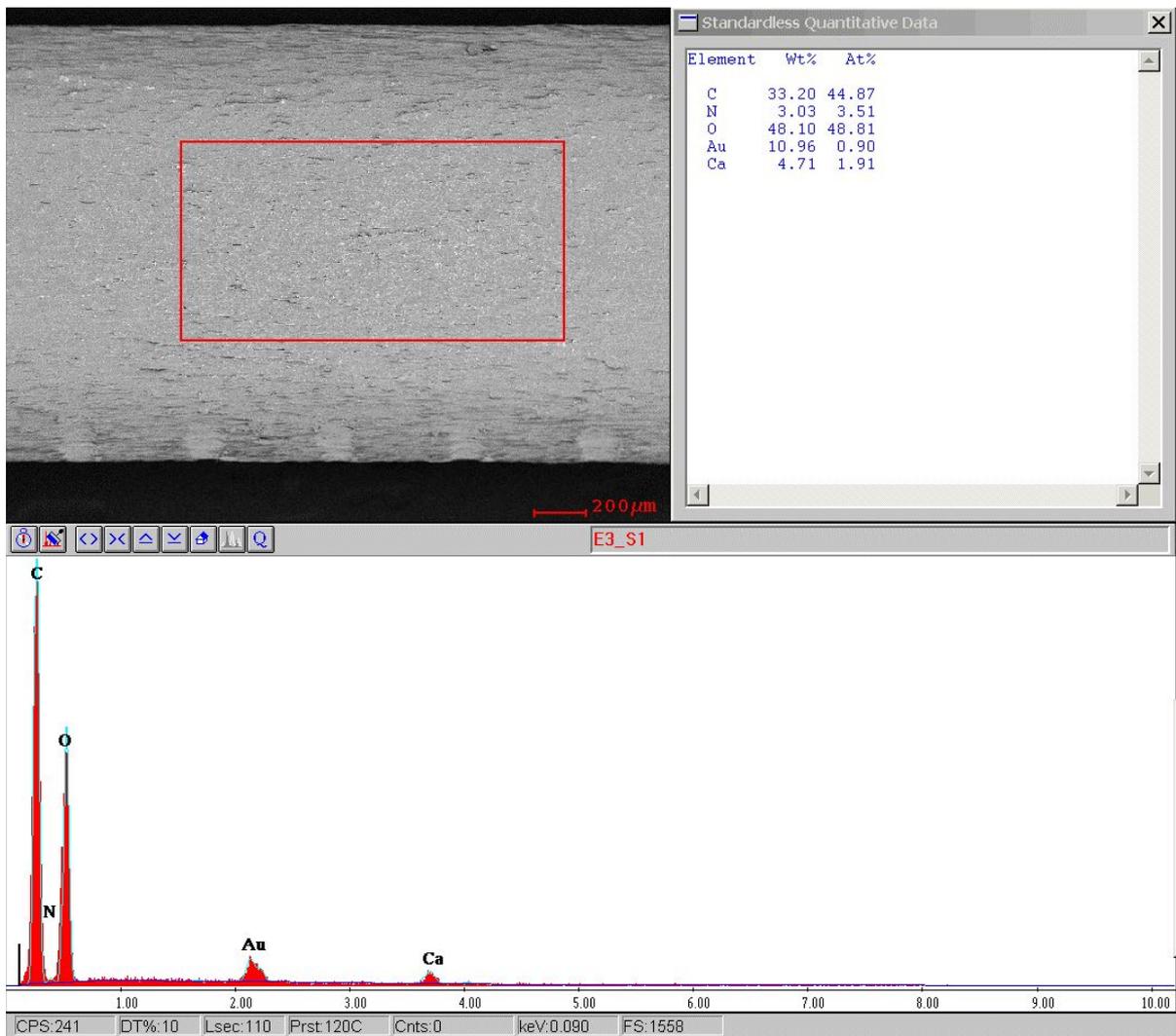


Abb. 142: EDX-Analyse von Probe E03, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe. Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2.3 PETG-Filament mit nHA-Beschichtung

PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*), das mit Nano-Hydroxylapatit beschichtet wurde, wurde mittels REM untersucht, ob eine Deagglomeration und Inkorporation an der Oberfläche des Filaments stattgefunden hatte [143]. Zudem erfolgte eine Betrachtung der Oberflächenmorphologie des Filaments hinsichtlich von Pulverbeschichtung und Wärmebehandlung [143].

Vergrößerungen mittels BSE-Detektor oder als kombinierte Geräteeinstellung aus SE- und BSE-Detektor waren bei Proben B01 (Abb. 143) und B03 (Abb. 147) bis 1.000-fach möglich, bei Probe B02 (Abb. 145) jedoch nur bis 250-fach wegen starker Aufladungsphänomene [143]. Dabei zeigten sich bei mit nHA beschichtetem PETG-Filament glatte Oberflächen (Abb. 143, 145 und 147), wobei Pulverschichten aus nHA dünn und unregelmäßig verteilt waren [143]. An den durch die Zahnräder entstandenen Einkerbungen (Abb. 143a, 145a, und 147a) im Abstand von ungefähr 500 µm waren deutliche Ablagerung von Nano-Hydroxylapatit-Partikeln sichtbar [143]. Dabei wiesen die kleinsten nHA-Partikel eine Größe von ungefähr 200 nm (Abb. 143c, Abb. 145b und Abb. 147d) [143] auf, während der größte, agglomerierte nHA-Pulverpartikel eine maximale Größe von ungefähr 25 µm (Abb. 145b) maß. Nano-Hydroxylapatit-Partikel mit einer Größe von ca. 200 nm schienen im PETG-Filament (Abb. 143c, Abb. 145b und Abb. 147d) inkorporiert zu sein, während größere Partikel nur aufgelagert waren und bei der Betrachtung mit dem REM durch Abtasten mit dem Elektronenstrahl ihre Position veränderten [143]. Bis auf einen Niederschlag aus nHA-Pulver war keine Veränderung der Oberfläche von mit nHA beschichtetem PETG-Filament im Vergleich zu unbeschichtetem PETG-Filament sichtbar.

Mit der EDX-Materialanalyse wurden Massenanteile der Oberflächenzusammensetzung bestimmt [143]. Elemente für PETG sind neben Kohlenstoff und Sauerstoff auch der mittels EDX nicht nachweisbare Wasserstoff, auf den daher im Folgenden nicht mehr weiter eingegangen wird. Für Massenanteile von Kohlenstoff ergaben sich dabei Werte von 50,72% (Abb. 146) bis 53,85% (Abb. 148) und für Sauerstoff von 29,67% (Abb. 144) bis 31,40% (Abb. 148) [143]. Diese Werte stimmten mit der Kontrollgruppe für PETG-Filament überein, wobei deren Werte für Kohlenstoff von 50,93% (Abb. 136) bis 54,21% (Abb. 134) und für Sauerstoff von 30,75% (Abb. 132) bis 32,39% (Abb. 136) reichten. Sie fallen jedoch geringer aus. Stickstoff konnte mit einem Massenanteil von 2,82% (Abb. 144) bis 3,78% (Abb. 148), Gold mit einem Massenanteil von 7,11% (Abb. 148) bis 11,06% (Abb. 146) nachgewiesen werden. Stickstoff und Gold lassen sich durch die notwendige Vorbereitung der Proben durch *Sputtern* erklären. Auch sie liegen in einem vergleichbaren Rahmen mit der Kontrollgruppe.

Ein weiterer Fokus lag bei der EDX-Analyse auf der Beschichtung aus Nano-Hydroxylapatit [143]. Da eine Zuordnung der Massenanteile von Sauerstoff bei der Analyse von PETG bereits erfolgte, wurde im Folgenden nur eine Zuordnung von in nHA enthaltenen Bestandteile wie Phosphor und Calcium vorgenommen [143]. Es ließen sich für nHA charakteristische Elemente nachweisen, wobei Calcium

einen Massenanteil von 1,41% (Abb. 146) bis 2,65% (Abb. 148) und Phosphor einen Massenanteil von 0,71% (Abb. 146) bis 1,31% (Abb. 144) aufwies [143]. Massenanteile von Phosphor unterliegen in ihrer Konzentration mit 0,71% (Abb. 146) bis 1,21% (Abb. 148) denen der Kontrollgruppe von nHA (Abb. 128). Gleiches trifft auch auf Calcium zu, wobei dessen Massenanteile 1,41% (Abb. 146) bis 2,65% (Abb. 148) unter denen der Kontrollgruppe von nHA (Abb. 128) liegen.

In Probe B02 war Fluor mit einem Massenanteil von 1,04% (Abb. 146) und Natrium mit einem Anteil von 0,41% (Abb. 146) enthalten [143]. Sowohl Fluor als auch Natrium waren weder in nHA noch in PETG enthalten [143].

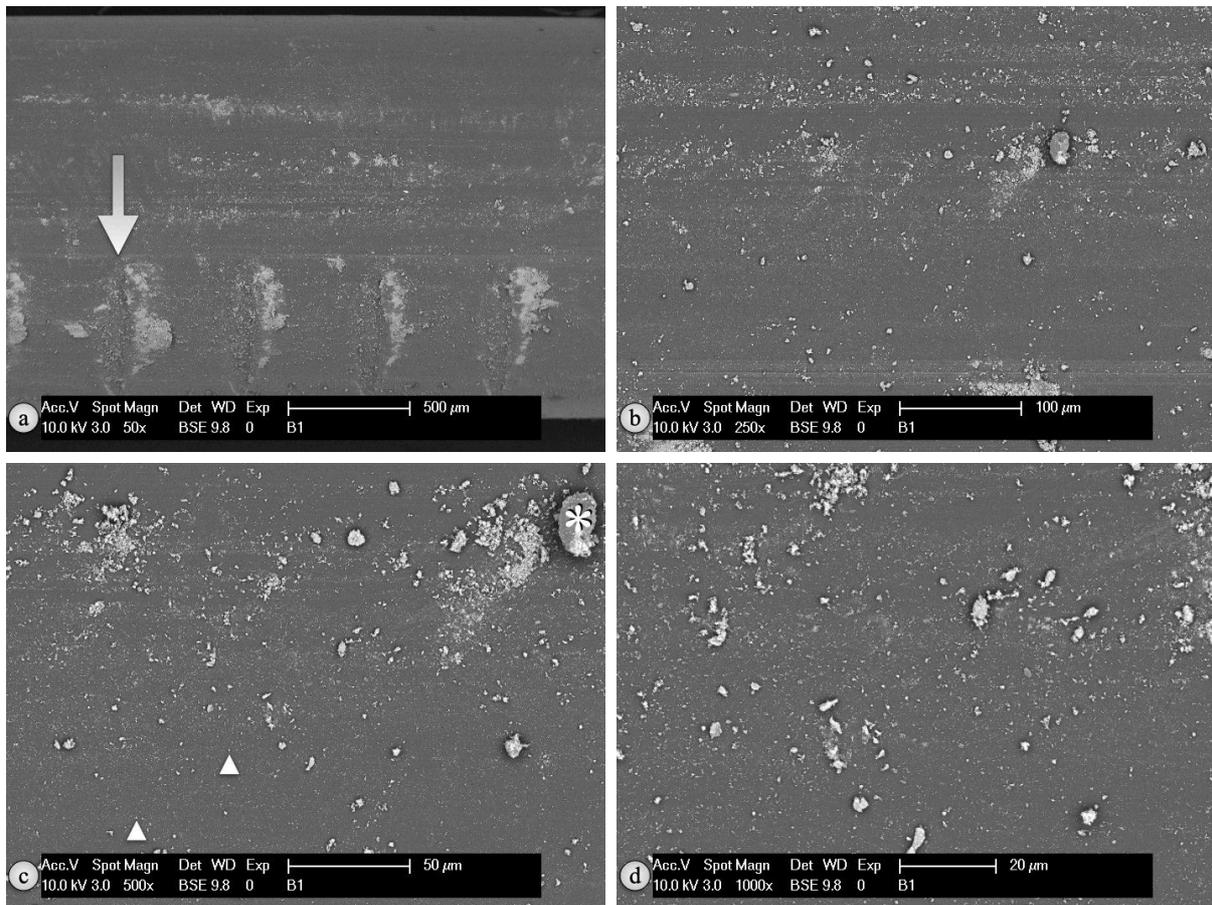


Abb. 143: REM-Aufnahmen von Probe B01, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament.

Abb. 143 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach:
 - ▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm
 - * zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 25 µm,
- d) Vergrößerung 1.000-fach

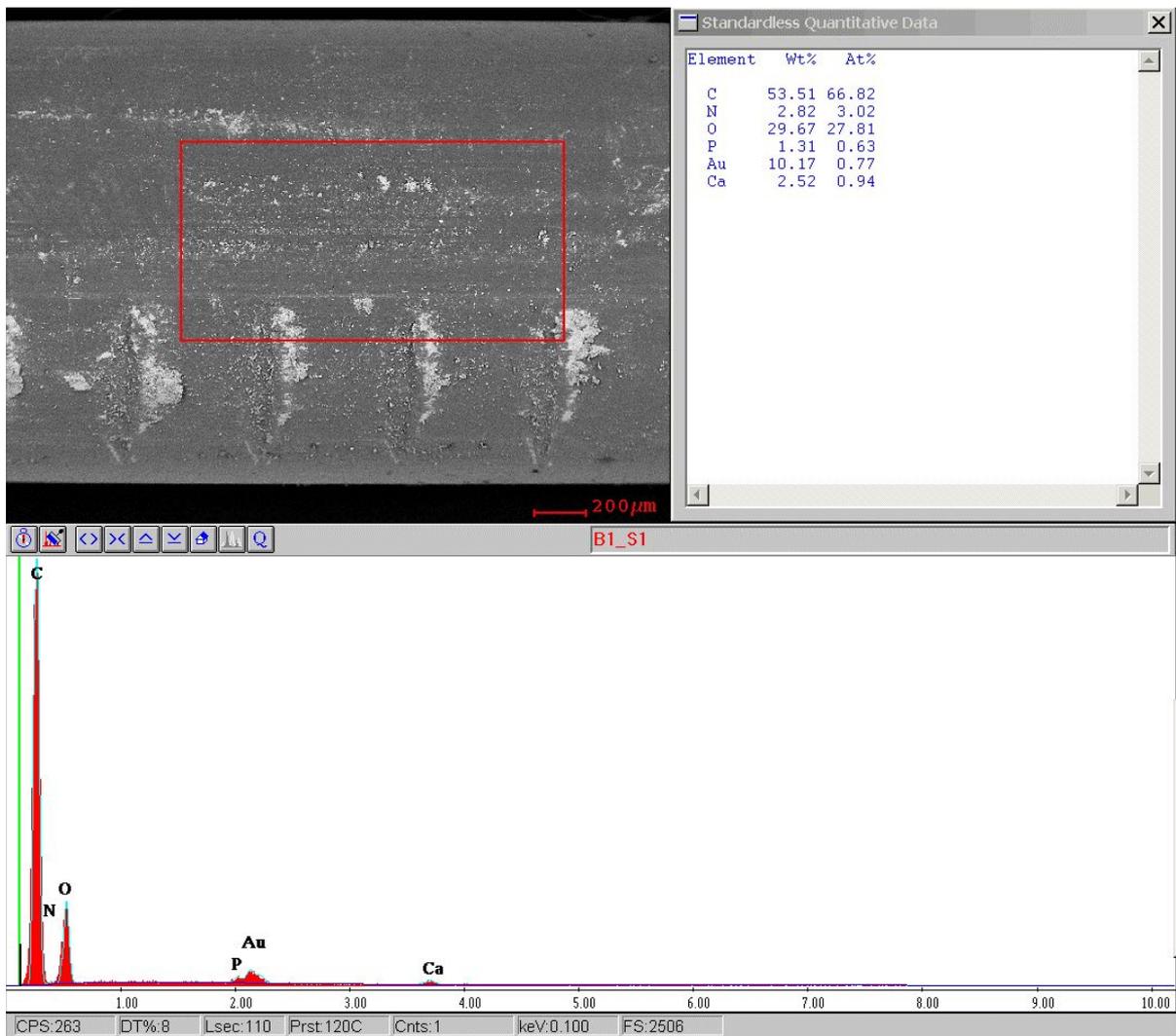


Abb. 144: EDX-Analyse von Probe B01, einem mit nHA beschichtetem PETG-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

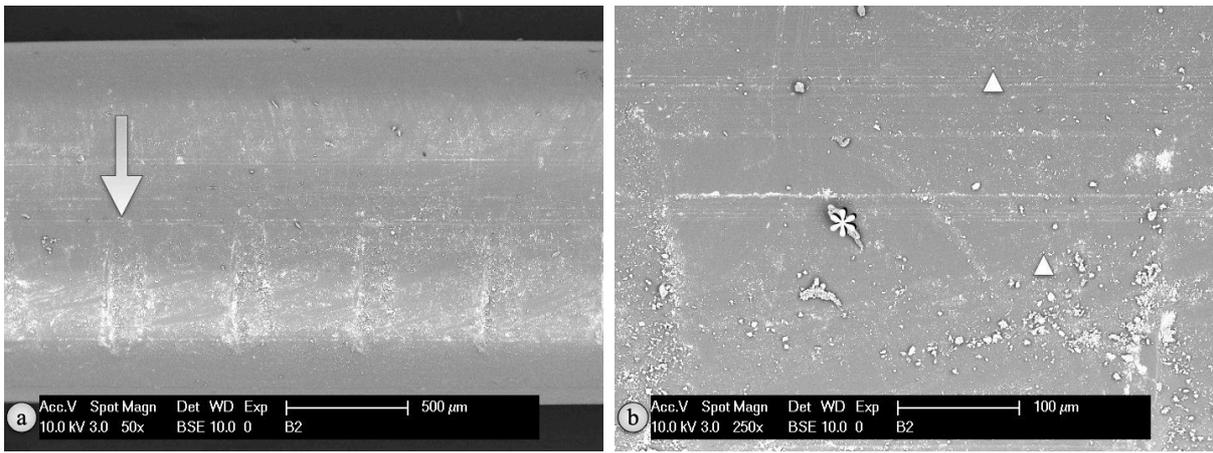


Abb. 145: REM-Aufnahmen von Probe B02, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament.

Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 50-fach

b) Vergrößerung 250-fach:

* zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 25 µm,

▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm

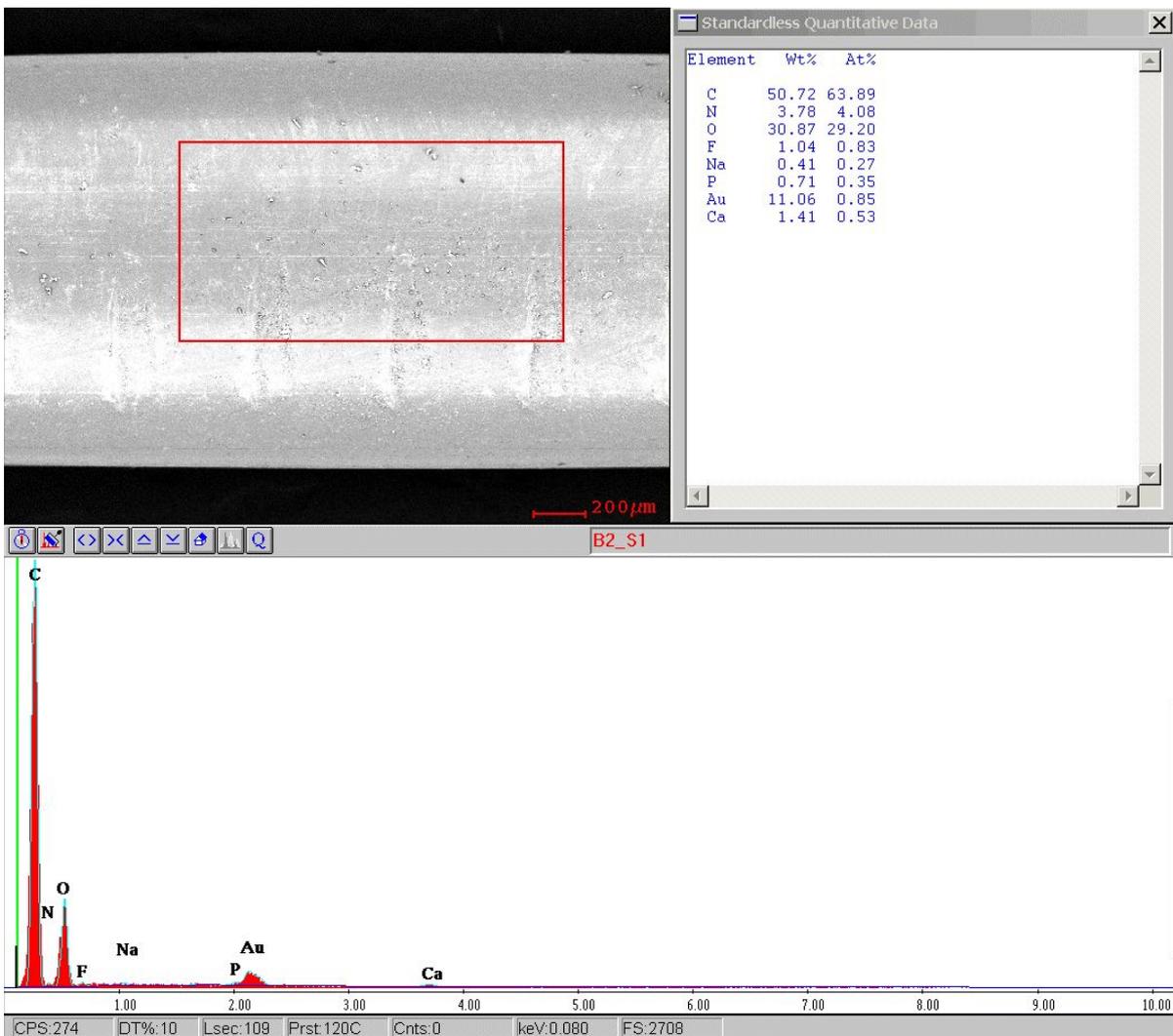


Abb. 146: EDX-Analyse von Probe B02, einem mit nHA beschichtetem PETG-Filament.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

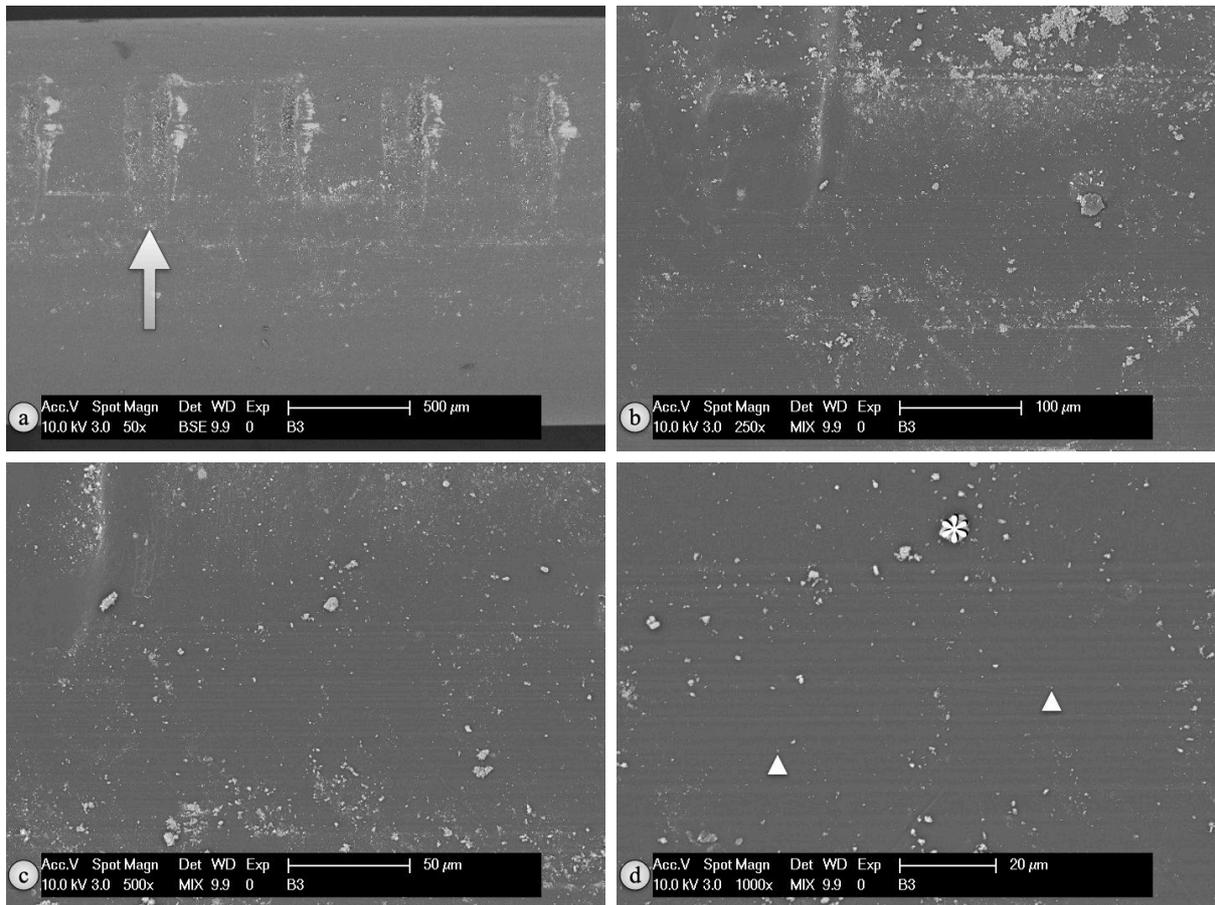


Abb. 147: REM-Aufnahmen von Probe B03, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

* zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 7,5 μm ,
 ▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm

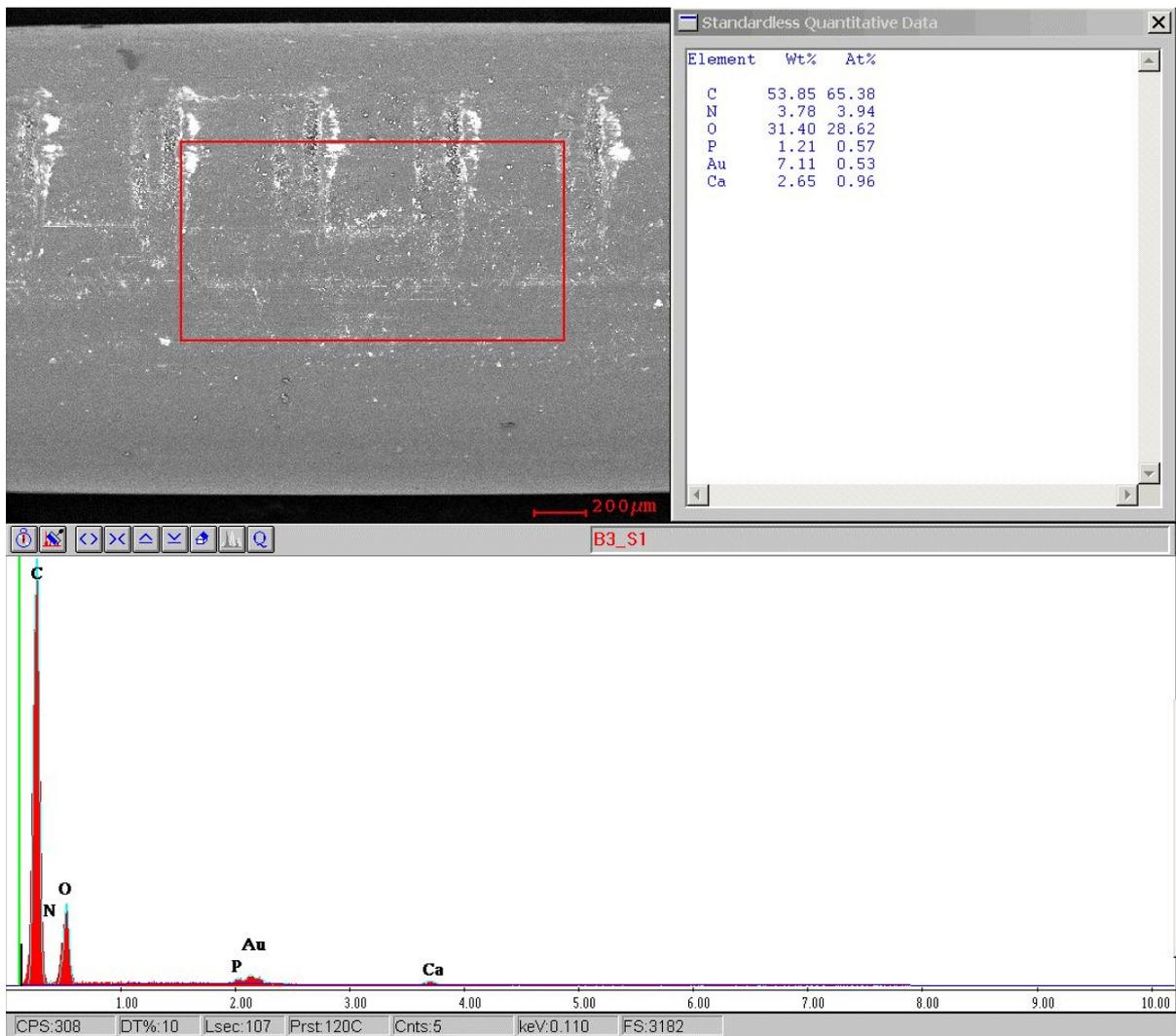


Abb. 148: EDX-Analyse von Probe B03, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2.4 PLA-Filament mit nHA-Beschichtung

Bei mit Nano-Hydroxylapatit beschichtetem PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) wurde mittels REM ebenfalls untersucht, ob und in welchem Maße es zu einer Deagglomeration und anschließender Inkorporation von Pulverpartikeln am Filament gekommen war und inwieweit Veränderungen der Oberflächenstruktur durch Pulverzugabe und Wärmebehandlung stattgefunden hatten [143].

Betrachtungen waren mittels BSE-Detektor oder einer Kombination von SE- und BSE-Detektor bis zu einer 1.000-fachen Vergrößerung möglich [143]. Bei der Betrachtung der Oberflächenmorphologie von PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) fiel auf, dass herstellungsbedingte Unebenheiten in ihrer Ausdehnung auf 15 µm (Abb. 149d) zurückgegangen waren [143]. Zudem imponierte eine unterschiedlich starke Verteilung und Auflagerung der Partikel (Abb. 149b-d, 151b-d und 153b-d) [143]. Abdrücke der Zahnräder zeigten nur in Filamentprobe F01 erkennbare Einkerbungen (Abb. 149a), während diese bei den übrigen Proben von mit nHA beschichtetem PLA-Filamenten nicht sichtbar (Abb. 151 und 153) waren, da Filamentproben F02 und F03 auf die Stelle geklebt wurden, an denen sich durch Zahnräder hervorgerufene Impressionen befanden [143].

Eine Analyse von Massenanteilen der Oberflächenzusammensetzung wurden mittels EDX durchgeführt [143]. Bei Prüfkörper F02 (Abb. 152) entsprach die Abmessung des untersuchten Ausschnitts nicht denen von Prüfkörper F01 (Abb. 150) und F03 (Abb. 154) [143]. Beim Vergleich der per EDX analysierbaren Elemente zeigten sich Unterschiede zur Kontrollgruppe aus reinem PLA. So war der Anteil für Kohlenstoff bei mit nHA beschichtetem PLA reduziert und betrug 16,53% (Abb. 152) bis 23,11% (Abb. 150) [143] statt 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142) in der Kontrollgruppe, während der Unterschied bei Sauerstoff mit 40,88% (Abb. 152) bis 44,43% (Abb. 150) [143] zu 45,43% (Abb. 138) bis 48,10% (Abb. 142) weniger deutlich war.

Elemente von Stickstoff lagen bei mit nHA beschichtetem PLA in Bereichen zwischen 3,16% (Abb. 154) bis 3,96% (Abb. 152) und damit über denen der PLA-Kontrollgruppe mit Werten zwischen 2,17% (Abb. 140) und 3,03% (Abb. 142). Der Anteil von Gold erstreckte sich bei mit nHA beschichtetem PLA mit einem Massenanteil von 11,52% (Abb. 154) bis 14,14% (Abb. 150) in ähnlichen Bereichen wie der der Kontrollgruppe von 11,93% (Abb. 134) bis 14,23% (Abb. 132). Ein Nachweis von Stickstoff und Gold erklärt sich auch hier durch die notwendige Beschichtung der Prüfkörper für das REM [143].

Ein weiterer Fokus lag in der Bestimmung der Beschichtung von Nano-Hydroxylapatit, nachdem Massenanteile von Sauerstoff bereits PLA zugeordnet wurden [143]. Wie zuvor bei mit nHA beschichtetem PETG erfolgte dafür eine eingeschränkte Analyse auf in nHA enthaltene Massenanteile wie Calcium und Phosphor [143]. Calcium wurde dabei mit einem Massenanteil von 9,80% (Abb. 150) bis 18,95% (Abb. 152) und Phosphor mit einem Massenanteil von 4,87% (Abb. 150) bis 7,51% (Abb. 152) nachgewiesen [143]. Diese Werte liegen unterhalb der in der

Kontrollprobe von nHA nachweisbaren Massenanteile von 12,16% für Phosphor und 23,89% für Calcium (Abb. 128).

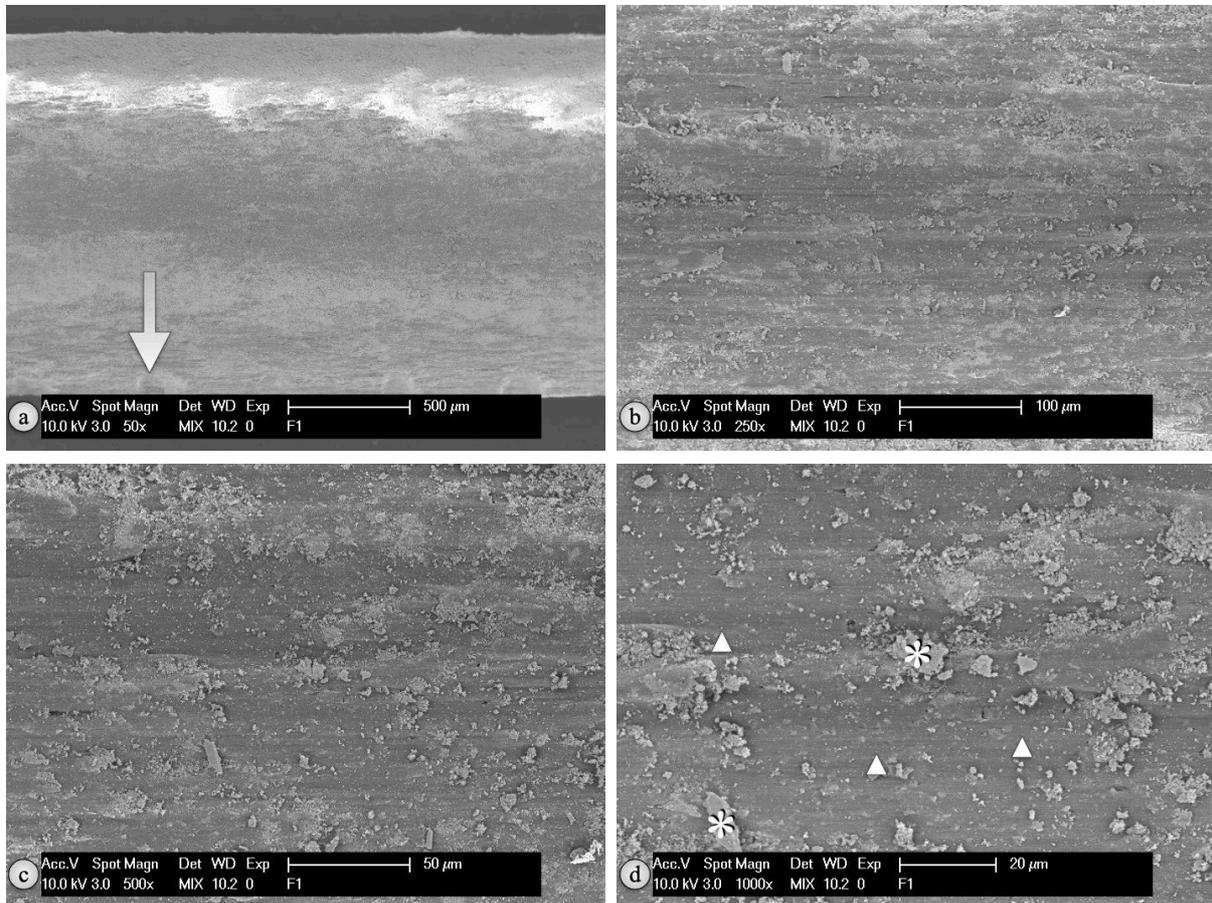


Abb. 149: REM-Aufnahmen von Probe F01, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm,

* zeigen auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 12,5 - 15 µm

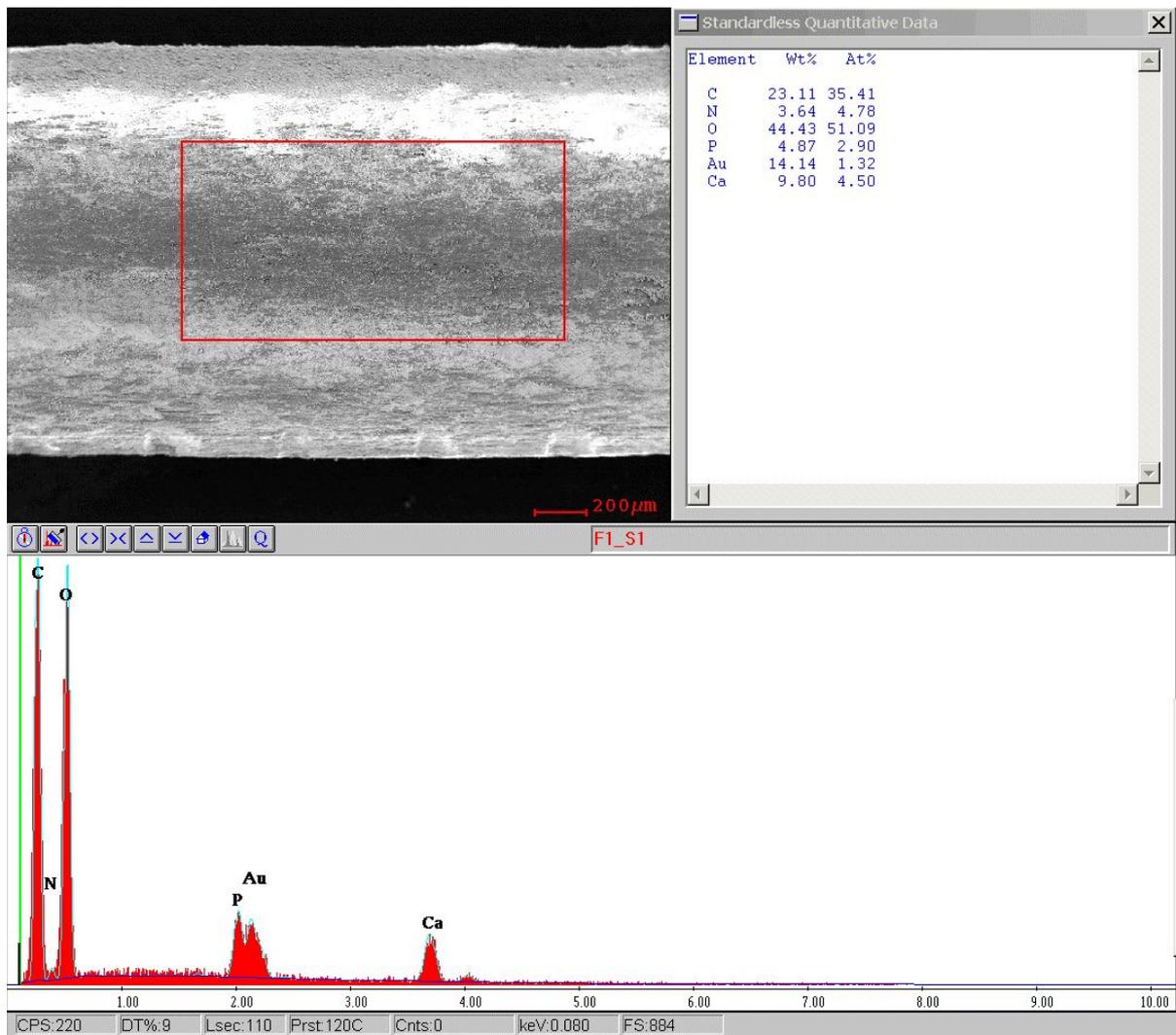


Abb. 150: EDX-Analyse von Probe F01, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

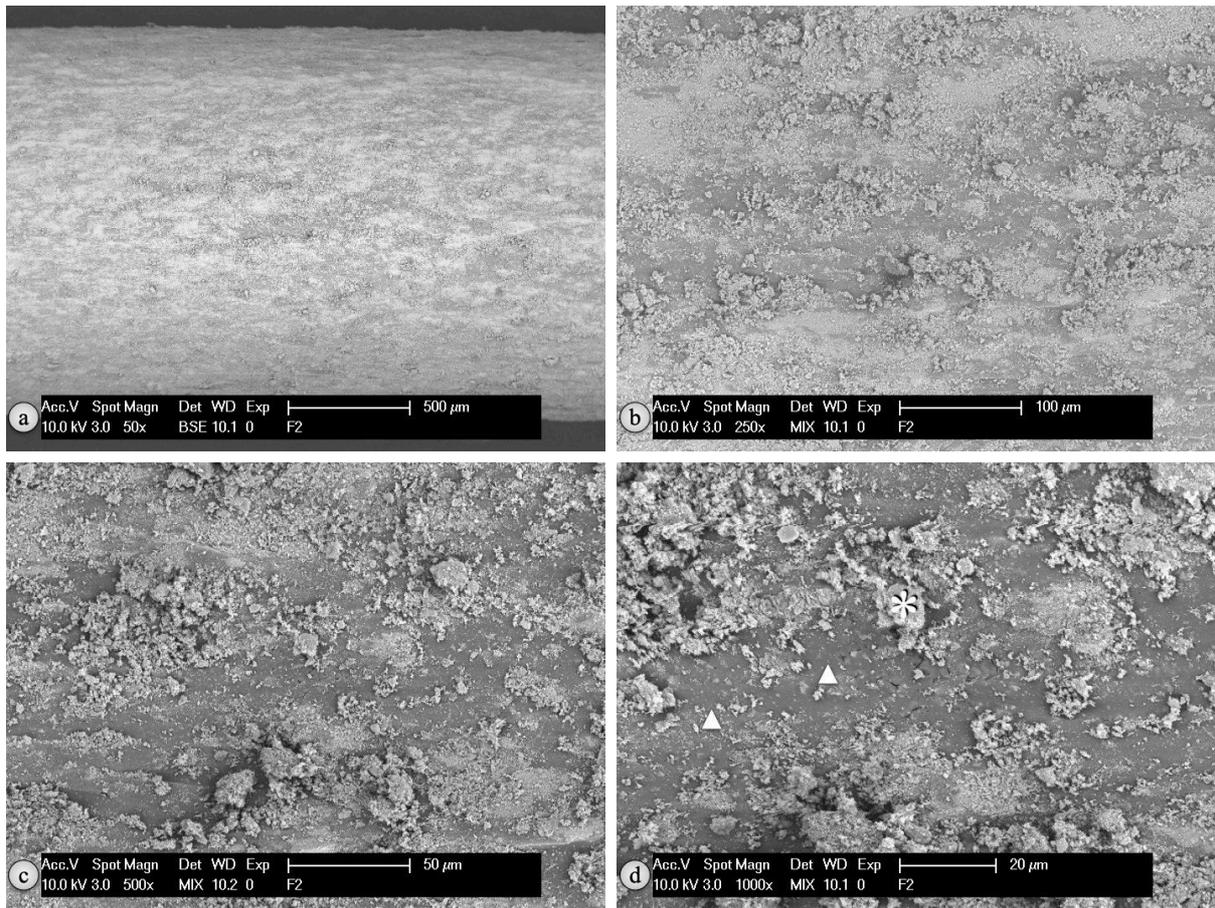


Abb. 151: REM-Aufnahmen von Probe F02, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

- ▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm,
- * zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 15 µm

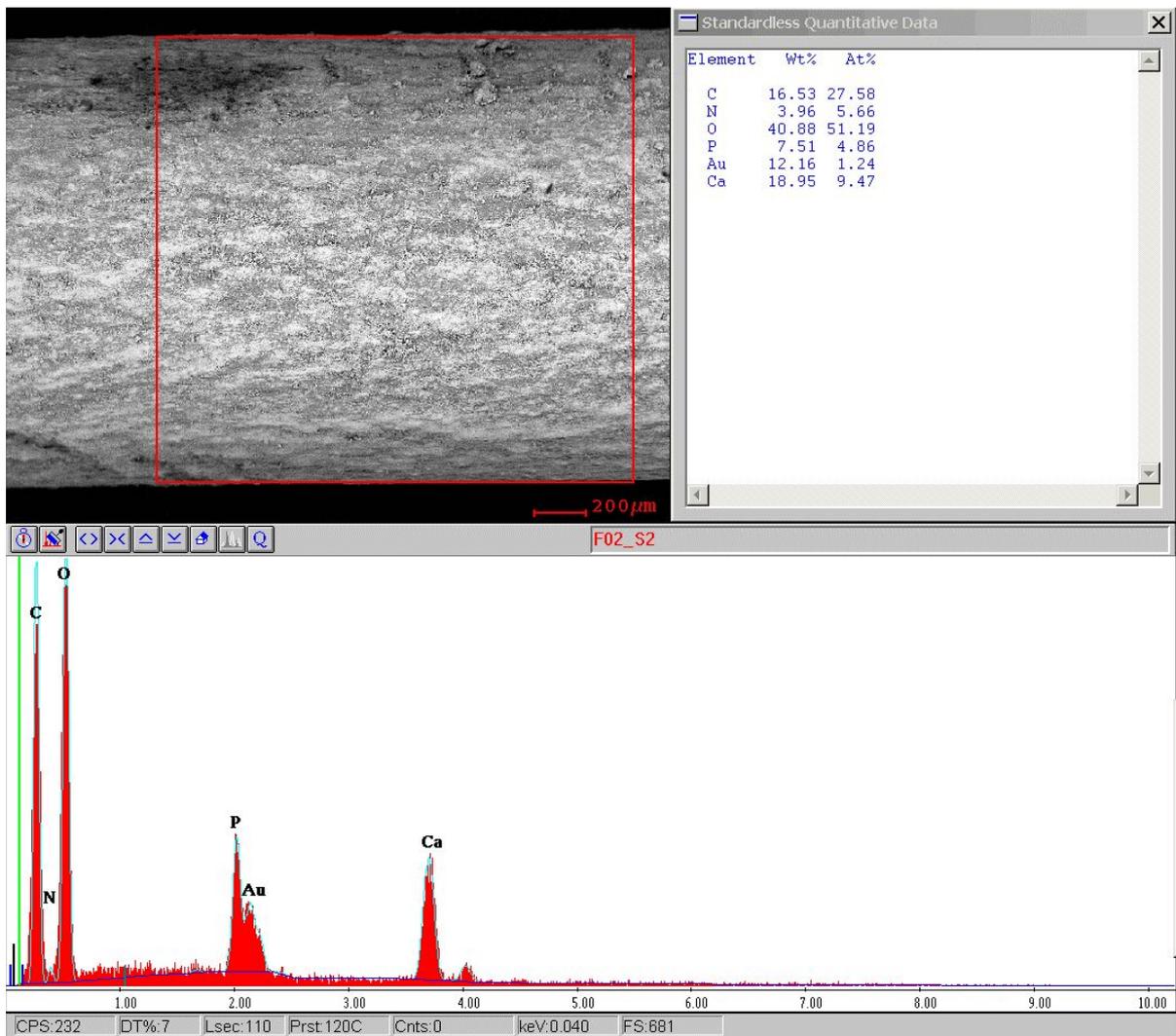


Abb. 152: EDX-Analyse von Probe F02, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

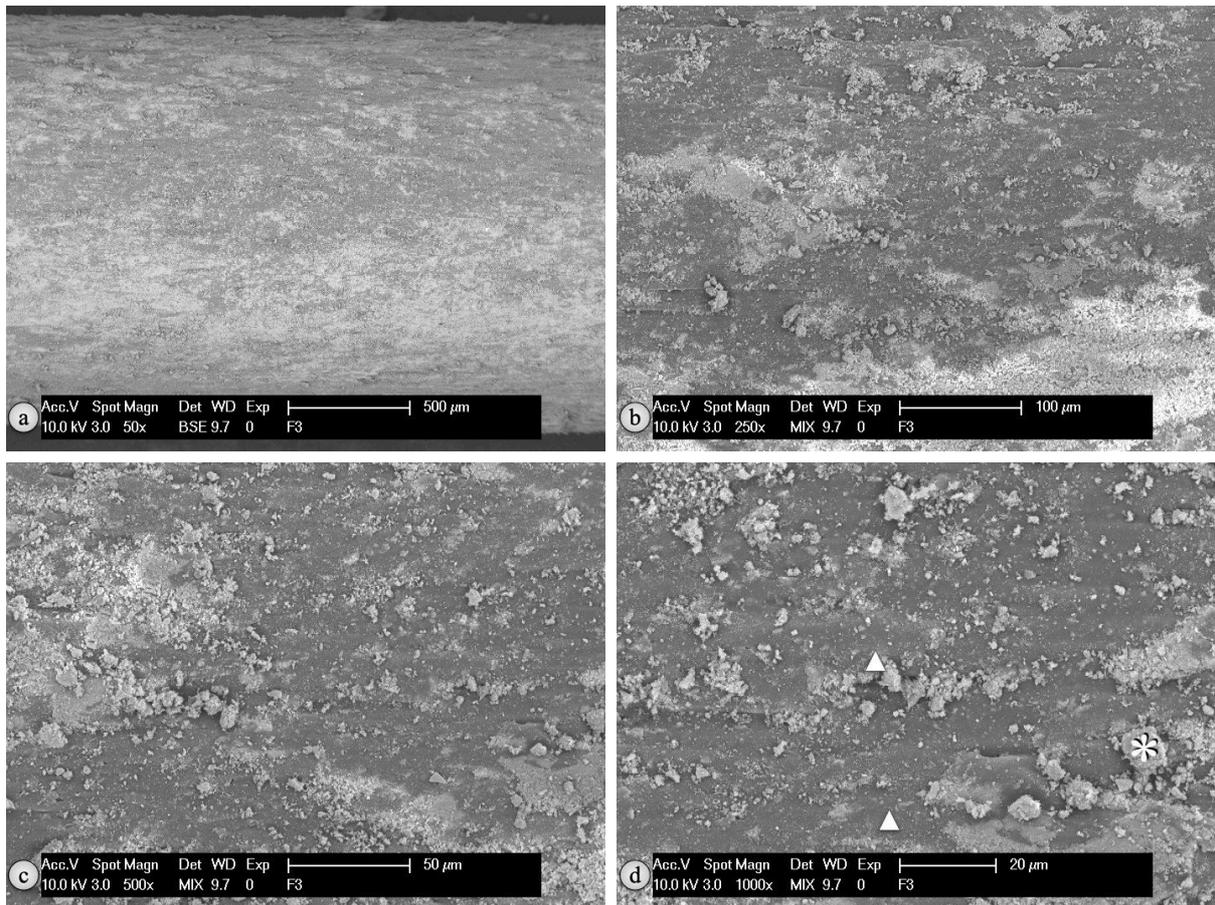


Abb. 153: REM-Aufnahmen von Probe F03, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.

Abb. 153 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 50-fach

b) Vergrößerung 250-fach

c) Vergrößerung 500-fach

d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf kleinste nHA-Partikel mit einer Größe von 200 nm,

* zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 7,5 μm

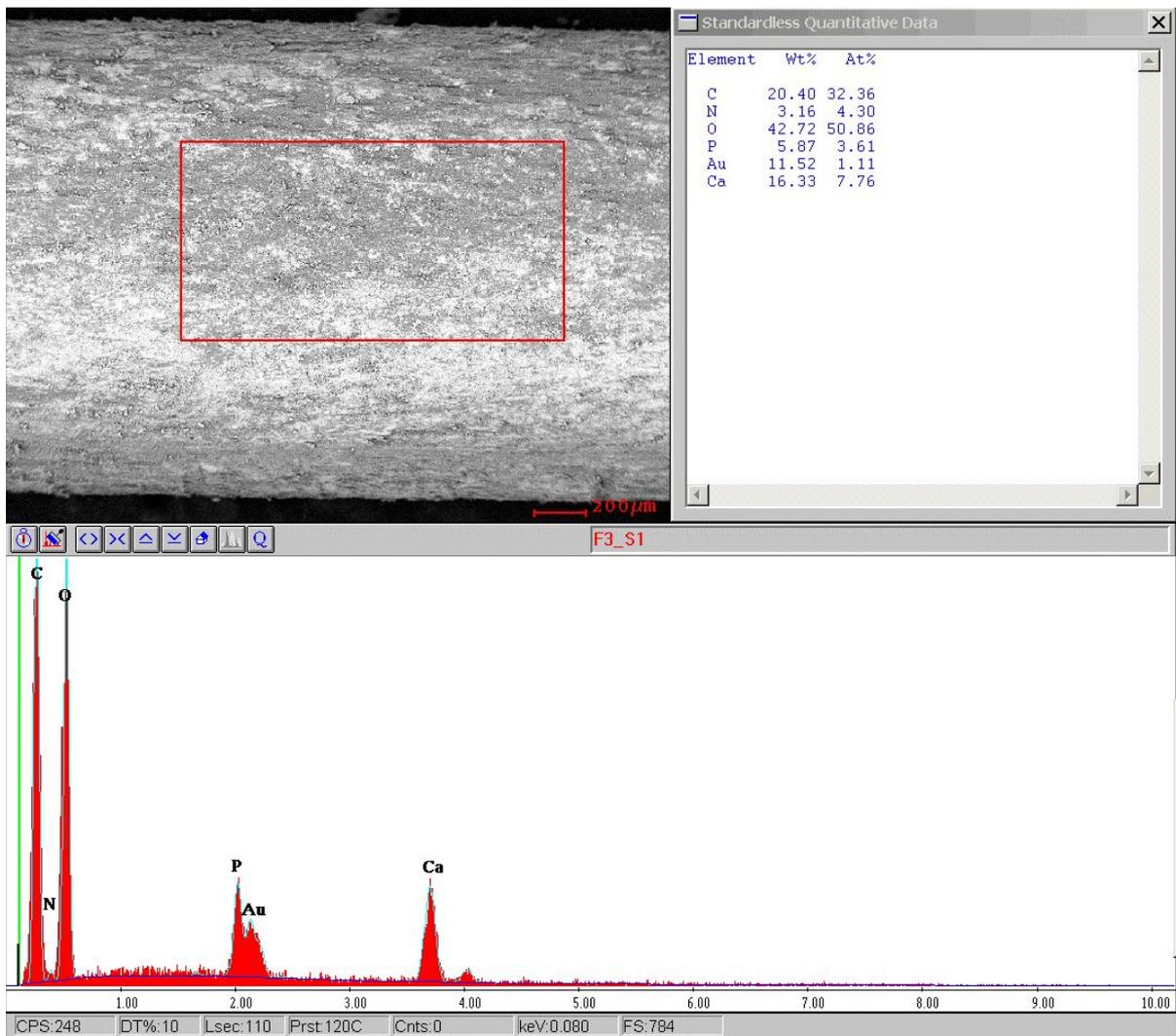


Abb. 154: EDX-Analyse von Probe F03, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2.5 PETG-Filament mit nFA-Beschichtung

PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*), das mit Nano-Fluorapatit beschichtet worden war, wurde mit dem REM ebenfalls auf Deagglomeration und Inkorporation von Pulverpartikeln an der Filamentoberfläche und auf durch Wärme und Pulverbeimischung veränderte Oberflächenmorphologie des Filaments untersucht [143].

REM-Aufnahmen (Abb. 155, 157 und 159) wurden mittels BSE-Detektor oder als kombinierte Geräteeinstellung aus SE- und BSE-Detektor mit bis zu 1.000-facher Vergrößerung angefertigt [143]. Ähnlich wie bei mit nHA beschichtetem PETG-Filament (Abb. 143, 145 und 147) imponierten bei mit nFA beschichtetem PETG-Filament glatte Oberflächen (Abb. 155, 157 und 159) [143]. Diese waren mit einer dünnen, unregelmäßig verteilten nFA-Pulverschicht überzogen [143].

Ein größere Menge an Niederschlag von Nano-Fluorapatit war im Bereich der Einkerbungen durch die Zahnräder (Abb. 155a, 157a und 159a) sichtbar [143]. Der Abstand der Einkerbungen zueinander betrug auch in dieser Testreihe ungefähr 500 µm. Die Größe von Nano-Fluorapatit-Partikeln variierte von ungefähr 100 nm (Abb. 155b, 157c und 159d) [143] im Bereich des Pulverniederschlags bis zu ungefähr 30 µm bei großen, agglomerierten Pulverpartikeln aus nFA (Abb. 155b). Wie bei einer Beschichtung mit nHA war auch bei einer Beschichtung mit nFA keine Veränderung der Oberfläche nach Wärmezufuhr oder durch Zugabe von nFA auf PETG-Filament sichtbar.

Mittels EDX-Materialanalyse erfolgte eine Analyse oberflächlich enthaltener Massenanteile des mit nFA beschichteten PETG-Filaments [143]. Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, der sich mittels EDX nicht nachweisen lässt, sind Elemente von PETG. Für Kohlenstoff ergab sich ein Massenanteil von 44,79% (Abb. 158) bis 52,31% (Abb. 156) und für Sauerstoff von 30,55% (Abb. 156) bis 31,75% (Abb. 160) [143]. Die Zusammensetzung für mit nFA beschichtetem PETG-Filament entsprach weitestgehend der Zusammensetzung von unbeschichtetem PETG-Filament der Kontrollgruppe mit Massenanteilen für Kohlenstoff von 50,93% (Abb. 136) bis 54,21% (Abb. 134) und für Sauerstoff von 30,75% (Abb. 132) bis 32,39% (Abb. 136). Eine Besonderheit zeigte sich bei Filamentprobe C02: Während der Massenanteil von Kohlenstoff (Abb. 158) deutlich geringer war [143], waren die Massenanteile übriger Elemente bei dieser Probe erhöht [143].

Gold war mit einem Massenanteil von 7,81% (Abb. 156) bis 10,72% (Abb. 158) und Stickstoff von 3,56% (Abb. 160) bis 3,87% (Abb. 158) mit ähnlichen Werten wie in der Kontrollgruppe oder von mit nHA beschichtetem PETG-Filament nachweisbar. Ursache hierfür lag in der Vorbereitung der Prüfkörper für das REM.

Die EDX-Analyse gab auch Aufschluss über die Beimischung von Nano-Fluorapatit. In allen drei Proben C01 - C03 war ein Nachweis von Elementen, die in nFA enthalten waren, möglich [143]. In nFA enthaltener Sauerstoff wurde in den Vergleich nicht mit einbezogen, da dessen Massenanteile im

Vergleich zuvor mit Bestandteilen von PETG bereits zugeordnet wurden [143]. Ebenso wurden Massenanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Gold nicht betrachtet, da diese unter anderem durch den Prozess des *Sputterns* entstanden. Dementsprechend erfolgt eine eingeschränkte Betrachtung weiterer in der Kontrollgruppe von nFA enthaltener Massenanteile wie Calcium, Fluor und Phosphor. Der Massenanteil von Calcium reichte bei mit nFA beschichtetem PETG von 2,39% (Abb. 156) bis 5,38% (Abb. 158), für Fluor von 1,27% (Abb. 158) bis 1,49% (Abb. 160) und für Phosphor von 1,35% (Abb. 156) bis 2,74% (Abb. 158) [143]. Damit waren die Anteile zugesetzten nFA geringer als die der Kontrollgruppe, deren Massenanteile für Fluor 3,58%, Phosphor 15,11% und Calcium 32,48% (Abb. 130) betragen. Zudem war Natrium in mit nFA beschichteten PETG-Filamenten mit Massenanteilen von 0,16% (Abb. 158) bis 0,54% (Abb. 156) darstellbar [143]. Dieser Wert liegt unterhalb der Kontrollgruppe von nFA-Pulver mit 0,98% (Abb.130).

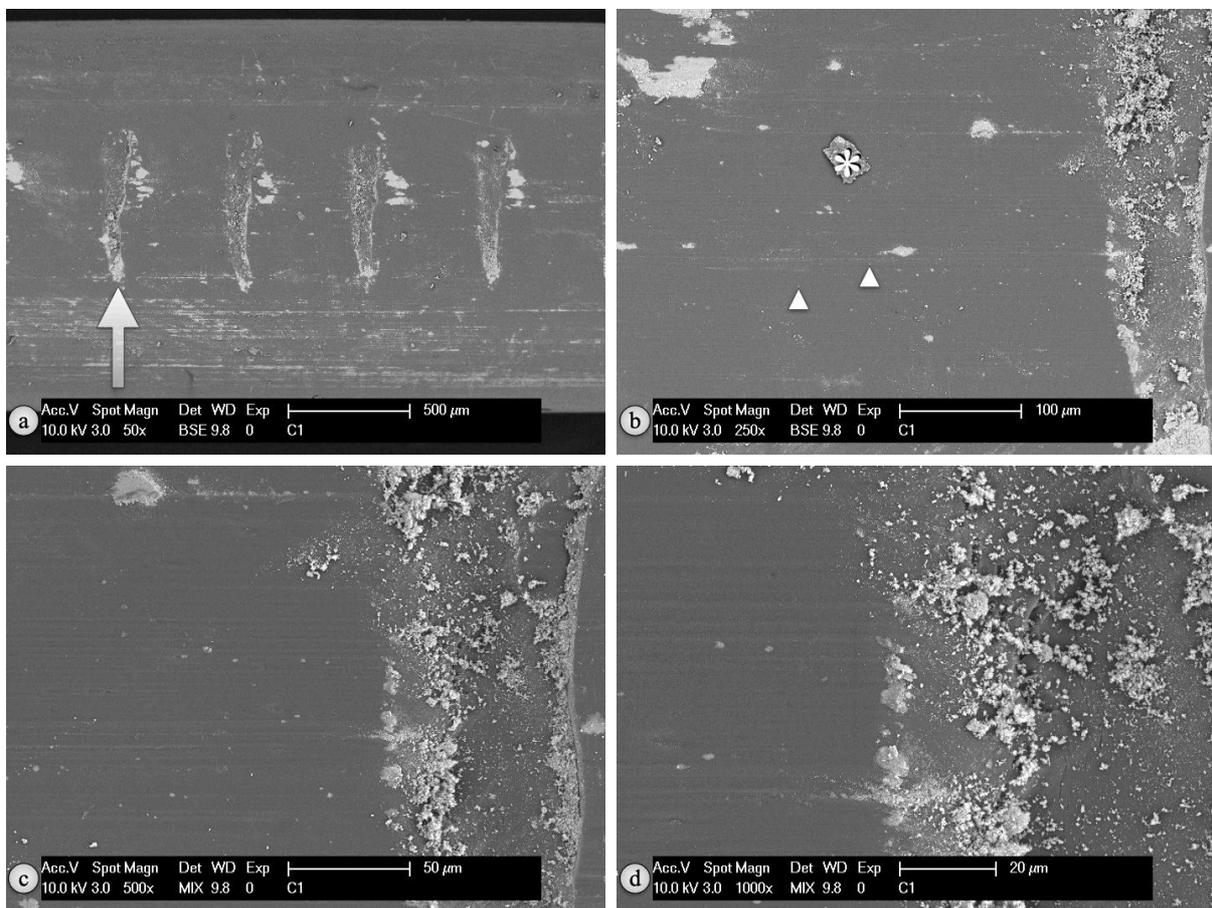


Abb. 155: REM-Aufnahmen von Probe C01, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.

Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach:
 - ▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm,
 - * zeigt auf agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 30 μm
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach

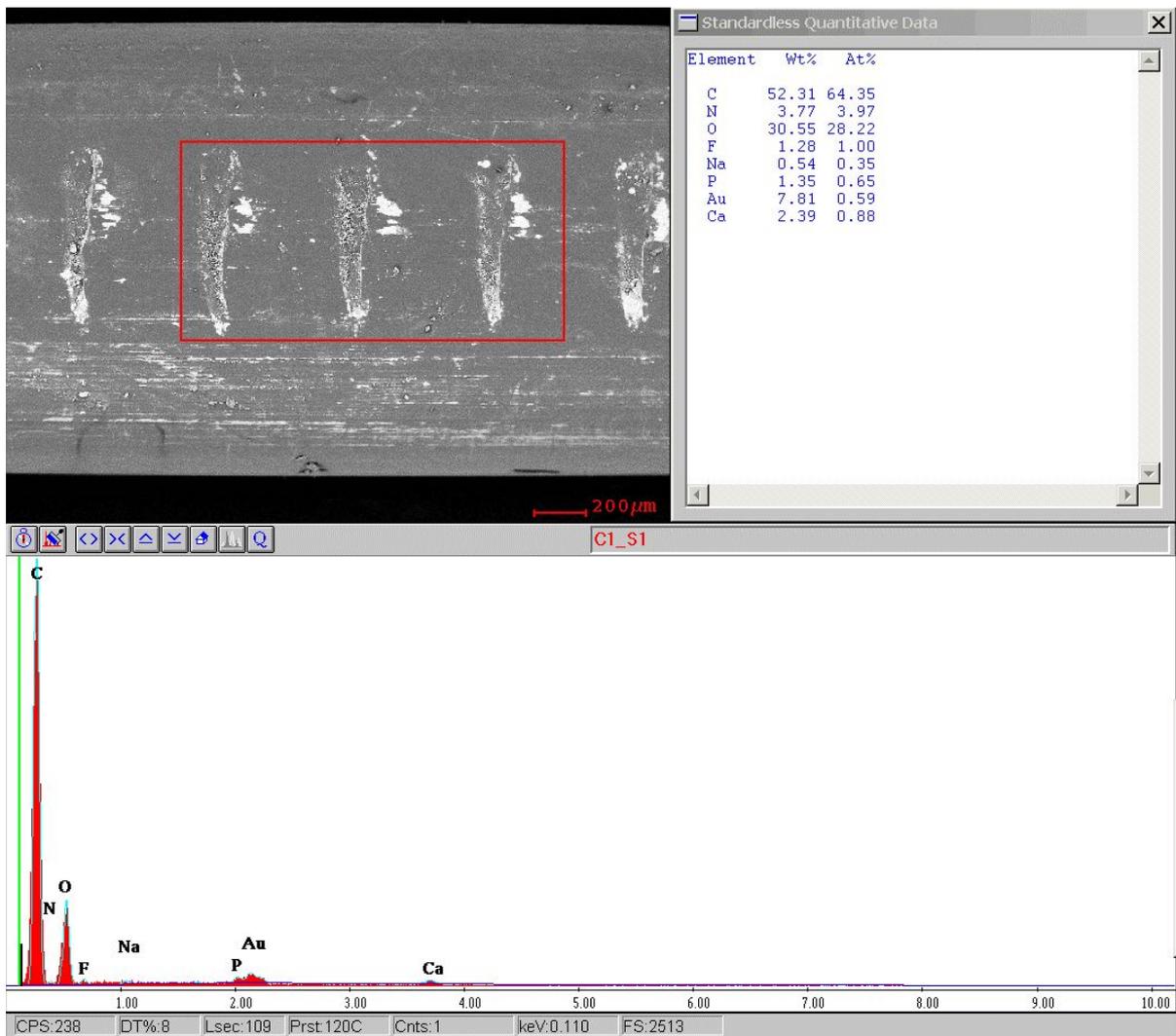


Abb. 156: EDX-Analyse von Probe C01, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

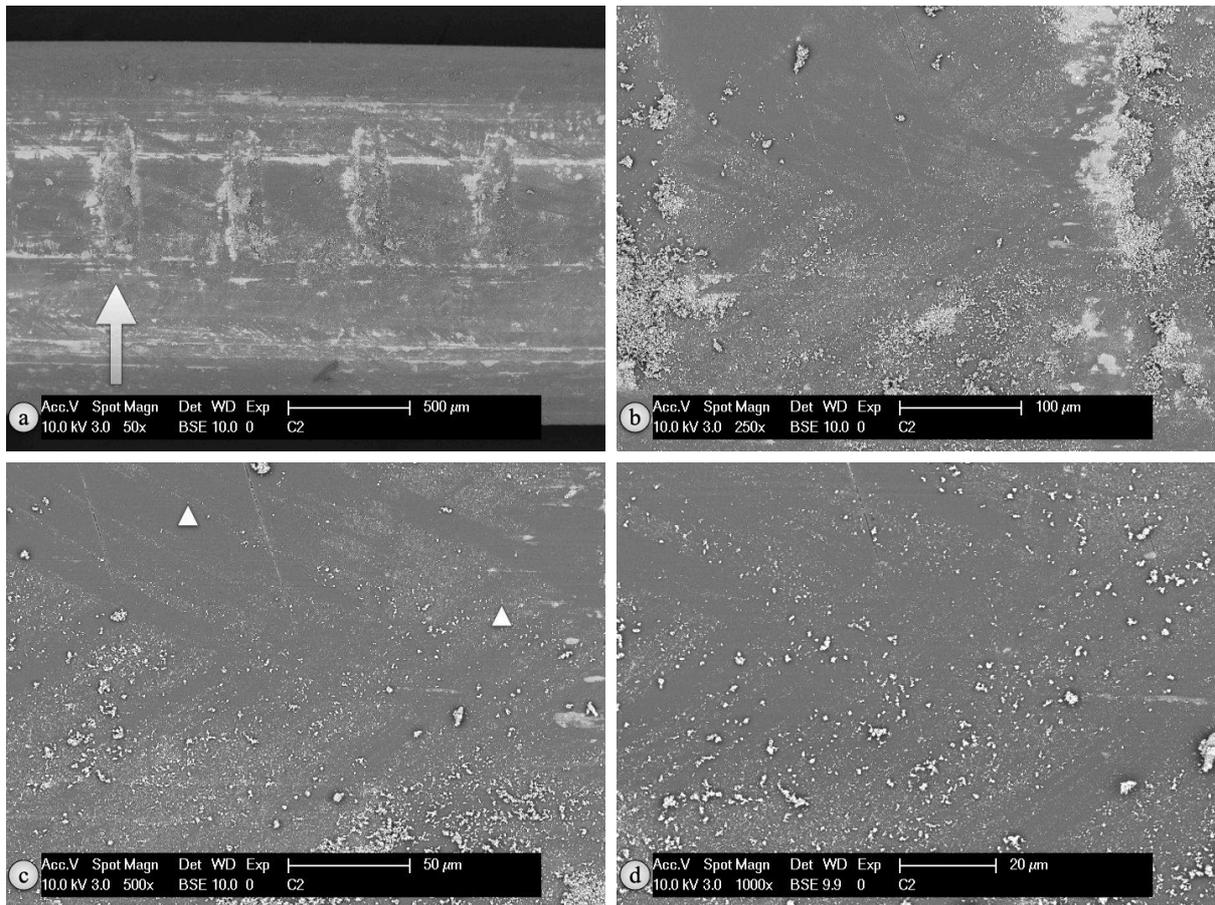


Abb. 157: REM-Aufnahmen von Probe C02, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach:
▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm
- d) Vergrößerung 1.000-fach

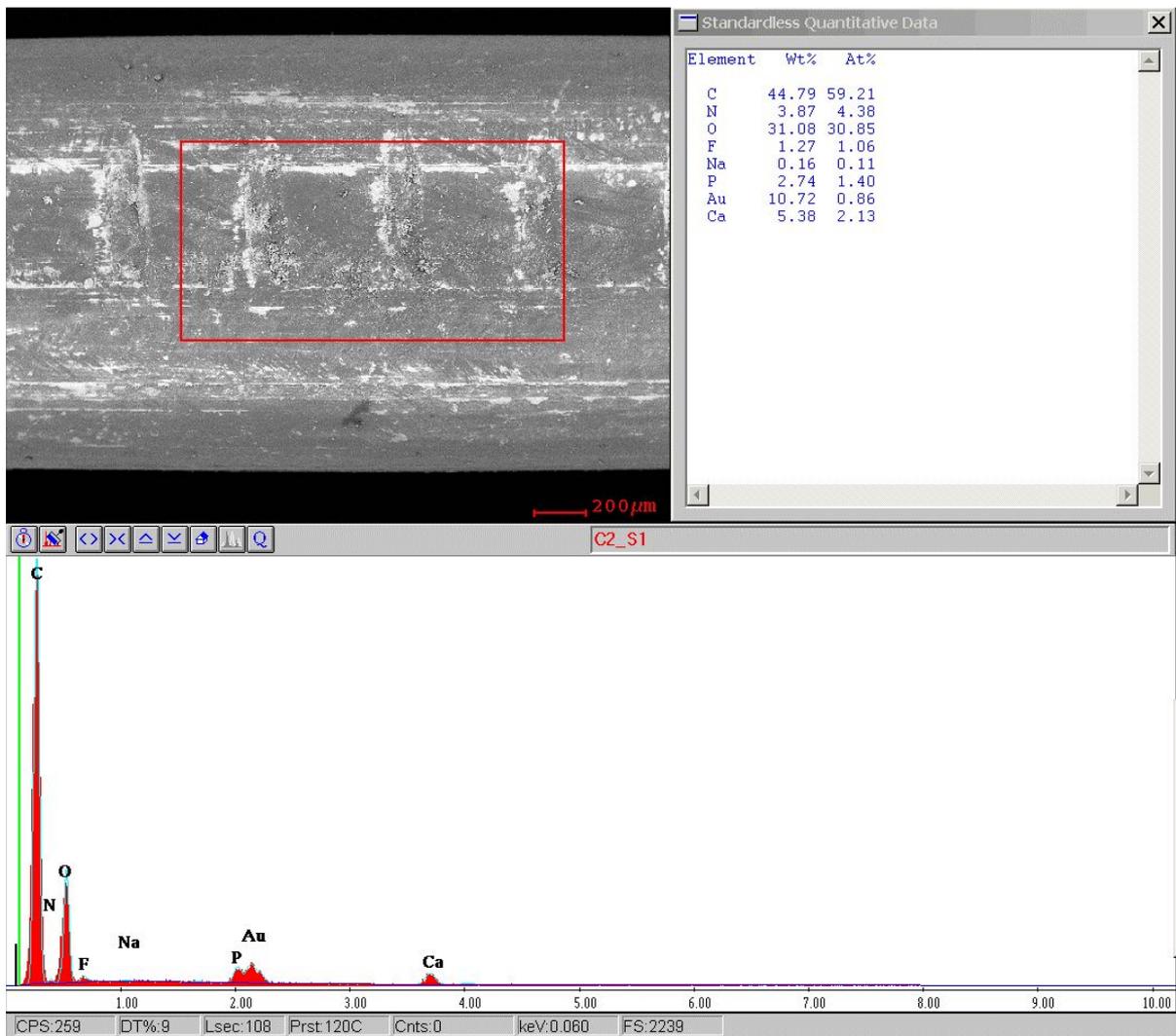


Abb. 158: EDX-Analyse von Probe C02, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

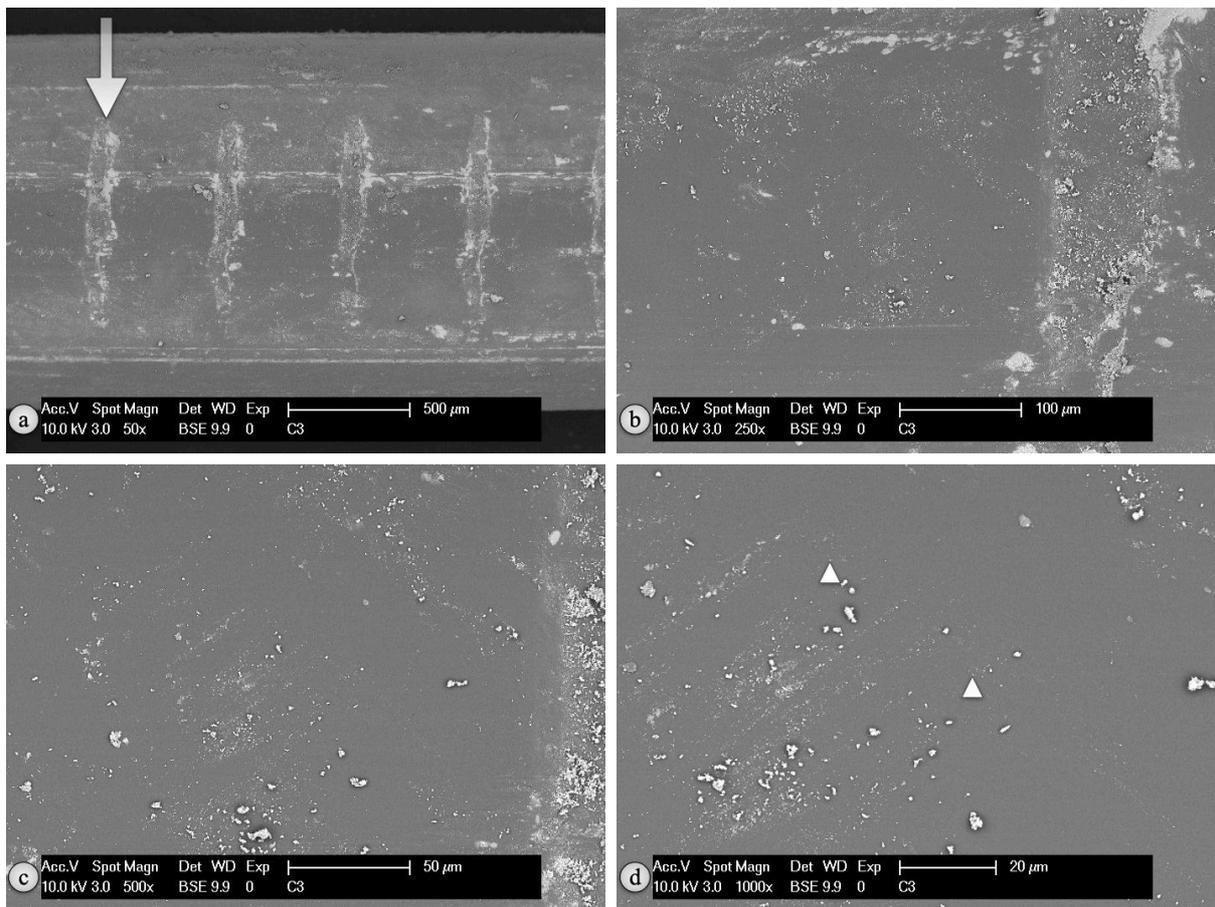


Abb. 159: REM-Aufnahmen von Probe C03, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.

Abb. 159 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 50-fach

b) Vergrößerung 250-fach

c) Vergrößerung 500-fach

d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm

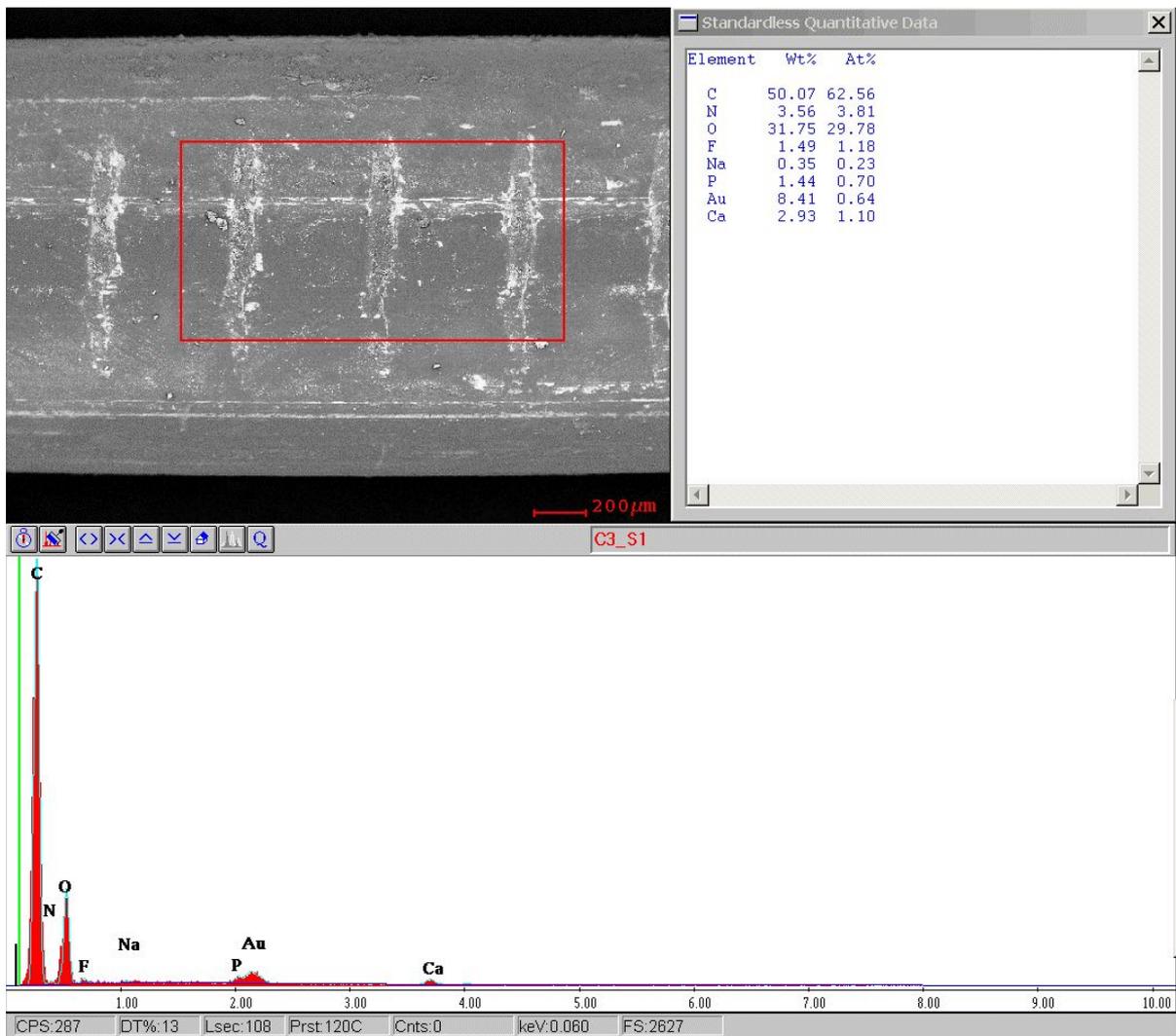


Abb. 160: EDX-Analyse von Probe C03, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.2.6 PLA-Filament mit nFA-Beschichtung

Nano-Fluorapatit beschichtetes PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) bildete den Abschluss der Filament-Testreihen. Wie zuvor wurde mittels REM untersucht, ob und in welchem Maße eine Deagglomeration und Inkorporation von Pulverpartikeln stattgefunden hatte und ob Pulverzugabe und Wärme eine Veränderung der Oberflächenmorphologie bewirkten [143].

Mittels BSE-Detektor oder einer kombinierten Einstellung aus SE- und BSE-Detektor konnten Abbildungen der Testreihe bis zu einer 1.000-fachen Vergrößerung gewonnen werden [143]. Eine abschließliche Bildgewinnung durch den SE-Detektor war wegen Aufladungen der mit nFA beschichteten PLA-Filamente nicht möglich [143]. Bei den dabei gewonnenen Abbildungen imponierte eine in Verteilung und Dicke unregelmäßige nFA-Pulverschicht auf der Filamentoberfläche [143]. Auflagerungen aus agglomerierten nFA-Partikeln maßen eine Größe von bis zu ungefähr 20 µm (Abb. 165d) [143] auf der Oberfläche von beschichtetem PLA und übertrafen somit die agglomerierten nHA-Partikel (Abb. 151d) um 5 µm. Eine Pulverzugabe mit anschließender Wärmebehandlung füllte bei PLA im Trägermaterial vorhandenen Unebenheiten sowohl bei nFA (Abb. 161b-d, 163b-d und 165b-d) [143] als auch bei nHA (Abb. 149b-d, Abb. 151b-d und Abb. 153b-d) auf. Kleinste nFA-Partikel wiesen eine Größe von ungefähr 100 nm auf (Abb. 161d, Abb. 163d und Abb. 165d) [143]. Wie bei allen anderen Filamentproben zuvor, waren auch hier sich geringfügig durch Filamentvortrieb abzeichnende Einkerbungen in einem Abstand von 500 µm zueinander erkennbar (Abb. 165a). Weitere Impressionen von Zahnrädern waren bei den übrigen mit nFA beschichteten PLA-Filamenten nicht sichtbar (Abb. 161a und 163a), da die Filamentproben auf die durch Zahnräder hervorgerufene Einkerbungen befestigt worden waren.

Eine Massenanteilanalyse der Oberflächenszusammensetzung für mit nFA beschichtetes PLA wurde mit einer EDX-Analyse durchgeführt [143]. Dabei reichten die Massenanteile für Kohlenstoff von 18,41% (Abb. 164) bis 30,53% (Abb. 166) und für Sauerstoff von 38,31% (Abb. 164) bis 45,35% (Abb. 166) [143]. Diese Werte fielen geringer aus als die der Kontrollgruppe aus reinem PLA mit Massenanteilen für Kohlenstoff von 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142) und für Sauerstoff von 45,43% (Abb. 138) bis 48,10% (Abb. 142). Bei Betrachtung der durch die Beschichtung enthaltenen Massenanteile zeigten sich für Stickstoff Werte zwischen 3,61% (Abb. 166) bis 4,51% (Abb. 164) und für Gold Werte zwischen 13,43% (Abb. 162) bis 13,62% (Abb. 166) [143]. Somit liegen Massenanteile von mit nFA beschichtetem PLA oberhalb der Kontrollgruppe aus unbeschichtetem PLA, dessen Werte für Stickstoff von 2,17% (Abb. 140) bis 3,03% (Abb. 142) und für Gold von 10,96% (Abb. 142) bis 12,64% (Abb. 140) reichten.

Auch eine Analyse der Bestandteile von Nano-Fluorapatit erfolgte. Ein Nachweis für in nFA enthaltene Elemente war bei allen drei Proben G01 - G03 möglich [143]. Sauerstoff, ein Bestandteil von nFA, wurde nicht gesondert analysiert, da bereits eine Zuordnung zu PLA stattgefunden hatte [143]. Des Weiteren wurden Massenanteile von Elementen des Beschichtungsprozesses wie

Kohlenstoff, Stickstoff und Gold nicht betrachtet, da auch hier bereits eine Zuordnung erfolgte. Somit wurde eine eingeschränkte Betrachtung der in der Kontrollgruppe von nFA enthaltenen Massenanteile wie Calcium, Fluor und Phosphor vorgenommen. Der Massenanteil für Calcium lag bei 4,09% (Abb. 166) bis 14,45% (Abb. 164), für Fluor bei 0,78% (Abb. 166) bis 2,87% (Abb. 164) und für Phosphor von 1,67% (Abb. 166) bis 7,09% (Abb. 164) [143]. Verglichen mit der Kontrollgruppe von nFA (Abb. 130) liegen Werte von mit nFA beschichtetem PLA darunter. Natrium war, wie bei beschichtetem PETG-Filament zuvor (Abb. 156 - Abb. 160), mit Massenanteilen von 0,35% (Abb. 166) bis 0,87% (Abb. 164) enthalten [143], wobei diese Werte in einem vergleichbaren Bereich mit der Kontrollgruppe von Nano-Fluorapatit-Pulver mit 0,98% (Abb. 130) lagen.

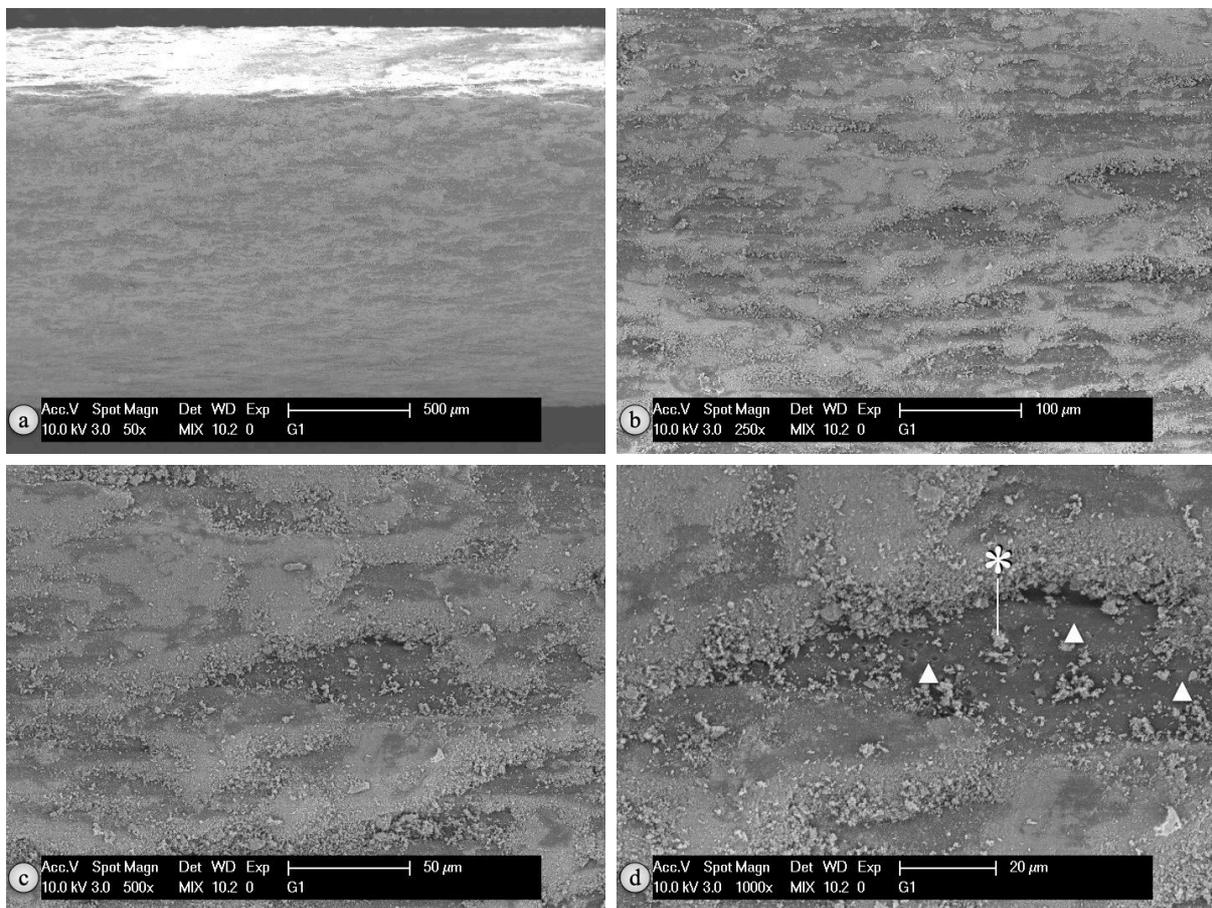


Abb. 161: REM-Aufnahmen von Probe G01, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.

Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

- ▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm,
- * zeigt auf agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 µm

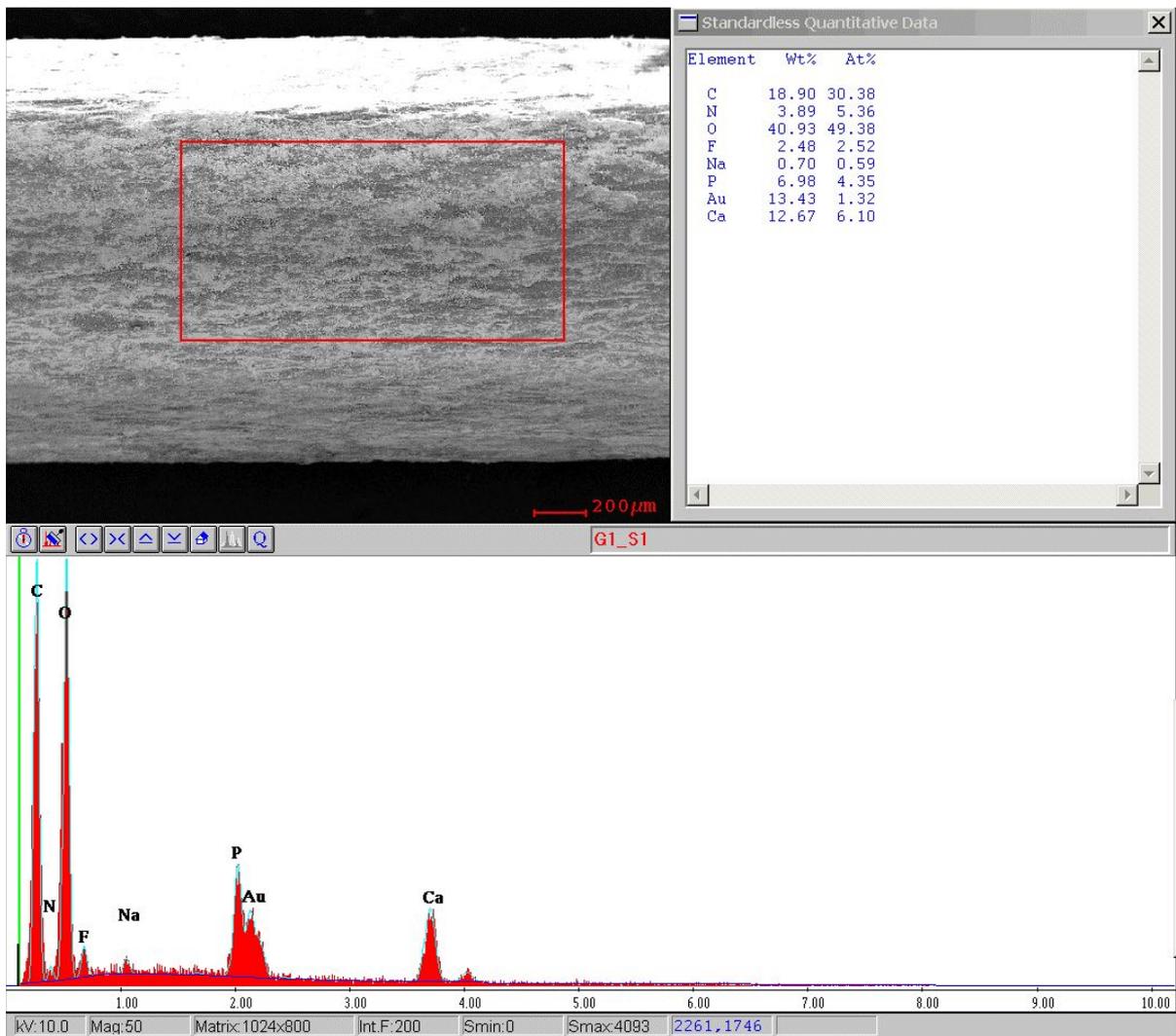


Abb. 162: EDX-Analyse von Probe G01, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

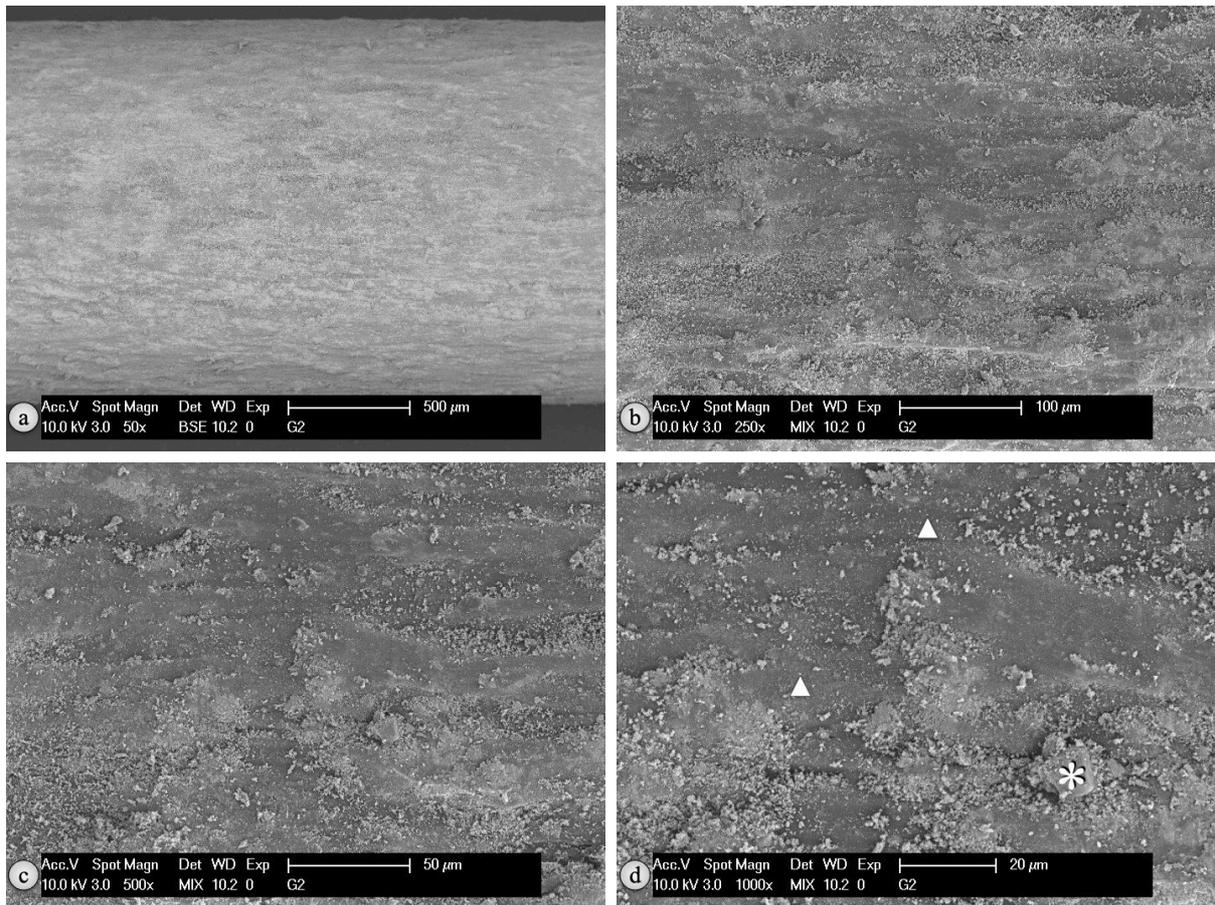


Abb. 163: REM-Aufnahmen von Probe G02, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.

Abb. 163 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 50-fach

b) Vergrößerung 250-fach

c) Vergrößerung 500-fach

d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm,

* zeigt auf agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 15 µm

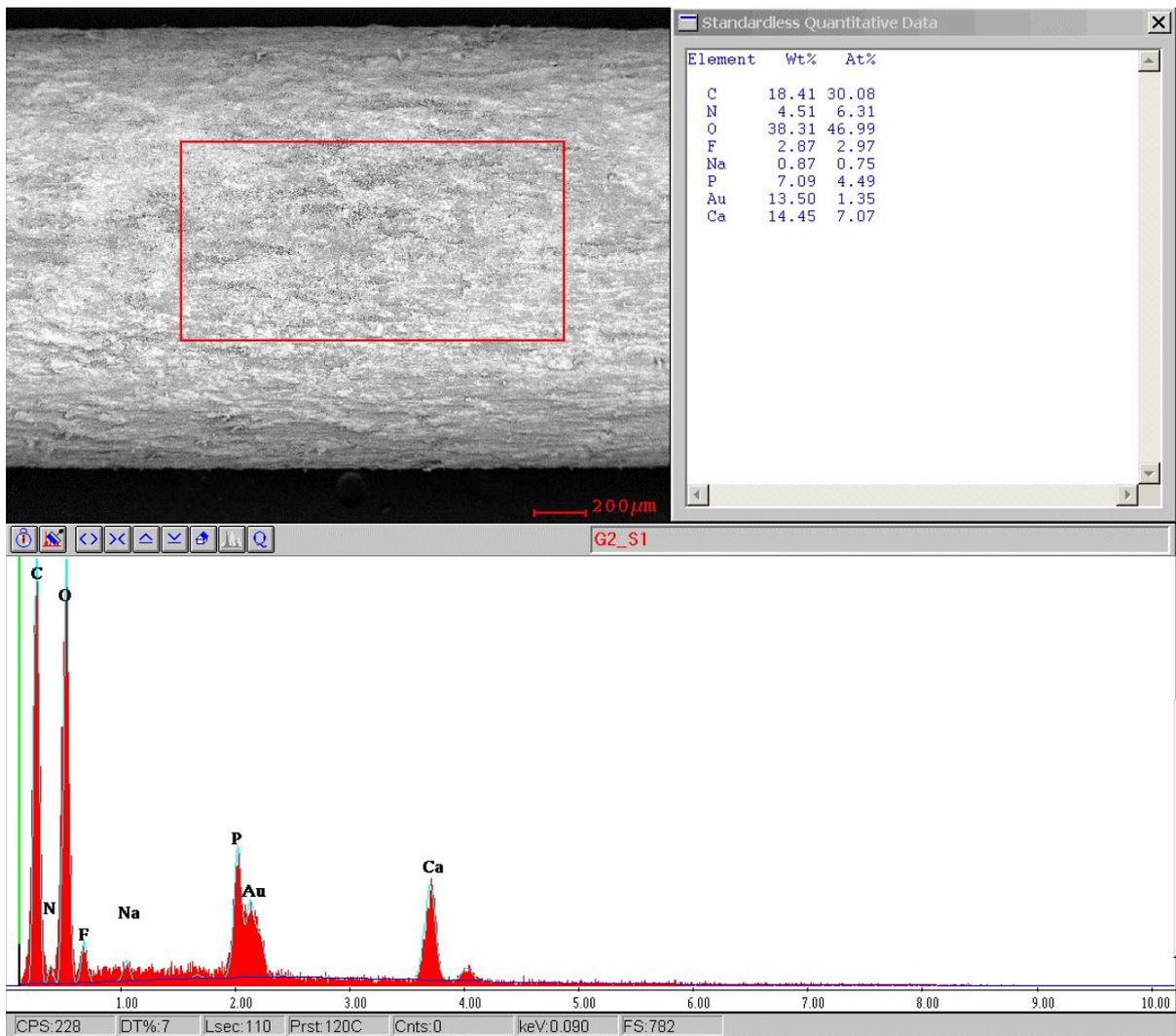


Abb. 164: EDX-Analyse von Probe G02, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

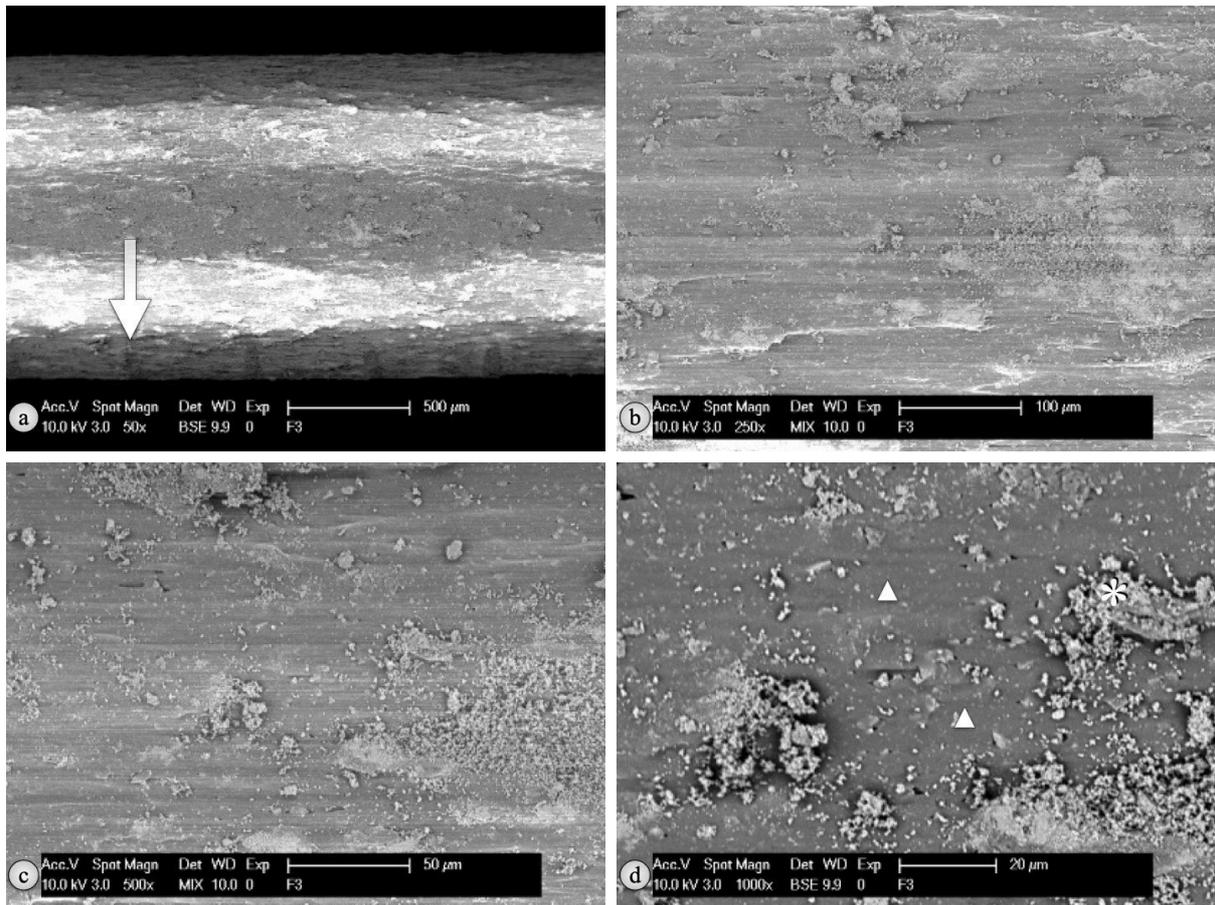


Abb. 165: REM-Aufnahmen von Probe G03, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.

Eigene Darstellung

Hinweis: Probe G03 wurde irrtümlich als F03 in der Legende des REM gespeichert.

- a) Vergrößerung 50-fach
- b) Vergrößerung 250-fach
- c) Vergrößerung 500-fach
- d) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf kleinste nFA-Partikel mit einer Größe von 100 nm,

* zeigt auf agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 20 μm

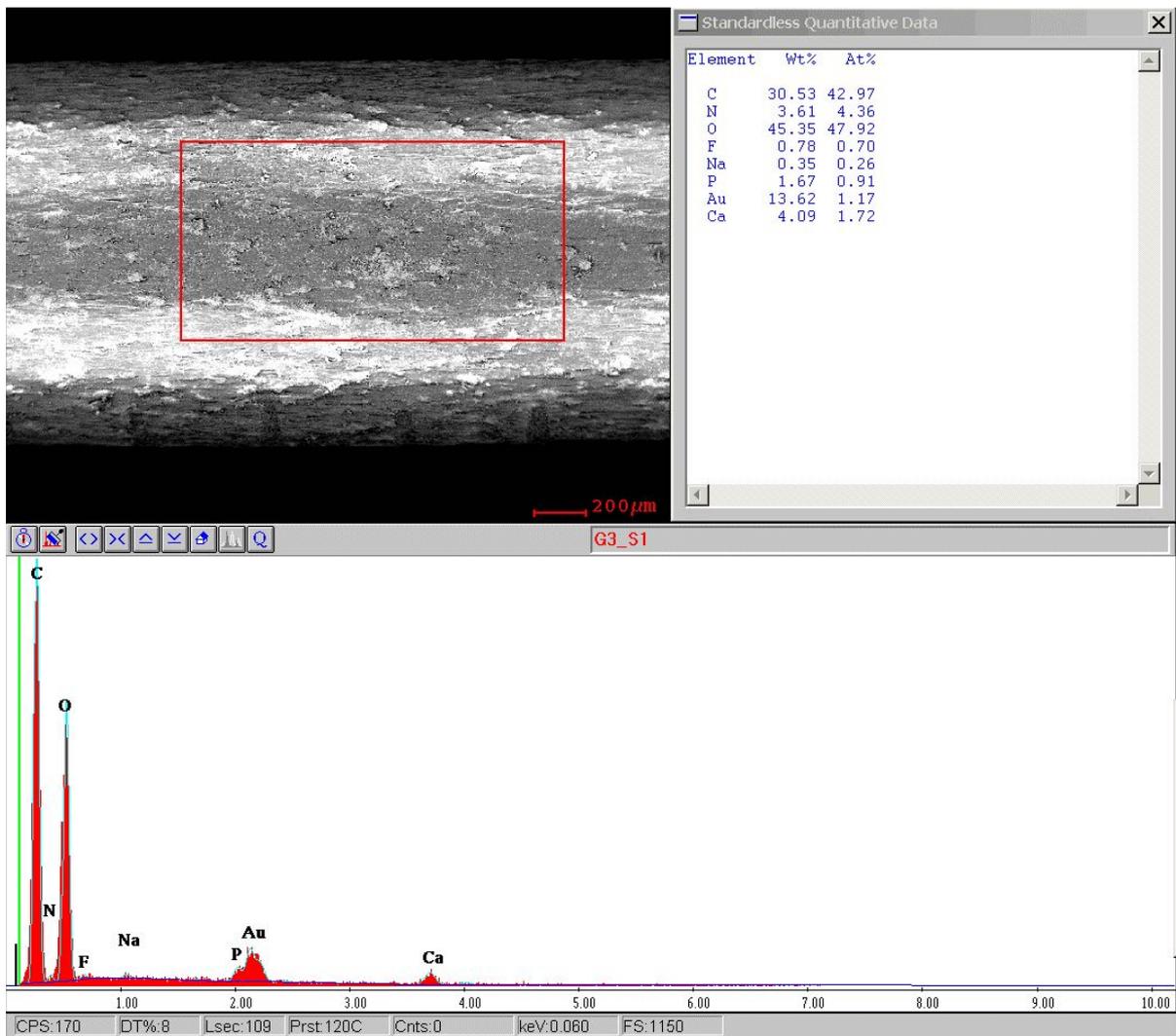


Abb. 166: EDX-Analyse von Probe G03, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.3 Bestimmung der Durchmesser von hergestelltem Filament

Durchmesser von jeweils 10 Stücken eines jeden Filaments, das das Beschichtungsgerät durchlaufen hatte, wurden mit einer Bügelmessschraube bestimmt. Um etwaige Veränderungen der Durchmesser von Filamenten festzustellen, wurden Messungen abwechselnd durchgeführt [143]. Dabei orientierte sich eine Messung an Impressionen des Zahnrads, während die andere 90° dazu verlief [143]. Aus jeweils 10 Messungen wurden entsprechende Mittelwerte für jedes Filament gewonnen (Tabelle 45) [143].

Sowohl für unbeschichtetes PETG als auch für unbeschichtetes PLA betrug der Mittelwert 1,748 mm [143]. Bei beschichteten Filamenten nahmen die Durchmesser zu [143]. So wurde eine Zunahme um 3 µm bei mit nHA beschichtetem PETG und PLA gemessen, wobei deren Mittelwert des Durchmessers jeweils 1,751 mm [143] betrug, sowie eine Zunahme um 4 µm bei mit nFA beschichtetem PETG und PLA, wobei deren Mittelwert des Durchmessers jeweils 1,752 mm [143] betrug. Durch Beschichtungen nahmen die Werte der Standardabweichung (SD) für alle Testreihen ab, wobei sie bei Beschichtungen mit nFA am geringsten ausfielen [143].

Tabelle 45: Durchmesser beschichteter und unbeschichteter Filamente in mm

Filament	PETG	PLA	PETG mit nHA	PLA mit nHA	PETG mit nFA	PLA mit nFA
Messung nach						
100 mm	1,751	1,752	1,767	1,759	1,760	1,756
200 mm	1,728	1,723	1,737	1,735	1,745	1,748
300 mm	1,749	1,773	1,771	1,759	1,760	1,757
400 mm	1,728	1,732	1,736	1,737	1,745	1,746
500 mm	1,769	1,769	1,767	1,768	1,758	1,756
600 mm	1,717	1,731	1,735	1,739	1,745	1,744
700 mm	1,761	1,762	1,758	1,763	1,757	1,755
800 mm	1,747	1,733	1,737	1,743	1,746	1,747
900 mm	1,784	1,772	1,761	1,767	1,759	1,757
1.000 mm	1,749	1,736	1,737	1,739	1,749	1,749
Mittelwert	1,748	1,748	1,751	1,751	1,752	1,752
SD	0,019	0,018	0,015	0,013	0,007	0,005

Die Durchmesser beschichteter Filamente wurde im Abstand von jeweils 100 mm durchgeführt und in mm festgehalten. Dabei beträgt die Messabweichung der Bügelmessschraube 0,002 mm [179]. SD gibt die Standardabweichung in mm an, der Mittelwert ist ebenfalls in mm angegeben. Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle et al. [143]

4.4 Prüfkörper aus Filament mit und ohne Beschichtung

4.4.1 Prüfkörper aus PETG-Filament

Eine Betrachtung der kubischen Prüfkörper mittels REM sollte zeigen, welche Oberflächenmorphologie bei Druckergebnissen mit PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) ohne Zusatz erzielt wurden. Für eine fotografische Analyse wurden hierfür die Seitenflächen mit (Abb. 123c) und ohne Falz (Abb. 123b) sowie die Deckfläche (Abb. 123a) untersucht. Prüfkörper aus PETG-Filament dienten zudem als Kontrolle für einen später erfolgenden visuellen Vergleich mit Prüfkörpern, die aus beschichtetem PETG-Filament bestanden.

REM-Aufnahmen der Prüfkörper wurden von 250- bis 2.000-facher Vergrößerung mittels SE-Detektor angefertigt [143]. Dabei imponierten glatte Oberflächen bei Prüfkörpern, deren Seitenfläche mit und ohne Falz (Abb. 169) betrachtet wurden [143]. Da bei Prüfkörper A05 (Abb. 167) im Bereich der Falz scharfe Abbildungen aufgrund von Aufladungsphänomenen auch mittels BSE-Detektor nicht möglich waren, erfolgte eine Betrachtung der Seitenfläche ohne Falz [143]. Auf den Seitenflächen zeigte sich eine oberflächliche Ablagerung von Staubpartikeln [143]. Die Größe dieser Staubpartikel variierten von 1 μm (Abb. 167c und Abb. 167d) bis 12,5 μm (Abb. 167a,b) [143]. Bei Betrachtung von Staubpartikeln mit dem REM wurden diese entfernt, wodurch eine Inkorporation ausgeschlossen werden konnte [143]. Eine Ablagerung von Staubpartikeln zeigte sich nicht auf der rauen Deckfläche (Abb. 171), die herstellungsbedingt durch wellenartige Druckmuster des 3D-Druckers entstand.

Um die Druckqualität des Filaments zu beurteilen, erfolgte zunächst eine visuelle Betrachtung der drei Prüfkörper A05, A06 und A07 mit einer Lupenbrille [143]. Bei allen zeigte sich eine gleichmäßige, kubische Form [143]. Verzerrungen waren nicht sichtbar [143]. Dabei schlossen die Seitenkanten formkongruent ohne Überschüsse ab [143]. Auch unter dem REM zeigte sich bei Betrachtung der Seitenflächen (Abb. 167 und Abb. 169) eine gleichmäßige Schichtenverteilung sowie eine gute Verbindung zwischen den Schichten [143]. Eine lückenlose Füllung zeigte sich auch bei Betrachtung der Deckschicht (Abb. 171) [143]. Somit wies das Kontroll-Filament aus PETG gute Druckergebnisse auf, bei einem Druck mit einer 0,25 mm Druckerdüse. In Bezug auf die Haptik der Prüfkörperoberflächen ergab sich ein glatter Eindruck [143].

Eine EDX-Materialanalyse sollte mögliche Diskrepanzen der Massenanteile zwischen PETG-Filament und kubischen Prüfkörper aus PETG-Filament aufzeigen. Im PETG-Filament lag der Massenanteil für Kohlenstoff zwischen 50,93% (Abb. 136) und 54,21% (Abb. 134), während er bei den gedruckten Prüfkörpern zwischen 53,83% (Abb. 168) und 60,87% (Abb. 170) lag [143]. Für Sauerstoff ließ sich bei PETG-Filament ein Massenanteil zwischen 30,75% (Abb. 132) und 32,39% (Abb. 136) nachweisen, während dieser bei gedruckten Prüfkörpern zwischen 21,17% (Abb. 170) und 25,87% (Abb. 172) lag [143]. Beim Druckvorgang verschoben sich dementsprechend Massenanteile

zu mehr Kohlenstoff und zu weniger Sauerstoff. Da Wasserstoff per EDX-Analyse nicht nachweisbar ist, wurde für nachfolgende Prüfkörperanalysen darauf verzichtet.

Stickstoff und Gold ließen sich ebenfalls nachweisen. Beide Elemente entstammen der Oberflächenbeschichtung beim *Sputter*-Prozess zur Vorbereitung für REM-Betrachtung und EDX-Analyse [143]. Im PETG-Filament ließen sich Massenanteile für Stickstoff von 2,77% (Abb. 134) bis 4,34% (Abb. 136) und für Gold von 11,93% (Abb. 134) bis 14,23% (Abb. 132) nachweisen. Auch hier zeigte sich eine leichte Verschiebung der Gewichtung von Massenanteilen. So war Stickstoff bei Prüfkörpern aus PETG-Filament mit Massenanteilen von 2,41% (Abb. 172) bis 2,98% (Abb. 170) geringer und Gold mit 14,98% (Abb. 170) bis 18,71% (Abb. 168) höher vertreten.

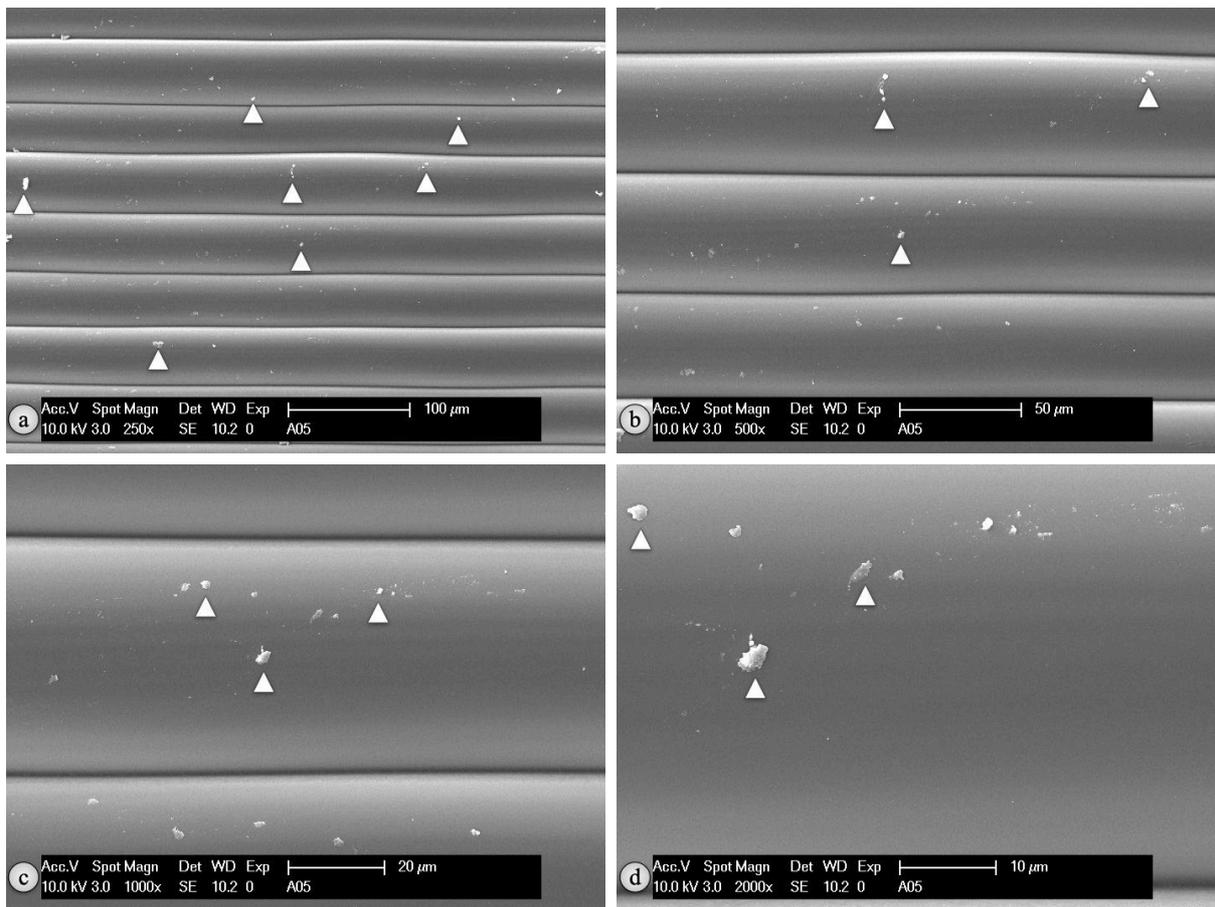


Abb. 167: REM-Aufnahmen einer Seitenfläche mit Falz von Probe A05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv.

Abb. 167 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 250-fach:

▲ zeigen auf Staubpartikel mit einer Größe von 2 µm bis 12,5 µm

b) Vergrößerung 500-fach:

▲ zeigen auf Staubpartikel mit einer Größe von 2 µm bis 12,5 µm

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf Staubpartikel mit einer Größe von 1 µm bis 3 µm

d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigen auf Staubpartikel mit einer Größe von 1 µm bis 3 µm

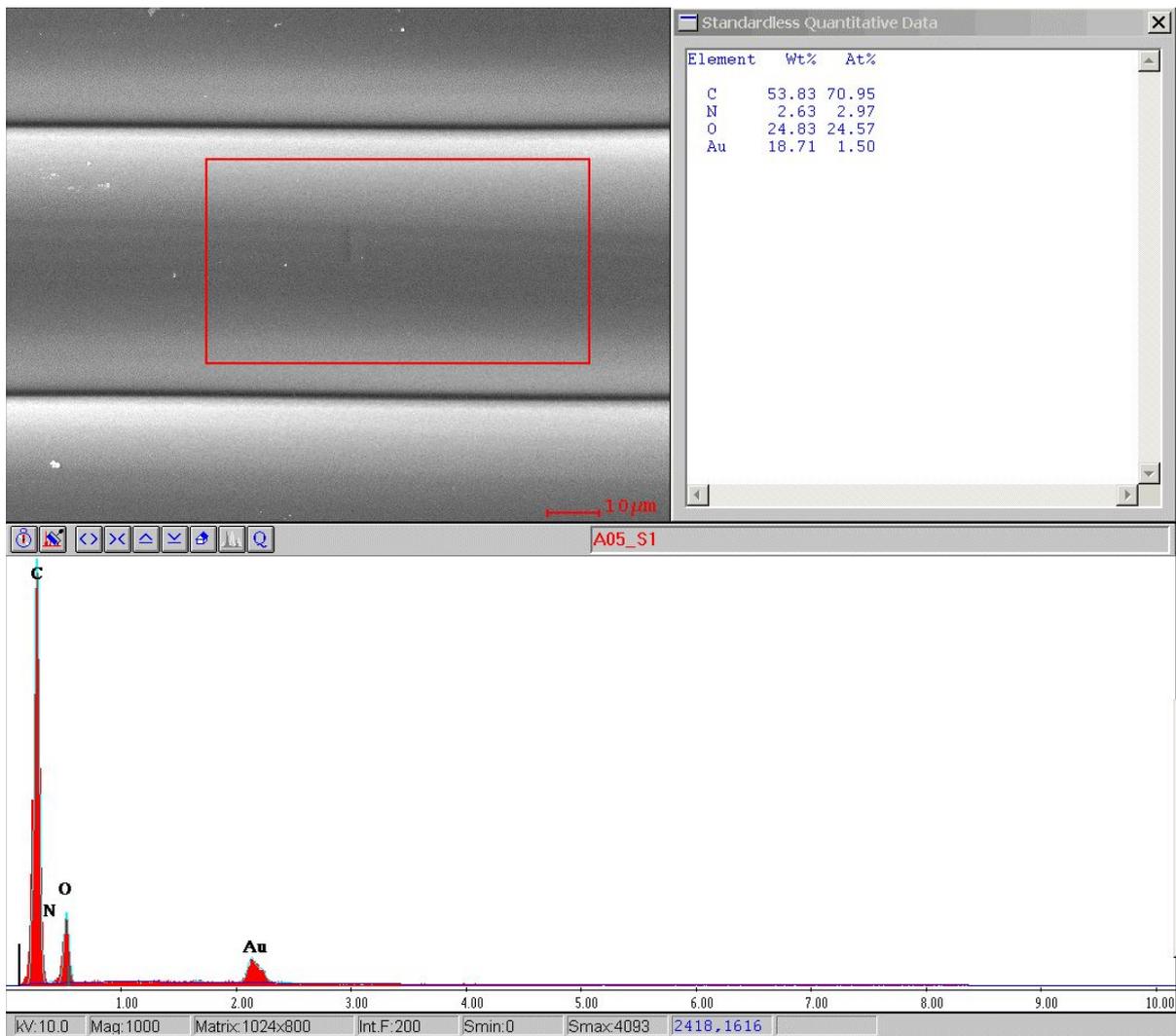


Abb. 168: EDX-Analyse einer Seitenfläche mit Falz von Probe A05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

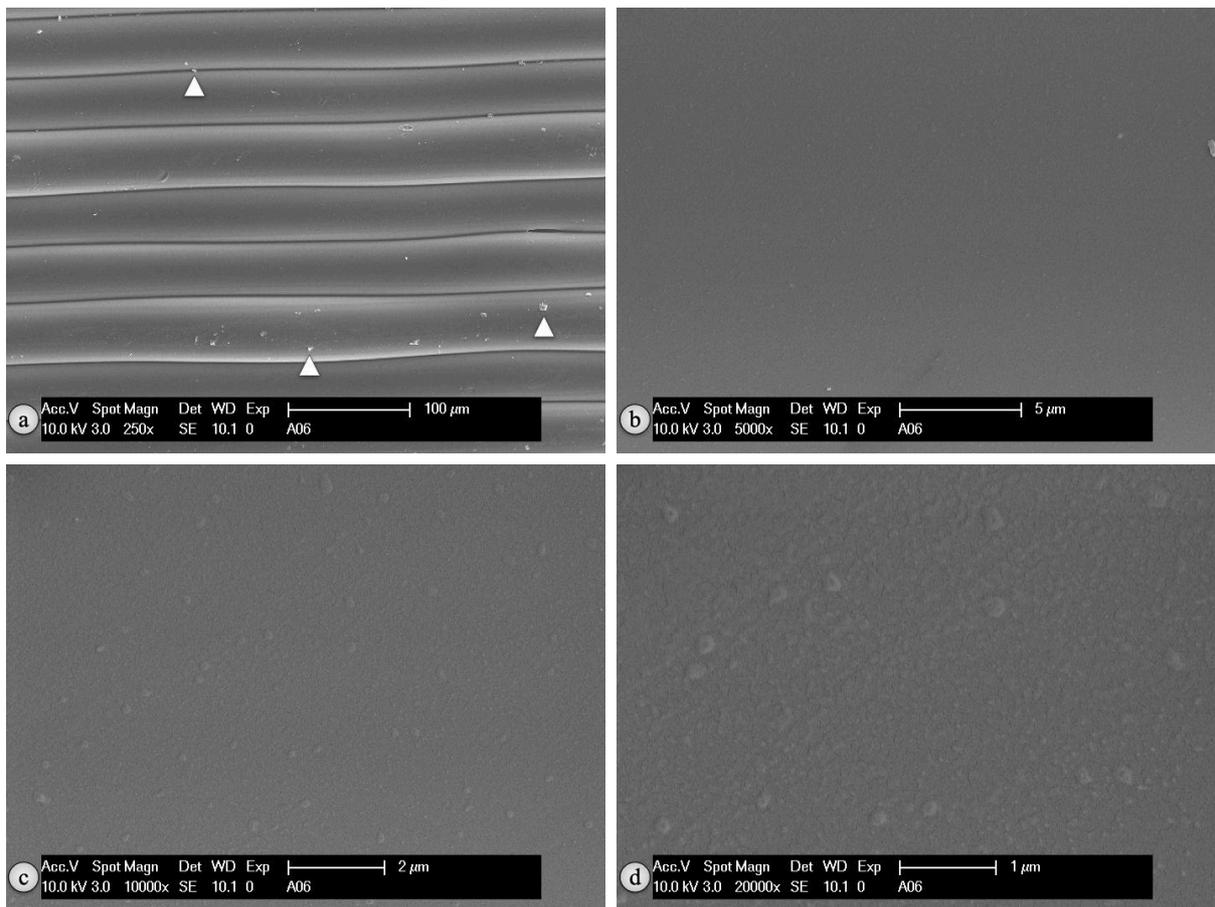


Abb. 169: REM-Aufnahmen einer Seitenfläche von Probe A06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach: ▲ zeigen auf Staubpartikel mit einer Größe von 2 μm bis 10 μm
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach
- d) Vergrößerung 2.000-fach

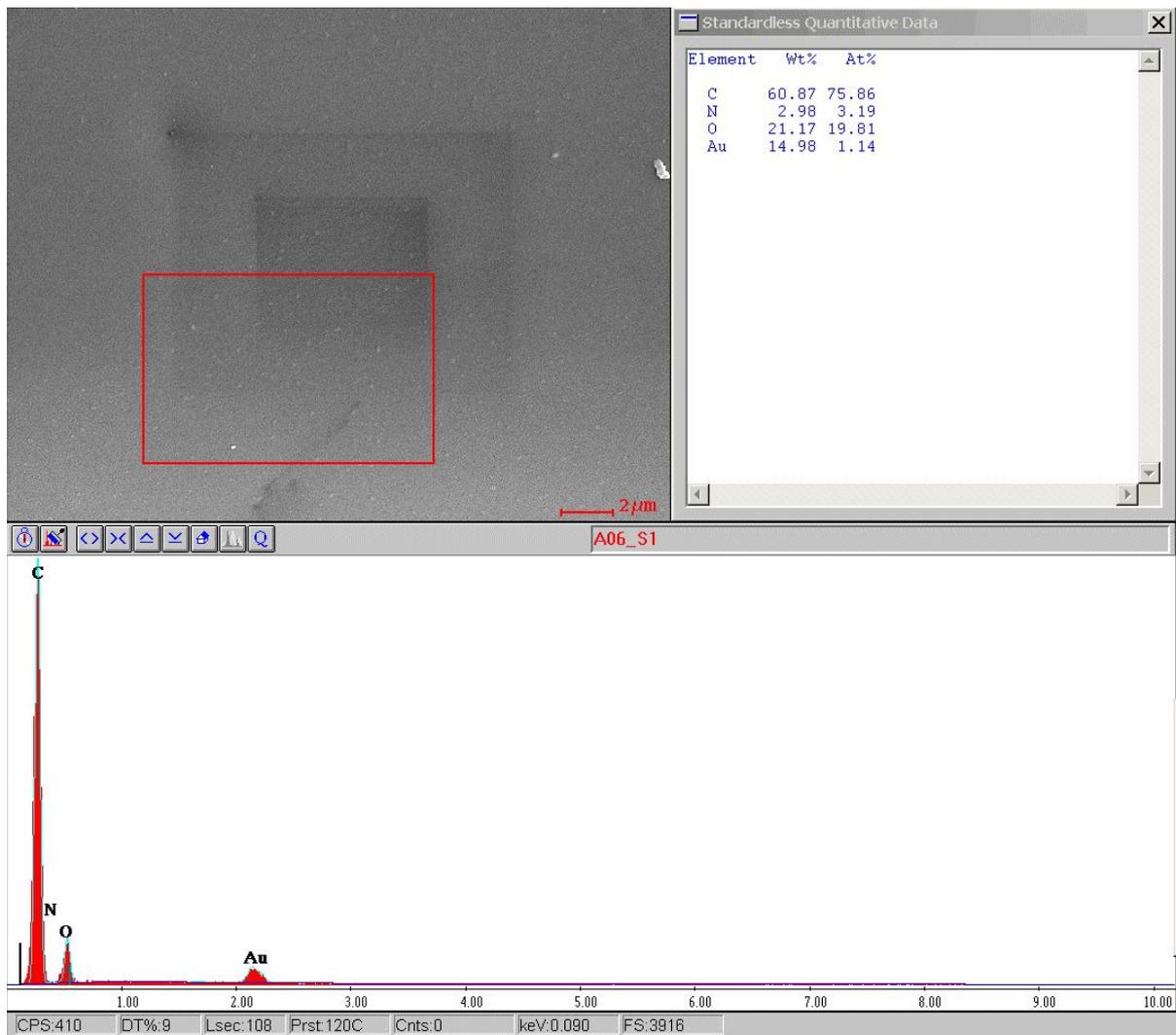


Abb. 170: EDX-Analyse einer Seitenfläche von Probe A06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

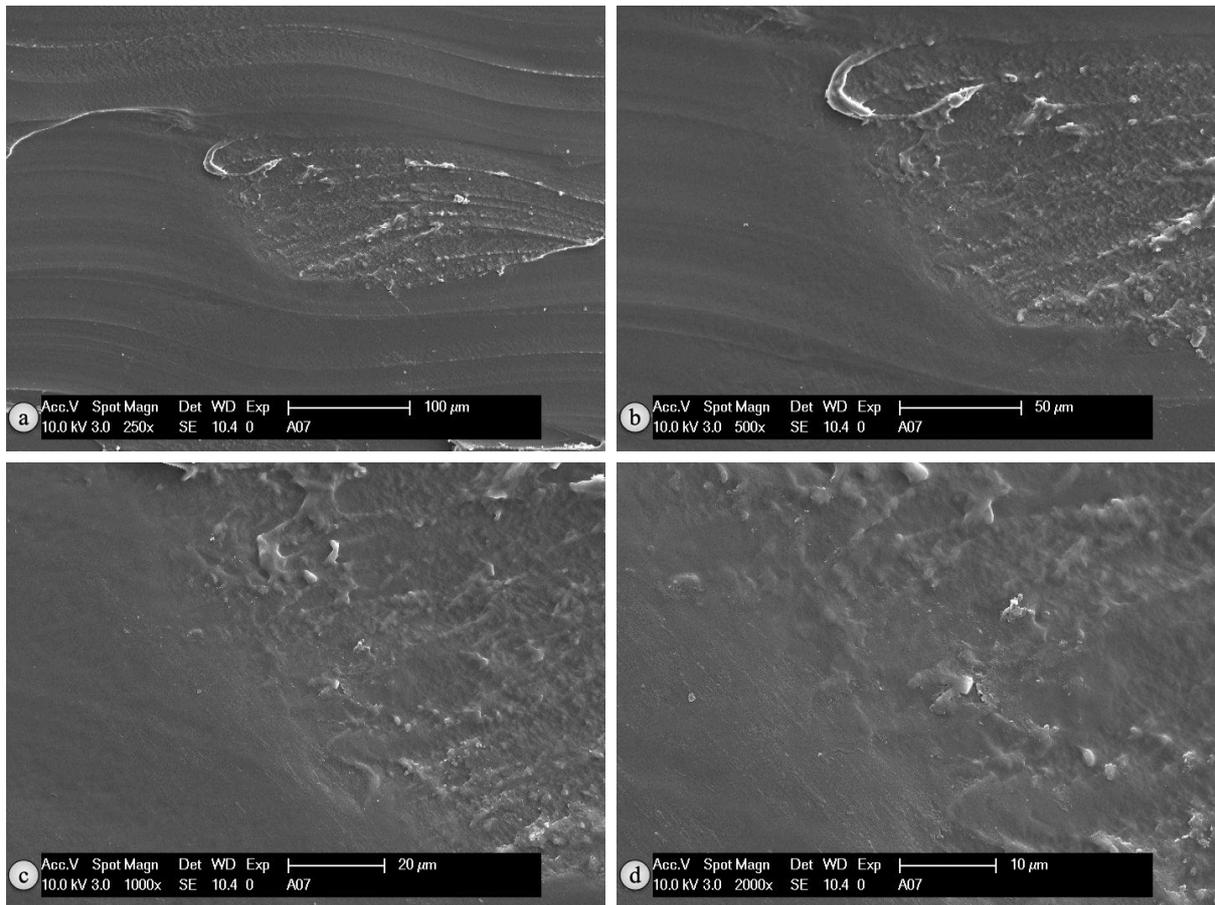


Abb. 171: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe A07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach
- d) Vergrößerung 2.000-fach

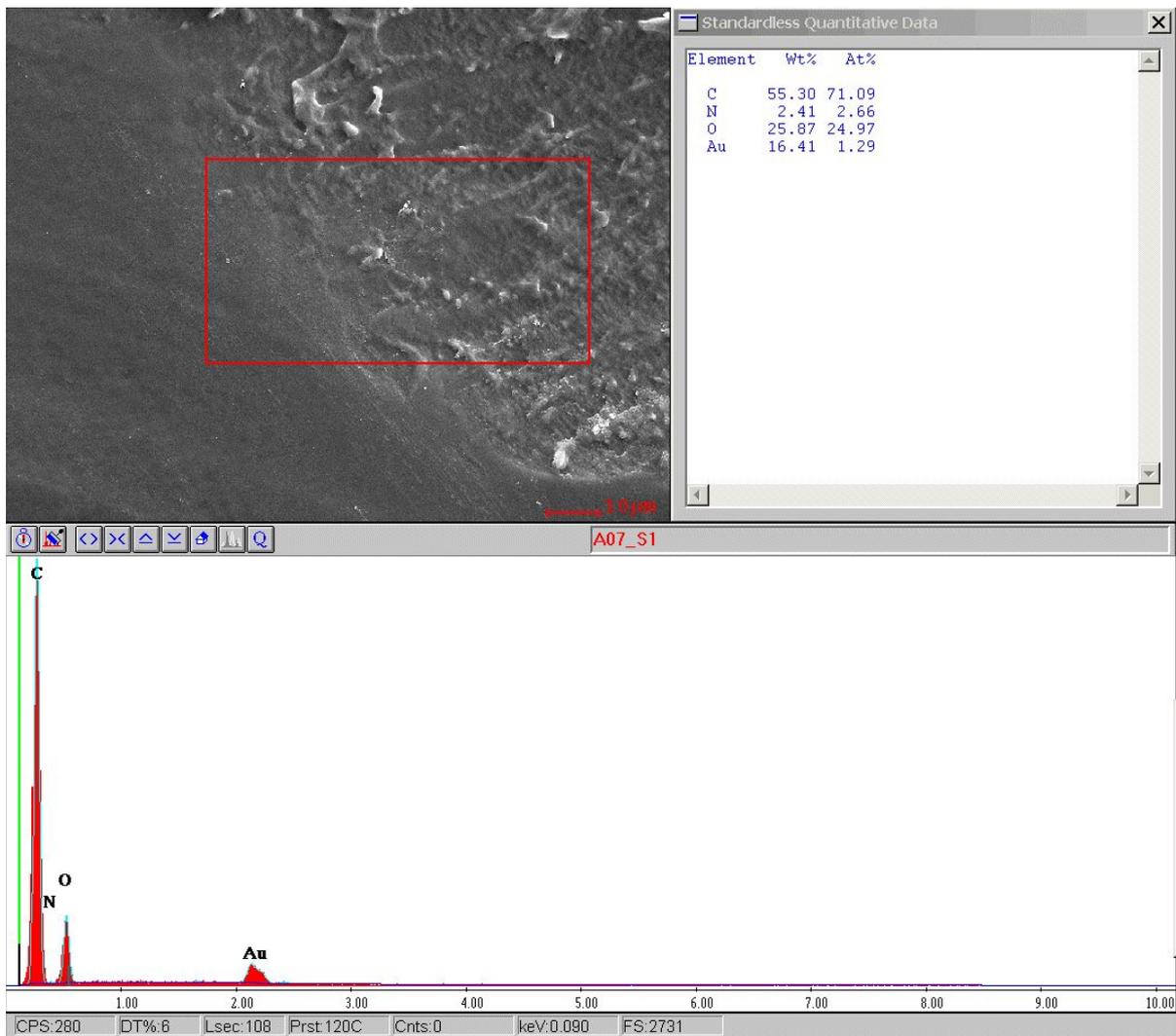


Abb. 172: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe A07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.4.2 Prüfkörper aus PLA-Filament

Eine REM-Betrachtung von Prüfkörpern aus PLA-Filament (*extrudr PLA NX2 weiß*) sollte ebenfalls Aufschluss über die Oberflächenmorphologie der erzielten Druckergebnisse geben [143]. Wie bei Prüfkörpern aus PETG-Filament wurden auch hier für eine fotografische Analyse Seitenflächen mit und ohne Falz sowie die Deckfläche untersucht und ein später erfolgender visueller Vergleich mit Prüfkörpern, die aus beschichtetem PLA gedruckt wurden, durchgeführt [143].

Von Prüfkörpern konnten mittels SE-Detektor Aufnahmen von 250- bis 2.000-facher Vergrößerung erstellt werden [143]. Bei Prüfkörpern, die aus PLA-Filament gefertigt wurden, zeigte sich eine heterogene, raue Oberfläche verglichen mit der glatten Oberflächentextur bei Prüfkörpern aus PETG-Filament [143]. Dabei imponierten bis zu 5 μm großen Partikel (Abb. 173d, Abb. 176d und Abb. 178d) [143]. Hinsichtlich der Oberflächentextur bestand eine Analogie zwischen PLA-Filament (Abb. 137, 139 und 141) und einzelnen Schichten der Prüfkörper [143]: sowohl in Schichten der Prüfkörper als auch im Filament waren Partikel enthalten [143]. Diese variierten in ihrer Größe von 2 μm (Abb. 176d) bis 5 μm (Abb. 173d, Abb. 176d und Abb. 178d).

Im Bereich der Falz waren wie bei Prüfkörper A05 aus PETG-Filament auch bei Prüfkörper E06 (Abb. 176) aus PLA keine scharfe Abbildungen wegen Aufladungsphänomenen möglich [143]. Hier erfolgte ebenfalls eine Betrachtung des Ausschnitts von Seitenflächen ohne Falz. Für nachfolgende REM-Untersuchungen von Prüfkörpern mit Falze aus beschichtetem PETG- und PLA-Filament wurde daher für eine Bildgewinnung ein Ausschnitt ohne Falz gewählt [143]. Oberflächen erschienen bei Prüfkörpern aus PLA durch Vorhandensein von Partikeln rau. Hierbei spielte es keine Rolle, ob Seitenflächen (Abb. 173 und Abb. 176) oder die Deckfläche (Abb. 178) betrachtet wurden. Bei der Deckfläche waren wellenartige Linien durch Bewegung des Druckkopfes wie bei Prüfkörpern aus PETG-Filament erkennbar, jedoch imponierte auch hier die raue Oberfläche.

Zunächst erfolgte eine visuelle Betrachtung von Prüfkörpern E05, E06 und E07, um die Druckqualität von PLA-Filament zu beurteilen [143]. Wie bei Prüfkörpern aus PETG zeigte sich bei allen Prüfkörpern aus PLA eine gleichmäßige Würfelform ohne Verzerrungen [143]. Die Seitenkanten wiesen eine klare Kontur ohne Überschüsse auf [143]. Eine gleichmäßige Schichtenverteilung zeigte sich unter dem REM (Abb. 173 und Abb. 175). Wie bei PETG-Filament war auch hier eine gute Verbindung einzelner Schichten sichtbar. Lückenlos zeigte sich auch die Deckschicht (Abb. 178). Im Vergleich zu Prüfkörpern aus PETG-Filament zeigte PLA-Filament bereits zuvor beschriebene, raue Auflagerungen auf den einzelnen Druckschichten. Haptisch waren jedoch Oberflächen der Prüfkörpern aus PLA-Filament glatter wahrnehmbar als solche aus PETG-Filament [143].

Eine EDX-Materialanalyse sollte mögliche Unterschiede der Massenanteile zwischen PLA-Filament und kubischen Prüfkörper aus PLA-Filament darstellen. Zudem wurde eine Materialanalyse der ubiquitär vorkommenden Partikel (Abb. 173d, Abb. 176d und Abb. 178d) durchgeführt. Als Ursache für eine weiße Färbung des PLA-Filaments konnte Calcium mit Massenanteilen von 4,71% (Abb. 142) bis 7,09% (Abb. 138) nachgewiesen werden, während der Anteil in den Prüfkörpern aus PLA von 5,57% (Abb. 179) bis 6,43% (Abb. 174) [143] reichte. Bei den bis zu 5 µm großen Partikeln gelang bei Prüfkörper E05 eine *Spot-on*-Analyse eines teilweise inkorporierten Partikels (Abb. 175) [143]. Eine *Spot-on*-Analyse war zuvor bei PLA-Filament aufgrund von Aufladung der Proben nicht möglich [143]. Bei der *Spot-on*-Analyse war Calcium mit einem Massenanteil von 22,23% nachweisbar, während Bestandteile von PLA mit 21,55% für Kohlenstoff und 37,31% für Sauerstoff geringer als bei den übrigen Prüfkörperanalysen vertreten waren. Zudem ließ sich durch diese Stichprobenanalyse auch Magnesium mit einem Anteil von 0,46 % nachweisen. Dieser Wert liegt allerdings unterhalb der Nachweisgrenze. Bei den übrigen EDX-Analysen der Prüfkörper E04 bis E06 war Magnesium nicht nachweisbar. Durch die *Spot-on*-Analyse kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Partikeln um Calcium handelt und dieses für die weiße Färbung verantwortlich ist [143].

In PLA sind Kohlenstoff, Sauerstoff und per EDX-Analyse nicht nachweisbarer Wasserstoff enthalten. In PLA-Filament war Kohlenstoff mit einem Massenanteil von 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142) und Sauerstoff von 45,43 % (Abb. 138) bis 48,10 % (Abb. 142) enthalten. In Prüfkörpern aus PLA-Filament reichten Massenanteile für Kohlenstoff von 34,36% (Abb. 174) bis 39,07% (Abb. 179) und für Sauerstoff von 36,84% (Abb. 179) bis 39,49% (Abb. 174) [143]. Der Anteil von Kohlenstoff war in gedruckten Prüfkörpern dementsprechend um bis zu 6,84% erhöht, wohingegen der Anteil von Sauerstoff im Vergleich um bis zu 9,03% zu PLA-Filament verringert war.

Neben Bestandteilen für PLA und Calcium waren in der EDX-Analyse von aus PLA gedruckten Prüfkörpern auch Stickstoff mit Massenanteilen von 2,86% (Abb. 174) bis 3,97% (Abb. 177) und Gold mit Massenanteilen von 15,56% (Abb. 179) bis 16,86% (Abb. 174) enthalten [143]. Im PLA-Filament variierten Stickstoffanteile von 2,17% (Abb. 140) bis 3,03% (Abb. 142) und Goldanteile von 10,96% (Abb. 142) bis 12,64% (Abb. 140) in geringeren Konzentrationen. Gold und Stickstoff entstanden durch den für die Betrachtung im REM notwendigen Beschichtungsprozess [143].

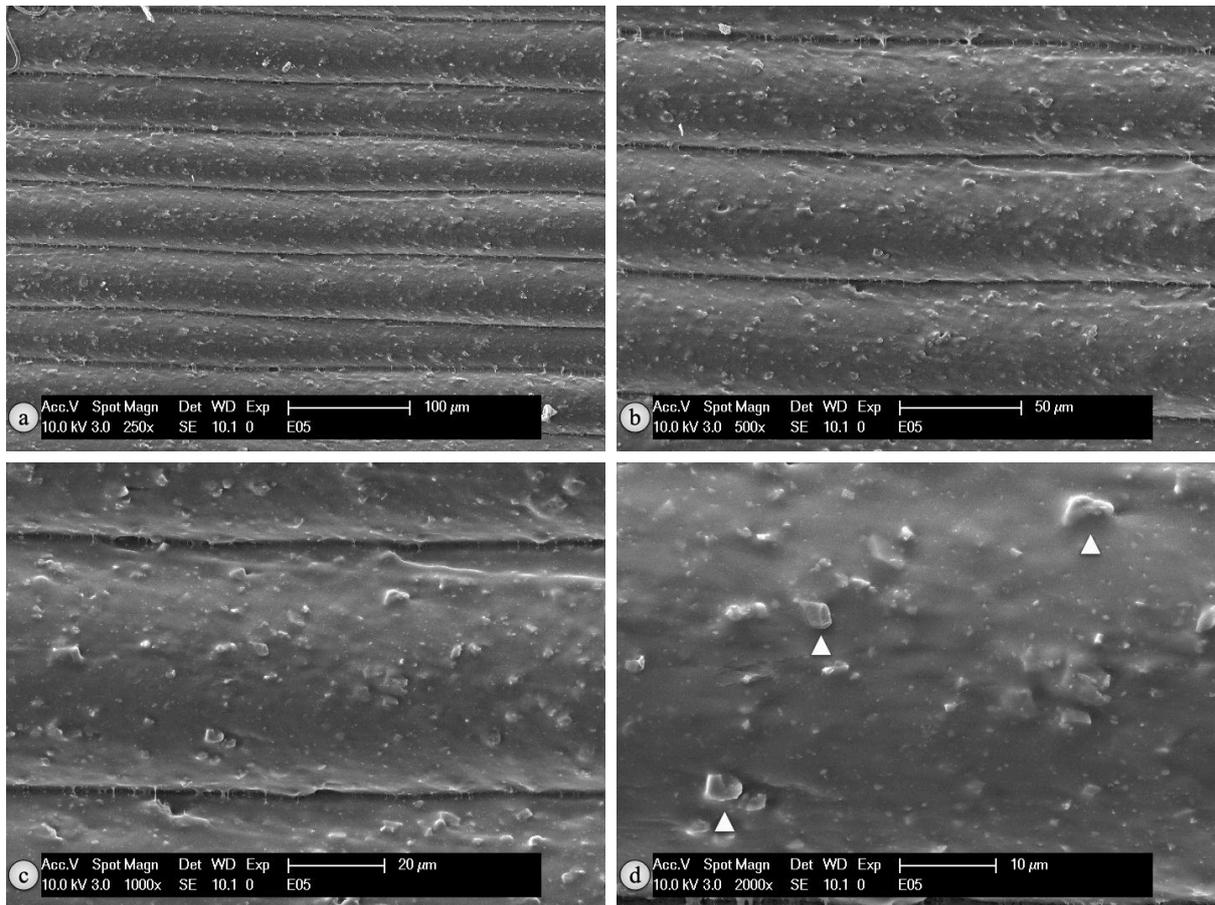


Abb. 173: REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach
- d) Vergrößerung 2.000-fach: ▲ zeigen auf herstellungsbedingte Partikel mit einer Größe von 5 µm

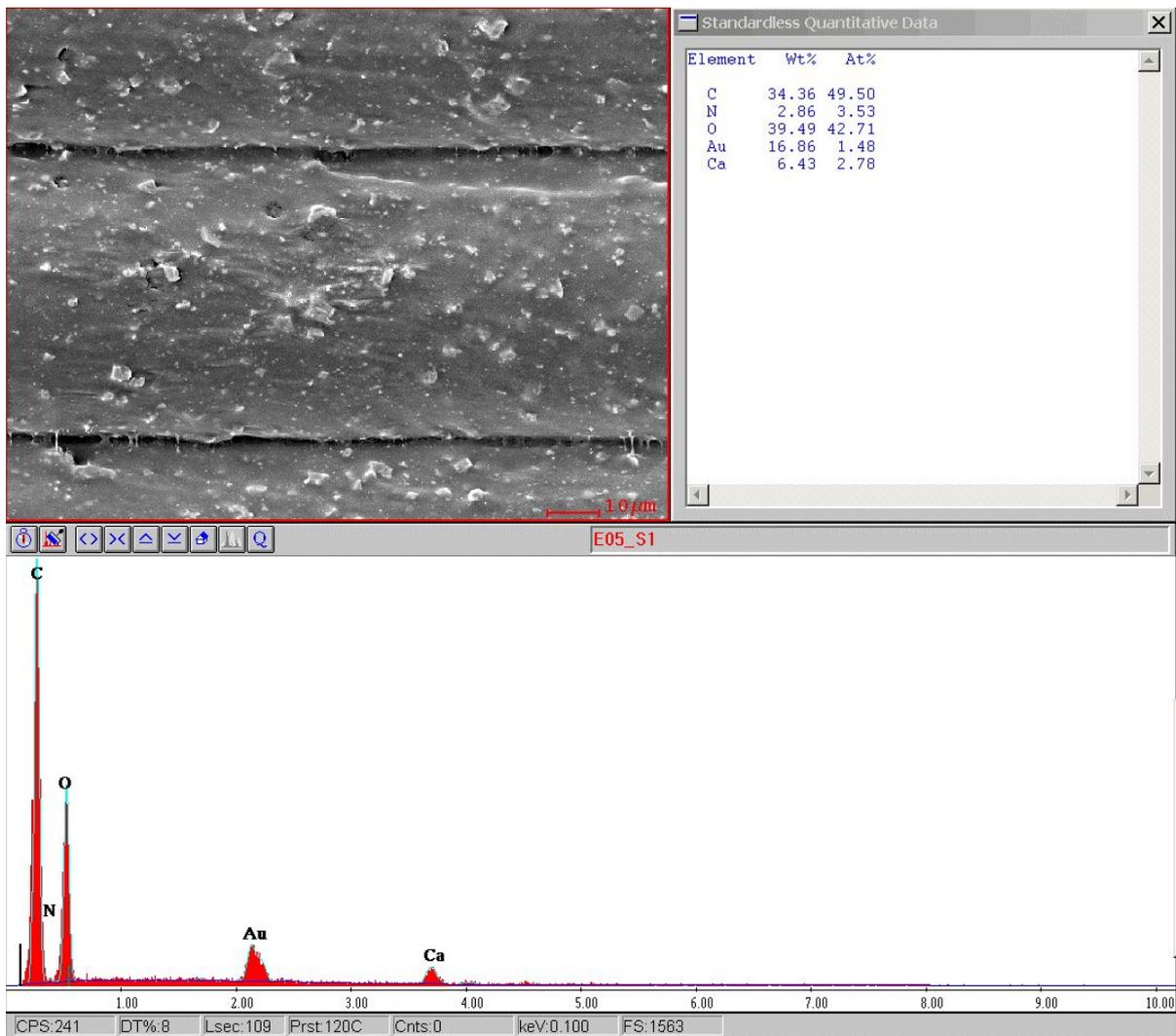


Abb. 174: EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

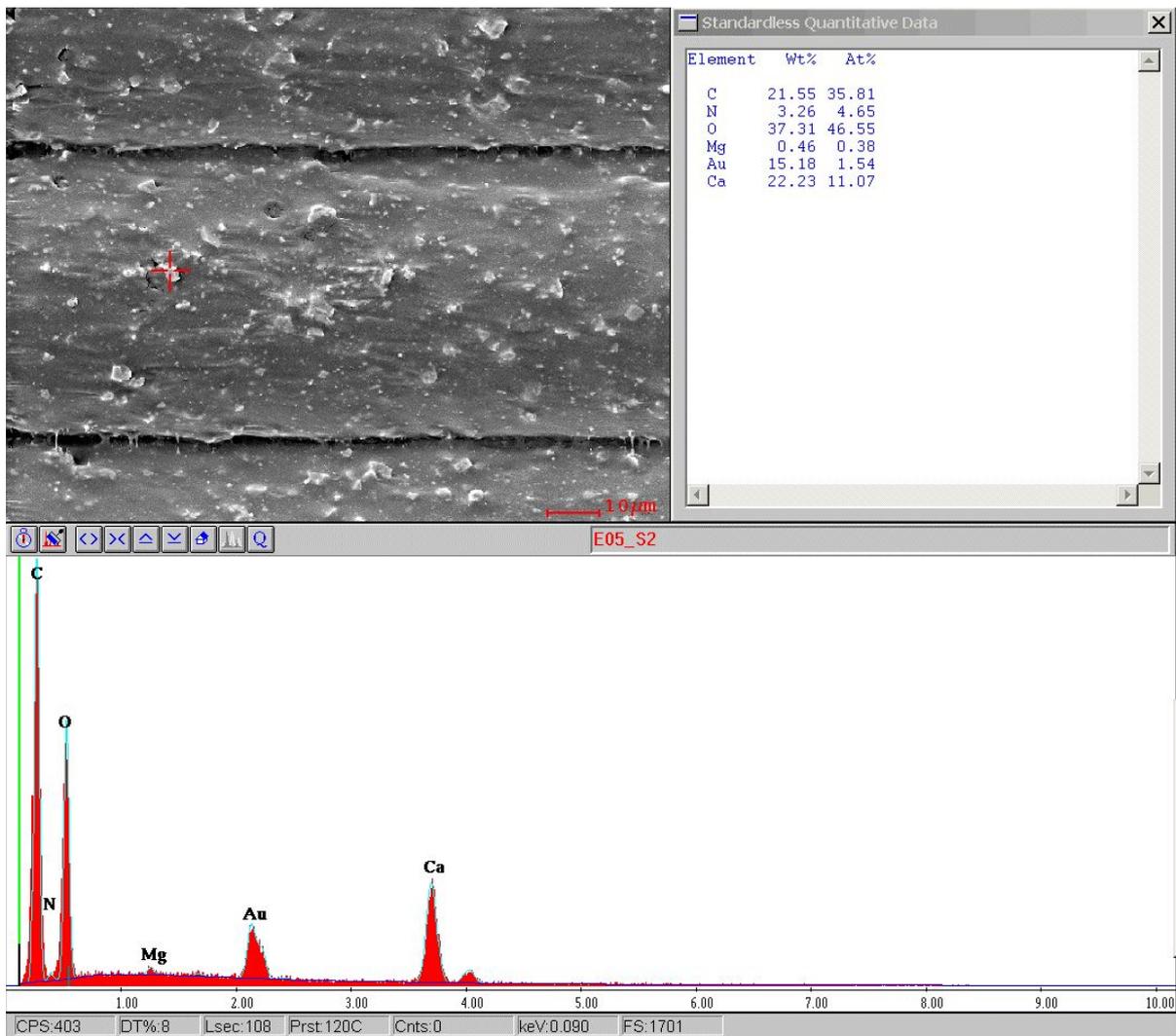


Abb. 175: EDX-Spot-on-Analyse eines inkorporierten Partikels auf der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

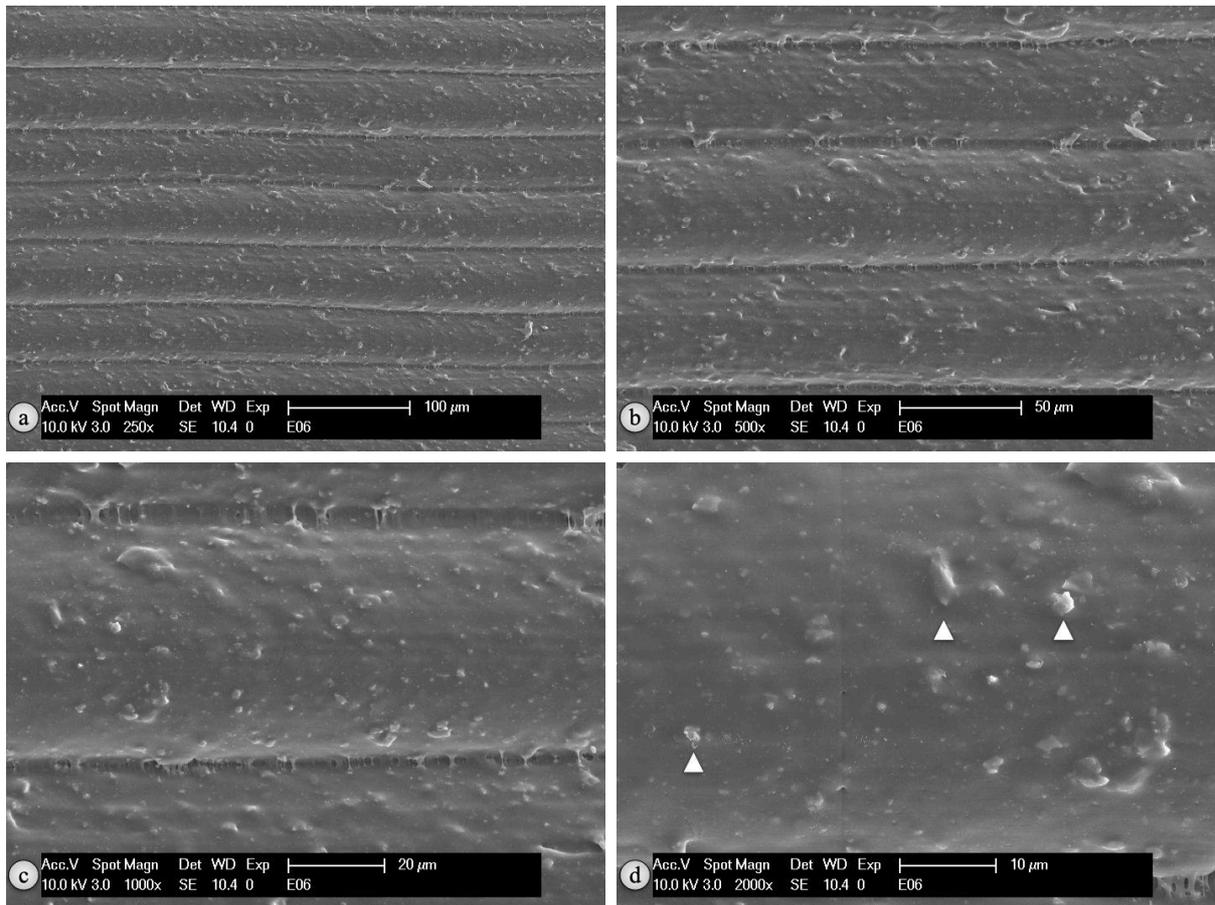


Abb. 176: REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe E06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv.

Abb. 176 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach
- d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigen auf herstellungsbedingte Partikel mit einer Größe von 2 bis 5 µm

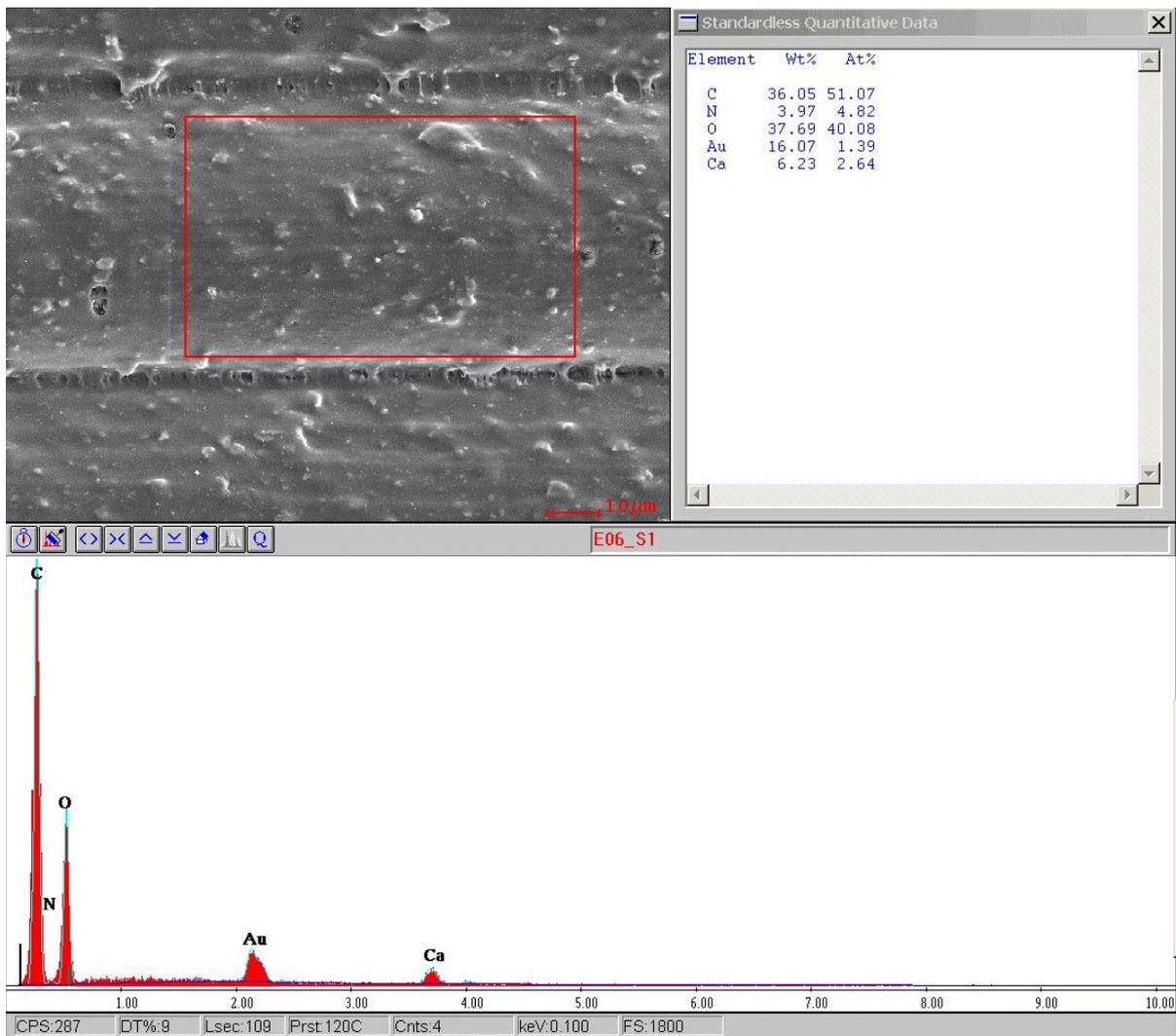


Abb. 177: EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe E06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

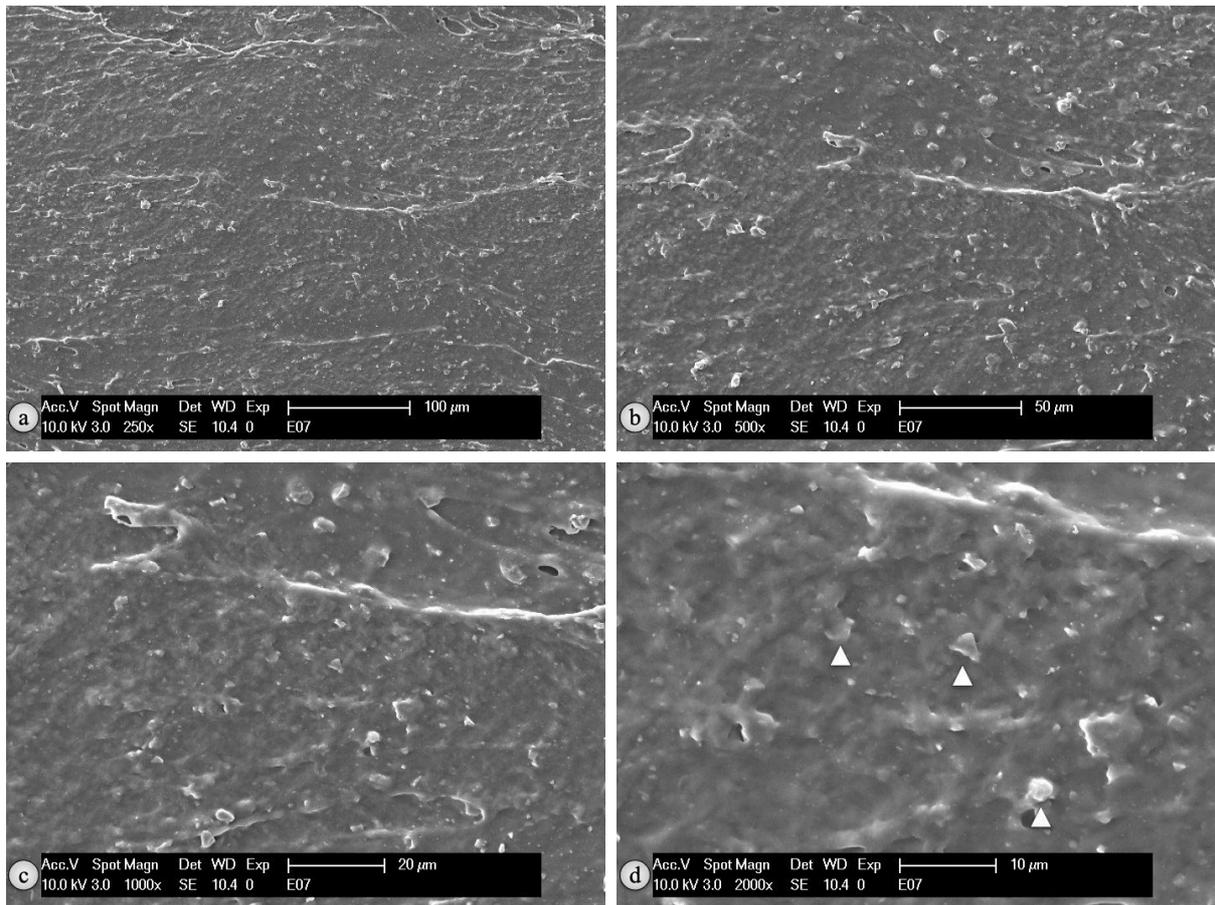


Abb. 178: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe E07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach
- d) Vergrößerung 2.000-fach: ▲ zeigen auf herstellungsbedingte Partikel mit einer Größe von 5 μm

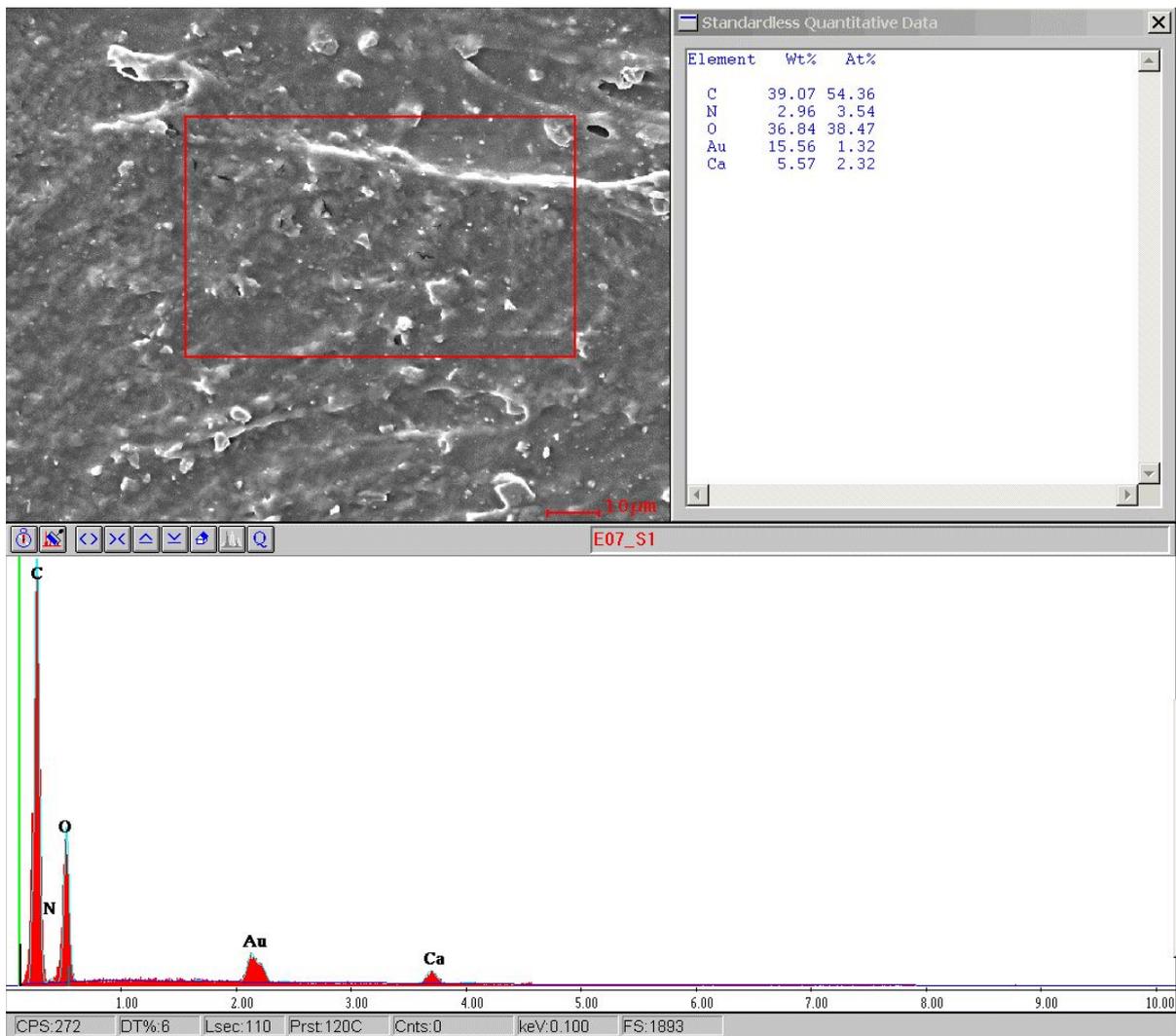


Abb. 179: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe E07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.4.3 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nHA-Beschichtung

Die REM-Analyse von Prüfkörpern, die aus mit Nano-Hydroxylapatit beschichtetem PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*) gefertigt wurden, erfolgte wie zuvor von Seitenflächen mit (Abb. 180a) und ohne Falz (Abb. 182) und der Deckfläche (Abb. 184) [143]. Ein Unterschied der Oberfläche von Prüfkörpern, die aus PETG-Filament mit nHA bestanden und Prüfkörpern, die aus PETG-Filament ohne Zusatz (Abb. 167, Abb. 169 und Abb. 171) gedruckt wurden, zeigte sich durch Vorhandensein von Auflagerung und teilweiser Einlagerung von Partikeln aus nHA.

Von Prüfkörpern B05 bis B07 wurden Aufnahmen in 250- bis 2.000-facher Vergrößerung mittels SE-Detektor gewonnen [143]. Bei Prüfkörper B05 (Abb. 180a) erfolgte eine versuchsweise Betrachtung der Seitenfläche mit Falz. Dies war bis zu 250-facher Vergrößerung möglich, während darüber hinausgehende Vergrößerungen aufgrund von Aufladungen der Probe auch mittels BSE-Detektor nicht möglich waren. Aus diesem Grund erfolgten weitere Vergrößerung von Prüfkörper B05 von der Seitenfläche ohne Falz (Abb. 180b - Abb. 180d). Es erfolgten zudem Betrachtungen der Seitenfläche ohne Falz von Prüfkörper B06 (Abb. 182) und der Deckfläche von Prüfkörper B07 (Abb. 184). Zeigten sich bei Prüfkörpern aus PETG (Abb. 167, Abb. 169 und Abb. 171) glatte Oberfläche, imponierten bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament hergestellt wurden, Rauigkeiten [143]. Diese stellten sich als inkorporierte Partikel aus nHA mit Größen von 2 μm (Abb. 182d) bis 25 μm (Abb. 180c) und als agglomerierte, nur teilweise inkorporierte Nano-Hydroxyl-apatit-Partikel mit einer Größe von bis zu 10 μm (Abb. 182d und Abb. 184d) dar [143].

Für die Analyse der Druckqualität des mit nHA beschichteten PETG-Filaments wurden zunächst die drei Prüfkörper B05, B06 und B07 betrachtet. Diese zeigten wie die Kontrollgruppe aus PETG-Filament eine gleichmäßige, kubische Form und waren nicht windschief [143]. Wie bei der Kontrollgruppe schlossen die Seitenkanten formkongruent ohne Überschüsse ab [143]. Die Seitenflächen (Abb. 180 und Abb. 182) zeigten bei Betrachtung mittels REM eine gleichmäßige Schichtenverteilung sowie eine gute Verbindung zwischen den Schichten. Im Vergleich zur Kontrollgruppe von Prüfkörpern aus PETG ohne Zusatz imponierten Inkorporationen von nHA als oberflächliche Auflagerungen der einzelnen Schichten (Abb. 180c), die sich teilweise auch zwischen den Schichten (Abb. 183) befanden. Auflagerungen zeigten sich auch bei Betrachtung der Deckschicht (Abb. 184), die ebenfalls lückenlos gefüllt war. Bei taktilem Berührung war kein Unterschied zwischen Prüfkörpern aus unbeschichtetem PETG und aus mit nHA beschichtetem PETG feststellbar [143].

Mit EDX wurden kubische Prüfkörper einer Materialanalyse unterzogen. Da die Verteilung von Nano-Hydroxylapatit sporadisch erfolgte, wurde für jeden Prüfkörper eine individuelle Einstellung der Analysefenster hinsichtlich von Position und Größe vorgenommen [143]. Als erstes erfolgte eine Betrachtung der Massenanteile der Oberflächenzusammensetzung für PETG [143]. Kohlenstoff machte einen Massenanteil von 11,99% (Abb. 185) bis 19,48% (Abb. 183) aus, während dieser für Sauerstoff von 20,42% (Abb. 183) bis 38,76% (Abb. 181) reichte [143]. Aufgrund der notwendigen

Beschichtung war Stickstoff mit Massenanteilen von 3,17% (Abb. 185) bis 7,26% (Abb. 181) und Gold mit 16,02% (Abb. 185) bis 18,55% (Abb. 183) nachweisbar [143].

Ursache für die starke Streuung der Massenanteile bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PETG waren Größe und Position der Analysefenster, die anhand des unregelmäßigen Pulverniederschlags von nHA ausgewählt wurden [143]. Aus diesem Grund wurde nur ein Vergleich der Massenanteile von nHA in PETG mit der Kontrollgruppe von nHA-Pulver (Abb. 128) vorgenommen. Dabei ließ sich Calcium in allen Prüfkörpern mit Massenanteilen von 12,84% (Abb. 181) bis 25,72% (Abb. 183) nachweisen [143]. Die Massenanteile von Calcium übertrafen dabei jene der nHA-Kontrolle mit 17,04% (Abb. 128). Phosphor ließ sich bei Prüfkörper B05 (Abb. 181) nicht nachweisen, dafür aber mit Massenanteilen von 9,92% (Abb. 183) bei Prüfkörper B06 und 12,21% (Abb. 185) bei Prüfkörper B07 [143]. Neben den oben genannten charakteristische Elementen für Hydroxylapatit ist auch Sauerstoff enthalten, der aufgrund der Auswahl der Analysefenster ebenfalls mit dem Massenanteil des enthaltenen Sauerstoffs der Pulver-Kontrollgruppe verglichen wird. Für Sauerstoff der Prüfkörper aus mit nHA beschichtetem PETG konnten Massenanteile von 20,42% (Abb. 183) bis 38,76% (Abb. 181) ermittelt werden [143], wodurch der Massenanteil von 30,76% (Abb. 128) übertroffen wurde.

In allen Prüfkörpern war Natrium mit Massenanteilen von 0,39% (Abb. 183) bis 1,60% (Abb. 181) enthalten [143]. Fluor war mit 1,55% in Prüfkörper B06 (Abb. 183) und in B07 (Abb. 185) mit 2,99% nachweisbar [143]. Zudem wurden Aluminium mit Massenanteile mit 4,00%, Chlor mit 0,78% und Kalium mit 2,19% (Abb. 181) analysiert [143].

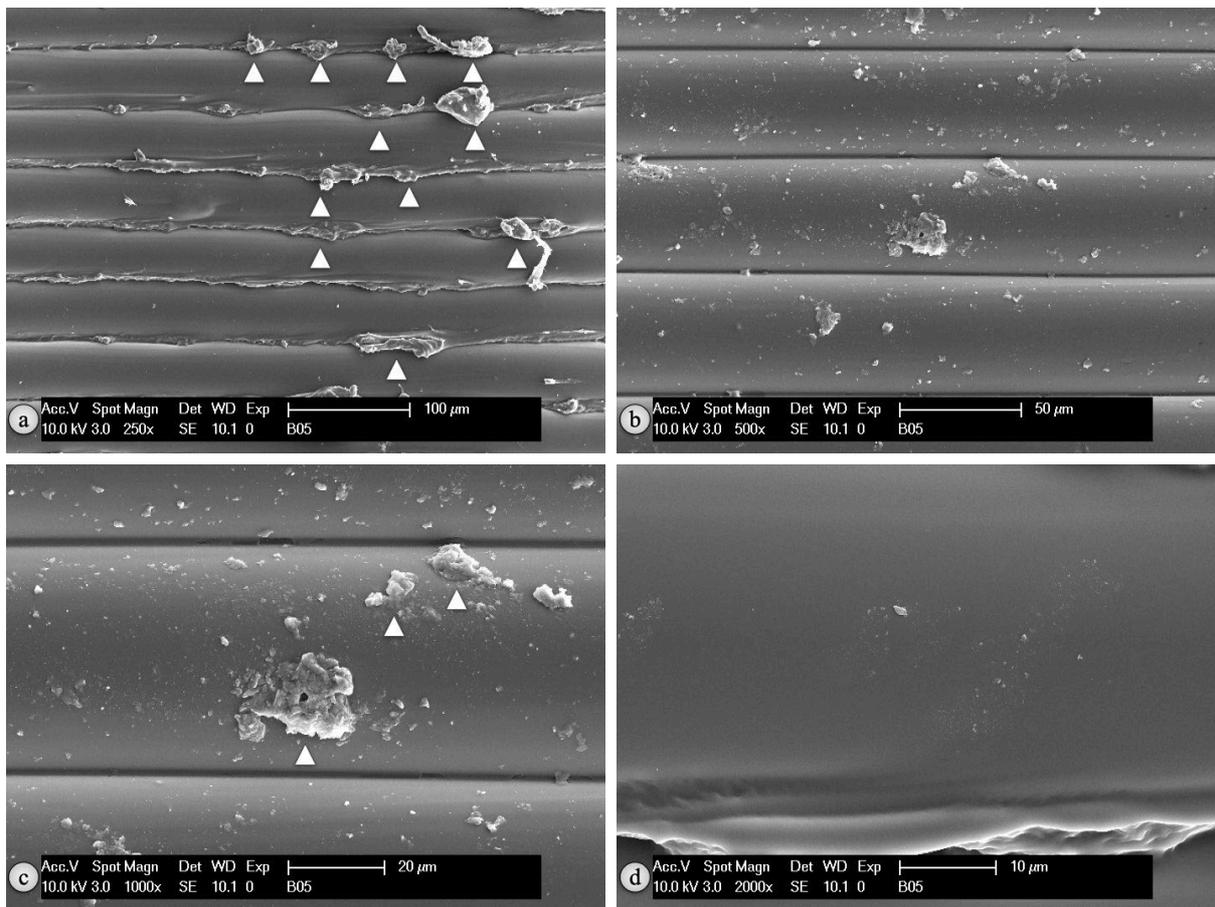


Abb. 180: REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe B05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG. Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 250-fach:

▲ zeigen auf Erhebungen im Bereich der Falz mit einer Größe von bis zu 50 μm

b) Vergrößerung 500-fach: Seitenfläche aufgrund von Aufladung ohne Bereich des Falzes

c) Vergrößerung 1.000-fach: Seitenfläche aufgrund von Aufladung ohne Bereich des Falzes

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 5 μm bis zu 25 μm

d) Vergrößerung 2.000-fach: Seitenfläche aufgrund von Aufladung ohne Bereich des Falzes

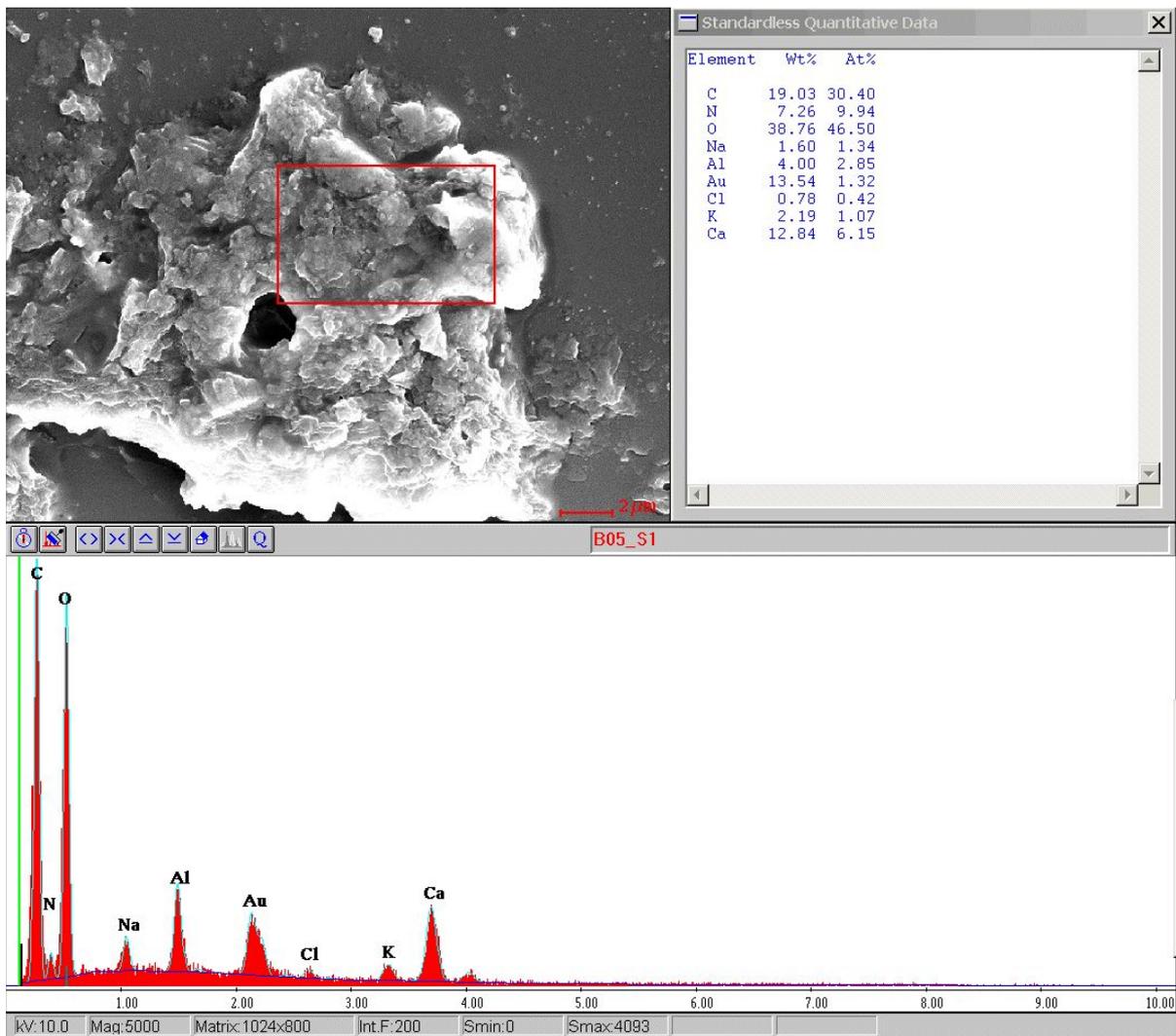


Abb. 181: EDX-Analyse der Seitenfläche mit Falz von Probe B05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

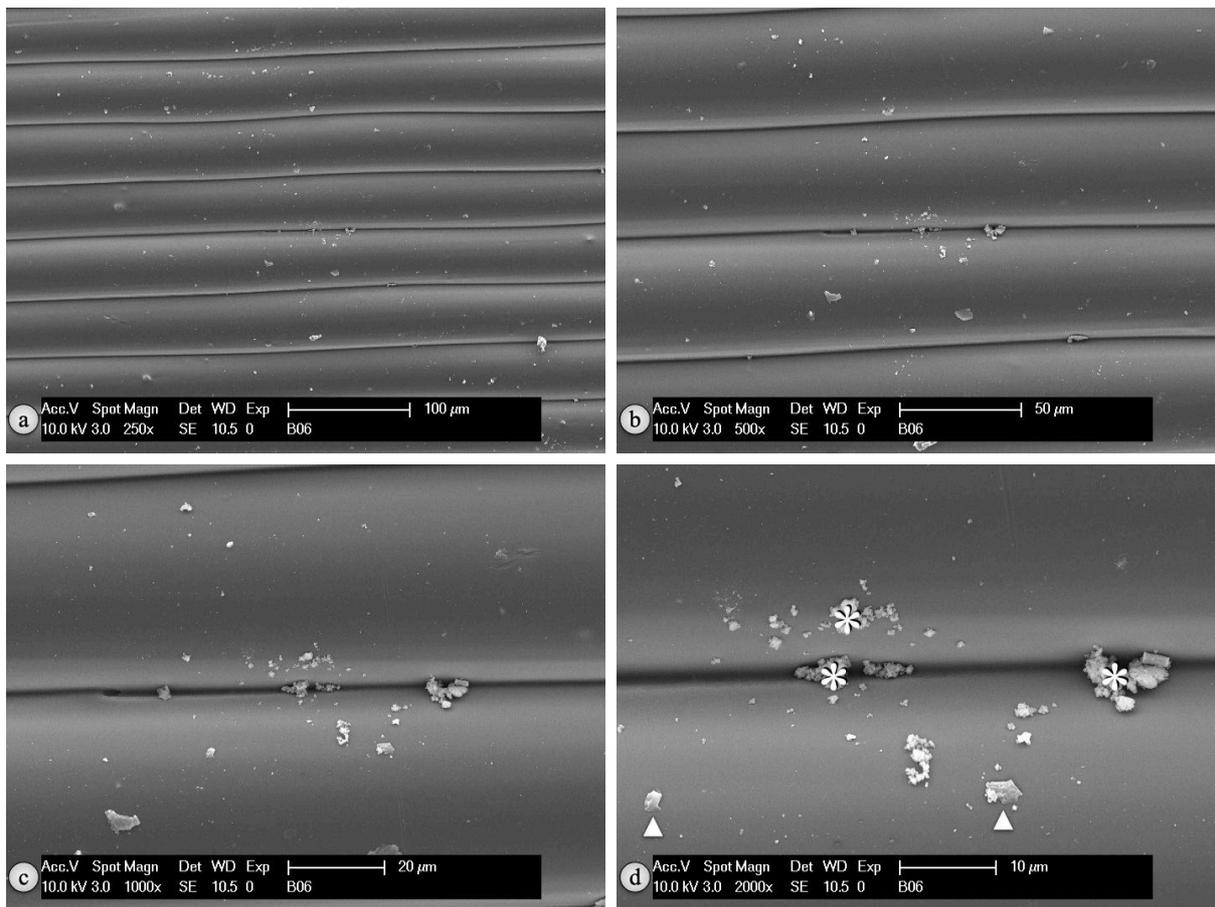


Abb. 182: REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe B06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG.

Abb. 182 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach

c) Vergrößerung 1.000-fach

d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 5 µm,

* zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 10 µm

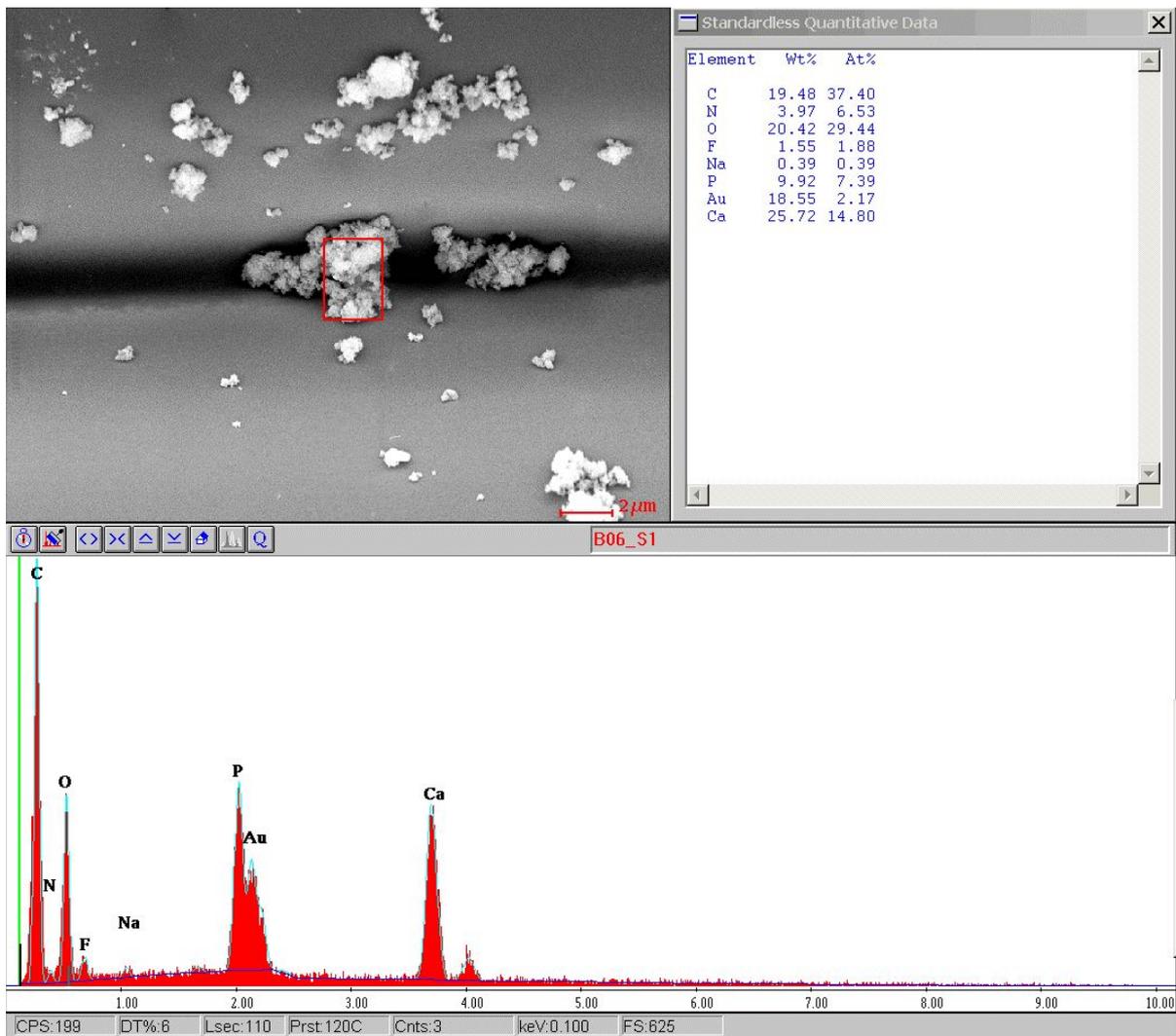


Abb. 183: EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe B06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

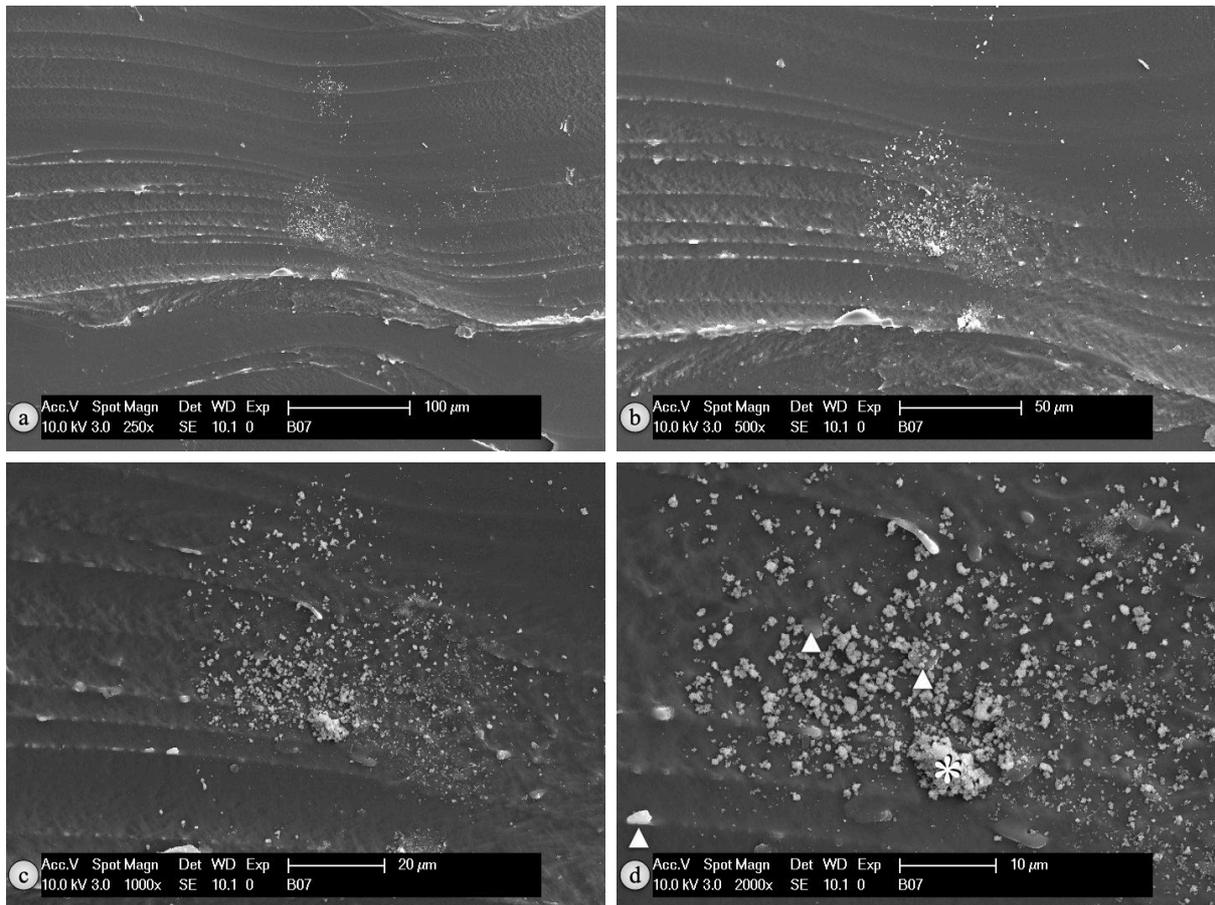


Abb. 184: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe B07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG. Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach

c) Vergrößerung 1.000-fach

d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 5 µm,

* zeigt auf agglomerierte nHA-Partikel mit einer Größe von 10 µm

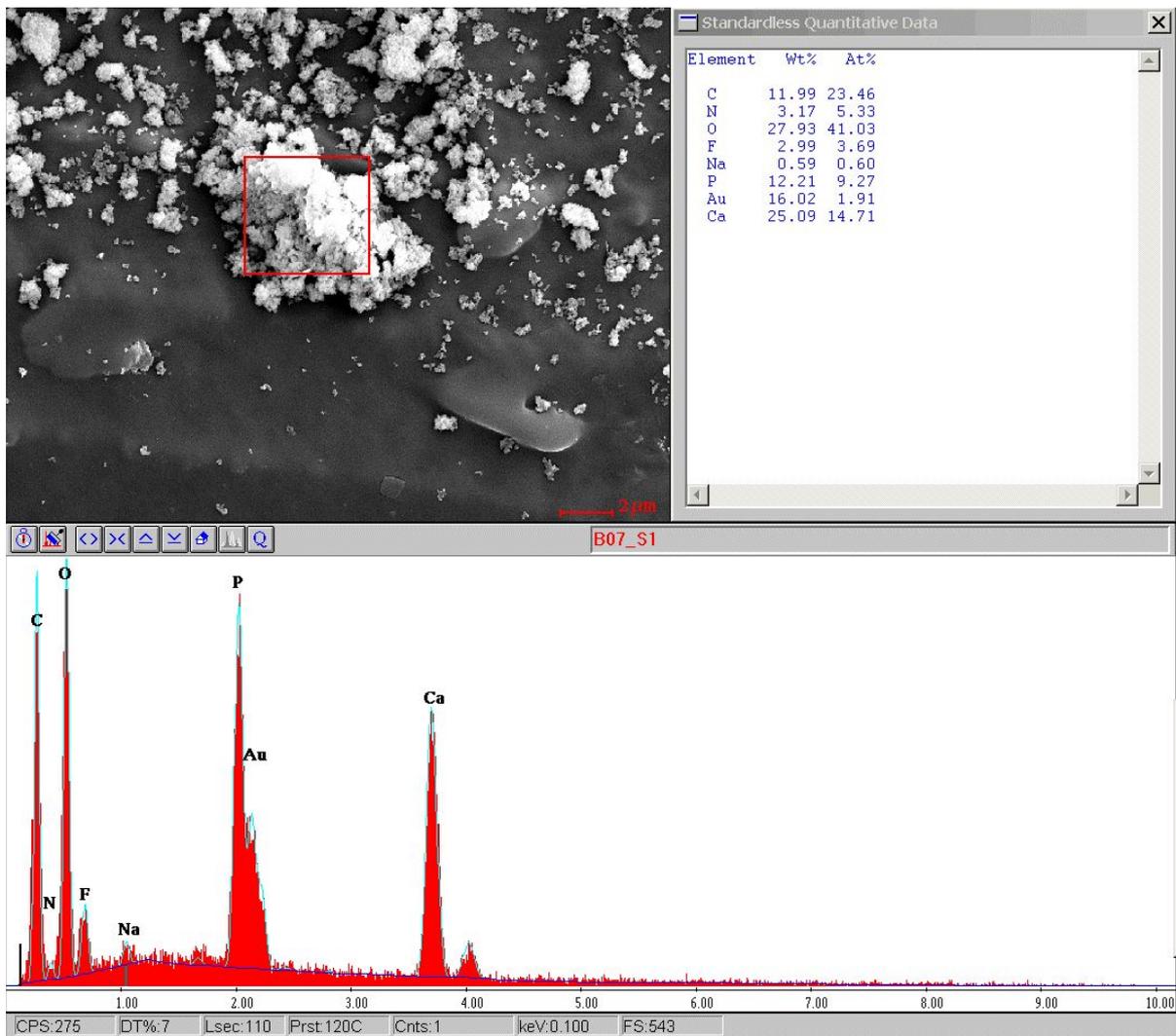


Abb. 185: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe B07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.4.4 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nHA-Beschichtung

Auch bei Prüfkörpern, die aus mit Nano-Hydroxylapatit beschichtetem PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) hergestellt wurden, erfolgte eine REM-Untersuchung der Seitenflächen mit (Abb. 186) und ohne Falz (Abb. 188) sowie der Deckfläche (Abb. 190).

Für Prüfkörper F05 (Abb. 186) und F06 (Abb. 188) wurden REM-Aufnahmen der Seitenflächen mittels SE-Detektor von 250- bis 2.000-facher Vergrößerung [143] angefertigt, während dies bei der Deckfläche von Prüfkörper F07 (Abb. 190) aufgrund von Aufladungen nur bis 1.000-facher Vergrößerung möglich war. Eine Betrachtung des Falzes war bei Prüfkörper F05 ebenfalls aufgrund von Aufladungsphänomenen nicht möglich, daher konnte nur eine Betrachtung des Ausschnittes ohne Falz vorgenommen werden (Abb. 186).

Die heterogene, raue Oberfläche von Prüfkörpern aus reinem PLA (Abb. 173, Abb. 176 und Abb. 178) zeigte sich auch bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA, wobei sich hier zusätzliche Auflagerungen zur rauen Oberflächentextur durch eine partielle Einlagerung an Partikeln aus nHA zeigten [143]. In einzelnen Druckschichten zeigten sich Nano-Hydroxylapatit-Partikel mit Größen, die von 2 μm (Abb. 186c, Abb. 188b-d) bis 20 μm (Abb. 190b und c) reichten [143]. Ein Abtasten dieser Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop bewirkte keine Änderung ihrer Position [143]. Dennoch waren nicht alle Partikel aus Nano-Hydroxylapatit vollständig in der Oberfläche des PLA-Filaments inkorporiert, wie beispielsweise ein 10 μm großer Partikel (Abb. 188b - d) [143].

Eine visuelle Betrachtung zur Beurteilung der Druckqualität wurde bei Prüfkörpern F05, F06 und F07 durchgeführt, um die Druckqualität von mit nHA beschichtetem PLA-Filament zu untersuchen [143]. Auch bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA zeigte sich bei allen Prüfkörpern eine regelmäßige Würfelform ohne Abweichung [143]. Dabei wiesen die Seitenkanten formkongruente Abschlüsse ohne Überschüsse auf [143]. Ebenso zeigte sich im REM eine gleichbleibende Schichtenverteilung (Abb. 186 und Abb. 188). Wie bei den Prüfkörpern zuvor war auch hier ein bündiger Kontakt einzelner Schichten sichtbar [143]. Die Deckschicht war frei von Lücken (Abb. 190). Dementsprechend wies das Filament aus mit nHA beschichtetem PLA gute Druckergebnisse der Prüfkörper auf. Zusätzlich zu produktionsbedingten Calcium-Partikeln waren in Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA Auflagerungen von nHA-Partikeln (Abb. 186c, Abb. 188c und Abb. 190c) im REM sichtbar. Haptisch war jedoch kein Unterschied zu Prüfkörpern aus PLA ohne Zusatz wahrnehmbar [143]. Oberflächen von Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA-Filament vermittelten ein glatteres Oberflächenfinish als solche aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament [143].

Mit EDX wurden Prüfkörper F05 - F07 einer Materialanalyse unterzogen. Wie bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG hergestellt wurden, erschien die Verteilung von Partikeln aus nHA vereinzelt [143]. Die Auswahl der Analysefenster wurde erneut individuell angepasst, um Regionen inkorporierter nHA-Partikel darstellen zu können [143]. Wie bei der EDX-Analyse von Prüfkörpern

aus mit nHA beschichtetem PETG zuvor wurden dafür variierende Positionen und Größen der Analysefenster gewählt, wodurch Vergleiche mit Prüfkörpern aus PLA ohne Beschichtung nur eingeschränkt möglich waren [143].

Bei Analyse der Massenanteile von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA hergestellt wurden, zeigten sich Werte, die für Kohlenstoff von 7,69% (Abb. 189) bis 16,58 % (Abb. 191) und für Sauerstoff von 31,25% (Abb. 191) bis 37,99% (Abb. 189) reichten [143]. Bei Prüfkörpern der Kontrollgruppe aus PLA-Filament reichten die Massenanteile für Kohlenstoff von 34,36% (Abb. 174) bis 39,07% (Abb. 179) und für Sauerstoff von 36,84% (Abb. 179) bis 39,49% (Abb. 174) [143]. Ein Vergleich der Massenanteile von Sauerstoff wurde aufgrund der gewählten Analysefenster mit der Kontrollgruppe von nHA-Pulver vorgenommen.

In allen drei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA zeigten sich mittels EDX-Analyse Massenanteile von Calcium von 21,89% (Abb. 191) bis 32,60% (Abb. 187) [143]. Massenanteile von Calcium wurden wie die von Sauerstoff ebenfalls aufgrund der gewählten Analysefenster mit der Kontrollgruppe von nHA-Pulver verglichen. Mit nHA beschichtetem PLA hergestellte Prüfkörper wurden mittels EDX-Analyse auf Bestandteile von Nano-Hydroxylapatit untersucht. Dabei erfolgte ein Vergleich mit der Kontrollgruppe von nHA-Pulver (Abb. 128). Massenanteile aus Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA-Filament hergestellt wurden, betragen für Sauerstoff 31,25% (Abb. 191) bis 37,99% (Abb. 189) und reichten für Phosphor von 9,02% (Abb. 191) bis 10,90% (Abb. 189) [143].

In Prüfkörper F07 war zudem Natrium mit einem Massenanteil von 0,68% (Abb. 191) unterhalb der Nachweisgrenze enthalten [143].

Gold war mit 16,78% (Abb. 191) bis 17,61% (Abb. 189) und Stickstoff mit Massenanteilen von 2,80% (Abb. 187) bis 3,80% (Abb. 191) nachweisbar, wobei sich das Vorkommen dieser Elemente durch den Prozess des *Sputterns* erklären lässt [143]. Massenanteile von Gold und Stickstoff liegen in ähnlichen Bereichen wie die der Kontrollgruppe von Prüfkörpern aus PLA ohne Beschichtung mit Massenanteilen für Stickstoff von 2,86% (Abb. 174) bis 3,97% (Abb. 177) und für Gold von 15,56% (Abb. 179) bis 16,86% (Abb. 174) [143].

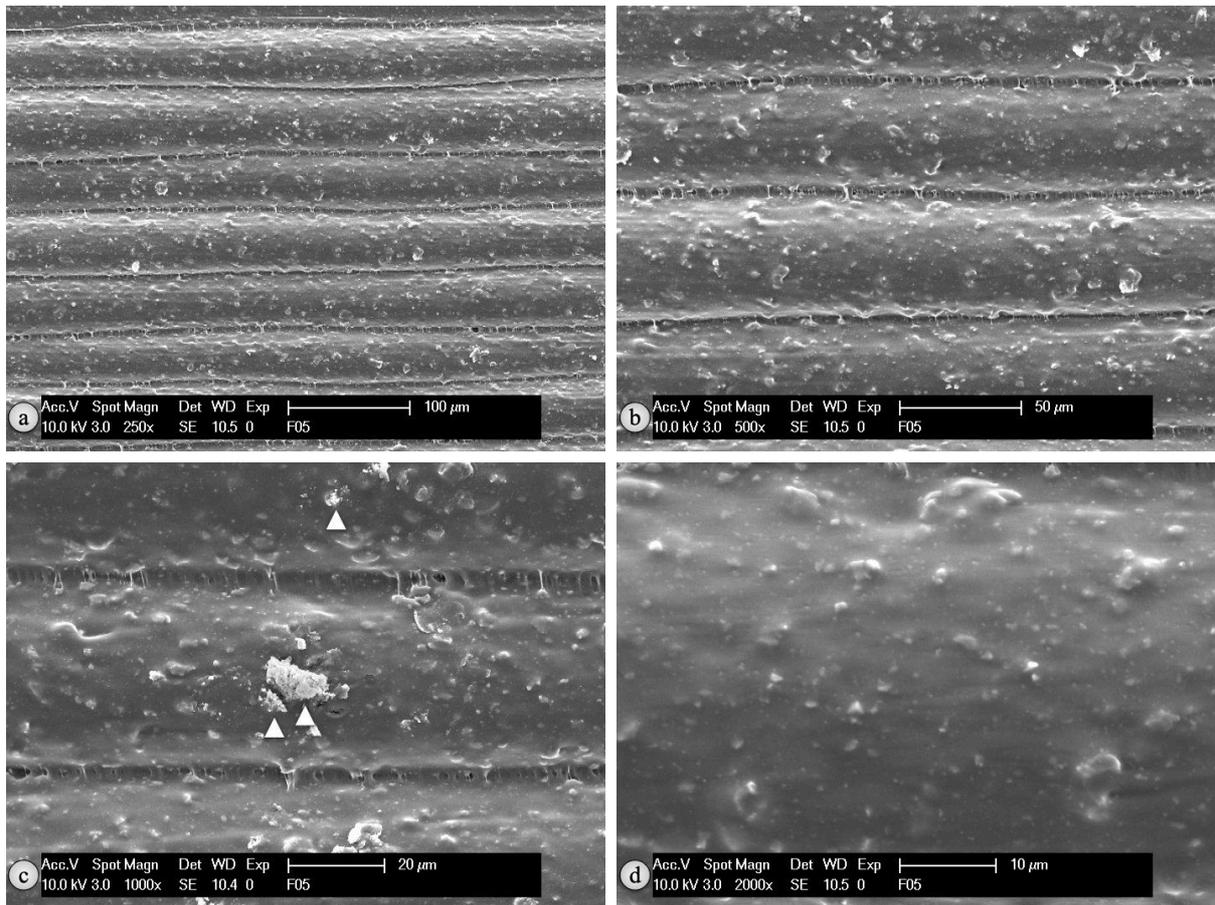


Abb. 186: REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe F05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA. Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 15 µm

d) Vergrößerung 2.000-fach

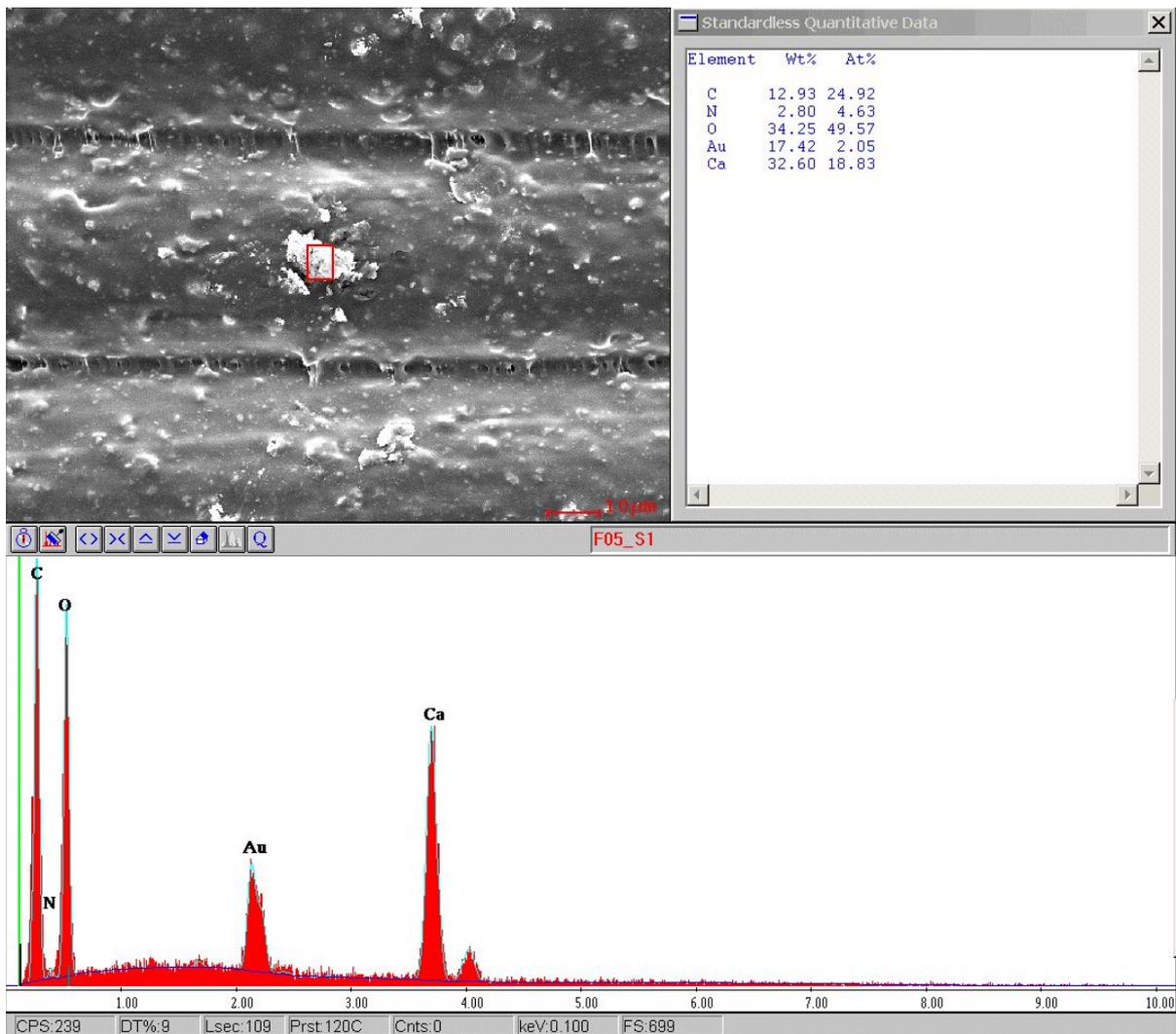


Abb. 187: EDX-Analyse der Seitenfläche mit Deckfläche von Probe F05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

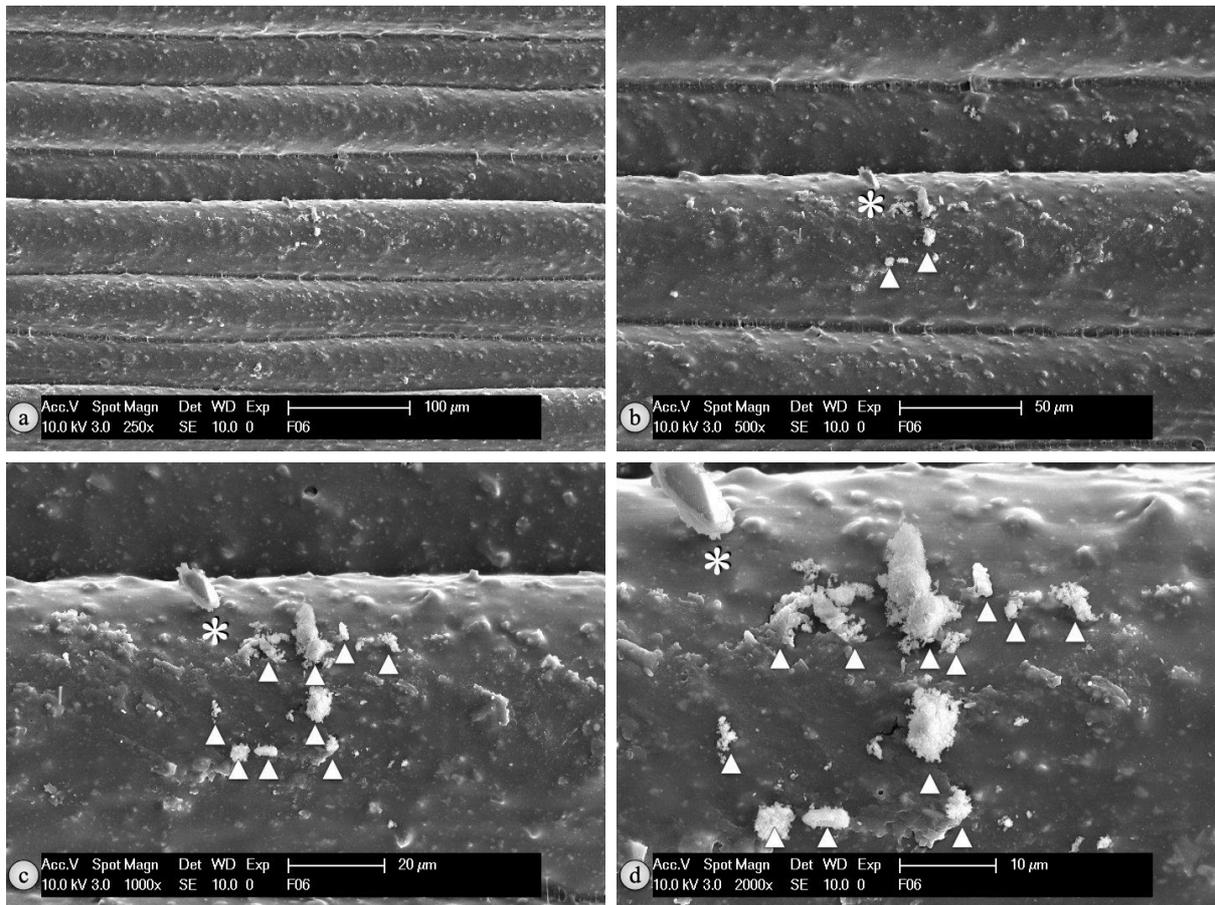


Abb. 188: REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe F06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA. Abb. 188 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 15 µm,

* zeigt auf nur teilweise inkorporierten nHA-Partikel mit einer Größe von 10 µm

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 15 µm,

* zeigt auf nur teilweise inkorporierten nHA-Partikel mit einer Größe von 10 µm

d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 2 bis 15 µm,

* zeigt auf nur teilweise inkorporierten nHA-Partikel mit einer Größe von 10 µm

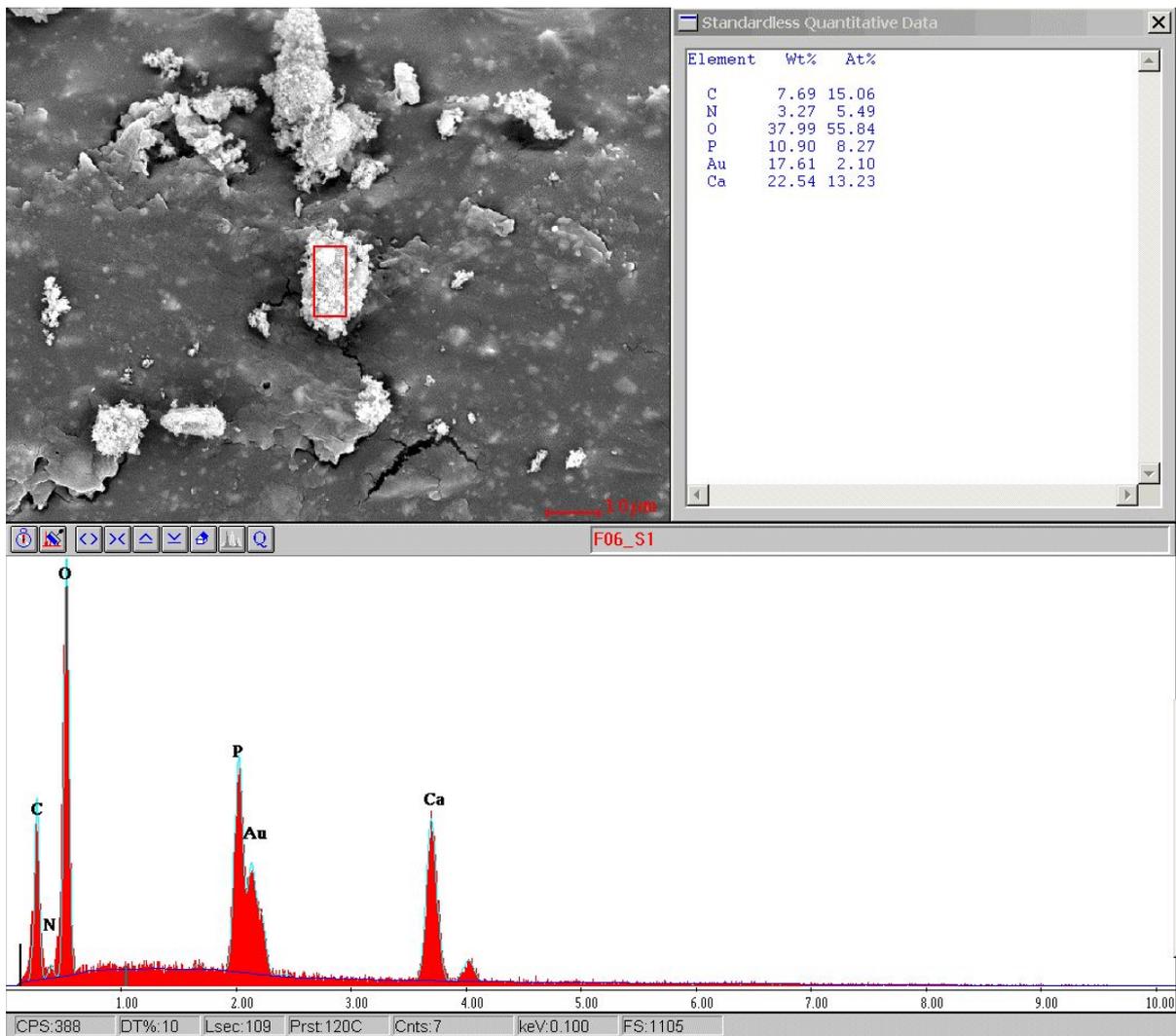


Abb. 189: EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe F06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

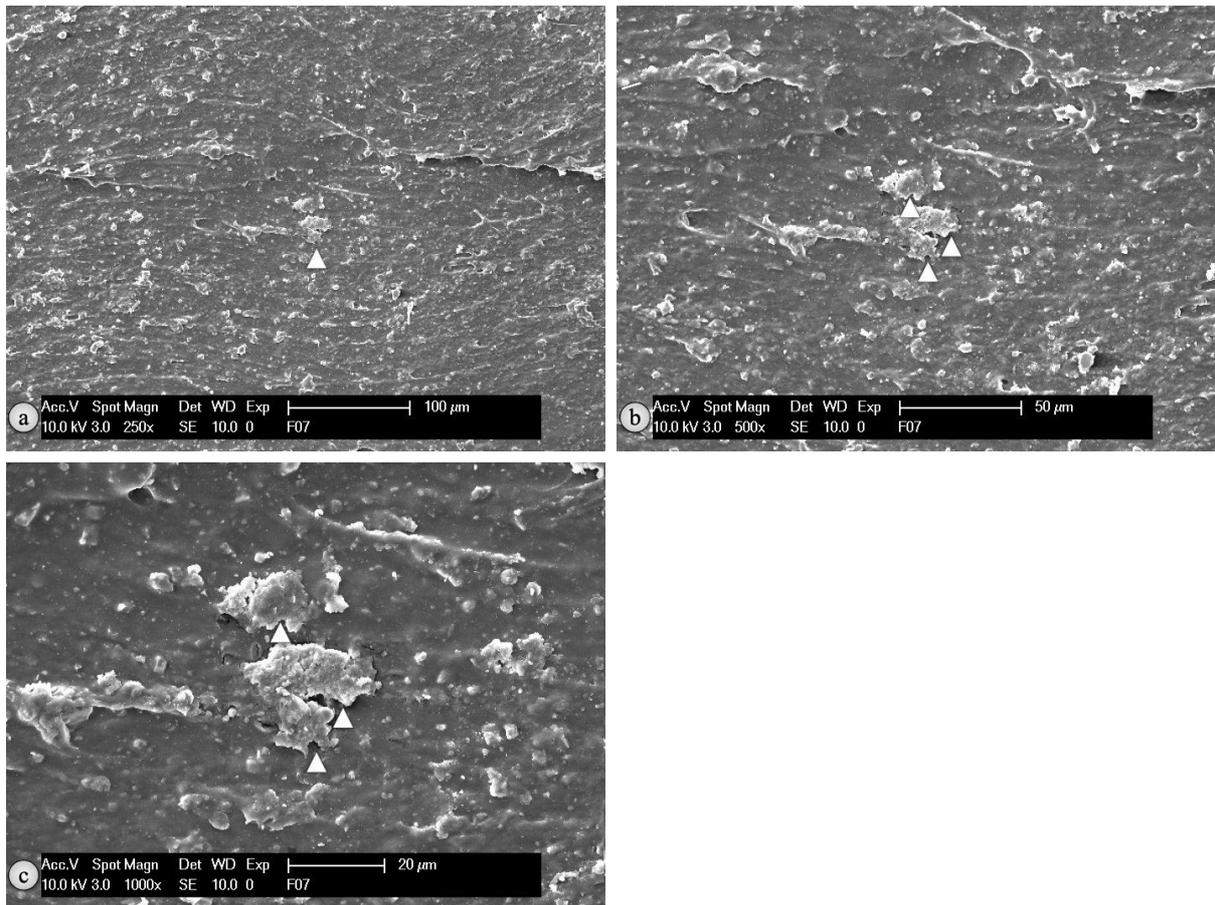


Abb. 190: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe F07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA. Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 10 bis 20 μm

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nHA-Partikel mit einer Größe von 10 bis 20 μm

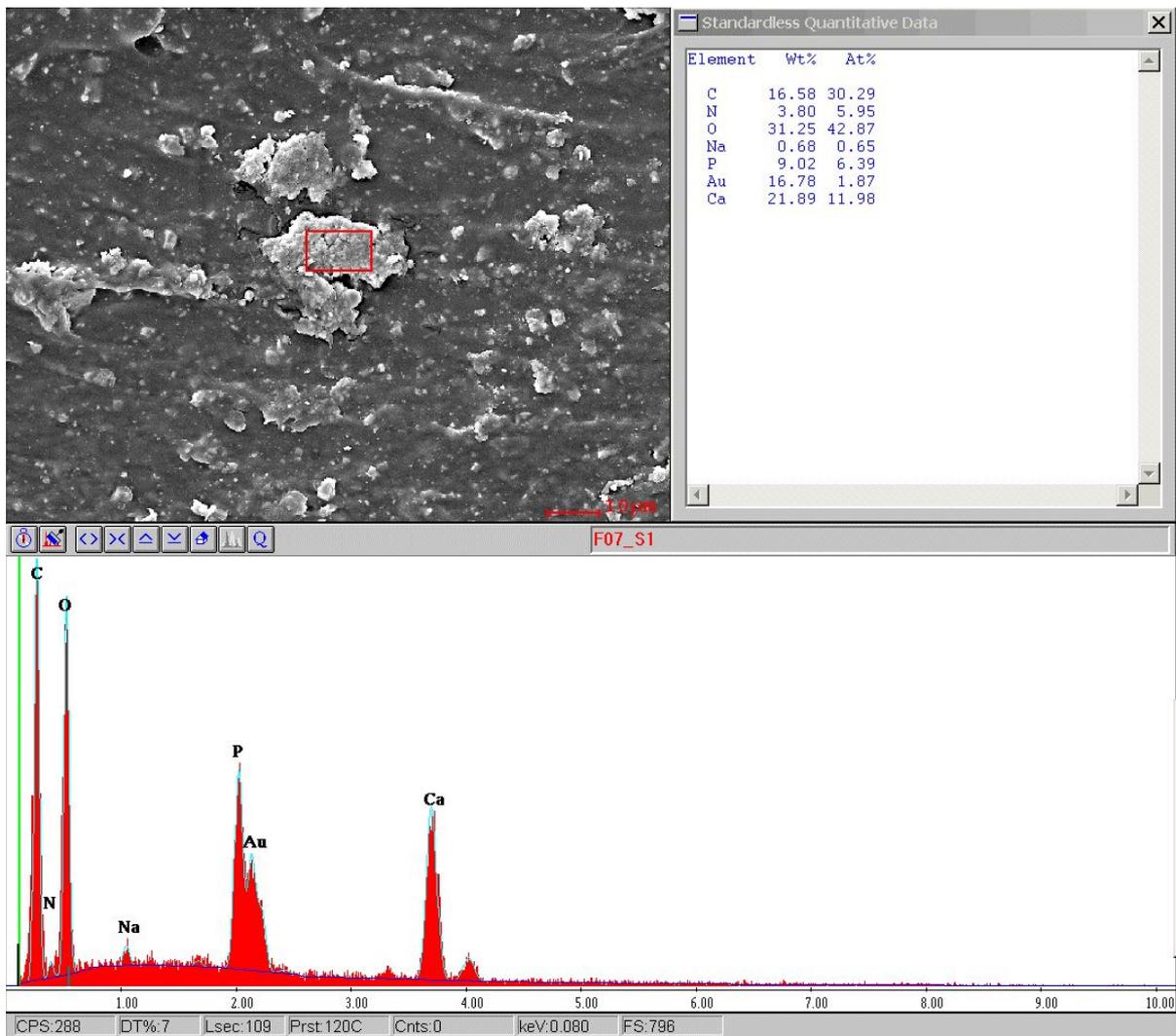


Abb. 191: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe F07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.4.5 Prüfkörper aus PETG-Filament mit nFA-Beschichtung

Prüfkörper, die aus mit Nano-Fluorapatit-Pulver beschichtetem PETG-Filament hergestellt wurden, wurden mittels REM einer fotografischen Analyse bezüglich der Seitenfläche mit Falz (Abb. 195) und ohne Falz (Abb. 192), sowie der Deckfläche (Abb. 197) unterzogen. Hierbei konnten für Prüfkörper C05 und C07 Aufnahmen mit dem SE-Detektor von 250- bis 2.000-facher Vergrößerung angefertigt werden [143], während bei Prüfkörper C06 aufgrund von Aufladungen nur Aufnahmen mit einer Kombination aus SE- und BSE-Detektoren im Verhältnis von jeweils 50% möglich waren. Eine Betrachtung der Seitenfläche mit Falz von Prüfkörper C06 (Abb. 195) war, wie bei Prüfkörpern zuvor, wegen elektrostatischer Aufladungsphänomenen nicht möglich, wodurch eine Betrachtung der Seitenfläche ohne Falz erfolgte.

Wie bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG bestanden, zeigte sich auch bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG bestanden, Rauigkeiten (Abb. 192, Abb. 195 und 197). Diese Rauigkeiten entstanden durch Agglomeration von nFA-Partikeln, die teilweise in Druckschichten eingelagert waren [143]. Hierbei variierten die Größen teilweise eingelagerter Partikel von 5 μm (Abb. 192d und Abb. 195b-d) [143] bis 100 μm (Abb. 197a). Partikel aus nFA konnten bis zu einer Größe von 7,5 μm (Abb. 192c) [143] in Prüfkörper C05 vollständig inkorporiert werden. Staubpartikel konnten nicht nachgewiesen werden.

Auch bei Prüfkörper C05, C06 und C07 erfolgte eine Betrachtung mit Lupenbrille [143]. Wie alle Prüfkörper zuvor zeigten diese eine regelmäßige Würfelform ohne Versatz mit geraden, formkongruent abschließenden Seitenkanten [143]. Schichten der Seitenflächen (Abb. 192 und Abb. 195) zeigten eine gleichmäßige Dicke und Verbindung bei Betrachtung mit dem REM. Bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG (Abb. 192c und Abb. 195c) hergestellt wurden, zeigten sich oberflächliche Auflagerung inkorporierter Nanopartikel innerhalb der Schichten. Wie bei allen zuvor betrachteten Prüfkörpern war die Deckschicht lückenlos gefüllt (Abb. 197). Auch auf ihr zeigte sich ein Niederschlag inkorporierter nFA-Partikel. Haptisch zeigte sich kein Unterschied zwischen Prüfkörpern aus PETG ohne Zusatz und solchen aus PETG mit nHA oder nFA [143]. Ebenso waren keine Unterschiede hinsichtlich der Druckergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen von Prüfkörpern aus PETG feststellbar.

Mit EDX wurden Prüfkörper C05 bis C07 einer Elementanalyse unterzogen. Eine Verteilung von Nano-Fluorapatit-Pulver war vereinzelt sichtbar. Dadurch war eine Anpassung der Analysefenster in Größe und Position für jede Probe individuell erforderlich, wodurch ein Vergleich der Prüfkörper nur begrenzt möglich war [143]. Die Prüfkörper enthielten Massenanteile für Kohlenstoff von 11,13% (Abb. 193) bis 45,50% (Abb. 194) und für Sauerstoff von 17,74% (Abb. 194) bis 36,04% (Abb. 198) [143]. Durch zuvor erforderliche Beschichtungsprozesse wurde Gold mit 15,49% (Abb. 198) bis 22,72% (Abb. 194) und Stickstoff mit Massenanteilen von 2,82% (Abb. 194) bis 5,10% (Abb. 196) nachgewiesen.

Mit der EDX-Analyse wurde auch die Beimischung von Nano-Fluorapatit untersucht. Aufgrund der Anpassung der Analysefenster, die anhand visuell sichtbarer Beschichtungen ausgewählt wurden, erfolgte wie bei den Prüfkörpern zuvor ein Vergleich der Massenanteile von nFA in PETG mit der Kontrollgruppe von nFA-Pulver (Abb. 129). In Nano-Fluorapatit sind Calcium, Phosphor, Sauerstoff und Fluor enthalten. Prüfkörper C05 wurde zusätzlich an verschiedenen Stellen einer Untersuchung (Abb. 193 und Abb. 194) unterzogen, damit Aufschluss über enthaltener Massenanteile bei unterschiedlichen Stadien der Inkorporation von nFA gewonnen werden konnte. Calcium ließ sich in allen drei Prüfkörpern nachweisen [143]. Dabei schwankte der Massenanteil von Calcium in Prüfkörper C05 bei stark inkorporiertem nFA von 6,83% (Abb. 194) bis 22,51% (Abb. 193) [143] bei agglomeriertem nFA, während er in Prüfkörper C06 von 9,10% (Abb. 196) [143] bis 21,04% bei Prüfkörper C07 (Abb. 198) reichte.

Fluor war ebenfalls in allen drei Prüfkörpern enthalten mit Massenanteilen in Prüfkörper C05 von 1,08% (Abb. 194), wobei hier eine Schicht aus PETG nFA bedeckte, bis 2,77% (Abb. 193) [143] bei oberflächlicher Agglomeration. In den restlichen Prüfkörpern erreichte Fluor Massenanteile von 1,09% (Abb. 198) [143] bis 1,84% (Abb. 196).

Phosphor erreichte in Prüfkörper C05 Massenanteile von 1,66% (Abb. 194) bei nFA-Partikeln, die von einer Schicht PETG bedeckt waren, bis 10,48% (Abb. 193) [143] bei oberflächlicher Auflagerung ohne PETG-Schicht. Bei agglomerierten, oberflächlich inkorporierten Partikeln schwankte der Massenanteil von Phosphor bei den übrigen Prüfkörpern von 3,69% (Abb. 196) [143] bis 9,53% (Abb. 198). Massenanteile von Sauerstoff erreichten den niedrigsten Massenanteil in Prüfkörper C05 von 17,74% (Abb. 194) [143], da hier eine Schicht von PETG nFA bedeckt und die höchsten Massenanteile von 30,69% (Abb. 193) bei oberflächlicher Agglomeration. In übrigen Prüfkörpern betrug der Massenanteil von Sauerstoff 23,66% (Abb. 196) bis 36,04% (Abb. 198) [143]. Auch Massenanteile von Natrium waren von 0,17% (Abb. 198) bis 0,74% (Abb. 196) [143] und in Prüfkörper C05 von 0,29% (Abb. 194) bei Inkorporation von Partikeln bis 0,64% (Abb. 193) bei Agglomeration vertreten.

In Prüfkörper C05 ließ sich bei Analyse des Bereichs einer starken Inkorporation von Partikeln (Abb. 194) auch Aluminium nachweisen, wobei der Massenanteil mit 1,36% oberhalb der Nachweisgrenze lag.

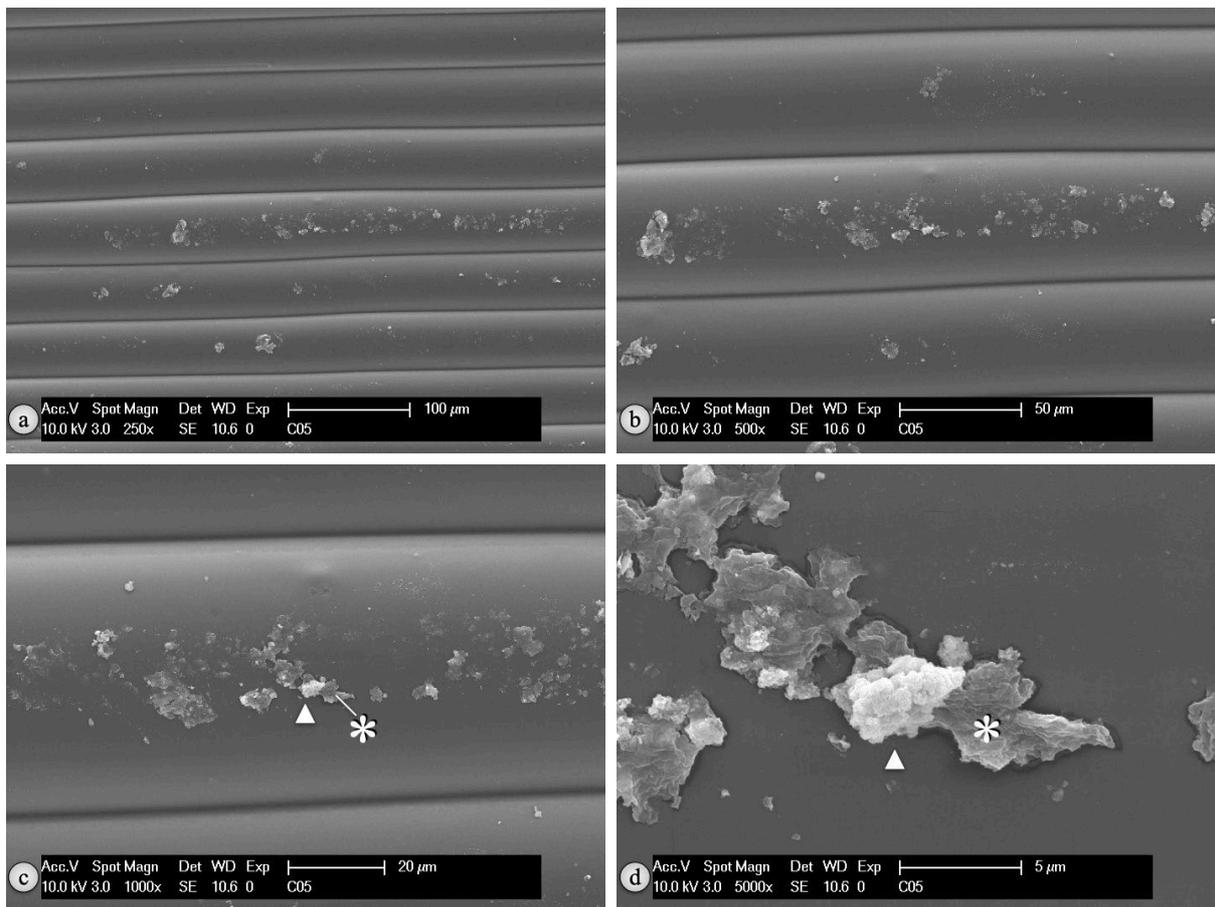


Abb. 192: REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG.

Abb. 192 a-d: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 250-fach

b) Vergrößerung 500-fach

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigt auf teilweise inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm ,

* zeigt auf einen vollständig inkorporierten nFA-Partikel mit einer Größe von 7,5 μm

d) Vergrößerung 2.000-fach:

▲ zeigt auf teilweise inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm ,

* zeigt auf einen vollständig inkorporierten nFA-Partikel mit einer Größe von 7,5 μm

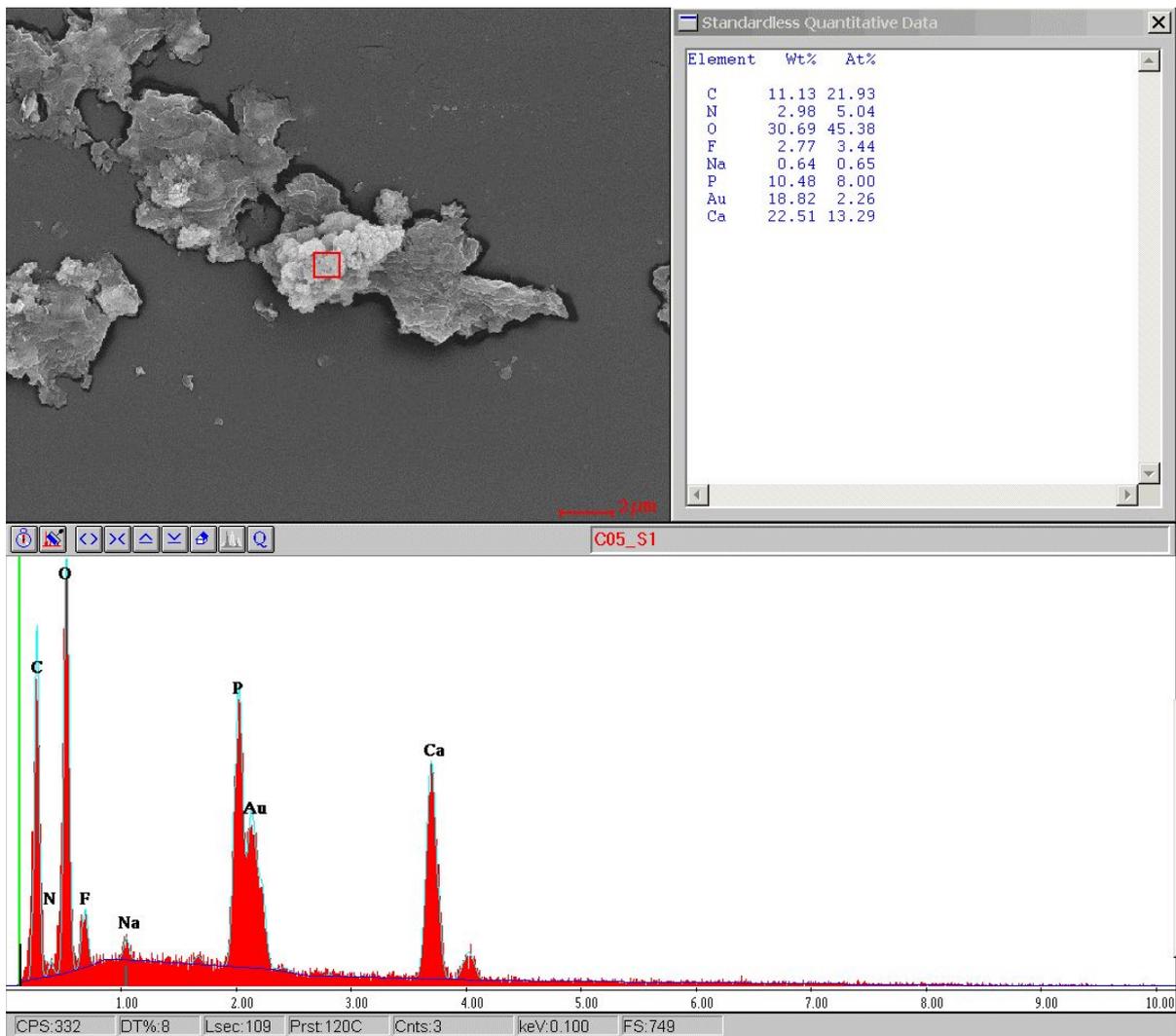


Abb. 193: EDX-Analyse der Seitenfläche mit hoher Partikel-Agglomeration von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

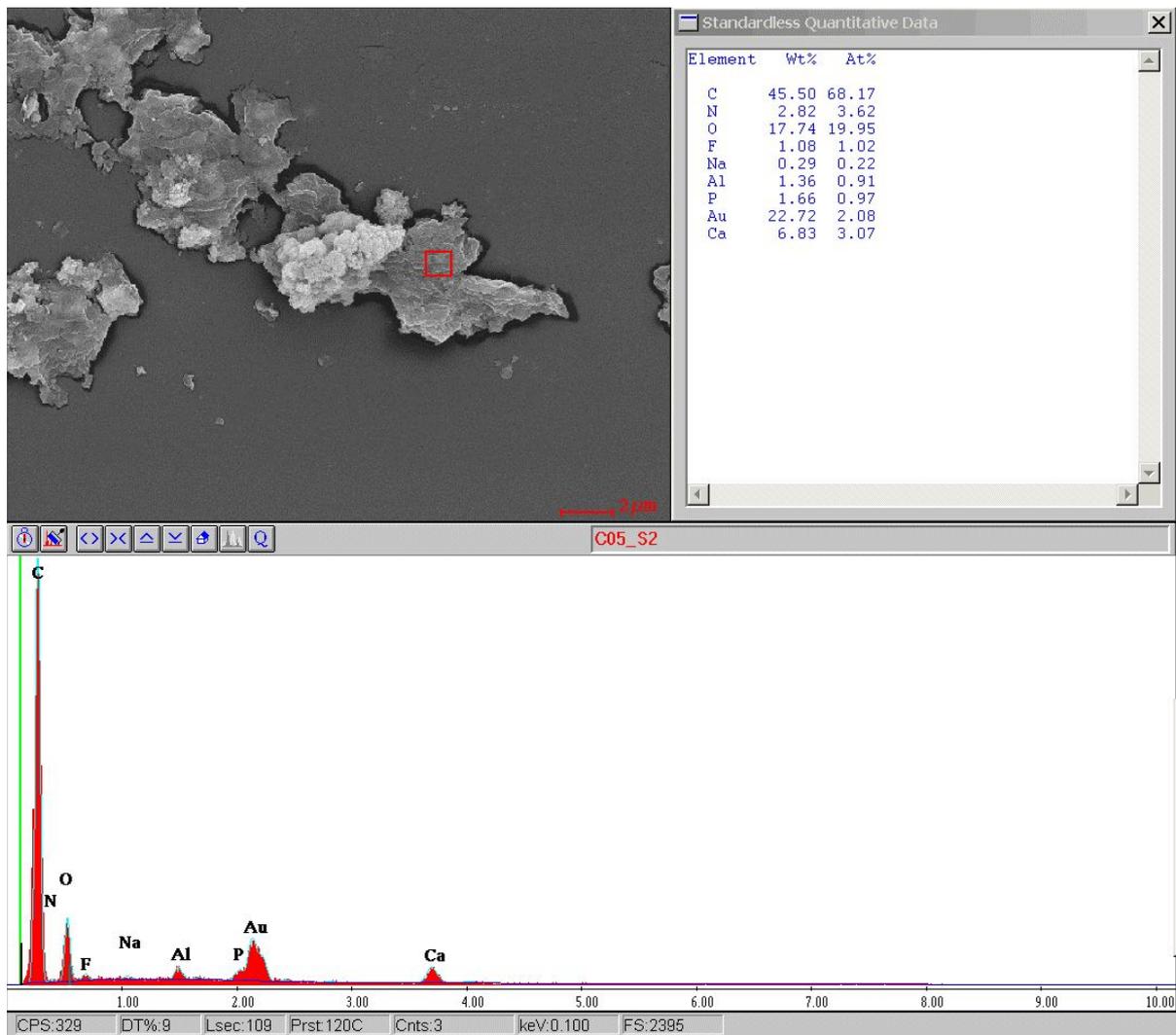


Abb. 194: EDX-Analyse der Seitenfläche mit hoher Partikel-Inkorporation von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

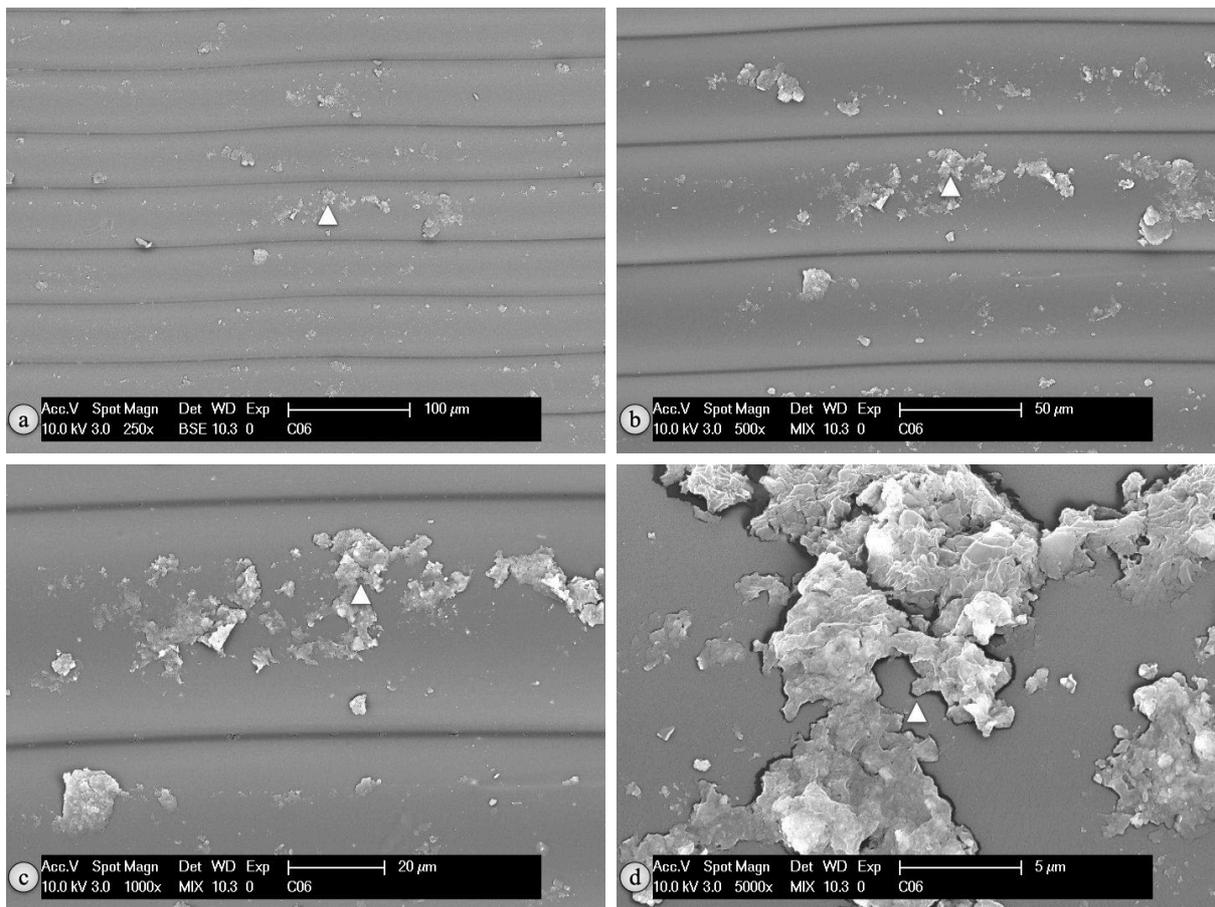


Abb. 195: REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe C06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach:
 - ▲ zeigt auf inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm
- b) Vergrößerung 500-fach:
 - ▲ zeigt auf inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm
- c) Vergrößerung 1.000-fach:
 - ▲ zeigt auf inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm
- d) Vergrößerung 2.000-fach:
 - ▲ zeigt auf inkorporierte, agglomerierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm

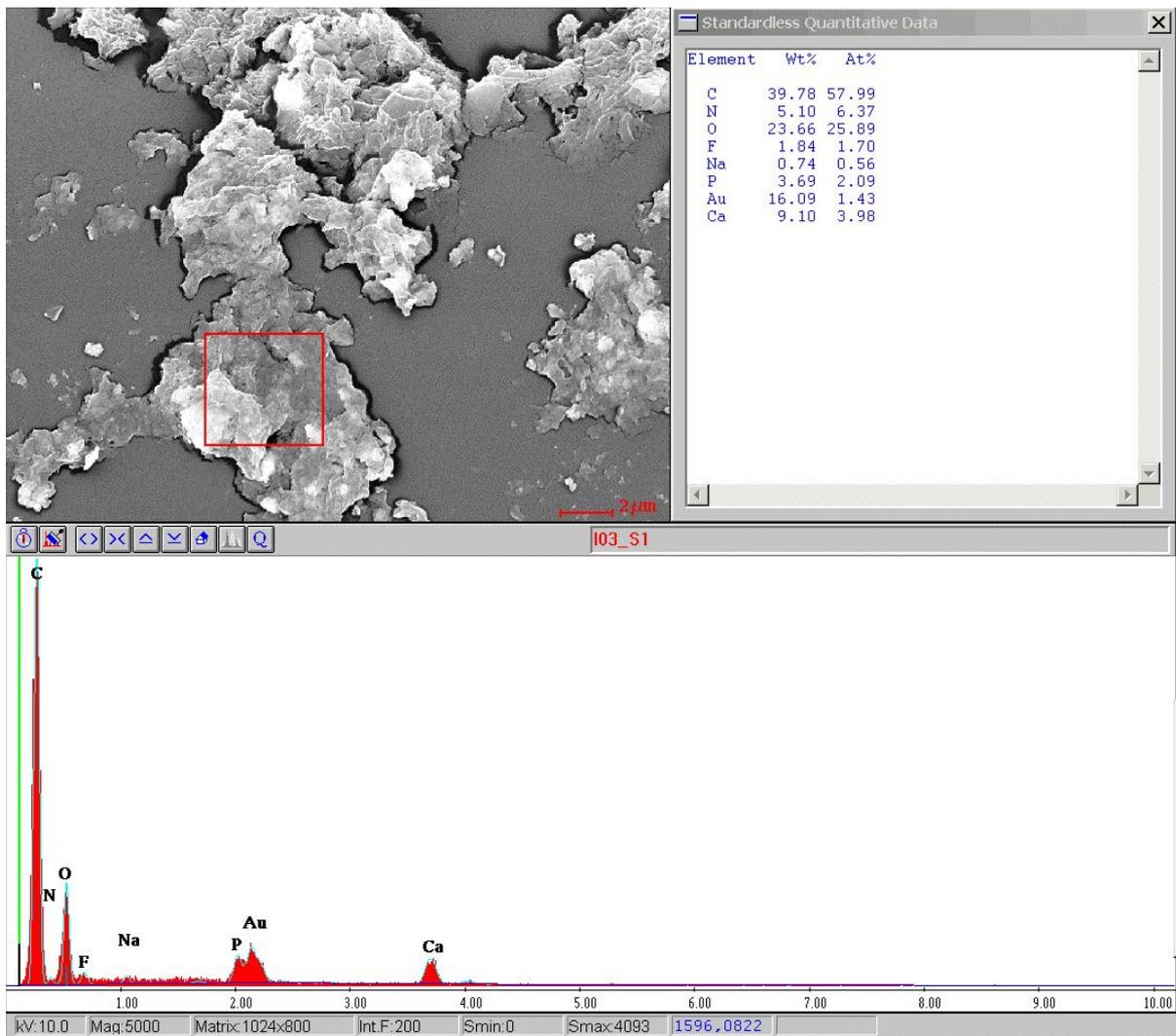


Abb. 196: EDX-Analyse der Seitenfläche mit Falz von Probe C06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

Hinweis: Prüfkörper C06 wurde irrtümlich als I03 in Legende des REM gespeichert.

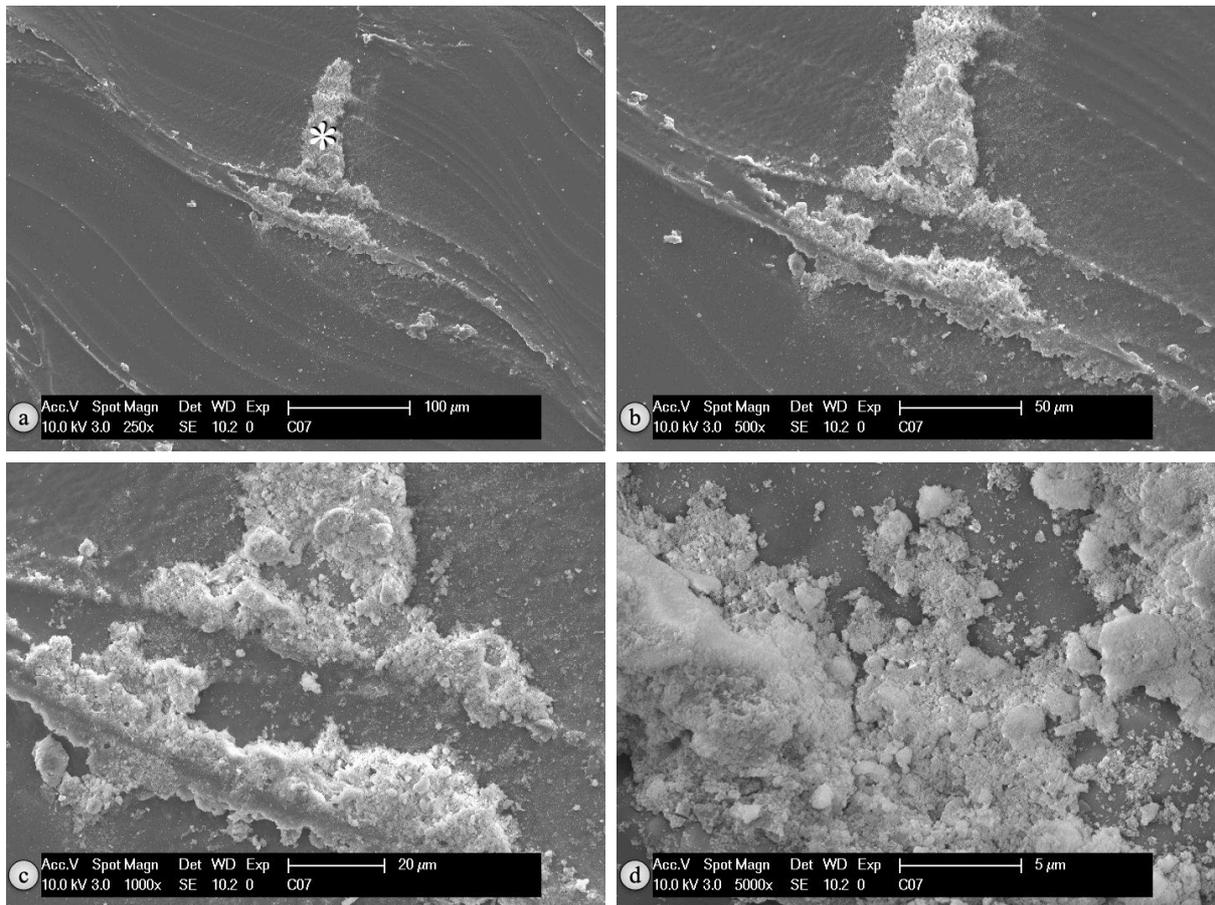


Abb. 197: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe C07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG. Eigene Darstellung

a) Vergrößerung 250-fach:

* zeigt auf einen vollständig inkorporierten nFA-Partikel mit einer Größe von 100 µm

b) Vergrößerung 500-fach

c) Vergrößerung 1.000-fach

d) Vergrößerung 2.000-fach

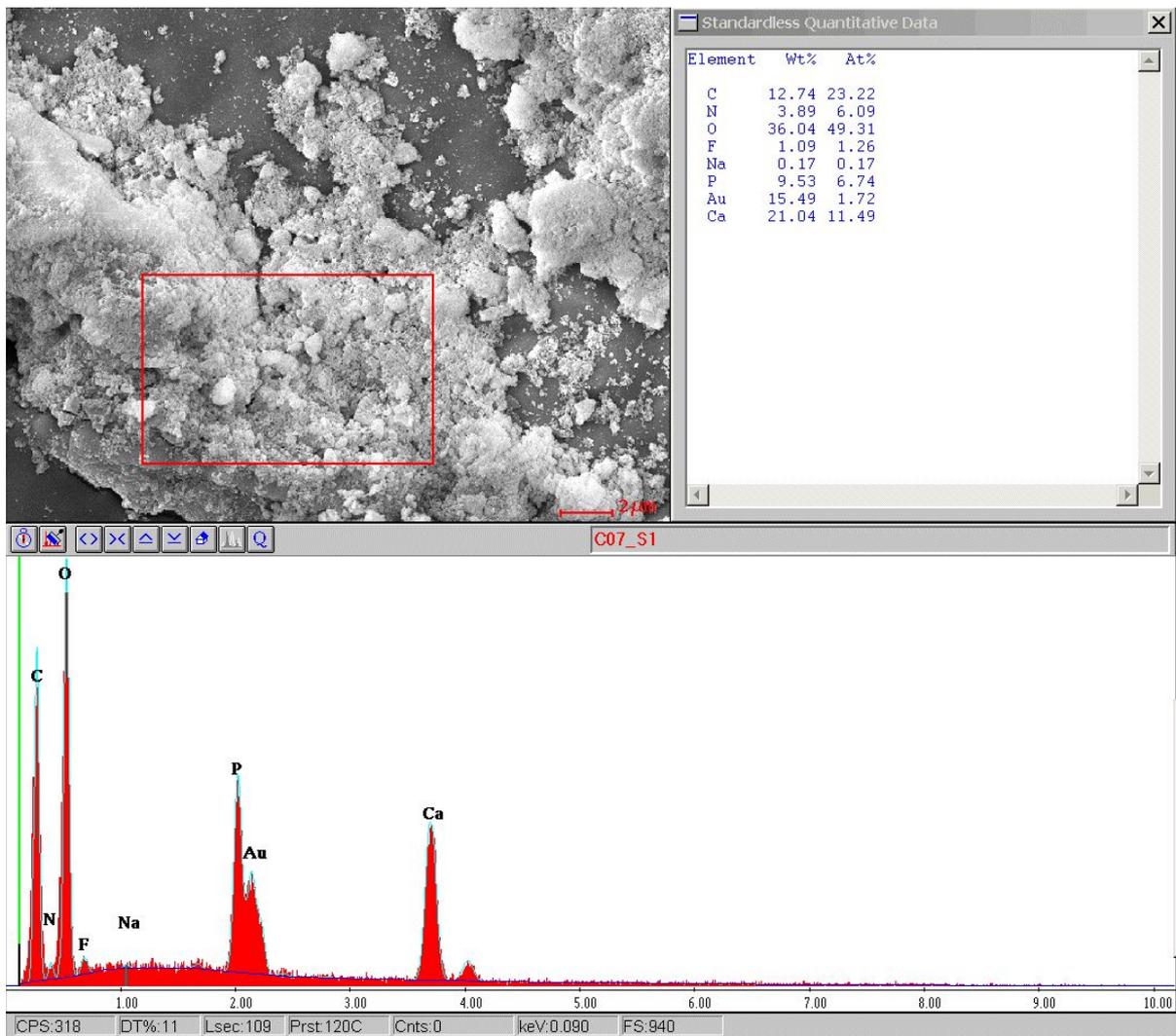


Abb. 198: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe C07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

4.4.6 Prüfkörper aus PLA-Filament mit nFA-Beschichtung

Auch für Prüfkörper aus PLA-Filament mit nFA-Beschichtung wurden Fotografien unter zur Hilfe-nahme des REM angefertigt. Hierfür wurden von Prüfkörper G05 bis G07 Seitenfläche mit Falz (Abb. 199) und ohne Falz (Abb. 203) sowie der Deckfläche (Abb. 201) einer REM-Analyse unterzogen [143]. REM-Aufnahmen konnten mit einem SE-Detektor aller Prüfkörper in 250- bis 1.000-facher Vergrößerungsstufe gewonnen werden [143]. Darüber hinausgehende Vergrößerungsstufen waren wegen starker Aufladungen der Prüfkörper ebenso wenig möglich wie eine Betrachtung des Falzes von Prüfkörper G05 [143]. Aus diesem Grund erfolgte bei diesem eine Betrachtung der Seitenfläche ohne Falz.

In Druckschichten von Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PLA bestanden, zeigten sich zusätzliche Auflagerungen zu produktionsbedingten Partikeln aus Calcium ähnlich wie in Druckschichten von Prüfkörper, die aus mit nHA beschichtetem PLA bestanden [143]. Eine Inkorporation von Nano-Fluorapatit-Partikel zeigte sich in Schichten mit einer Größe von bis zu 5 μm (Abb. 199a, b, c und Abb. 203b, c) [143]. Diese Partikel waren fest in einzelnen Schichten verankert und ließen sich durch Abtasten bei einer Betrachtung mit dem Rasterlektronenmikroskop nicht in ihrer Position ändern [143]. Es zeigte sich keine Agglomeration größerer Nano-Fluorapatit-Partikel. Eine heterogene, raue Oberfläche von Prüfkörpern zeigte sich bei allen Prüfkörpern, deren Trägermaterial aus PLA bestand, unabhängig ob PLA ohne Beschichtung (Abb. 173, Abb. 176 und Abb. 178) oder PLA mit Beschichtung aus nHA (Abb. 186, Abb. 188 und Abb. 190) und PLA mit Beschichtung aus nFA (Abb. 199, Abb. 201 und Abb. 203) verwendet wurde.

Wie bei Prüfkörpern zuvor wurde visuell die Druckqualität bei Prüfkörpern G05, G06 und G07 beurteilt, um die Druckqualität von mit nFA beschichtetem PLA-Filament zu untersuchen [143]. Auch hier imponierten regelmäßige Würfelform und Seitenkanten ohne Abweichung oder Überschüsse (Abb. 199 und Abb. 203) [143]. Zwischen einzelnen Schichten war neben bündigem Kontakt zueinander auch eine gleichmäßige Schichtdicken sichtbar. Zudem zeigte sich die Deckschicht lückenfrei (Abb. 201). Druckergebnisse von mit nFA beschichtetem PLA entsprechen denen von mit nHA beschichtetem PLA und unbeschichtetem PLA. Auflagerungen von nFA-Partikeln (Abb. 199 a,b,c und Abb. 203 b,c) waren mittels REM darstellbar, bewirkten jedoch keinen Unterschied in der haptischen Wahrnehmung zwischen Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA oder unbeschichtetem PLA [143]. Alle Prüfkörper, die aus beschichtetem oder unbeschichtetem PLA hergestellt wurden, wiesen eine glattere Oberfläche hinsichtlich taktiler Berührung auf als solche aus PETG [143].

Prüfkörper G05 bis G07 wurden mittels EDX auf enthaltene Massenanteile untersucht. Da das Nano-Fluorapatit-Pulver nur sporadisch auf der Oberfläche gedruckter Prüfkörper zu finden war, mussten die Analysefenster auch hier individuell angepasst werden [143]. Ein Vergleich von Prüfkörpern mit und ohne Zusätze war dadurch nur limitiert möglich. Bei Betrachtung der in Prüfkörpern aus mit nFA beschichtetem PLA enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zeigten sich für

Kohlenstoff Massenanteile von 32,08% (Abb. 200) bis 36,73% (Abb. 202) und für Sauerstoff 26,65% (Abb. 202) bis 37,79% (Abb. 200) [143]. Aufgrund der ausgewählten Analysefenster erfolgte ein Vergleich der Massenanteile von Sauerstoff mit der Kontrollgruppe aus nFA-Pulver.

Calcium war in Kontroll-Prüfkörpern aus PLA-Filament ohne Beschichtung enthalten. Dabei reichten die Massenanteile von Calcium von 5,57% (Abb. 179) bis 6,43% (Abb. 174). In allen drei Prüfkörpern aus mit nFA beschichtetem PLA war Calcium mit Massenanteilen von 7,56% (Abb. 200) bis 11,65% (Abb. 202) enthalten [143], wobei diese Werte die der Kontrollprüfkörper übertrafen.

Auch mittels EDX-Analyse wurden Massenanteile von Calcium, Fluorid, Sauerstoff und Phosphor, die in Nano-Fluorapatit enthalten sind, untersucht. Alle Elemente waren nachweisbar. Wie zuvor bei Prüfkörpern aus mit nFA beschichtetem PETG erfolgte ein Vergleich mit der Kontrollgruppe von nFA-Pulver (Abb. 130). Dabei wurde der Massenanteil der Kontrollgruppe für Sauerstoff mit 32,22% (Abb. 130) teilweise von Massenanteilen der Prüfkörper mit 26,65% (Abb. 202) bis 37,79% (Abb. 200) übertroffen. Während in der Kontrollgruppe Fluor mit 3,58% (Abb. 130) enthalten war, konnten diesen Wert Massenanteile der Prüfkörper mit 0,79% (Abb. 200) bis 1,45% (Abb. 204) nicht erreichen [143]. Gleiches trifft auf Phosphor zu: Dieses hatte einen Massenanteil in der Kontrollgruppe des nFA-Pulvers von 15,11% (Abb. 130) und war in Prüfkörpern mit Massenanteilen von 0,40% (Abb. 200) bis 1,65% (Abb. 204) vertreten [143]. Natrium war in der Kontrollgruppe mit einem Massenanteil von 0,98% (Abb. 130) enthalten, während es in in allen Prüfkörpern unterhalb der Nachweisgrenze, mit Massenanteilen zwischen 0,52% (Abb. 200) und 0,59% (Abb. 202), dargestellt werden konnte [143]. Betrag der Massenanteil in der Kontrollgruppe für Calcium 32,48% (Abb. 130), erreichten Prüfkörper Massenanteile von 7,56% (Abb. 200) bis 11,65% (Abb. 202) [143]. Auch hier lässt sich durch Subtraktion der Massenanteile von Calcium aus mit nFA beschichtetem PLA hergestellten Prüfkörpern (Abb. 200 und Abb. 202) mit Massenanteilen von Calcium aus zusatzfreien Prüfkörpern aus PLA (Abb. 174 und Abb. 179) ein Überschuss durch erfolgte Beschichtung mit nFA berechnen. Dieser umfasst maximal Werte von 1,13% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 200 und Abb. 174) bis 6,08% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 202 und Abb. 179), wodurch dieser geringer ausfällt als der Massenanteil der nFA-Kontrolle von Calcium mit 32,48% (Abb. 130).

Gold war mit Massenanteilen von 15,33% (Abb. 204) bis 18,18% (Abb. 202), Stickstoff mit 3,35% (Abb. 202) bis 4,75% (Abb. 204) auf den Prüfkörpern durch den zuvor notwendigen Prozess des *Sputterns* der Prüfkörper enthalten [143].

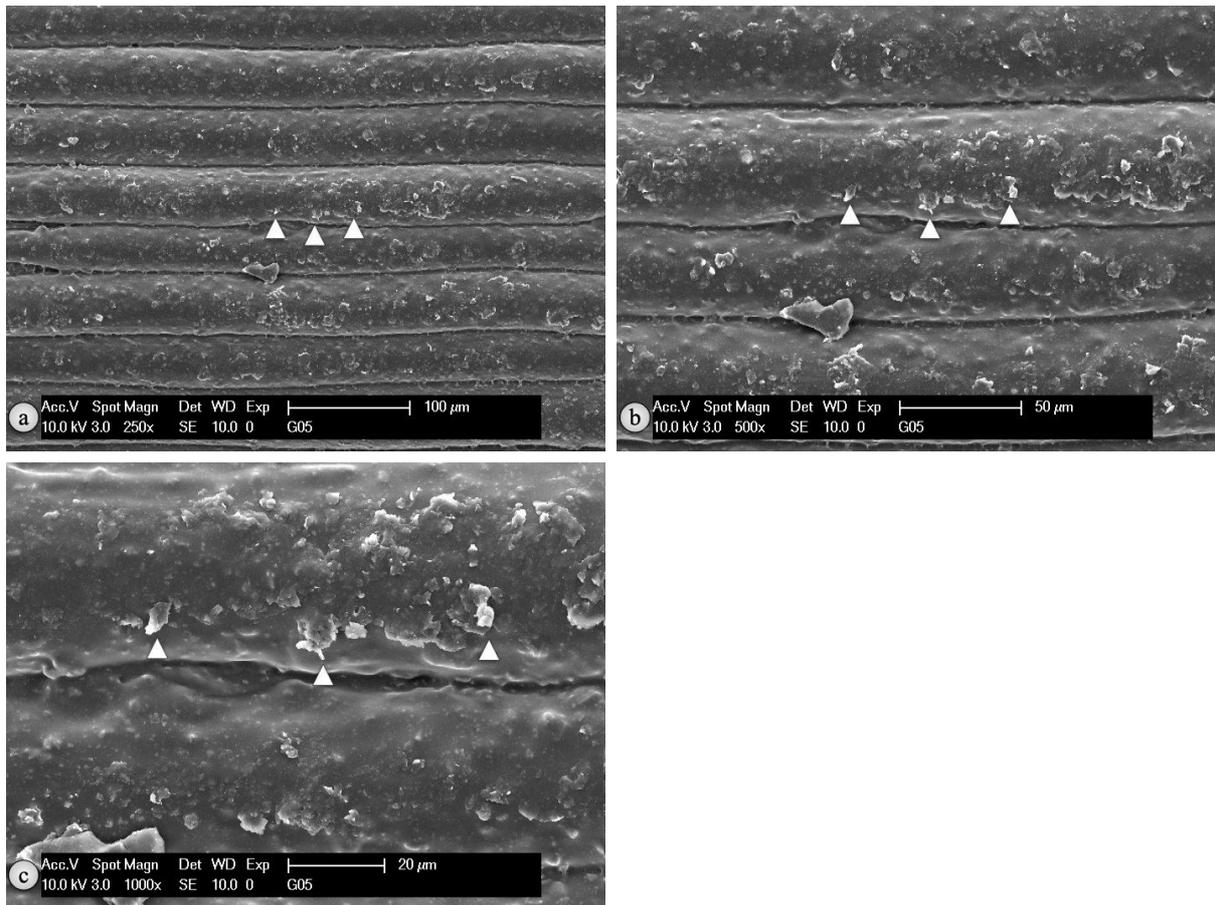


Abb. 199: REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA.

Abb. 199 a-c: Veränderte Darstellung nach U. T. Strähle et al. [143]

a) Vergrößerung 250-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 µm

b) Vergrößerung 500-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 µm

c) Vergrößerung 1.000-fach:

▲ zeigen auf inkorporierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 µm

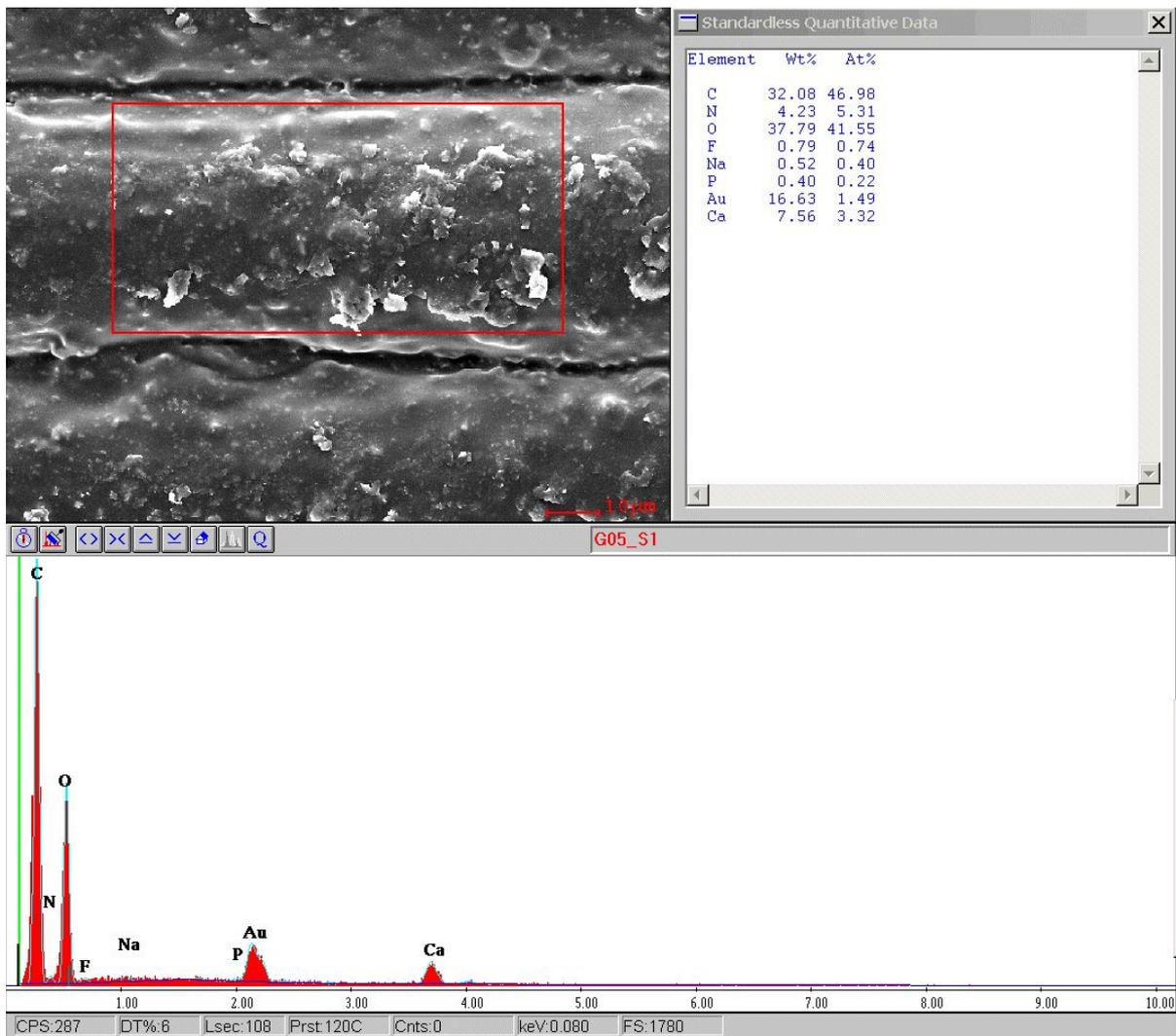


Abb. 200: EDX-Analyse einer Seitenfläche mit Falz von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA.
Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

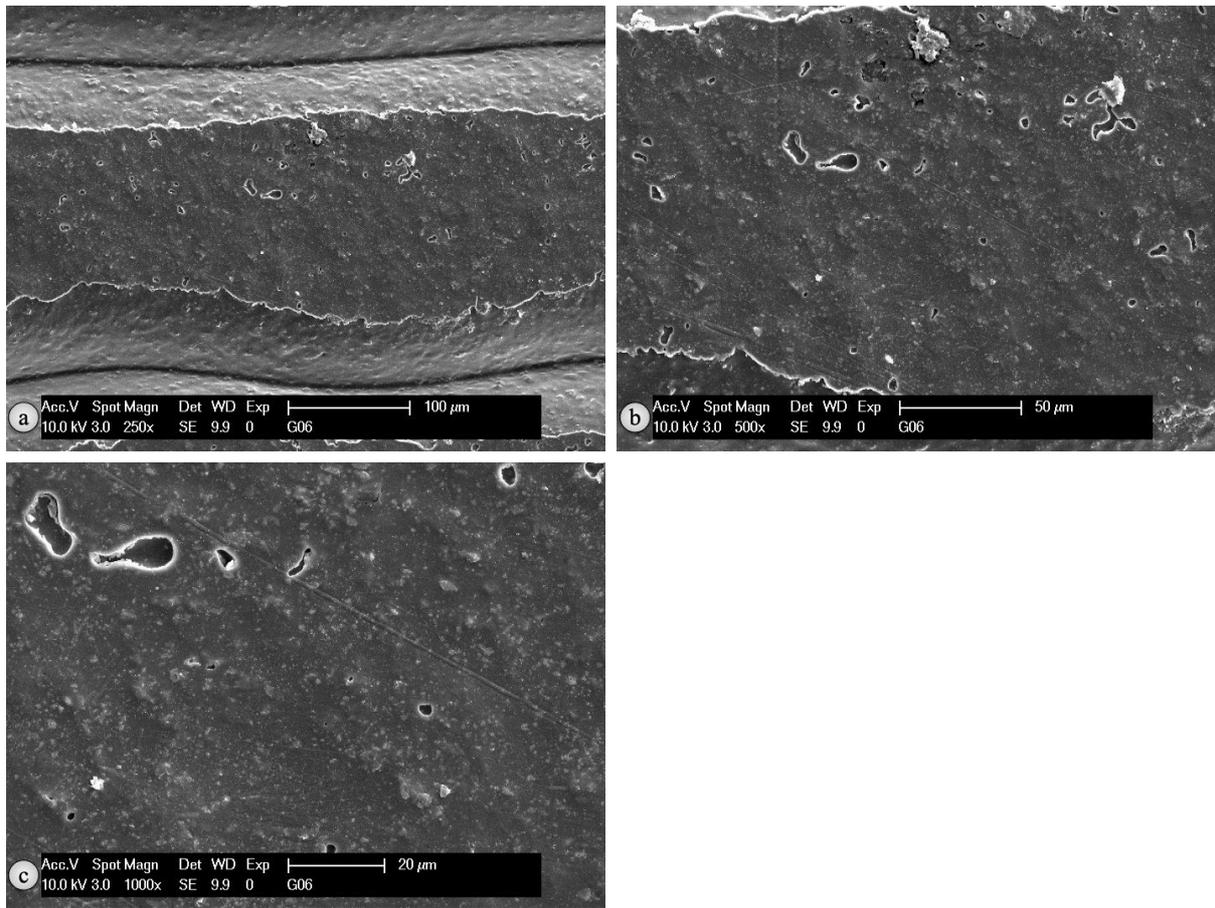


Abb. 201: REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe G06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach
- c) Vergrößerung 1.000-fach

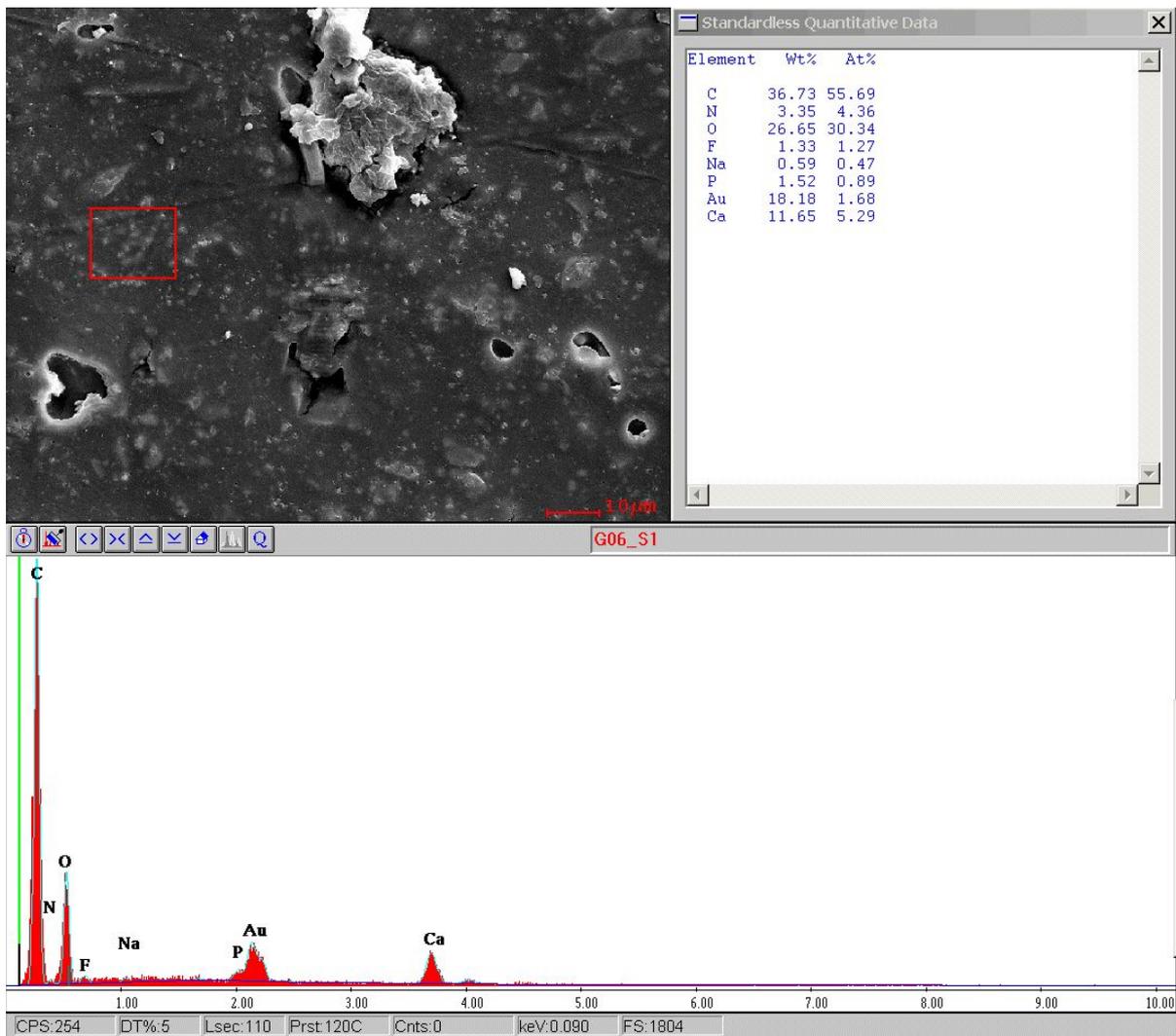


Abb. 202: EDX-Analyse der Deckfläche von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

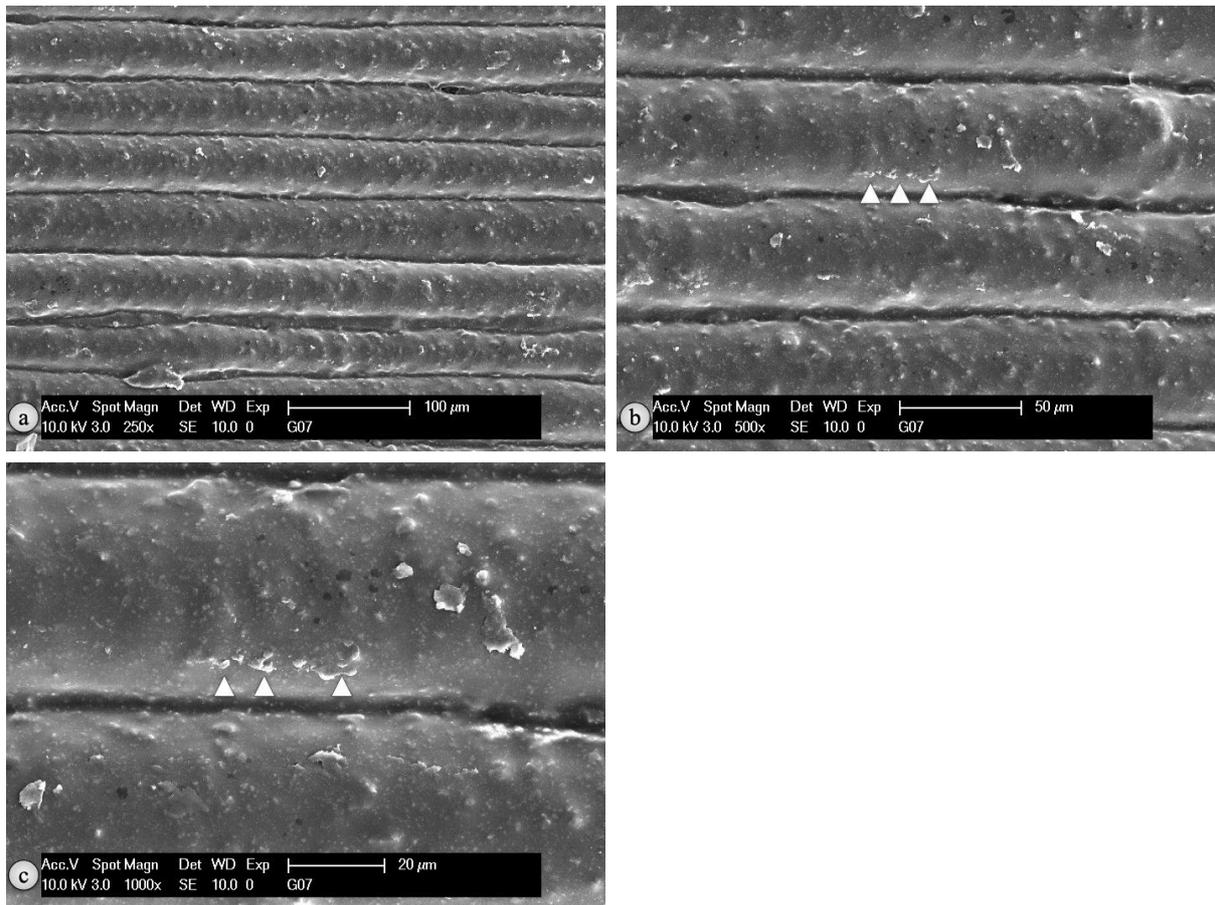


Abb. 203: REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe G07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA. Eigene Darstellung

- a) Vergrößerung 250-fach
- b) Vergrößerung 500-fach:
 - ▲ zeigen auf inkorporierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm
- c) Vergrößerung 1.000-fach:
 - ▲ zeigen auf inkorporierte nFA-Partikel mit einer Größe von 5 μm

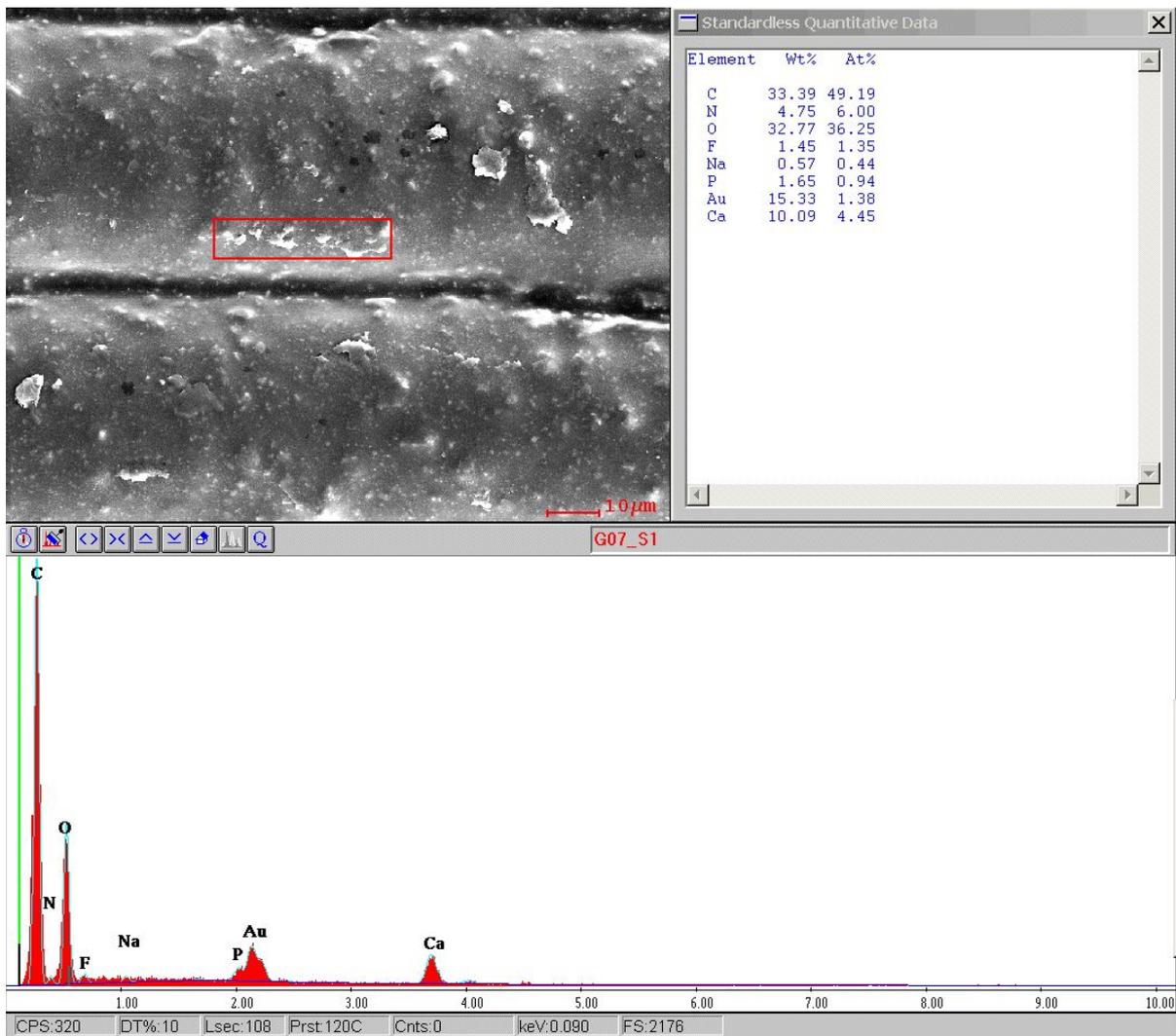


Abb. 204: EDX-Analyse einer Seitenfläche von Probe G07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA.

Eigene Darstellung mit EDX Multi-Element Mapping, Version 3.35, EDAX INC., Ametek, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika

5 Diskussion

5.1 Diskussion von Material und Methode

5.1.1 Eignung der Materialauswahl zur Herstellung bioaktiver Filamente

Die Auswahl an Filament fiel auf PETG und PLA als Trägermaterial, sowohl aufgrund biokompatibler Eigenschaften als auch aufgrund der Unbedenklichkeitseinstufung seitens der FDA [43] [121]. Bei PETG handelt es sich um ein säure- und hitzebeständiges Material [121]. Da PETG zudem bereits in der Kieferorthopädie für die Herstellung von Tiefziehschienen Verwendung findet [142], erscheint beschichtetes PETG zur Herstellung von Kronen oder Schienen in weiteren Versuchen prädestiniert [143].

Eine EDX-Materialanalyse von PETG (*colorFabb_HT Clear*) ergab Massenanteil für Kohlenstoff zwischen 50,93% (Abb. 136) bis 54,21% (Abb. 134) und für Sauerstoff zwischen 30,75% (Abb. 132) bis 32,39% (Abb. 136), wobei diese Massenanteile bei Kohlenstoff von 5,33% (Differenz aus Abb. 134 und Tabelle 1) bis 8,61% (Differenz aus Abb. 136 und Tabelle 1) unter dem berechneten Massenanteil (Tabelle 1) und bei Sauerstoff mit 6,32% (Differenz aus Abb. 132 und Tabelle 1) bis 7,96 % (Differenz aus Abb. 136 und Tabelle 1) darüber lagen. Ursache dieser Abweichungen könnte der mittels EDX-Analyse nicht nachweisbare Anteil von Wasserstoff mit 16,03% (Tabelle 1) sein. Neben Massenanteilen für Gold und Stickstoff für die notwendige Beschichtung waren keine weiteren Elemente nachweisbar. Somit entstehen bei der Passage des Beschichtungsgeräts für Filament kein Abrieb oder Verunreinigungen, die sich durch den Nachweis weiterer Elemente in der EDX-Analyse dargestellt hätten.

Als weiteres Trägermaterial für Filament kam in der vorliegenden Arbeit PLA zum Einsatz. Bei PLA beträgt der Aufnahmeindex von Wasser 1%, was sich auch in einer Gewichtszunahme von 2,5% in gesättigten Lösungen aus Salz oder Zucker über eine Dauer von 10 Wochen zeigte [103]. Dies würde einer Verweildauer von PLA im Mund von mehreren Jahren entsprechen. Allerdings bewirkt die Absorption von PLA auch dessen Resorption [103], wodurch dies den Einsatz als Knochen-Ersatzmaterial ermöglicht [82]. Wird PLA nHA zugesetzt, bewirkt dies eine Zunahme von Knochenvolumen [50]. Werden Nanopartikel in einer Konzentration von 0,5-8 % zugegeben, erhält PLA verstärkte mechanische Eigenschaften und erhöhte thermische Stabilität [127]. Dementsprechend würde sich ein Einsatz von mit nHA beschichtetem PLA als *Scaffold*-Material anbieten.

Bei Betrachtung mittels REM imponierte die raue Oberflächentextur von PLA-Filament durch unterschiedlich hohe Auflagerungen auf dem Filament von bis zu 40 μm (Abb. 137d und 139d) [143]. Da für diese Versuchsreihe die Wärmezufuhr des Beschichtungsgeräts unterblieb, mussten diese

Auflagerungen produktionsbedingt während der Herstellung von Filament entstanden sein [143]. Die EDX-Materialanalyse von PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) gab Aufschluss über enthaltene Elemente und Ursache für die weiße Färbung des Filaments [143]. So konnte in Probe E05 (Abb. 175) mit einer EDX-Spot-on-Analyse auf der Seitenfläche eines kubusförmigen Prüfkörper nachgewiesen werden, dass es sich bei einem inkorporierten Partikel um Calcium handelte [143]. Durch die EDX-Analyse konnte Calcium mit einem Massenanteil von 4,71% (Abb. 142) bis 7,09% (Abb. 138) nachgewiesen werden [143]. Weitere mittels EDX nachweisbare Massenanteile für PLA variierten, wie Kohlenstoff von 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142) und Sauerstoff von 45,43% (Abb. 138) bis 48,10% (Abb. 142). Dabei lagen Abweichungen von errechneten Massenanteilen von PLA (Tabelle 2) bei Kohlenstoff von 14,17% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 142 und Tabelle 2) bis 15,14% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 138 und Tabelle 2) unter dem berechneten Massenanteil, während diese bei Sauerstoff von 3,32% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 138 und Tabelle 2) bis 5,99% (Differenz aus Massenanteilen von Abb. 142 und Tabelle 2) darüber lagen. Auch hier wird als Ursache eine Verzerrung durch den mit dem EDX-Verfahren nicht nachweisbaren Wasserstoff angenommen, dessen errechneter Massenanteil bei 10,53% (Tabelle 2) liegt. Zu dieser möglichen Verzerrung addiert sich noch der Massenanteil von Calcium. Daher sollte der Einsatz von weißem PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) in weiteren Versuchsreihen überdacht werden, da darin enthaltenes Calcium eine EDX-Analyse von durch die Beschichtung zugegebenem Calcium in Form von Nano-Hydroxylapatit oder Nano-Fluorapatit erschwert. Neben für den Prozess des *Sputterns* notwendiges Gold und Stickstoff waren keine weiteren Elemente nachweisbar, wodurch auch hier Abrieb oder Verunreinigung von PLA bei der Passage des Beschichtungsgeräts ausgeschlossen werden kann. Mit der Verwendung von weißem PLA konnte zudem die Eignung des Beschichtungsgeräts für gefärbtes Filament nachgewiesen werden [143].

Die Beimischung bioaktiver Partikel steigert die Biokompatibilität [115], wobei dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit durch die Verwendung biomimetischer Materialien [72, 108] in Form von Nanomaterial [40] als Hydroxyl- und Fluorapatit umgesetzt wurde. Zusätzlich verbessert sich die Zugeigenschaft von Polymeren durch den Zusatz von Nanopartikeln [120].

Nano-Hydroxylapatitpartikel eignet sich in Zahnpasten sowohl zur Zahnaufhellung als auch zur Behandlung überempfindlicher Zahnhälse [16, 21, 115]. Dem Prinzip der Zahnbiomimetik [108] entsprechend wird eine hohe Schmelzadsorption von nHA erreicht, wenn Nanopartikel eine ähnliche Größe von 20 nm wie Schmelzapatitkristalle aufweisen [59, 88]. Eine Verwendung von nHA statt Fluoriden bei frühkindlicher Karies, Behinderung oder Schwangerschaft erscheint vielversprechend [21, 136], allerdings erfährt das mögliche Remineralisierungspotential von HA auch eine kontroverse Bewertung, wobei seine Gleichwertigkeit zu Fluorid angezweifelt wird [163]. Je nach Studie wird Hydroxylapatit eine Kontrolle oraler Biofilme zugeschrieben [21, 58-59, 80, 151], allerdings gab es auch hier gegenteilige Beobachtungen [135]. Die widersprüchliche Studienlage zu Biofilmkontrolle und Remineralisierungspotential von Hydroxylapatit könnte in unterschiedlicher Konzentration der vorliegenden Studien begründet sein. Da eine Hydroxylapatit-Konzentration von bis 20% in Mundhygieneartikeln gesundheitlich unbedenklich ist [25], sollte diese in weiteren Versuchsreihen, die auf

Biofilmkontrolle und Remineralisierungspotential abzielen, umgesetzt werden. Mit dem Beschichtungsgerät für Filament sind solche Konzentrationen jedoch nicht umsetzbar. Allerdings hat Hydroxylapatit osteogene Wirkung [1, 115, 161] und fördert die Regeneration des PDL [168]. Bei Implantaten führen oberflächliche Beschichtungen aus nHA zu verbesserter Einheilung [14] und Steigerung von Osseointegration und Osteoinduktion [115]. Da Konzentrationen von nHA als Zusatz zum Knochenersatzmaterial gering ausfallen können, wie es etwa bei Beschichtungen der Fall ist [14], wäre eine spätere klinische Anwendung in der Implantologie und Parodontologie von mit nHA beschichtetem PLA-Filament denkbar.

Größte, agglomerierte Nano-Hydroxylapatit-Partikel zeigten bei Betrachtung mit dem REM eine Größe von über 15 μm (Abb. 127b) [143], während die herstellungsbedingte Fertigungstoleranz eines Filamentdurchmessers beispielsweise $\pm 200 \mu\text{m}$ [178] beträgt und damit die größten, agglomerierten Partikel überschreitet. Aus diesem Grund sollte eine Beschichtung mit nHA-Pulver möglich sein, da Sieben und Vibration bei Pulverzugabe zu einer weiteren Zerkleinerung agglomerierter Partikel führten. Die EDX-Analyse (Abb. 128) von verwendetem Nano-Hydroxylapatit (Kalident Powder 100 1ST B (17kGy), Art.-Nr. 6007872, Kalichem srl, Rezzato, Italien) ergab Massenanteile für Calcium von 23,89% (Abb. 128), für Phosphor von 12,16% (Abb. 128) und für Sauerstoff von 30,76% (Abb. 128) [143]. Durch den Beschichtungsprozess sind Massenanteile von Gold mit 13,35%, von Kohlenstoff mit 17,04% und von Stickstoff mit 2,81% enthalten. Diese Werte verzerren jedoch die Zusammensetzung der Massenanteile von nHA. Addiert man in HA vorkommende Massenanteile aus der EDX-Analyse wie Sauerstoff, Phosphor und Calcium ergibt sich ein Wert von 66,81%. Definiert man diesen Wert als 100% so ergibt sich ein Multiplikationsfaktor von ungefähr 1,50, wodurch sich damit Anteile für Sauerstoff von 46,04%, für Phosphor von 18,20% und für Calcium 35,76% ergeben. Diese Anteile stimmen besser mit den errechneten Massenanteilen für Sauerstoff von 41,60%, für Phosphor von 18,00% und für Calcium von 40,00% (Tabelle 3) überein. Wasserstoff lässt sich mittels EDX nicht nachweisen, sein Anteil liegt bei errechneten 0,40%. Eine Verunreinigung von nHA war durch die EDX-Analyse nicht nachweisbar.

Fluorapatit kann zur Kariesreduktion eingesetzt werden [99, 116, 156] und eine Zunahme der Mikrohärtigkeit bewirken [101, 156]. Auch ein Einsatz als *Scaffold*-Material ist möglich [55, 102], allerdings erscheint ein Anwendungsfokus auf Kariesprophylaxe sinnvoll. In der vorliegenden Arbeit wurden 10 g nFA von der Firma S&C Polymer GmbH (Charge: RC2206379; S&C Polymer GmbH, Elmsborn, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Größte, agglomerierte Nano-Fluorapatit-Partikel wiesen unter dem REM eine Größe von 2,5 μm (Abb. 129d) auf. Dementsprechend sollte auch bei Verwendung von nFA eine Beschichtung und Inkorporation in Filament möglich sein. Auch nFA wurde einer EDX-Analyse (Abb. 130) unterzogen. Dabei lagen Massenanteile von Calcium bei 32,48% (Abb. 130), von Fluor bei 3,58% (Abb. 130), von Phosphor bei 15,11% (Abb. 130) und von Sauerstoff bei 32,22% (Abb. 130) [143].

Zudem war Natrium in nFA mit einem Massenanteil von 0,98% im Bereich der Nachweisgrenze enthalten, dies ist jedoch kein Bestandteil von Fluorapatit [143]. In mit nFA beschichteten PETG-Filamenten konnten Massenanteile von Natrium mit 0,16% (Abb. 158) bis 0,35% (Abb. 160) ebenso wie in mit nFA beschichteten PLA-Filamenten mit 0,70% (Abb. 162) bis 0,87% (Abb. 164) nachgewiesen werden [143]. Dies lässt den Schluss zu, dass Natrium herstellungsbedingt enthalten war [143].

Der herstellungsbedingte Zusatz von Natrium wirft die Frage auf, ob Natriumfluorid mit der Summenformel NaF [110] in nFA enthalten ist [143]. Für Fluor ergibt sich ein berechneter Massenanteil (Tabelle 46) für NaF von 45,24%, während dieser bei Natrium bei 54,76% liegt [143]. Dementsprechend liegen Massenanteile von Natrium in einem Verhältnis von ungefähr 1,21 verglichen mit Fluor vor [143]. Dieses Verhältnis deckt sich jedoch nicht mit analysierten EDX-Messwerten für Natrium [143]. Diese Werte lagen deutlich unterhalb derer von Fluor [143]. Daher wird davon ausgegangen, dass in nFA kein NaF enthalten war, aber Natrium produktionsbedingt zugesetzt wurde [143].

Durch den Prozess des notwendigen *Sputterns* waren Massenanteile von Kohlenstoff mit 3,98%, Stickstoff von 4,01% und Gold mit 7,65% enthalten. Diese Werte verzerren wie bei nHA ebenfalls eine präzise Analyse. Eine Addition der in Fluorapatit vorkommenden Massenanteile wie Sauerstoff, Phosphor, Calcium und Fluor führt zu einem Wert von 83,44%. Zusammen mit dem Anteil von Natrium ergibt sich ein Wert von 84,42%. Wird dieser Wert als 100% definiert, ergibt sich ein ungefähr 1,18-facher Multiplikationsfaktor. Mit diesem ergeben sich Anteile für Calcium von 38,48%, für Fluor von 4,24%, für Sauerstoff von 38,17%, für Phosphor von 17,96% und für Natrium von 1,16%. Bis auf Natrium stimmen diese Werte für die errechneten Massenanteile für Sauerstoff von 38,40%, für Phosphor von 18,00%, für Calcium von 40,00% und für Fluor von 3,60% (Tabelle 4) überein.

Tabelle 46: Berechnung der Massenanteile von Natriumfluorid / NaF

Element	Massenzahl	Indexzahl	Molare Masse	Massenanteil
Na	23	1	23	54,76 %
F	19	1	19	45,24 %
Summe			42	100,00 %

Hinweis: Prozentangaben der Massenanteile sind gerundet.
Quelle: Eigene Darstellung

Neben bereits dargelegten Vorteilen von Nanomaterialien birgt deren Einsatz jedoch auch Risiken. Aufgrund ihrer geringer Größe können Nanopartikel Zellmembrane passieren, wodurch zellschädigende oder zytotoxische Reaktionen möglich sind [73], die durch Interaktionen mit intrazellulären Rezeptoren entstehen können, aber in ihrer Häufigkeit unklar sind [150]. Die Aufnahme von

Nanopartikeln erfolgt meist über Endozytose, ihre Akkumulation erfolgt in Abhängigkeit ihrer Größe [97]: 10 nm bis 60 nm große Nanopartikeln lagern sich in der Leber und bis zu 30 nm große Nanopartikel in der Milz ab [97]. In der vorliegenden Arbeit verwendete Partikel von nHA weisen eine minimale Größe von 200 nm (Abb. 127b und Abb. 127e) und die von nFA eine minimale Größe von 50 nm (Abb. 129e) auf. Dementsprechend würden irrtümlich freigesetzte Partikel von nFA in der Leber abgebaut. Grundsätzlich sind Untersuchungen zur Gesamtexposition von Nanopartikeln notwendig, wobei dabei auch freigesetzte Partikel durch den Einsatz rotierender Instrumente und Aerosole bei zahnmedizinischen Behandlungen oder durch das Einbringen von Nanomaterialien in der Mundhöhle mit einbezogen werden sollten [13]. Aus diesem Grund wird beim Einsatz rotierender Instrumente das Tragen von Feinstaubmasken empfohlen [45]. Diese Vorsichtsmaßnahme sollte prophylaktisch auch beim Einschleifen von Schienen oder Kronen, die aus mit Nanomaterial beschichtetem Filament hergestellt wurden, umgesetzt werden. Nanopartikel können sowohl die Blut-Hirn- als auch die Plazenta-Schranke passieren und dadurch neurotoxische Wirkungen entfalten [45]. Eine Akkumulation von Nanopartikeln steht im Verdacht, verlängerte inflammatorische Reaktion auszulösen, die durch abnehmende Neuroplastizität kumulative Schäden am zentralen Nervensystem bewirken kann [15]. Aufgrund ihrer unvollständigen Entwicklung ist die Blut-Hirn-Schranke im fetalen Gehirn besonders vulnerabel für Nanomaterialien [45]. Ein Einsatz von Restaurationen oder Schienen aus mit nHA oder nFA beschichtetem PETG- oder PLA-Filament sollte dementsprechend zurückhaltend bei schwangeren Patientinnen erfolgen, da durch Abrasionen Nanopartikel freigesetzt werden könnten. Aus diesem Grund sollte auf eine Anwendung von nHA bei Schwangeren als Fluoridersatz [21, 136] verzichtet werden.

Einschränkend bei den genannten Vorsichtsmaßnahmen ist die Datenlage. So wurden in vielen Studien zur Beurteilung der Toxizität von Nanopartikeln Expositionsparameter und -dauer überproportional zum tatsächlich vorhandenen Risiko gewählt [15], was deren Aussagekraft begrenzt. Des Weiteren sind Grundlagenforschungen erforderlich, die Interaktionen zwischen Biofilmen und Nanopartikeln auf veränderte Bioverfügbarkeit von Wirkstoffen und Speichelzusammensetzung untersuchen [13], die durch Proteinbindungen von Nanopartikeln hervorgerufen werden [45].

Grundsätzlich eignet sich PLA mit nHA als *Scaffold*-Material. Auch PETG mit nHA könnte sich dafür eignen, allerdings liegt der Fokus bei PETG auf der Beschichtung mit nFA, da damit dentale Versorgung, wie Schienen oder provisorische Kronen, hergestellt werden könnten, die bei Abrasion nFA zur Reparatur von Schmelz und Dentin freisetzen. Eine Versuchsreihe aus PETG mit nHA dient in der vorliegenden Arbeit zum Vergleich mit PLA. Ein Einsatz von PLA mit nFA als orales Dentalmaterial ist ebenso denkbar, da Schienen vor dem Genuss heißer Getränke oder Speisen aus dem Mund entfernt werden können und eine Abrasion zu körperlich abbaubarem PLA und remineralisierendem nFA führt. Als Vorsichtsmaßnahmen möglicher Schäden durch Akkumulation von Nanopartikeln [15] sollten diese Materialien jedoch vorerst nicht bei Schwangeren angewendet werden. Allerdings sind die durch Abrasion entstehenden Mengen von nFA aufgrund der oberflächlichen Beschichtung von Filament gering. Zudem könnten Nanopartikel bereits prähistorisch beim Verzehr abrasiver Nahrung freigesetzt worden sein [57].

5.1.2 Eignung und Limitation des Beschichtungsgeräts für Filament

Bereits beschriebene Herstellungsverfahren von Filamenten mit Additiven, wie beispielsweise Imprägnationsverfahren, scheiden aufgrund zeitaufwändiger Umsetzung [8, 85] aus, während dies bei anderen Verfahren durch eingeschränkte Materialauswahl [24, 118, 125] der Fall ist. Für eine Beimischung zu Thermoplasten ist zudem das HME-Verfahren erwähnenswert. Dieses wird bereits in Arzneimittelherstellung eingesetzt [2], während es experimentell in Medizin und Zahnmedizin Anwendung findet [11, 90]. Nachteilig von mittels HME-Verfahren hergestellten Filamentextrudaten sind Abweichungen des Durchmessers [11, 90, 123, 162]. Abweichungen im Filamentdurchmesser können zu Über- oder Unterschüsse in einzelnen Filamentschichten führen [143]. Diese sind umso gravierender, je geringer der Düsendurchmesser und die angestrebte Schichtdicke bei Extrusionsdrucken ist. Bei Einsatz einer Düse mit 0,25 mm Durchmesser, die für höher auflösende Drucke beispielsweise in der Zahnmedizin benötigt wird, erfahren Über- und Unterschüsse aufgrund des geringeren Durchmessers eine Verstärkung um 60% verglichen mit einem Druck mit einer Düse, die einen Durchmesser von 0,40 mm aufweist [143].

Der Filamentdurchmesser sollte daher möglichst konstant sein [143]. Eine Beimischung von Additiven zu Filamenten mit geringer Änderung des Filamentdurchmessers machte daher die beschriebene Entwicklung eines Verfahrens zur Beschichtung von Filament erforderlich [143]. Dabei passiert Filament beim Beschichtungsprozess ein Kupferrohr, dessen Temperatur der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Filaments von 100-120 °C bei *colorFabb_HT Clear* [171] oder 20-60 °C bei *extrudr PLA NX2 weiß* [173] entsprach [143]. Mit der Einhaltung der entsprechenden Glasübergangstemperatur wurde eine partielle Oberflächenerhitzung des Filaments erzielt [143]. Dabei sollten nHA- oder nFA- Partikel in die Oberfläche des Filaments inkorporiert werden, mit möglichst geringen Änderungen des Filamentdurchmessers [143]. Mögliche Abweichungen des Filamentdurchmessers könnten zudem durch die Passage des Kupferrohrs mit Glasübergangstemperatur eingeebnet und dadurch ausgeglichen werden [143].

Dies ließ sich durch Messreihen des Filamentdurchmessers nach dem Beschichtungsprozess belegen, die mit einer Mikrometerschraube durchgeführt wurden [143]. Dessen Messgenauigkeit betrug $\pm 2,0 \mu\text{m}$ [143, 180]. Dabei war das Vorgehen der Messung immer gleich: Nach jeder Filamentversuchsreihe wurde eine Reinigung möglicher abgelöster Partikel aus nHA oder nFA an Messamboss und Messspindel vorgenommen, damit sich diese bei weiteren Messungen nicht auf Filament auflagerten und so zu verfälschten Durchmessergrößen führen konnten [143]. Durchmesser von Filamenten wurden alternierend bestimmt, wobei sich eine Messung an Einkerbungen durch Zahnräder während des Filamentvortriebs orientierte, während die andere im Winkel von 90° dazu verlief [143]. Während der Versuchsreihen zeigten sich geringe Veränderungen hinsichtlich des Filamentdurchmessers durch voneinander abweichende Messergebnisse des Durchmessers. Die Messergebnisse an Stellen mit den Einkerbungen waren geringer als die im Winkel von 90° verlaufenden. So maßen beispielsweise Durchmesser für unbeschichtetes PETG-Filament an Stellen mit Ein-

kerbungen 1,717 mm, 1,728 mm (2x), 1,747 mm und 1,749 mm (Tabelle 45) [143]. An Stellen, die sich zu Einkerbungen im Winkel von 90° befanden, maßen Durchmesser für unbeschichtetes PETG-Filament 1,749 mm, 1,751 mm, 1,761 mm, 1,769 mm, 1,784 mm (Tabelle 45) [143]. Bei Betrachtung mit der Lupenbrille mit 2,5-facher Vergrößerung [143] zeigte sich, dass durch die Einkerbungen ein Plateau entsteht, wodurch die Messspindel weiter vordringen kann, während sie bei Messungen im 90°-Winkel zu den Einkerbungen durch früheren Kontakt infolge tangentialer Berührung gestoppt wird, was zu einem größeren Durchmesser führt.

Einschränkend an diesem Messverfahren war die begrenzte Länge von insgesamt 1.000 mm für jede Filamentversuchsreihe [143]. Dieser 1.000 mm lange Filamentstrang wurden in 10 jeweils 100 mm Stücke geteilt [143]. Durch eine Durchmesserbestimmung über die gesamte Länge einer jeweiligen Filamentversuchsreihe wäre eine höhere Anzahl an Messergebnissen zustande gekommen [143]. Diese größere Entität an Messergebnissen hätte produktionsbedingte Schwankungen des Filamentdurchmessers möglicherweise ausgeglichen [143]. Allerdings hätte ein solches Vorgehen keine Herstellung von Prüfkörpern ermöglicht, da kurze, zurechtgeschnittene Filamentstücke für den Druck unbrauchbar sind. Eine dadurch weitere notwendige Versuchsreihe von beschichtetem und unbeschichtetem Filament war aufgrund der geringen Mengen an zur Verfügung stehendem Nano-Fluorapatit nicht möglich [143].

Unbeschichtetes PETG- und PLA-Filament, das die Beschichtungsmaschine passierte, wies jeweils einen Mittelwert von 1,748 mm (Tabelle 45) auf [143]. Diese unbeschichteten Filamente bildeten die Kontrollgruppe mit Standardabweichungen für PETG-Filament von $\pm 0,019$ mm und für PLA-Filament von $\pm 0,018$ mm (Tabelle 45) [143]. Der Industriestandard für Filament beträgt 1,75 mm $\pm 0,05$ mm, wobei hochwertig hergestelltes Filament eine deutlich geringere Abweichung von $\pm 0,02$ mm besitzt [178], welche mit der Standardabweichung für PETG- oder PLA-Filamenten übereinstimmt.

Bei der Beschichtung mit nHA kam es sowohl bei PETG- als auch bei PLA-Filament zu einer Zunahme des Durchmessers um 3 μm , wobei deren Mittelwert jeweils 1,751 mm betrug (Tabelle 45) [143]. Dabei nahmen Standardabweichungen ab und betragen $\pm 0,015$ mm für PETG-Filament und $\pm 0,013$ mm für PLA-Filament (Tabelle 45) [143]. Bei der Beschichtung mit nFA kam es sowohl bei PETG- als auch bei PLA-Filament zur größten Zunahme des Durchmessers um 4 μm , wodurch Mittelwerte des Durchmessers jeweils 1,752 mm maßen (Tabelle 45) [143]. Gleichzeitig nahmen die Standardabweichungen weiter ab und betragen $\pm 0,007$ mm für PETG-Filament und $\pm 0,005$ mm für PLA-Filament (Tabelle 45) [143]. Durch den Beschichtungsprozess resultierte ein gleichmäßigerer Filamentdurchmesser bei verringerter Standardabweichung [143]. Dies wirkt sich positiv auf die erzielbare Druckqualität aus.

Die Berechnung einer prozentualen Beimischung durch das Beschichtungsverfahren ist möglich [143]. Hierfür wird die Querschnittsfläche beschichteter Filamente durch die Querschnittsfläche unbeschichteter Filamente dividiert [143], wobei es sich dabei um Größen im *ppm*-Bereich handelte.

Hierbei findet die Formänderung des Querschnitts, die durch die plateauartige Einebnung infolge der Einkerbungen von Zahnrädern beim Filamentvortrieb entstanden ist, keine Berücksichtigung [143]. Aus diesem Grund sollten die Ergebnisse (Tabelle 47) als Schätzungen betrachtet werden [143].

Tabelle 47: Partikelkonzentration von beschichtetem und unbeschichtetem Filament in ppm

Gruppe	Durchmesser (d) in mm	Querschnittsfläche (A) $= \pi \cdot (d / 2)^2$	zugesetzte Partikel in ppm $= ((A_{\text{besch. Filament}} / A_{\text{Kontrolle}}) - 1) \cdot 10^6$
Kontrollgruppe			
PETG	1,748	2,400	0
PLA	1,748	2,400	0
Filament mit nHA			
PETG + nHA	1,751	2,408	3.435
PLA + nHA	1,751	2,408	3.435
Filament mit nFA			
PETG + nFA	1,752	2,411	4.582
PLA + nFA	1,752	2,411	4.582

Quelle: In Anlehnung an U. T. Strähle et al. [143]

Eine Beschichtung von PETG- oder PLA-Filament mit nHA würde zu einer Zunahme der Partikelkonzentration von ungefähr 3.400 ppm (Tabelle 47) führen [143]. Die Zunahme der Partikelkonzentration mit nFA beträgt ungefähr 4.600 ppm (Tabelle 47) beträgt [143]. Die Größenordnung durch Beschichtung zugesetzten Nano-Fluorapatits übertrifft dabei die Fluorid-Konzentrationen von 1.500 ppm in konventionell erhältlichen Zahnpasten [110]. Sie erreicht dabei fast eine Konzentration von 5.000 ppm [110]. Eine solche Konzentration von Fluorid findet sich in therapeutisch verordneten Zahnpasten [110]. Allerdings ist bei diesem Vergleich zu beachten, dass durch den Zusatz von ungefähr 4.600 ppm nFA eine vergleichbare kariesprotektive Wirkung wie in therapeutisch verordneten Zahnpasten mit einer Fluoridkonzentration von 5.000 ppm [110] unwahrscheinlich ist. Die Konzentration von Fluor lag bei nFA bei 3,58% (Abb. 130) [143]. Daraus resultiert eine Konzentration von Fluor in nFA mit 164 ppm, wenn ungefähr 4.600 ppm nFA zugesetzt werden. Mit dem Beschichtungsgerät könnte jedoch NaF statt nFA in Nanopartikelgröße zugesetzt werden, wodurch die Konzentration des Fluorids angehoben und eine kariesprotektive Wirkung erzielt werden könnte.

Die geringe Beeinflussung auf den Filamentdurchmesser durch den Beschichtungsprozess zeigte sich auch durch Betrachtung mittels REM [143]. So waren Impressionen der beim Vortrieb ineinander greifenden Zahnräder (Abb. 2e und Abb. 9c) auf der Oberfläche von Filamenten bei REM-Abbildungen sichtbar [143]. Diese Impressionen zeigten sich bei allen Filamenten, unabhängig ob es sich um Kontrollfilament aus PETG (Abb. 133a und Abb. 135a) oder PLA (Abb. 137a und Abb. 139a) handelte, oder ob es sich um erwärmte, mit nHA beschichtete PETG-Filamente (Abb. 143a, Abb. 145a und Abb. 147a) und PLA-Filamente (Abb. 149a) sowie mit nFA beschichtete PETG-Filamente (Abb. 155a, Abb. 157a und Abb. 159a) oder PLA-Filament (Abb. 165a) handelte [143]. Dabei waren Impressionen der Zahnräder in ihrer Ausdehnung auf dem Filament vergleichbar [143]. Einkerbungen von Zahnrädern zeigten sich sowohl beim Kontrollfilament, das nicht erwärmt wurde, als auch bei erwärmten und beschichteten Filamenten [143]. Bei einer Wärmeeinwirkung oberhalb der Glasübergangstemperatur, wäre ein größerer Anteil an Filament geschmolzen und Einkerbungen der Zahnräder hätten sich dementsprechend weniger deutlich abgezeichnet [143]. Es kann von einer geringen Beeinflussung des Filamentdurchmessers und einer gewünschten oberflächlichen Beschichtung ausgegangen werden. Allerdings kann bei diesem Prozess das Risiko einer thermoplastischen Degradation infolge oberflächlich einwirkender Hitze auf das Filament weder ausgeschlossen noch belegt werden.

Die Temperaturerfassung erfolgte mit einem Deckelthermometer, dessen Temperaturfühler flächig an einem Peltier-Element befestigt war. Bei diesem Deckelthermometer handelte es sich um ein Grillthermometer, woraus der nicht vorhandene Temperaturbereich unterhalb von 150 °F oder ungefähr 66 °C resultiert. Ursache hierfür war die zum Zeitpunkt der Entwicklung des Beschichtungsgeräts im Juli bis Dezember 2022 stark eingeschränkte Auswahl an Thermometern mit geeigneten Temperaturbereichen aufgrund von Lieferengpässen. Die mit dem verwendeten Deckelthermometer angezeigten Temperaturen waren bei gleichen Bedingungen reproduzierbar: So wurde bei 12 V und 5 A für Peltier-Elemente nach 300 s eine Temperatur von 100 °C angezeigt, während diese bei 12 V und 2 A nach 300 s 150 °F oder etwa 66 °C betrug. Eine Temperatur von 66 °C lag jedoch oberhalb der Glasübergangstemperatur von verwendetem PLA-Filament (*extruder PLA NX2 weiß*). Trotzdem kam es bei dieser Temperatur nicht zu einer Verstopfung des Kupferrohrs oder einer Verformung des Filamentstrangs. Allerdings hätte ein Thermometer mit einem Temperaturbereich unterhalb von 60 °C und einem kleineren Messfühler, der nicht von Umgebungsluft abgekühlt wird, zu genaueren Messergebnissen und möglicherweise daraus resultierender, anderen Betriebsstromstärken für die Peltier-Elemente geführt. Für weitere Versuchsreihen könnte die Halterung für das Deckelthermometer ausgetauscht werden und ein Thermometer mit einem geeigneteren Messbereich installiert werden. Dies ist aufgrund der Modulbauweise des Beschichtungsgeräts für Filament möglich.

Alternativ könnten auch die Peltier-Elemente ausgetauscht werden und durch Peltier-Elemente mit integriertem Wärmesensor ersetzt werden, wodurch sich eine genauere Temperatureinstellung erzielen ließe. In diesem Fall müssten auch die Halterungen für Peltier-Elemente (Abb. 64b,c) neu entworfen und gedruckt werden. Bei Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit hielten diese aus *colorFabb_HT*

Clear gefertigten Elemente auch Temperaturbelastungen von 100 °C stand, weshalb ein Tausch des Filaments für die Halterungen nur erforderlich wäre, wenn Filament mit einer Glasübergangstemperatur > 100 °C beschichtet werden sollte. Zudem würde ein Tausch des Thermometers oder der Peltier-Elemente eine anschließende neue Kalibrierung erfordern. Falls *colorFabb_HT Clear* oder *extrudr PLA NX2 weiß* als Filamente beibehalten werden, erscheint eine Modifikation von Modul 3 des Beschichtungsgeräts nicht erforderlich.

Nach Passage des Kupferrohrs wurde Filament in den Sammelbehälter geleitet und in der weiteren Versuchsdurchführung als Druckmaterial verwendet. Der Filamentvortrieb war ohne Schwierigkeiten möglich und eine Passage von Filament war sowohl bei *colorFabb_HT Clear* als auch bei *extrudr PLA NX2 weiß* störungsfrei möglich. Dies traf auch auf die Zuführung von nHA und nFA in Pulverform zu, die mittels Trichtersystem vorgenommen wurde. In der Testphase wurde für die zugegebene Beschichtungsmenge jeweils eine Übersättigung angestrebt, da mit dieser die maximal mögliche Inkorporation von nHA- oder nFA-Pulverpartikeln feststellbar war und eine Schicht aus nHA oder nFA zwischen Kupferrohrinnenwand und Filament ein Verstopfen durch ungewollte Adhäsion von Rohr und Filament verhinderte. Für jede Filamentversuchsreihe wurden jeweils 4 g von Nano-Hydroxylapatit- oder Nano-Fluorapatit-Pulver über eine Dauer von 1.500 s zur Beschichtung von Filamenten zugegeben. Zugaben erfolgten in Portionen à 1 g, wobei jede Portion gesiebt wurde, was ungefähr 300-420 s Zeit in Anspruch nahm. Größere Mengen an nHA- oder nFA-Pulver wären bauartbedingt nicht zuführbar gewesen, da diese Mengen kurz nach Zugabe zu einem Rückstau in zuleitenden PTFE-Schläuchen führten, was sich im nicht absinkenden Füllstand des Trichters zeigte. Sobald der Füllstand absank, erfolgte eine weitere Zugabe von jeweils 1 g an nHA oder nFA. Dies kann als Überschuss von nHA- oder nFA-Pulver während des Beschichtungsprozesses gewertet werden. Bei einer erneuten Versuchsdurchführung wären eine Feststellung der Menge an nHA- oder nFA-Pulver wünschenswert, ab der eine maximale Inkorporation von Pulverpartikeln in der Filamentoberfläche stattfindet. Ausgehend davon könnte die zugegebene Menge je nach gewünschter Konzentration reduziert werden, wodurch eine effiziente Herstellung patientenindividueller Medizinprodukte möglich ist.

Bei der Beurteilung des Beschichtungsgeräts ist auch die Energiebilanz von Bedeutung, da dadurch ein Vergleich mit anderen Verfahren ermöglicht wird. Die Energiebilanz dieses Beschichtungsverfahrens lässt sich mit nachfolgenden Rechnungen ermitteln: 300 s nach Erreichen der Glasübergangstemperatur betrug der Mittelwert des Filamentvortriebs 410 mm pro 60 s [143]. Der Filamentdurchmesser betrug bei Beschichtungen mit nHA sowohl für PETG und PLA 1,751 mm (Tabelle 45) [143]. Daraus ergeben sich nach 60 s gewonnene Massen bei der Beschichtung mit nHA von 1,18 g bei PETG und 1,28 g bei PLA (Tabelle 48) [143]. Nach einer Stunde kann auf diese Weise 71,09 g von mit nHA beschichtetem PETG und 77,01g von mit nHA beschichtetem PLA entstehen (Tabelle 48) [143]. Bei Beschichtungen mit nFA betrug der Durchmesser bei PETG und PLA jeweils 1,752 mm (Tabelle 45), wobei sich demzufolge nach 60s Massen von 1,19 g bei PETG und 1,28 g bei PLA bzw. nach einer Stunde 71,17 g bei PETG und 77,10 g bei PLA ergeben (Tabelle 49) [143].

Tabelle 48: Berechnung der Masse von beschichtetem Filament pro 60 s

Filament	PETG + nHA	PLA + nHA
$V_{\text{Filament}} = \pi \cdot r_{\text{Filament}}^2 \cdot h_{\text{Filament}}$		
mit $r_{\text{Filament}} = 0,8755 \text{ mm}$	987,29 mm ³ / 60s	987,29 mm ³ / 60s
mit $h_{\text{Filament}} = 410 \text{ mm} / 60\text{s}$	0,9873 cm ³ / 60s	0,9873 cm ³ / 60s
ρ_{Filament}	1,2 g / cm ³ [172]	1,3 g / cm ³ [173]
$m_{\text{Filament}} = \rho_{\text{Filament}} \cdot V_{\text{Filament}}$	1,1848 g / 60s	1,2835 g / 60s
$m_{\text{Filament}} = \rho_{\text{Filament}} \cdot V_{\text{Filament}} \cdot 3.600\text{s}$	71,0851 g / 3.600s	77,0089 g / 3.600s

Quelle: Berechnung nach U. T. Strähle et al. [143]

Tabelle 49: Volumenberechnung von beschichtetem Filament pro 60 s

Filament	PETG + nFA	PLA + nFA
$V_{\text{Filament}} = \pi \cdot r_{\text{Filament}}^2 \cdot h_{\text{Filament}}$		
mit $r_{\text{Filament}} = 0,876 \text{ mm}$	988,42 mm ³ / 60s	988,42 mm ³ / 60s
mit $h_{\text{Filament}} = 410 \text{ mm} / 60\text{s}$	0,9884 cm ³ / 60s	0,9884 cm ³ / 60s
ρ_{Filament}	1,2 g / cm ³ [172]	1,3 g / cm ³ [173]
$m_{\text{Filament}} = \rho_{\text{Filament}} \cdot V_{\text{Filament}}$	1,1861 g / 60s	1,2849 g / 60s
$m_{\text{Filament}} = \rho_{\text{Filament}} \cdot V_{\text{Filament}} \cdot 3.600\text{s}$	71,1663 g / 3.600s	77,0968 g / 3.600s

Quelle: Berechnung nach U. T. Strähle et al. [143]

Für den Filamentvortrieb und Vibration war unabhängig von verwendetem Filament und Nanomaterial jeweils maximal 12 V und 0,5 A notwendig. Dazu addierten sich für die Beschichtung notwendige Stromstärke der Peltier-Elemente, wobei die Werte von 2 A bei PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) bis 5 A bei PETG (*colorFabb_HT Clear*) variierten. Hiermit lässt sich die benötigte elektrische Arbeit in Wattstunden (Wh) berechnen:

$$W = P \cdot t \quad \text{mit} \quad P = U \cdot I$$

$$W = U \cdot I \cdot t \quad \text{mit} \quad t = 1\text{h}$$

$$W = U \cdot I \cdot 1\text{h}$$

$$\begin{aligned}
 I_{\text{PETG}} &= I_{\text{Antrieb}} + I_{\text{Peltier für PETG}} \\
 &= 0,5 \text{ A} + 5,0 \text{ A} = 5,5 \text{ A} \\
 P_{\text{PETG}} &= 12 \text{ V} \cdot 5,5 \text{ A} = 66 \text{ W} \\
 W_{\text{PETG}} &= 66 \text{ W} \cdot 1 \text{ h} = 66 \text{ Wh} \\
 \\
 I_{\text{PLA}} &= I_{\text{Antrieb}} + I_{\text{Peltier für PLA}} \\
 &= 0,5 \text{ A} + 2,0 \text{ A} = 2,5 \text{ A} \\
 P_{\text{PLA}} &= 12 \text{ V} \cdot 2,5 \text{ A} = 30 \text{ W} \\
 W_{\text{PLA}} &= 30 \text{ W} \cdot 1 \text{ h} = 30 \text{ Wh}
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich ein gesamter Energieverbrauch pro Betriebsstunde in Wattstunden (Wh) von 66 Wh für die Beschichtung PETG (*colorFabb_HT Clear*) und von 30 Wh für die Beschichtung PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*). Pro Wh ließen sich dementsprechend 1,08 g PETG (*colorFabb_HT Clear*) mit nHA oder nFA oder 2,57 g PLA (*extrudr PLA NX2 weiß*) mit nHA oder nFA beschichten.

Tabelle 50: Energieeffizienz beim Beschichtungsprozess

	PETG + nHA	PETG + nFA	PLA + nHA	PLA + nFA
Filamentmenge pro Stunde in g	71,08509	71,16630	77	77
Energie in Wh	66	66	30	30
g / Wh	1,0770	1,0783	2,5670	2,5699

Quelle: Berechnung nach U. T. Strähle et al. [143]

Von den im HME-Verfahren eingesetzten Extrudern war im Internet nur die Gebrauchsanweisung eines SSE-Herstellers, der in der Studie von Berger *et. al* [11] eingesetzt wurde, einsehbar. Hierbei handelte es sich um das Model Xcalibur (Noztek Ltd, West Sussex, England). Dieser *Extruder* kann eine Menge von maximal 2.000 g Filament in 60 min aus thermoplastischen Kunststoffpellets herstellen [180]. Die dabei notwendige Energie lässt sich über die Anschlussmöglichkeit von 110 / 220 V und 10 A abschätzen. Für die Berechnung der elektrischen Arbeit wurde die energetisch günstigste Netzspannung von 110 V angenommen und eine maximale Stromstärke von 10 A:

$$W_{\text{Xcalibur}} = 110 \text{ V} \cdot 10 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} = 1.100 \text{ Wh}$$

Für die Herstellung von maximal 2.000 g Filament beträgt der dabei mindestens erforderliche Energieverbrauch 1.100 Wh, was 1,82 g Filament / Wh entspricht. Bei der gewonnenen Mengen von 2.000 g Filament könnte man von PLA ausgehen, da dieser Werkstoff eine niedrigeren Glasübergangstemperatur von maximal 60 °C aufweist [155] und dementsprechend den höchsten Produktionsertrag pro Energieverbrauch liefert. Unter der Annahme, dass es sich bei 1,82 g / Wh des Xcalibur-SSE um PLA handelt, zeigt sich im Vergleich mit 2,57 g / Wh des Beschichtungsgeräts für Filament ein Unterschied.

Dementsprechend wäre das Beschichtungsgerät für Filament energieeffizienter, wobei angemerkt werden muss, dass die beigemischte Menge beim Beschichtungsgerät geringer ausfällt, als dies beim Xcalibur-SSE der Fall ist. So wurde in der Studie von Berger *et al.* Filament mit einem Anteil von 10% NaF hergestellt [11], während die Partikel-Konzentration von nHA oder nFA des Beschichtungsgeräts maximal 4.600 ppm betrug, was einem Wert von 0,46% entspricht. Ob sich der Xcalibur-SSE hingegen für eine geringe Pulverbeimischungen eignet, kann nicht beantwortet werden. Zudem weist dieser Extruder im Vergleich zum Beschichtungsgerät eine Einschränkung bezüglich der Mindestverarbeitungs menge auf, die bei 50 g liegt [180]. Zur Herstellung geringerer Mengen an Filament eignet er sich dementsprechend nicht. Dadurch würde sich der Xcalibur-SSE auch nicht für die Umsetzung Personalisierter Medizin [34] eignen, bei der geringe patientenindividuelle Mengen eingesetzt werden. Diese Eignung wird durch das Beschichtungsgerät für Filament jedoch erfüllt [143].

Weitere in Studien verwendete Extruder zur Herstellung von Filamenten mit Beimischungen [90, 158-159] konnten nicht in diesem Vergleich berücksichtigt werden, da deren Daten entweder nicht öffentlich einsehbar waren oder es sich um Extruder von nicht mehr am Markt partizipierender Unternehmen handelte.

Das entwickelte Beschichtungsgerät für Filament eignet sich zur energieeffizienten Beimischung geringer Mengen von nHA oder nFA durch Oberflächeninkorporation bei gleichzeitiger Herstellung geringer Mengen von Filamenten, ohne dass es dabei zu großen Abweichungen hinsichtlich des Filamentdurchmessers kommt.

5.1.3 Grenzen rasterelektronenmikroskopischer Darstellung und Analyse

Aufgrund des höheren Auflösungsvermögens als Lichtmikroskopie und Eignung für die Analyse enthaltener Elemente wurde eine Untersuchung der Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop gewählt. Dieses Vorgehen beinhaltet jedoch auch Einschränkungen, die für eine Interpretation der Ergebnisse beachtet werden müssen.

Eine Betrachtung im REM erforderte eine notwendige Beschichtung der Proben von nHA oder nFA, Filamenten und Prüfkörpern zur Erhöhung der Leitfähigkeit [47]. Hierfür wurde Gold verwendet. Eine Goldbeschichtung eignet sich, wenn keine hochauflösenden Bilder erforderlich sind [47]. Höher auflösende Abbildungen können beispielsweise durch eine Beschichtung mit Kohlenstoff gewonnen werden [47]. Beschichtungen mit Kohlenstoff erwiesen sich in Vorversuchen von Proben aus PETG und PLA als unbrauchbar, da hier starke Aufladungsphänomene beobachtet wurden. Zudem schränkte das Rauschen der mit Gold beschichteten Proben die Aussagekraft von REM-Bilder bei diesen Vergrößerungsstufen nicht ein.

Eine Einschränkung erfuhren einige Proben jedoch durch Aufladungsartefakte. Diese stellen sich als dunkle Bereiche durch negative Aufladung oder als helle Bereiche durch positive Aufladungen oder Bildverzerrungen dar [47]. Durch Aufladungsartefakte kann es auch zu thermischen Schäden an Proben kommen [47], was eine Auswertung bei verwendeten thermoplastischen Kunststoffen erschwert hätte. Eine Verminderung von Aufladungsartefakte kann durch reduzierte Betriebsspannung des Elektronenstrahls erzielt werden [47]. Dies ist insbesondere bei Proben, die elektronisch als Isolatoren wirken der Fall [17]. Zudem können Bilder auch mittels BSE-Detektor gewonnen werden, wobei Korrekturen der Schwarzwerte zu einer Kontrastanhebung führen [93]. Einer Kombination aus BSE-Detektor, der Aufschluss über Zusammensetzung von Proben gibt und SE-Detektor, der eine topographische Darstellung der Proben ermöglicht [131], wurde bei Aufladungsartefakten zur Gewinnung der Bilder bevorzugt. Falls dennoch störende Aufladungsartefakte auftraten, wurde ausschließlich der BSE-Detektor verwendet, wobei die Vergleichbarkeit der Bilder durch Zunahme des Rauschens eingeschränkt wurde. Die Betriebsspannung wurde konstant bei 10 kV belassen, damit zugeführte Energie bei allen Proben vergleichbar war.

Grund für Aufladungsphänomene könnte in der möglicherweise unzureichenden Beschichtungszeit von 70 s für einige Proben liegen. Ausgangspunkt der gewählten Beschichtungszeit war eine Studie von Toskala *et al.*, in der sich eine ideale Beschichtungszeit mit Gold von 60 s für die Untersuchung von Flimmerhärchen des respiratorischen Epithels von Schweinen ergab [148]. Dabei wies die Goldschicht eine Dicke von $43 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ auf [148]. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede hinsichtlich Zusammensetzung, Abmessung und Volumen von Zilien und Proben von nHA oder nFA, Filamenten und Prüfkörpern. Daher wurde die Beschichtungszeit auf 70 s erhöht und eine Unterteilung in zwei Etappen à 35 s zum Schutz vor thermoplastischer Veränderung vorgenommen. Eine selektive erhöhte Beschichtungszeit von Proben mit Aufladungsartefakten hätte eine spätere Bestimmung und Vergleich von in Proben enthaltenen Massenanteilen verzerrt, wodurch diese Option ausschied.

Bei weiteren Versuchsreihen mit Proben aus beschichteten und unbeschichteten, thermoplastischen Kunststoffen scheint eine Beschichtung in drei Etappen à 35 s empfehlenswert. Eine Beschichtungsdauer von 120 s in einer Studie von Hein *et al.* bei Kohlenstoff-Epoxy-Frakturflächen [63] sollte allerdings unterschritten werden, da diese Dauer in Vorversuchen zu thermischen Schäden an Proben geführt hatten. Gold kann als Beschichtungsmaterial beibehalten werden, da es die oberflächliche Topographie von Proben nicht beeinflusst [63].

Bei der Analyse von Massenanteilen der Proben von nHA oder nFA, Filament und Prüfkörpern stellt sich des Weiteren die Frage, ob die Ergebnisse quantitativ und reproduzierbar sind. Mittels EDX-Verfahren können alle Elemente außer Wasserstoff, Helium und Lithium nachgewiesen werden [105]. Wasserstoff ist in beiden in der vorliegenden Arbeit verwendeten thermoplastischen Filamenten enthalten. Bei PETG beträgt der errechnete Massenanteil für Wasserstoff 16,03% (Tabelle 1) und bei PLA 10,53% (Tabelle 2). Dementsprechend fallen die Massenanteile verzerrt aus, allerdings sind die daraus entstehenden Messfehler für Wasserstoff bei allen Proben, die PETG enthalten, vergleichbar. Gleiches gilt für die Messfehler für Wasserstoff bei Proben aus PLA. Nano-Hydroxylapatit und Nano-Fluorapatit sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht betroffen.

Um quantitative und reproduzierbare REM-Ergebnisse zu erhalten, empfehlen Newbury *et al.* beim Abtasten Winkel und Abstand, Beschleunigungsspannung und Zeit konstant zu halten [105]. Während Winkel für alle Proben, Beschleunigungsspannung mit 10 kV und Zeitspanne mit 120 s konstant war, änderte sich der Abstand bedingt durch die unterschiedliche Höhen der Proben. So waren die Kontrollgruppen von nHA und nFA flach, gefolgt von Filamenten mit Durchmessern von ungefähr 1,75 mm und den Prüfkörpern mit einer Höhe von 9,00 mm. Für eine reproduzierbare EDX-Analyse sind flache Prüfkörper mit einer möglichst geringen Rauheit der Oberfläche von 20-50 nm erforderlich [105]. Dies war jedoch nicht möglich: Eine Politur der Filamente hätte oberflächlich beschichtete Partikel aus nHA oder nFA entfernt. Zudem kann der runde Querschnitt der Filamente nicht in flache Prüfkörper umgewandelt werden. Nur bei gedruckten Prüfkörpern wäre eine flachere Gestaltung möglich gewesen. Bei diesen sollte durch die kubische Form allerdings überprüft werden, ob sie für eine längere Druckdauer und Volumina, die denen einer Zahnkrone entsprechen, geeignet wären. Flachere Prüfkörper hätten zu einer kürzeren Druckzeit und weniger Volumen geführt. Als Kompromiss könnte für weitere Versuchsreihen die Höhe der Prüfkörper reduziert werden, dafür jedoch die Anzahl der Prüfkörper erhöht werden, wodurch in der Gesamtbilanz ein ähnliches Gesamtvolumen entsteht und die Druckzeit eine vergleichbare Dauer aufweist.

Analysefenster der gedruckten Prüfkörper mussten für die Untersuchung enthaltener Massenanteile individuell je nach Verteilung der Nanopartikel angepasst werden [143]. Ursache dafür waren sporadisch inkorporierte Partikel von nHA oder nFA, die nicht ubiquitär verteilt waren [143]. Eine Anpassung des Analysefensters war zudem bei der Betrachtung von mit nHA beschichtetem PLA-Filament (Filament F02, Abb. 152) aus den oben beschriebenen Gründen erforderlich. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der Massenanteile insbesondere bei Prüfkörpern nur eingeschränkt

möglich [143]. Ein anderes Vorgehen zur Bestimmung der Nanopartikel konnte aufgrund der unregelmäßigen Verteilung nicht gewählt werden, da die Versuchsdurchführung beibehalten werden sollte [143]. Ist eine höhere Konzentration der Beimischung in weiteren Versuchsreihen umsetzbar, könnte dies zu einer regelmäßigeren Verteilung von Nanopartikeln führen, wodurch die Analysefenster in Abmessung und Position für alle Versuchsreihen beibehalten werden könnten.

Um die tatsächlich enthaltene Menge von nHA und nFA zu bestimmen, wurden Vorversuche durchgeführt [143]. Hierbei wurden Querschnitte von beschichteten und unbeschichteten Filamenten mittels verschiedener Verfahren durchgeführt und diese anschließend mit REM und EDX untersucht [143]. Bei Querschnitten mittels Skalpell erwiesen sich allerdings sowohl PETG- und PLA-Filamente als zu duktil, so dass Filament beim Schnitt verformt wurde [143]. Daher konnten keine geraden Querschnitte angefertigt werden [143]. Zudem waren gewonnene Querschnittsflächen schief und unregelmäßig [143], so dass keine Querschnittsfläche ermittelt werden konnte. Neben den Schnitten mit Skalpell wurden weitere Verfahren zur Gewinnung von Filamentquerschnitten getestet [143]: Dafür wurde unter anderem die Frakturbruchmethode [129, 143] eingesetzt: Hierbei wird ein Bruch von Polymermembranen nach einem Tauchbad in flüssigem Stickstoff für 5 min durchgeführt [129], wobei sich dieses Verfahren auch für die Untersuchung von Glomeruli der Nieren eignet [170]. Dieses Verfahren wird auch als direkter Gefrierbruch bezeichnet [46]. Allerdings ließ sich dies mit beschichteten und unbeschichteten Polymerfilamenten nicht umsetzen, da es zu keinem Sprödbbruch kam [143].

Eine modifizierte Variante dieses Verfahrens, das als „*Cryo-Snap*“ [46] bezeichnet wird, wurde ebenfalls getestet [143]. Dabei werden Proben vor dem Einfrieren eingekerbt, wodurch eine Sollbruchstelle entsteht, die nach manuellem Brechen geeignete Querschnitte für die REM-Untersuchung von Membranen freilegt [46]. Auch dieses Verfahren lieferte in der vorliegenden Arbeit keine auswertbaren Ergebnisse, obwohl Sprödbüche erzeugt werden konnten: Querschnitte von Filamenten wichen deutlich sichtbar von unbeschnittenen Filamenten ab und zeigten eine ovale Grundform, die zudem in Schnittbereichen wulstartige Verformungen (Abb. 205c) aufwies, wodurch eine Analyse aufgrund von Aufladungsartefakten mittels EDX nicht möglich war [143] und aufgrund der Abweichung vom Querschnitt nicht sinnvoll erschien.

Ein weiteres von Ren *et al.* als „*Frozen section technique*“ [129] beschriebenes Verfahren, in dem eine Probe in einer Einbettform mit hochreinem Wasser eingefroren wird und ein Schnitt mit einem Kryostat-Mikrotom vorgenommen wird, wurde nicht angewendet, da dies nicht verfügbar war [129]. Da in Vorversuchen keine Querschnitte gewonnen werden konnten, wurde auch keine Querschnitte in Versuchsreihen von beschichtetem und unbeschichtetem Filament angefertigt. Zur Abschätzung der Beimischung wird auf die Berechnungen auf Grundlage der Durchmesseränderungen verwiesen (Tabelle 47) [143].

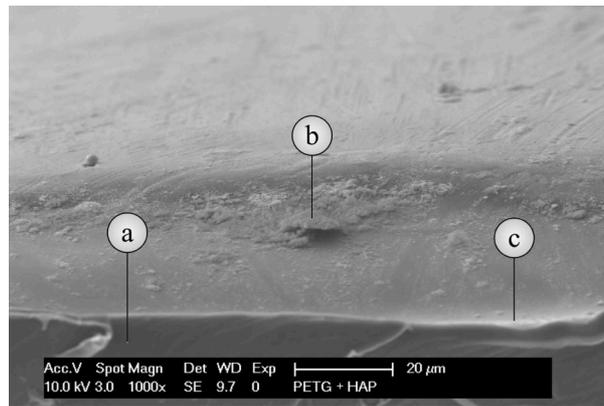


Abb. 205: REM-Aufnahme vom Querschnitt eines mit nHA beschichteten PETG-Filaments.

Eigene Darstellung

- a) Querschnitt von PETG-Filament (*colorFabb_HT Clear*)
- b) Längsseite mit Auflagerung von Nano-Hydroxylapatit
- c) Wulst, der durch duktile Verformung beim Querschnitt des Filaments entstanden ist

5.1.4 Studiendesign

Beim Nachweis des neu entwickelten Herstellungsverfahrens handelt es sich um eine *Proof of Concept*-Studie [53]. Diese wird in Pharmazie und Medizintechnik häufig als Standardverfahren eingesetzt [39]. Ziel ist hierbei die Erbringung eines Machbarkeitsnachweises des *Concept of Interest* (COI), um das finanzielle Risiko einer aufwändigeren, nachfolgenden, häufig klinischen Studie zu minimieren und weitere Versuchsdurchführungen zu planen [53]. Ausschlaggebend für das weitere Vorgehen ist eine Bewertung des in der PoC-Studie umgesetzten COI, das sich einer deskriptiv beschreibenden oder analytischen Methodik bedient [53]. In der vorliegenden Studie wurde ein deskriptiv beschreibender Ansatz gewählt. Aus diesem Grund sind sämtliche mit dem REM angefertigten Abbildungen von Filamentversuchsreihen und Prüfkörpern in der vorliegenden Arbeit enthalten. Zudem liegt der Fokus dieser Arbeit auf dem Herstellungsverfahren, weshalb Aufbau und Funktion einzelner Abschnitte des Beschichtungsgeräts für Filament und Herstellungsverfahren ausführlich dokumentiert wurden, um eine Nachvollziehbarkeit und Reproduzierbarkeit gewählter Verfahrenstechniken und Arbeitsabläufe zu gewährleisten.

Die Herstellung des notwendigen Beschichtungsgeräts wurde im FFF-Druckverfahren vorgenommen. *Rapid Prototyping* eignet sich als kostengünstige Lösung für die Produktion von Kleinserien oder Prototypen [20] und ermöglicht die Umsetzung individueller Lösungsansätze [167], die in einem funktionsfähigen Alpha-Prototypen münden können [74]. Dafür erfolgt zunächst eine Bedarfsanalyse, an die sich die Entwicklung des Prototyps anschließt und im Anschluss die Bewertung [74]. Gleiches Vorgehen wurde in der vorliegenden Arbeit gewählt. Die Bedarfsanalyse ergab, dass es kein Verfahren zu Herstellung patientenindividueller Filamente gab, bei denen das Filament weder der Gefahr

thermoplastischer Degradation noch einer Änderung des Durchmessers ausgesetzt ist. Dementsprechend erfolgte eine Umsetzung eines solchen Herstellungsverfahrens mittels eines neu konstruierten Beschichtungsgeräts für Filament als Prototyp. Großvolumige Bauteile aus PETG wurde mit einem Original Prusa i3 MK3S mit einer Druckdüse von 0,40 mm Durchmesser hergestellt, wobei die gesamte Druckzeit dieser Bauteile 23.000 Minuten betrug. Dies entspricht einer Zeit von 383 Stunden und 20 Minuten. Dabei wurden 4.328,97 g *Prusament PETG Signal White* und 386,97 g *Prusament PETG Clear* verwendet. Filigrane Objekte des Prototyps wurden aus *colorFabb_HT Clear* und *extrudr PLA NX2 weiß* mit einem Original Prusa i3 MK3S + und einer Druckdüse von 0,25 mm Durchmesser erstellt. Für diese Bauteile benötigte der Drucker insgesamt 2.419 Minuten, was 40 Stunden und 19 Minuten entspricht, wobei 92,86 g *colorFabb_HT Clear* und 64,68 g *extrudr PLA NX2 weiß* verwendet wurden.

Die Bewertung des mit dem Prototypen hergestellten Filaments unterliegt jedoch Einschränkungen. Zum einen wurden nur geringe Mengen an Filament hergestellt. Dies würde zwar einem späteren Einsatz für geringe, patientenindividuelle Mengen entsprechen, lässt jedoch keine statistisch-analytische Auswertung zu. Ursache hierfür war die auf 10 g begrenzte Menge von Nano-Fluorapatit-Pulver, wodurch Filamentmenge und Anzahl der Prüfkörper reduziert wurden. Nano-Fluorapatit wurde freundlicherweise kostenfrei von der Firma S&C Polymer GmbH zur Verfügung gestellt und wäre kommerziell nur ab einer Menge von 1.000 g erhältlich gewesen. Die Beschaffung dieser Menge hätte aber dem Grundgedanken einer kostenorientierten Lösung [20] entgegen gestanden. Aus diesem Grund konnten nur jeweils drei Prüfkörper aus mit nFA beschichtetem PETG- und PLA-Filament hergestellt werden.

Eine weitere Einschränkung erfährt die vorliegende PoC-Studie durch die eingeschränkte Aussage über die prozentuale Beschichtung von Filamenten und Prüfkörpern, da die Analysefenster aufgrund sporadischer Verteilung angepasst werden mussten. Eine Betrachtung der Längsseite von beschichtetem Filament ermöglicht zudem keine Aussage über Dicke der Nanopartikel-Schicht. Die Schätzungen, die aus den Messungen des Durchmessers beschichteter und unbeschichteter Filamente resultierten, besitzen nur eingeschränkte Aussagekraft. Eine Untersuchung von Querschnitten beschichteter und unbeschichteter Filamenten mittels REM und EDX erschien aussagekräftiger, war jedoch nicht durchführbar. Größenordnungen über die prozentuale Beschichtung von Filamenten und Prüfkörpern lässt sich mit den zu Verfügung stehenden Messverfahren mittels Bügelmessschraube nur abschätzen und im *ppm*-Bereich verorten, aber nicht verifizieren. Eine genaue Analyse von Nanopartikeln auf der Filamentoberfläche macht eine Messung etwa mit Partikelmessgeräten für Oberflächen erforderlich. Für eine Oberflächenanalyse mit Partikelmessgeräten müsste die Beschichtung mit Gold entfallen. Dadurch könnten Filamente und Prüfkörper nicht mittels REM betrachtet werden und eine zusätzliche mit Gold beschichtete Versuchsreihe von Filamenten und Prüfkörpern wäre notwendig, damit deren Oberflächentopographie mit einem REM betrachtet werden könnte. Mehrere Versuchsreihen von mit nFA beschichtetem PETG- oder PLA-Filament hätten aber aufgrund der auf 10 g begrenzten Menge von Nano-Fluorapatit-Pulver nicht angefertigt werden können.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Zusammensetzung beschichteter und unbeschichteter Filamente

Enthaltene Massenanteile von PETG- und PLA-Filament wurden bereits im Kapitel 5.1.1 analysiert. Daher erfolgt an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung: In beiden Filamenten waren Anteile von Kohlenstoff erniedrigt, während Anteile von Sauerstoff erhöht waren, wenn sie mit errechneten Massenanteilen verglichen wurden. Außer Gold oder Stickstoff für den Beschichtungsprozess konnten keine weiteren Elemente nachgewiesen werden und dementsprechend keine Verunreinigungen oder Kontaminationen in den Materialien. Hinsichtlich der Oberflächentextur der Filamente gab es jedoch Unterschiede: So zeigte sich unbeschichtetes PETG-Filament der Kontrollgruppe mit einer glatten Oberfläche bei Betrachtung mit dem REM (Abb. 131, 133 und 135), wohingegen bei unbeschichtetem PLA der zweiten Kontrollgruppe eine raue Oberflächentextur (Abb. 137, 139 und 141) dominierte. Da Wasserstoff zwar in PETG, PLA und nHA enthalten, aber per EDX nicht nachweisbar war, entfiel eine Analyse dazu.

Vergleicht man die Beschichtung von PETG- oder PLA-Filament mit Nano-Hydroxylapatit, so zeigen sich Unterschiede hinsichtlich der Größen inkorporierter Partikel. Kleinste inkorporierte nHA-Partikel von PETG wiesen eine Größe von ungefähr 200 nm (Abb. 143c, Abb. 145b und Abb. 147d) auf, während der größte, agglomerierte nHA-Pulverpartikel eine maximale Größe von ungefähr 25 μm auf PETG maß (Abb. 145b). Die kleinsten Partikel von nHA-Pulver der Kontrollgruppe hingegen betragen 200 nm (Abb. 127b und Abb. 127e), die größten 15 μm (Abb. 127b). Da eine Agglomeration von nHA nur vereinzelt stattfand, kann insgesamt von einer Deagglomeration von nHA auf PETG-Filament ausgegangen werden, auch wenn dies nicht für alle nHA-Partikel zutrifft.

Bei mit nHA beschichtetem PLA-Filament erschienen die zuvor in der Kontrollgruppe aus unbeschichtetem PLA-Filament erkennbaren, herstellungsbedingten Unebenheiten durch die erfolgte Wärmebehandlung und Pulverzugabe geringfügig nivelliert. So waren in der PLA-Kontrollgruppe produktionsbedingte Auflagerungen auf dem Filament in einem Ausmaß von bis zu 40 μm (Abb. 137c und 139d) erkennbar, während die höchsten Unebenheiten bei mit nHA beschichtetem PLA durch agglomerierte nHA-Partikel entstanden, deren größte Ausdehnung ungefähr 15 μm (Abb. 149d) betrug [143]. Das zugegebene Nano-Hydroxylapatit-Pulver schien die im Trägermaterial vorhandenen Unebenheiten aufzufüllen [143], wobei im PLA-Filament bestehende Unebenheiten vor Wärmezufuhr zu deutlicherer Pulverablagerung führten, woraus eine unterschiedliche Verteilung von nHA resultierte (Abb. 149b-d, 151b-d und 153b-d). Bei der EDX-Analyse ergaben sich für mit nHA beschichtetes PLA-Filament Massenanteile für Calcium von 9,80% (Abb. 150) bis 18,95% (Abb. 152) [143]. Bei diesen Werten ist jedoch zu beachten, dass unbeschichtetem PLA herstellungsbedingt Calcium für die weiße Farbe zugesetzt wurde. In der EDX-Analyse ergab sich für unbeschichtetes Filament ein Massenanteil von 4,71% (Abb. 142) bis 7,09% (Abb. 138) für Calcium [143]. Zieht man diesen Wert

von Calcium in mit nHA beschichtetem PLA ab, so erhält man einen Massenanteil der Beschichtung für Calcium [143]. Der minimale, berechenbare Massenanteil von Calcium beträgt 2,71% und der maximale, berechenbare Massenanteil 11,86% [143]. Somit kann von einer zusätzlichen Aufnahme von Calcium im Beschichtungsprozess ausgegangen werden [143], auch wenn diese den Massenanteil der Kontrollprobe von nHA mit 23,89% (Abb. 128) unterschreitet.

Insgesamt erschien die Verteilung von nHA auf mit nHA beschichtetem PLA-Filament (Abb. 149, 151 und 153) wesentlich dichter als auf mit nHA beschichtetem PETG-Filament (Abb. 143, 145 und 147) [143]. Nano-Hydroxylapatit-Partikel in PLA-Filament waren mit einer Größe von bis ca. 200 nm (Abb. 149d, Abb. 151d und Abb. 153d) im PLA-Filament inkorporiert, wie bei PETG-Filament. Die durch den Filamentvortrieb erkennbare Einkerbungen von mit nHA beschichtetem PLA (Abb. 149a) imponierten wie in der PLA-Kontrollgruppe (Abb. 137a, 139a) weniger stark als bei PETG (Abb. 143a, 145a, und 147a) in einem Abstand von 500 μm zueinander. Der Anteil an aufgenommenem nHA liegt bei PLA über den Anteilen von PETG. So lagen Massenanteile von mit nHA beschichtetem PETG-Filament bei Phosphor mit Werten von 0,71% (Abb. 146) bis 1,31% (Abb. 144) um bis zu 6,20% unter denen von mit nHA beschichtetem PLA-Filament. Auch bei Calcium lagen Massenanteile bei mit nHA beschichtetem PETG-Filament mit 1,41% (Abb. 146) bis 2,65% (Abb. 148) unterhalb der Massenanteile von mit nHA beschichtetem PLA-Filament nach Subtraktion produktionsbedingt zugesetzten Calciums mit Werten von 2,71% bis 11,86%. Die höhere Beschichtung zeigt sich nicht nur in der EDX-Analyse, sondern auch visuell bei den zuvor angefertigten Aufnahmen. Allerdings zeigten sich bei der Messreihe des Filamentdurchmessers keine Unterschiede (Tabelle 45) [143].

Bei der Beschichtung von PETG mit nFA überschritten kleinste Partikel aus nFA im Bereich des Pulverniederschlags mit 100 nm (Abb. 155d, 157c und 159d) die Partikelgröße von 50 nm der Kontrollgruppe aus nFA (Abb. 129e). Es bestand auch eine Agglomeration bei großen Partikeln aus nFA. Diese trat partiell auf und wies auf PETG eine Größe von ungefähr 30 μm (Abb. 155b) auf, womit die größten nFA-Partikel der Pulverprobe mit einer Größe von 2,5 μm (Abb. 129d) übertroffen wurden. Verglichen mit der Inkorporation von nHA-Partikeln auf PETG-Filament, deren Größe von 200 nm (Abb. 127b und Abb. 127e) bis 15 μm (Abb. 127b) variierte, war die Variabilität von nFA-Partikeln mit 100 nm bis 30 μm größer. Dies könnte ein Indiz auf eine erhöhte Beschichtungsmenge sein, die sich durch die Stichprobenmessung mittels Bügelmessschraube durch die Zunahme des Durchmessers belegen ließ (Tabelle 45) [143].

Wie bei der Beschichtung von PLA-Filament mit nHA zeigte sich auch bei der Beschichtung mit nFA, dass erkennbare und herstellungsbedingte Unebenheiten des unbehandelten PLA-Filaments der Kontrollgruppe (Abb. 137, 139 und 141) nach Zufuhr von nFA und erfolgter Wärmebehandlung nivelliert erschienen. Auflagerungen aus mit nFA beschichtetem PLA, die durch Unebenheiten aus agglomerierten nFA-Partikeln entstanden, übertrafen mit einer Größe von bis zu ungefähr 20 μm (Abb. 165d) agglomerierte nHA-Partikel (Abb. 151d) um 5 μm . Dies könnte als erhöhte

Beschichtungsmenge im Vergleich zu nHA gewertet werden. Sie waren jedoch kleiner als Auflagerungen unbeschichteter PLA-Kontrollgruppe von bis zu 40 μm (Abb. 137c und Abb. 139d). Die Zunahme der Größe agglomerierter nFA-Partikel auf PLA könnte wie bei PETG als Indiz auf eine erhöhte Beschichtungsmenge gewertet werden, die sich ebenfalls durch Stichprobenmessungen mittels Bügelmessschraube durch die Zunahme des Durchmessers belegen ließ (Tabelle 45): So waren die Durchschnittswerte der Durchmesser von mit nFA beschichtetem PETG- oder PLA-Filamenten mit 1,752 mm größer als die von mit nHA beschichtetem PETG- oder PLA-Filament mit 1,751 mm, die wiederum unbeschichtete PETG- oder PLA-Filamente mit 1,748 mm übertrafen [143]. Bei der EDX-Analyse wies Calcium Massenanteile von 4,09% (Abb. 166) bis 14,45% (Abb. 164) auf. Hinsichtlich des Massenanteils von Calcium ist jedoch zu beachten, dass PLA ohne Pulverzusätze aufgrund der weißen Farbe produktionsbedingtes Calcium enthält. PLA ohne Pulverzusätze wies Massenanteile für Calcium von 4,71% (Abb. 142) bis 7,09% (Abb. 138) auf. Bildet man die Differenzen der Massenanteile von Calcium aus mit nFA beschichtetem PLA und unbeschichtetem PLA, so ergeben sich deutliche Überschüsse bis auf auf Probe G03 (Abb. 166). Diese stach in der EDX-Analyse hervor und zeigte die niedrigsten Massenanteile für Fluor mit 0,78%, Natrium mit 0,35%, Phosphor mit 1,67% und Calcium mit 4,09%. Allerdings hatte diese Probe den höchsten Massenanteil für Sauerstoff und Kohlenstoff. Aufgrund der Abweichung wurde diese Probe in der weiteren Beurteilung der Analyse nicht berücksichtigt.

Die Verteilung von nFA auf mit nFA beschichtetem PLA-Filament (Abb. 161, 163 und 165) erschien optisch dichter als auf mit nFA beschichtetem PETG-Filament (Abb. 155, 157 und 159) [143]. Eine Aufnahme von nFA-Partikeln mit einer Größe von bis ca. 100 nm konnte im PLA-Filament (Abb. 161d, 163d und 165d) und im PETG-Filament (Abb. 155b, 157c und 159d) beobachtet werden. Im Vergleich waren Massenanteilen von mit nHA oder nFA beschichtetem PLA-Filament zu reinem PLA mit Massenanteile für Kohlenstoff von 32,23% (Abb. 138) bis 33,20% (Abb. 142) und für Sauerstoff von 45,43% (Abb. 138) bis 48,10% (Abb. 142) deutlich reduziert. Vergleicht man diese Werte mit PETG so fällt auf, dass Massenanteile von Fluor von 1,27% (Abb. 158) bis 1,49% (Abb. 160), für Phosphor 1,35% (Abb. 156) bis 2,74% (Abb. 158) und für Calcium 2,39% (Abb. 156) bis 5,38% (Abb. 158) übertroffen werden.

Insgesamt zeigte sich, dass PLA-Filament eine stärkere Beschichtungsdicke aufwies als PETG-Filament [143]. Ursache hierfür könnte in der rauen Oberfläche von PLA-Filament liegen, die Pulveranlagerungen begünstigt. Zudem könnte eine raue Oberfläche elektrostatische Anziehung von Nanopartikeln begünstigen, allerdings kann hierfür kein Nachweis erbracht werden. Bei Durchführung einer weiteren Versuchsreihe sollte nicht gefärbtes PLA-Filament verwendet werden, da eine genauere Analyse von Massenanteilen möglich würde und ungefärbtes Filament durch Fehlen von Farbpigmenten eine glattere Oberfläche aufweisen könnte. Dadurch wäre eine bessere Vergleichbarkeit mit transparentem PETG-Filament gegeben. Durch die Verwendung von PLA-Filament mit Farbpartikeln in der vorliegenden Arbeit kann jedoch der Nachweis erbracht werden, dass eine Beschichtung von Filament möglich ist, dem bereits Additive zugesetzt sind. Dementsprechend wäre auch eine erneute

Beschichtung bereits mit nHA oder nFA beschichtetem Filaments zur Konzentrationssteigerung möglich, was ebenfalls in weiteren Versuchsreihen überprüft werden könnte.

5.2.2 Untersuchung auf Kontamination während des Beschichtungsprozesses

Bei Beschichtung mit nHA waren alle Filamentproben von PETG und PLA bis auf Probe B02 frei von Kontamination [143]. In Probe B02, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament, war Fluor mit einem Massenanteil von 1,04% (Abb. 146) und Natrium mit einem Anteil von 0,41% (Abb. 146) enthalten [143]. Sowohl Fluor als auch Natrium waren weder in nHA oder in zu beschichtetem PETG enthalten [143]. Da diese nur in Probe B02 enthalten waren, erschien eine Kontamination nach dem Beschichtungsprozess bei Präparation oder Lagerung der Probe für das REM möglich [143]. So könnten sich Spuren von nFA, das laut EDX-Analyse neben Fluor auch Natrium enthielt, auf der Oberfläche von PETG ähnlich wie Staub durch elektrostatische Aufladung aufgelagert haben. Warum Proben B01 und B03 jedoch nicht von einer ähnlichen Kontamination betroffen waren, blieb offen.

Bei mit nHA beschichtetem PLA zeigten sich keine Kontaminationen. Geht man von einer lagerungsbedingten Kontamination von Probe B02 aus, würde eine Passage von PETG- oder PLA-Filament durch das Beschichtungsgerät zur Beschichtung mit nHA zu keinem nachweisbaren Materialabrieb oder Verunreinigungen führen. Diese hätten sich sonst neben Probe B02 auch in weiteren Filamentproben zeigen müssen.

Bei mit nFA beschichtetem PETG-Filament war Natrium mit Massenanteilen von 0,16% (Abb. 158) bis 0,54% (Abb. 156) nachweisbar, wobei diese Werte allerdings unterhalb der Nachweisgrenze für EDX-Materialanalysen lagen. Natrium war bei mit nFA beschichtetem PLA-Filament mit Anteilen von 0,70% (Abb. 162) bis 0,87% (Abb. 164) ebenfalls vertreten und übertrafen dabei jene von PETG-Filament mit nFA mit Massenanteilen von 0,16% (Abb. 158) bis 0,54% (Abb. 156). Da Natrium bereits in Nano-Fluorapatit-Pulver mit einem Massenanteil von 0,98% (Abb. 130) enthalten war, wurde eine Verunreinigung durch Passage von PETG- oder PLA-Filament während des Beschichtungsprozesses ausgeschlossen, sondern der Nachweis von Natrium als Bekräftigung einer herstellungsbedingten Ursache gewertet.

Innerhalb der Analysefähigkeit von EDX wurden keine weiteren Elemente entdeckt [143]. Diese Beobachtung würde die Annahme einer kontaminationsfreien Passage der Filamente während des Beschichtungs Vorgangs stützen [143]. Jedoch könnten Kontaminationen in geringen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze vorliegen, die mittels EDX-Analyse nicht nachweisbar sind [143]. Insgesamt lassen die EDX-Analysen auf einen kontaminationsfreien Beschichtungsprozess schließen.

5.2.3 Zusammensetzung beschichteter und unbeschichteter Prüfkörper

Die Druckqualität der Prüfkörper zeigte bei visueller Betrachtung keine Unterschiede beim Einsatz beschichteten und unbeschichteten Filaments [143]. Auch war kein Versatz feststellbar, und keine Prüfkörper zeigten windschiefe Ebenen [143]. Zudem verliefen die Kanten der Prüfkörper bündig abschließend. Oberflächen von Prüfkörpern, deren Basis aus PLA-Filament bestand, vermittelten unabhängig vom Vorhandensein einer Beschichtung aus nHA oder nFA ein glatteres Oberflächenfinish bei taktilem Berührung mit Nitriluntersuchungshandschuhen als solche, deren Basis ungeachtet der Beschichtung aus PETG-Filament bestand. Hinsichtlich der Beschichtung konnte haptisch keine Diskrepanz zwischen verschiedenen Beschichtungen oder fehlender Beschichtung festgestellt werden.

Auf Seitenflächen von Prüfkörpern der Kontrollgruppe aus PETG-Filament waren bei Betrachtung mittels REM Staubpartikel (Abb. 167a, Abb. 167d und Abb. 169a) sichtbar [143]. Diese konnten durch das Abtasten entfernt werden [143]. Auf rauen Flächen wie der Deckfläche (Abb. 171), die durch das wellenartige Druckmuster entstand, entstehen dagegen keine Staubablagerungen. Daher werden als Ursache für die Staubanlagerung elektrostatische Aufladungsphänomene vermutet, die auf glatten Seitenflächen der Prüfkörper entstehen [143]. Beim Vergleich der EDX-Analysen zeigte sich nur eine geringe Abweichung hinsichtlich enthaltener Massenanteile zwischen PETG-Filament und Prüfkörpern, die aus PETG-Filament hergestellt wurden [143].

Staubpartikel, die auf glatten Oberflächen bei aus PETG-Filament gefertigten Prüfkörpern vorkamen, waren bei aus PLA gefertigten Prüfkörpern der Kontrollgruppe nicht sichtbar [143]. Allerdings zeigte sich eine raue Oberfläche bei Prüfkörpern aus PLA durch Vorhandensein von Partikeln, wobei durch eine *Spot-on*-Analyse nachgewiesen werden konnte, dass es sich hierbei um bis zu 5 µm große Calcium-Partikel (Abb. 175) handelte [143].

Auf der Oberfläche von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament hergestellt wurden, zeigten sich Rauheiten als inkorporierte Nano-Hydroxylapatit-Partikel, deren Größe von 2 µm (Abb. 182d) bis 25 µm (Abb. 180c) variierte, während kleinste Partikel des mit nHA beschichteten PETG-Filaments eine Größe von ungefähr 200 nm (Abb. 143c, Abb. 145b und Abb. 147d) bis ungefähr 25 µm (Abb. 145b) aufwiesen [143]. Offenbar agglomerierten Partikel aus nHA während des Schmelzprozesses bei der Verarbeitung im Drucker von mit nHA beschichtetem PETG. Die maximale Größe der nHA-Partikel von bis zu 25 µm blieb während des Beschichtungsprozesses erhalten. Es befanden sich jedoch keine Staubpartikel auf Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament verglichen mit jenen ohne Zusatz.

Bei der EDX-Analyse von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG hergestellt wurden, war nur ein eingeschränkter Vergleich mit Prüfkörpern ohne Zusatz aufgrund variierender Position und Größe der Analysefenster möglich [143]. Massenanteile unterschieden sich stark von denen der Kontroll-Prüfkörper aus reinem PETG: Bei diesen reichte der Massenanteil für Kohlenstoff von 53,83% (Abb. 168) bis 60,87% (Abb. 170) und für Sauerstoff von 21,17% (Abb. 170) bis 25,87% (Abb. 172), während Prüfkörper, die aus mit nHA beschichtetem PETG hergestellt wurden,

niedrigere Massenanteile von Kohlenstoff mit 11,99% (Abb. 185) bis 19,48% (Abb. 183) und höhere Massenanteile von Sauerstoff mit 20,42% (Abb. 183) bis 38,76% (Abb. 181) aufwiesen. Anteile von Gold und Stickstoff lagen bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PETG in einem ähnlichen Bereich wie bei Prüfkörpern, die aus unbeschichtetem Filament (Abb. 168, 170 und 172) hergestellt wurden. Bei der Beschichtung ließ sich mittels EDX-Analyse Calcium in allen Prüfkörpern mit Massenanteilen von 12,84% (Abb. 181) bis 25,72% (Abb. 183) nachweisen, wobei damit Massenanteile der nHA-Kontrolle mit 17,04% (Abb. 128) übertroffen wurden. Phosphor war nur in Prüfkörper B06 mit einem Massenanteil von 9,92% (Abb. 183) und Prüfkörper B07 mit 12,21% (Abb. 185) nachweisbar, womit der Massenanteil von 12,16% der nHA-Kontrolle geringfügig überschritten wurde (Abb. 128). Allerdings war in Prüfkörper B05 (Abb. 181) kein Phosphor enthalten [143]. Grund hierfür könnte eine möglicherweise ungeeignete Auswahl des Analysefensters sein, die anhand visuell sichtbarer Beschichtungen ausgewählt wurde [143].

Eine raue Oberfläche zeigte sich bei Prüfkörpern aus reinem PLA genauso wie bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA. Neben Calciumpartikeln zeigten sich auch inkorporierte nHA-Partikel, deren Größe von 2 μm (Abb. 186c, Abb. 188b-d) bis 20 μm (Abb. 190b,c) reichten [143]. Inkorporationen waren teilweise unvollständig, wie bei einem 10 μm großer Partikel (Abb. 188b - d), dessen Position sich durch den Abtastvorgang allerdings nicht ändern ließ. Die Größe inkorporierter Partikel aus nHA ähnelten in ihrer Größe jenen von beschichteten PLA-Filament, die eine Größe von ungefähr 200 nm (Abb. 143c, Abb. 145b und Abb. 147d) bis ungefähr 25 μm (Abb. 145b) aufwiesen. Anscheinend ermöglicht das in der rauhen Oberfläche des PLA enthaltene Calcium eine Agglomeration von nHA-Partikeln bis zu einer maximalen Größe von 20 μm (Abb. 190b und c), die auch vollständig inkorporiert sein konnten.

Bei der Betrachtung der EDX-Massenanteile fanden sich Werte von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA hergestellt wurden, für Kohlenstoff von 7,69% (Abb. 189) bis 16,58% (Abb. 191), wobei diese Massenanteile verglichen mit Prüfkörpern aus PLA niedriger waren, während sie für Sauerstoff von 31,25% (Abb. 191) bis 37,99% (Abb. 189) in einem ähnlichen Bereich lagen. Die Verteilung der Massenanteile zeigte dabei eine Analogie von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG-Filament hergestellt wurden. Massenanteile aus mit nHA beschichtetem PLA hergestellten Prüfkörpern betrugen für Sauerstoff 31,25% (Abb. 191) bis 37,99% (Abb. 189) und übertrafen damit den Massenanteil von Sauerstoff der Kontrollgruppe von nHA-Pulver mit 30,76% (Abb. 128). Phosphor war in Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichteten PLA gedruckt wurden, mit Massenanteilen von 9,02% (Abb. 191) bis 10,90% (Abb. 189) vertreten [143]. Damit lagen Massenanteile von Phosphor bei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA unterhalb der nHA-Kontrolle mit 12,16% (Abb. 128). In Kontroll-Prüfkörpern aus PLA-Filament ohne Beschichtung konnten Calcium-Partikel mit einer *Spot-on*-Analyse nachgewiesen werden, die zu einer weißen Farbe führten. In allen drei Prüfkörpern aus mit nHA beschichtetem PLA ließen sich Massenanteile von Calcium von 21,89% (Abb. 191) bis 32,60% (Abb. 187) nachweisen [143]. Diese übertrafen die Werte der Kontrollgruppe aus PLA ohne nHA deutlich [143]. Durch die Differenzen zwischen Massenanteilen von Calcium aus mit nHA beschichtetem PLA hergestellten Prüfkörpern (Abb. 186 und 190) und

Massenanteilen von Calcium aus Prüfkörpern (Abb. 173 und 176), die aus PLA ohne Zusätze bestehen, kann ein Überschuss von Calcium durch die Beschichtung von nHA berechnet werden [143]. Dieser Überschuss von Calcium reicht von 15,46% bis 27,03% [143]. Die durch den Überschuss von Calcium errechnete Menge übertrifft damit den Massenanteil von Calcium in nHA-Pulver als Kontrollgruppe mit 23,89% (Abb. 128). Durch die in Größe und Position unterschiedliche Auswahl der Analysefenster aufgrund der sporadischen Verteilung liefert eine mögliche Erklärung, dass Calcium-Massenanteile von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichteten PLA hergestellt wurden, die der nHA-Kontrolle übertreffen.

Auf der Oberfläche von Prüfkörpern, die aus PETG mit Nano-Fluorapatit hergestellt wurden, zeigten sich inkorporierte Partikel mit Größen von 5 μm (Abb. 192d und Abb. 195b-d) bis 100 μm (Abb. 197a), wobei Partikel bis zu einer Größe von 7,5 μm (Abb. 192c) vollständig inkorporiert werden konnten [143]. Verglichen mit nHA war bei nFA eine Inkorporation größerer Partikel in PETG möglich. Während bei nHA Partikel mit Größen von 2 μm (Abb. 182d) vollständig in die PETG-Oberfläche inkorporiert werden konnten, waren es bei nFA ungefähr dreimal so große. Auch nFA-Partikel agglomerierten dementsprechend während des Schmelzprozesses bei der Verarbeitung während des 3D-Drucks. Wie bei Beschichtungen mit nHA waren auch bei Beschichtungen mit nFA keine Staubpartikel bei Prüfkörpern nachweisbar. Wie bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG (Abb. 180c) hergestellt wurden, zeigten sich auch bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG (Abb. 192c und Abb. 195c) hergestellt wurden, oberflächliche Auflagerungen inkorporierter Nanopartikel. Im Unterschied zu Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PETG (Abb. 183) bestanden, waren diese Auflagerungen bei mit nFA beschichtetem PETG nicht zwischen einzelnen Druckschichten sichtbar.

Da aufgrund der sporadischen Verteilung von nFA eine entsprechende Anpassung der Analysefenster notwendig war, ist auch hier ein Vergleich nur eingeschränkt möglich. Verglichen mit Kontroll-Prüfkörpern aus reinem PETG unterschieden sich Massenanteile von Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG gedruckt wurden: Prüfkörper aus mit nFA beschichtetem PETG weisen Massenanteile für Kohlenstoff von 11,13% (Abb. 193) bis 45,50% (Abb. 194) und für Sauerstoff von 17,74% (Abb. 194) bis 36,04% (Abb. 198) auf, während Massenanteile der Kontrollgruppe für Kohlenstoff von 53,83% (Abb. 168) bis 60,87% (Abb. 170) und für Sauerstoff von 21,17% (Abb. 170) bis 25,87% (Abb. 172) reichten. Massenanteile von Kohlenstoff waren demzufolge niedriger und die für Sauerstoff höher. Auch diese Prüfkörper wurden einem Vergleich mit nFA aus der Kontrollgruppe (Abb. 129) unterzogen. Je nach Inkorporation schwankte der Massenanteil von Calcium von 6,83% (Abb. 194) bis 22,51% (Abb. 193), wenn nFA agglomeriert vorlag. Gleiches galt für Sauerstoff, dessen Massenanteile von 17,74% (Abb. 194) bis 36,04% (Abb. 198) reichten, sowie für Fluor mit Massenanteilen von 1,08% (Abb. 194) bis 2,77% (Abb. 193) und für Phosphor von 1,66% (Abb. 194) bis 10,48% (Abb. 193). Wie in mit nFA beschichtetem PETG-Filament zuvor, war Natrium auch in Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG-Filament hergestellt wurden, mit Massenanteilen von 0,17% (Abb. 198) bis 0,74% (Abb. 196) nachweisbar. Vergleicht man diese Werte mit der Kontrollgruppe aus nFA (Abb. 129), so übertreffen mit nFA beschichtete Prüfkörper die der Kontroll-

gruppe teilweise hinsichtlich der Massenanteile von Sauerstoff, während dies bei Calcium, Fluorid, Natrium, und Phosphor nicht der Fall ist.

Nano-Fluorapatit-Partikel wiesen bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PLA hergestellt wurden, eine Größe von bis zu 5 μm (Abb. 199a, b, c und Abb. 203b,c) auf und waren in Druckschichten sichtbar [143]. Nano-Hydroxylapatit-Partikel waren bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA gedruckt wurden, bis zu einer Größe von 20 μm (Abb. 190b, c) in einzelnen Schichten inkorporiert, während Nano-Fluorapatit-Partikel bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG entstanden, zu einer Größe von 7,5 μm (Abb. 192c) vollständig integriert waren [143]. Demzufolge waren bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PLA gefertigt wurden, nur eine Einlagerung kleinerer Nano-Fluorapatit-Partikel möglich als bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PETG oder die aus mit nHA beschichtetem PLA bestanden.

Partikel von Nano-Fluorapatit waren sporadisch verteilt, daher mussten die Analysefenster entsprechend angepasst werden. Verglichen mit Massenanteilen von Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA hergestellt wurden, übertreffen Massenanteile von aus mit nFA beschichtetem PLA diese hinsichtlich Kohlenstoff (Abb. 189, Abb. 191), während dies für Massenanteile von Sauerstoff (Abb. 191 und Abb. 189) nicht zutreffend ist. Waren bei zuvor gedruckten Prüfkörpern Massenanteile für Kohlenstoff deutlich niedriger und für Sauerstoff deutlich höher, trifft dies für Prüfkörper aus nFA und PLA nur bedingt zu. Calcium war ebenfalls nachweisbar. Subtrahiert man Massenanteile von produktionsbedingt zugesetztem Calcium von Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem PLA hergestellt wurden, ergeben sich Massenanteile im minimalsten Fall bei 1,13% (Differenz aus Massenanteilen zwischen Abb. 200 und Abb. 174) und im maximalsten Fall bei 6,08% (Differenzen aus Massenanteilen zwischen Abb. 202 und Abb. 179) [143]. Im Vergleich zu Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA bestanden, waren diese Werte jedoch deutlich geringer (Abb. 196 und Abb. 192). Die Massenanteile der Kontrollgruppe für Sauerstoff mit 32,22% (Abb. 130) überboten teilweise die der Prüfkörper mit 26,65% (Abb. 202) bis 37,79% (Abb. 200), wobei gleiches auch auf Fluor zutraf, dessen Konzentration von 3,58% (Abb. 130) die der Prüfkörper mit 0,79% (Abb. 200) bis 1,45% (Abb. 204) übertraf. Auch der Massenanteil der nFA-Kontrolle von Phosphor mit 15,11% (Abb. 130) überstieg den der Prüfkörper mit 0,40% (Abb. 200) bis 1,65% (Abb. 204). Lediglich die Diskrepanz zwischen Natrium, das in der Kontrollgruppe mit einem Massenanteil von 0,98% (Abb. 130) enthalten war und den Massenanteilen von Natrium in Prüfkörpern zwischen 0,52% (Abb. 200) und 0,59% (Abb. 202) fiel geringer aus.

Massenanteile bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem Filament bestanden, schienen bei Betrachtung mittels REM in einer geringeren Konzentration vorzuliegen als bei Prüfkörpern, die aus mit nFA beschichtetem Filament bestanden [143]. Verglichen mit nFA beschichtetem PETG schienen dabei Massenanteile von mit nFA beschichtetem PLA geringer auszufallen, wobei hierfür möglicherweise unterschiedlich gewählte Analysefenster als Ursache in Frage kommen [143]. Insgesamt mussten die Analysefenster aufgrund der sporadisch vorkommenden Nanopartikel variabel gewählt werden, wodurch die Aussagekraft eine starke Einschränkung erfährt [143]. Eine weitere Erklärung

für die geringere Konzentration von nHA-Partikeln auf der Oberfläche einzelner Druckschichten könnte im Extrusionsprozess beim 3D-Druck liegen [143]. Hierbei wird die Pulverbeschichtung während des Druckvorgangs im gesamten Filament verteilt, wodurch eine geringere Konzentration auf der Oberfläche resultiert [143]. Eine ubiquitäre Verteilung von Nanopartikeln ließe sich möglicherweise in einer weiteren Versuchsreihe erreichen, indem bereits beschichtetes Filament erneut beschichtet wird, wodurch die Konzentration enthaltener Nanopartikel gesteigert werden könnte. Bei einer erhöhten Konzentration könnten Analysefenster in Größe und Position beibehalten werden, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit gegeben wäre. Zudem könnte auf diese Weise die Druckbarkeit doppelt beschichteter Filamente untersucht werden.

5.2.4 Untersuchung auf Abrasion und Kontamination nach Druckvorgang

Prüfkörper aus PETG- oder PLA-Filament ohne Beimischung dienten als Kontrolle. Bei Prüfkörpern aus PETG kam es auf glatten, gedruckten Oberflächen zu temporären Staubauflagerungen. Diese schienen durch elektrostatische Wechselwirkungen (Abb. 167a-d, Abb. 169a) der glatten Seitenflächen begünstigt zu werden, während dies bei der rauen Deckfläche des Prüfkörpers aus gleichem Filament nicht der Fall war. Eine Inkorporation von Staubpartikeln war jedoch nicht feststellbar, da es zu Positionsänderungen beim Abtasten mit dem REM kam.

Weitere Bestandteile, außer denen die in Prüfkörpern aus reinem PETG- und PLA-Filament enthalten waren, konnten in der EDX-Analyse nicht detektiert werden [143]. Dies legt den Schluss nahe, dass es beim Druckvorgang mit nativem PETG- und PLA-Filament weder zu einem nachweisbaren Materialabrieb noch zu Verunreinigungen kam [143].

Bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem Filament hergestellt wurden, zeigten sich vor allem bei PETG weitere Elemente, die durch Beschichtung von Hydroxylapatit nicht erklärbar waren [143]: Mit Massenanteilen von 0,39% (Abb. 183) bis 1,60% (Abb. 181) war Natrium enthalten [143]. Allerdings befand sich der Massenanteil von Natrium nur für Prüfkörper B05 oberhalb der Nachweisgrenze. In Prüfkörper B06 (Abb. 183) war zudem Fluor mit 1,55% und in B07 (Abb. 185) mit 2,99% nachweisbar [143]. Das Vorkommen von Fluor ließ sich ebenso wenig mit der Zusammensetzung von nHA in Einklang bringen.

Bei PETG-Filament handelte es sich um das erste Filament in der Versuchsreihe, dessen Oberfläche mit nHA beschichtet wurde [143]. Danach erfolgte die Beschichtung von PLA-Filament mit nHA [143]. Erst danach wurde PETG- oder PLA-Filament mit nFA beschichtet [143]. Aufgrund des zeitlichen Ablaufs der Beschichtungsvorgänge scheidet eine Kontamination im Beschichtungsgerät aus [143]. Stattdessen erscheint eine Kontamination des mit nHA beschichteten PETG-Filaments durch Lagerung in einem 3 l Allzweck-Beutel möglich [143]. Dies würde auch erklären, warum in einem

Filamentabschnitt von Probe B02 Fluor mit einem Massenanteil von 1,04% (Abb. 146) und Natrium mit einem Anteil von 0,41% (Abb. 146) enthalten war.

In Prüfkörper B05 (Abb. 181) waren zusätzlich zu Bestandteilen von nHA Massenanteile von Aluminium mit 4,00%, Chlor mit 0,78% und Kalium mit 2,19% enthalten [143]. Da in Prüfkörper B05 bereits Partikel dieser verschiedenen Elemente inkorporiert waren (Abb. 180c und Abb.181), konnte eine nachträgliche Kontamination des Prüfkörpers mit Aluminium, Chlor und Kalium ausgeschlossen werden [143]. Möglicherweise entstanden die zuvor genannten Elemente in Prüfkörper B05 durch Abrieb im *Hotend* [143]. Im *Hotend* wird Filament geschmolzen und anschließend durch die Druckerdüse auf dem Druckbett aufgetragen [143]. Im Filament enthaltene abrasive Bestandteile können Partikel aus der Legierung im *Hotend* freisetzen [143]. Auf diese Weise könnten diese Partikel später mit dem Filament im Druck verschmelzen, wie in Probe B05 [143]. PETG-Filament ohne Beschichtung führte nicht zu Abrasionen im *Hotend*, da sich dies sonst in der EDX-Analyse von Prüfkörpern der Kontrollgruppe aus PETG-Filament durch den Nachweis von Aluminium gezeigt hätte.

Bei Prüfkörpern, die aus mit nHA beschichtetem PLA gefertigt wurden, war in Prüfkörper F07 Natrium mit einem Massenanteil unterhalb der Nachweisgrenze von 0,68% (Abb. 191) enthalten [143]. Hier schien eine nachträgliche Kontamination des mit nHA beschichtetem PLA-Filaments vor Druck des Prüfkörpers stattgefunden zu haben, da in der Versuchsreihe (Abb. 150, 152 und 154) keinerlei weitere Elemente enthalten waren [143].

Drucke von Prüfkörpern aus mit nFA beschichtetem PETG enthielten Natrium. Dieses Element konnte bereits bei der Verwendung von Nano-Fluorapatit-Pulver nachgewiesen werden, wodurch es sich um eine produktionsbedingte Ursache handelte. Massenanteile von Natrium reichten von 0,17% (Abb. 198) bis 0,74% (Abb. 196) und in Prüfkörper C05 von 0,29% (Abb. 194), bei starker Inkorporation von Natrium, bis 0,64% (Abb. 193) bei Agglomeration. In Prüfkörper C05 (Abb. 194) ließ sich wie bei Prüfkörper B05 Aluminium nachweisen, wobei der Massenanteil mit 1,36% oberhalb der Nachweisgrenze lag. Da auch hier ein Vorkommen von Aluminium nicht mit der Zusammensetzung von nFA in Einklang zu bringen ist, wird als Ursache ein Abrieb durch abrasive Materialien bei Verwendung von mit nFA beschichtetem PETG-Filament im *Hotend* angenommen. Offenbar kommt es zu einem Abrieb von Aluminium-Partikeln, wenn im Filament eine gewisse Grenze an Partikeln überschritten wird. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass die Verwendung von PLA-Filament wie die Verwendung von PETG-Filament nicht zu Abrasionen im *Hotend* führte, da dies sonst in der EDX-Analyse von Prüfkörpern der Kontrollgruppe zum Nachweis von Aluminium geführt hätte.

In Prüfkörpern aus mit nFA beschichtetem PLA wurde Natrium mit Massenanteilen von 0,52% (Abb. 200) bis 0,59% (Abb. 202) unterhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen. Auch hier wird eine herstellungsbedingte Ursache vermutet, da Natrium, wie oben erwähnt, als Element der EDX-Analyse in Nano-Fluorapatit-Pulver nachweisbar war.

Offenbar kann es zu partiellen Abrasionen bei der Verwendung von beschichtetem Filament kommen. Wäre wie in dem Kapitel zuvor eine weitere Anreicherung der Filamente durch eine doppelte Beschichtung gewünscht, müsste möglicherweise ein gegenüber Abrasionen widerstandsfähigeres *Hotend* verwendet werden, in dessen Legierungen kein Aluminium enthalten wäre.

5.3 Schlussfolgerungen / Konklusionen

In dieser *Proof of Concept* Studie soll untersucht werden, ob sich ein Verfahren entwickeln lässt, das eine Herstellung filamentbasierter, biomimetischer und bioaktiver 3D-Druckmaterialien in der Zahnmedizin ermöglicht [143]. Dies konnte durch die erfolgreiche Beschichtung von FDA zertifiziertem PETG- [171] oder PLA-Filament [173] mit biomimetischen und bioaktiven nHA- oder nFA-Partikel nachgewiesen werden [143]. Aus beschichteten Filamenten hergestellte Prüfkörper zeigten keine Unterschiede hinsichtlich des Druckergebnisses bei einem Vergleich mit Prüfkörpern, die aus nativen Filamenten hergestellt wurden [143]. Dementsprechend eignen sich das entwickelte Beschichtungsgerät und das beschriebene, angewendete Verfahren einer oberflächlichen Erwärmung von Filament zur Inkorporation von Nanopartikeln .

Mit dem Beschichtungsgerät für Filament konnten Abweichungen der Filamentdurchmesser nivelliert werden, gleichzeitig nahm die Dicke durch die Beschichtung geringfügig zu [143]. Diese Zunahme liegt im *ppm*-Bereich und unterschreitet produktionsbedingte Abweichungen hochwertig hergestellten Filaments, wodurch die Druckqualität nicht negativ beeinflusst wurde. Im Vergleich zu etablierten HME-Verfahren ermöglicht das neu entwickelte Verfahren die Herstellung geringer Mengen an Filamenten, ohne dass es zu deutlichen Abweichungen bezüglich des Filamentdurchmessers kommt [143]. Die Herstellung geringer Mengen mit individuell zusammenstellbaren Kombinationen aus Filament und Nanopartikel ermöglicht die Umsetzung Personalisierter Medizin in zahnmedizinischen Fachdisziplinen [143], wodurch neben der Entwicklung restaurativer Materialien auch eine Entwicklung von Knochenersatzmaterialien oder parodontaler Regenerationsverfahren möglich werden [143]. Bei der Entwicklung restaurativer Materialien eignet sich nFA als Beschichtungsmaterial, da es bei Abrasionen remineralisierende Eigenschaften besitzt, während sich bei der Entwicklung von Regenerationsmaterialien nHA aufgrund osteoinduktiver Eigenschaften eignet [143]. Für die weitere Entwicklung von beschichtetem Filament sollte das Potential einer zweifachen Beschichtung sowie die Biokompatibilität *in vitro* untersucht werden. Zum Überprüfen der Druckqualität würde sich in diesem Fall *in vivo* getragene Schienen eignen.

6 Literaturverzeichnis

1. Albee FH (1920) Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Annals of Surgery* 71:32-39
2. Ameduzzafar, Alruwaili NK, Rizwanullah M, Abbas Bukhari SN, Amir M, Ahmed MM, Fazil M (2018) 3D Printing Technology in Design of Pharmaceutical Products. *Current Pharmaceutical Design* 24:5009-5018
3. Arany P, Király A, Fehér P, Újhelyi Z, Vecsernyés M, Zichar M, Papp I, Bácskay I (2021) Biocompatibility and Dissolution Profile of FDM 3D Printed PETG Tablets. *Acta Pharmaceutica Hungarica* 91:171-172
4. Asri NAN, Mahat MM, Zakaria A, Safian MF, Abd Hamid UM (2022) Fabrication Methods of Electroactive Scaffold-Based Conducting Polymers for Tissue Engineering Application: A Review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 10
5. Azari A, Nikzad S (2009) The evolution of rapid prototyping in dentistry: a review. *Rapid Prototyping Journal* 15:216-225
6. Balint T, Živčák J, Hudák R, Tóth T, Kohan M, Lancoš S (2021) Destructive and non-destructive testing of samples from PLA and PETG materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 1199:012045
7. Ball P (2001) Life's lessons in design. *Nature* 409:413-416
8. Bandari S, Nyavanandi D, Dumpa N, Repka MA (2021) Coupling hot melt extrusion and fused deposition modeling: Critical properties for successful performance. *Advanced Drug Delivery Reviews* 172:52-63
9. Barclay CW, Spence D, Laird WR (2005) Intra-oral temperatures during function. *Journal of Oral Rehabilitation* 32:886-894
10. Bartold PM, Gronthos S, Ivanovski S, Fisher A, Hutmacher DW (2016) Tissue engineered periodontal products. *Journal of Periodontal Research* 51:1-15
11. Berger V, Luo Z, Leroux J-C (2022) 3D printing of a controlled fluoride delivery device for the prevention and treatment of tooth decay. *Journal of Controlled Release* 348:870-880

12. Bertassoni LE, Habelitz S, Kinney JH, Marshall SJ, Marshall GW, Jr. (2009) Biomechanical perspective on the remineralization of dentin. *Caries Research* 43:70-77
13. Besinis A, De Peralta T, Tredwin CJ, Handy RD (2015) Review of nanomaterials in dentistry: interactions with the oral microenvironment, clinical applications, hazards, and benefits. *ACS Nano* 9:2255-2289
14. Bordea IR, Candrea S, Alexescu GT, Bran S, Băciuț M, Băciuț G, Lucaciu O, Dinu CM, Todea DA (2020) Nano-hydroxyapatite use in dentistry: a systematic review. *Drug Metabolism Reviews* 52:319-332
15. Boyes WK, van Thriel C (2020) Neurotoxicology of Nanomaterials. *Chemical Research in Toxicology* 33:1121-1144
16. Browning WD, Cho SD, Deschepper EJ (2012) Effect of a Nano-Hydroxyapatite Paste on Bleaching-Related Tooth Sensitivity. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 24:268-276
17. Cazaux J (2005) Recent developments and new strategies in scanning electron microscopy. *Journal of microscopy* 217:16-35
18. Cheah CM, Chua CK, Leong KF, Chua SW (2003) Development of a Tissue Engineering Scaffold Structure Library for Rapid Prototyping. Part 2: Parametric Library and Assembly Program. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 21:302-312
19. Cheah CM, Chua CK, Leong KF, Chua SW (2003) Development of a Tissue Engineering Scaffold Structure Library for Rapid Prototyping. Part 1: Investigation and Classification. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 21:291-301
20. Cheah CM, Chua CK, Lee CW, Feng C, Totong K (2004) Rapid prototyping and tooling techniques: a review of applications for rapid investment casting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 25:308-320
21. Chen L, Al-Bayatee S, Khurshid Z, Shavandi A, Brunton P, Ratnayake J (2021) Hydroxyapatite in Oral Care Products-A Review. *Materials (Basel)* 14
22. Chen T, Jiang G, Li G, Wu Z, Zhang J (2015) Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedi-methanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior. *RSC Advances* 5:60570-60580

23. Chen T, Zhang J, You H (2016) Photodegradation behavior and mechanism of poly-(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) random copolymers: correlation with copolymer composition. *RSC Advances* 6:102778-102790
24. Chohan P, Yadav A, Kumar R, Kumar R, Chohan SJ (2021) An Apparatus Designed for Coating and Coloration of Filaments Used in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing. *Recent Patents on Mechanical Engineering* 14:541-549
25. Coelho CC, Grenho L, Gomes PS, Quadros PA, Fernandes MH (2019) Nano-hydroxyapatite in oral care cosmetics: characterization and cytotoxicity assessment. *Scientific Reports* 9:11050
26. Colliex C (2019) The “father” of microanalysis: Raymond Castaing, creator of a generation of scientific instruments, still in worldwide operation. *Comptes Rendus Physique* 20:746-755
27. Cui F-Z, Ge J (2007) New observations of the hierarchical structure of human enamel, from nanoscale to microscale. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 1:185-191
28. Dai Z, Ronholm J, Tian Y, Sethi B, Cao X (2016) Sterilization techniques for biodegradable scaffolds in tissue engineering applications. *Journal of Tissue Engineering* 7:2041731416648810
29. Danilatos GD (1988). Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy. In *Advances in Electronics and Electron Physics*, Hawkes PW, ed. (Academic Press), pp. 109-250.
30. Dawood A, Marti Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A (2015) 3D printing in dentistry. *British Dental Journal* 219:521-529
31. Deb P, Deoghare AB, Borah A, Barua E, Das Lala S (2018) Scaffold Development Using Biomaterials: A Review. *Materials Today: Proceedings* 5:12909-12919
32. Deshkar S, Rathi M, Zambad S, Gandhi K (2021) Hot Melt Extrusion and its Application in 3D Printing of Pharmaceuticals. *Current Drug Delivery* 18:387-407
33. DeStefano V, Khan S, Tabada A (2020) Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration* 1:76-87

34. Di Sanzo M, Cipolloni L, Borro M, La Russa R, Santurro A, Scopetti M, Simmaco M, Frati P (2017) Clinical Applications of Personalized Medicine: A New Paradigm and Challenge. *Current Pharmaceutical Biotechnology* 18:194-203
35. Dumpa N, Butreddy A, Wang H, Komanduri N, Bandari S, Repka MA (2021) 3D printing in personalized drug delivery: An overview of hot-melt extrusion-based fused deposition modeling. *International Journal of Pharmaceutics* 600:120501
36. Duncumb P, Shields PK (1963) The present state of quantitative X-ray microanalysis Part 1: Physical basis. *British Journal of Applied Physics* 14:617
37. Dvorak K (2017). 3D model preparing for rapid prototyping by FDM method. Paper presented at: 2017 8th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering (ICMAE).
38. Eckert SE (1995) Food and Drug Administration requirements for dental implants. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 74:162-168
39. Egger G, Stevens J, Ganora C (2019) Establishing Proof of Concept for Clinical Processes in Lifestyle Medicine. *American Journal of Lifestyle Medicine* 13:505-507
40. Elkassas D, Arafa A (2017) The innovative applications of therapeutic nanostructures in dentistry. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 13:1543-1562
41. Eltom A, Zhong G, Muhammad A (2019) Scaffold Techniques and Designs in Tissue Engineering Functions and Purposes: A Review. *Advances in Materials Science and Engineering* 2019:3429527
42. Ernst CP, Canbek K, Euler T, Willershausen B (2004) In vivo validation of the historical in vitro thermocycling temperature range for dental materials testing. *Clinical Oral Investigations* 8:130-138
43. Farah S, Anderson DG, Langer R (2016) Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107:367-392
44. Farcas MT, Stefaniak AB, Knepp AK, Bowers L, Mandler WK, Kashon M, Jackson SR, Stueckle TA, Sisler JD, Friend SA, Qi C, Hammond DR, Thomas TA, Matheson J, Castranova V, Qian Y (2019) Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and polycarbonate (PC) filaments three-dimensional (3-D) printer emissions-induced cell toxicity. *Toxicology Letters* 317:1-12

45. Feng X, Chen A, Zhang Y, Wang J, Shao L, Wei L (2015) Application of dental nanomaterials: potential toxicity to the central nervous system. *International Journal of Nanomedicine* 10:3547-3565
46. Ferlita RR, Phipps D, Safarik J, Yeh DH (2008) Cryo-snap: A simple modified freeze-fracture method for SEM imaging of membrane cross-sections. *Environmental Progress* 27:204-209
47. Fischer ER, Hansen BT, Nair V, Hoyt FH, Dorward DW (2012) Scanning electron microscopy. *Current Protocols in Microbiology* Chapter 2:Unit 2B 2
48. Fukushima K, Kimura Y (2006) Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application. *Polymer International* 55:626-642
49. Gajanan K, Tijare SN (2018) Applications of nanomaterials. *Materials Today: Proceedings* 5:1093-1096
50. Gendviliene I, Simoliunas E, Alksne M, Dibart S, Jasiuniene E, Cicenas V, Jacobs R, Bukelskiene V, Rutkunas V (2021) Effect of extracellular matrix and dental pulp stem cells on bone regeneration with 3D printed PLA/HA composite scaffolds. *European Cells & Materials* 41:204-215
51. Gineste L, Gineste M, Ranz X, Ellefterion A, Guilhem A, Rouquet N, Frayssinet P (1999) Degradation of hydroxylapatite, fluorapatite, and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs. *Journal of Biomedical Materials Research* 48:224-234
52. Goetz LH, Schork NJ (2018) Personalized medicine: motivation, challenges, and progress. *Fertility and Sterility* 109:952-963
53. Goldsack JC, Dowling AV, Samuelson D, Patrick-Lake B, Clay I (2021) Evaluation, Acceptance, and Qualification of Digital Measures: From Proof of Concept to Endpoint. *Digital Biomarkers* 5:53-64
54. Gross BC, Erkal JL, Lockwood SY, Chen C, Spence DM (2014) Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Analytical Chemistry* 86:3240-3253
55. Guo T, Li Y, Cao G, Zhang Z, Chang S, Czajka-Jakubowska A, Nör JE, Clarkson BH, Liu J (2014) Fluorapatite-modified Scaffold on Dental Pulp Stem Cell Mineralization. *Journal of Dental Research* 93:1290-1295

56. Haddow O, Mathew E, Lamprou DA (2022) Fused deposition modelling 3D printing proof-of-concept study for personalised inner ear therapy. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 74:1489-1497
57. Hannig C, Hannig M (2010) Natural enamel wear--a physiological source of hydroxylapatite nanoparticles for biofilm management and tooth repair? *Medical Hypothesis* 74:670-672
58. Hannig C, Basche S, Burghardt T, Al-Ahmad A, Hannig M (2013) Influence of a mouthwash containing hydroxyapatite microclusters on bacterial adherence in situ. *Clinical Oral Investigations* 17:805-814
59. Hannig M, Hannig C (2010) Nanomaterials in preventive dentistry. *Nature Nanotechnology* 5:565-569
60. Hannig M, Hannig C (2012) Nanotechnology and its role in caries therapy. *Advances in dental research* 24:53-57
61. Hassan MH, Omar AM, Daskalakis E, Hou Y, Huang B, Strashnov I, Grieve BD, Bártolo P (2020) The Potential of Polyethylene Terephthalate Glycol as Biomaterial for Bone Tissue Engineering. *Polymers (Basel)* 12
62. He L, Hao Y, Zhen L, Liu H, Shao M, Xu X, Liang K, Gao Y, Yuan H, Li J, Li J, Cheng L, van Loveren C (2019) Biomineralization of dentin. *Journal of Structural Biology* 207:115-122
63. Hein LR, Campos KA, Caltabiano PC, Kostov KG (2013) A brief discussion about image quality and SEM methods for quantitative fractography of polymer composites. *Scanning* 35:196-204
64. Ho CY, Powell RW, Liley PE (1972) Thermal conductivity of the elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1:279-421
65. Ho D, Quake SR, McCabe ERB, Chng WJ, Chow EK, Ding X, Gelb BD, Ginsburg GS, Hassenstab J, Ho CM, Mobley WC, Nolan GP, Rosen ST, Tan P, Yen Y, Zarrinpar A (2020) Enabling Technologies for Personalized and Precision Medicine. *Trends in Biotechnology* 38:497-518
66. Holcomb G, Caldona EB, Cheng X, Advincula RC (2022) On the optimized 3D printing and post-processing of PETG materials. *MRS Communications* 12:381-387

67. Hoque ME, Chuan YL, Pashby I (2012) Extrusion based rapid prototyping technique: An advanced platform for tissue engineering scaffold fabrication. *Biopolymers* 97:83-93
68. Houben A, Van Hoorick J, Van Erps J, Thienpont H, Van Vlierberghe S, Dubrueel P (2017) Indirect Rapid Prototyping: Opening Up Unprecedented Opportunities in Scaffold Design and Applications. *Annals of Biomedical Engineering* 45:58-83
69. Huang S, Gao S, Cheng L, Yu H (2011) Remineralization Potential of Nano-Hydroxyapatite on Initial Enamel Lesions: An in vitro Study. *Caries Research* 45:460-468
70. Huang S, Xue Y, Yu B, Wang L, Zhou C, Ma Y (2021) A Review of the Recent Developments in the Bioproduction of Polylactic Acid and Its Precursors Optically Pure Lactic Acids. *Molecules* 26
71. Hull CW (2015) The Birth of 3D Printing. *Research-Technology Management* 58:25-30
72. Hwang J, Jeong Y, Park JM, Lee KH, Hong JW, Choi J (2015) Biomimetics: forecasting the future of science, engineering, and medicine. *International Journal of Nanomedicine* 10:5701-5713
73. Jandt KD, Watts DC (2020) Nanotechnology in dentistry: Present and future perspectives on dental nanomaterials. *Dental Materials* 36:1365-1378
74. Jones TS, Richey RC (2000) Rapid prototyping methodology in action: A developmental study. *Educational Technology Research and Development* 48:63-80
75. Jurrens KK (1999) Standards for the rapid prototyping industry. *Rapid Prototyping Journal* 5:169-178
76. Kadhum AH, Al-Zubaidi S, Abdulkareem SS (2023) Effect of the Infill Patterns on the Mechanical and Surface Characteristics of 3D Printing of PLA, PLA+ and PETG Materials. *ChemEngineering* 7:46
77. Kang J, Liu X, Xu M (2020) Plastic deformation of pure copper in ultrasonic assisted micro-tensile test. *Materials Science and Engineering: A* 785:139364
78. Katschnig M, Wallner J, Janics T, Burgstaller C, Zemmann W, Holzer C (2020) Biofunctional Glycol-Modified Polyethylene Terephthalate and Thermoplastic Polyurethane Implants by Extrusion-Based Additive Manufacturing for Medical 3D Maxillofacial Defect Reconstruction. *Polymers* 12:1751

79. Kelesidis GA, Furrer FM, Wegner K, Pratsinis SE (2018) Impact of Humidity on Silica Nanoparticle Agglomerate Morphology and Size Distribution. *Langmuir* 34:8532-8541
80. Kenske A, Holder C, Basche S, Tahan N, Hannig C, Hannig M (2017) Efficacy of a mouthrinse based on hydroxyapatite to reduce initial bacterial colonisation in situ. *Archives of Oral Biology* 80:18-26
81. Koyyada A, Orsu P (2021) Recent Advancements and Associated Challenges of Scaffold Fabrication Techniques in Tissue Engineering Applications. *Regenerative Engineering and Translational Medicine* 7:147-159
82. Kulkarni RK, Moore EG, Hegyeli AF, Leonard F (1971) Biodegradable poly(lactic acid) polymers. *Journal of Biomedical Materials Research* 5:169-181
83. Labella R, Braden M, Deb S (1994) Novel hydroxyapatite-based dental composites. *Biomaterials* 15:1197-1200
84. Lantada AD, Morgado PL (2012) Rapid prototyping for biomedical engineering: current capabilities and challenges. *Annual Review of Biomedical Engineering* 14:73-96
85. Lee K-M, Park H, Kim J, Chun D-M (2019) Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. *Applied Surface Science* 467-468:979-991
86. Leitune VCB, Collares FM, Trommer RM, Andrioli DG, Bergmann CP, Samuel SMW (2013) The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. *Journal of Dentistry* 41:321-327
87. Leroy N, Bres E (2001) Structure and substitutions in fluorapatite. *European Cells and Materials* 2:36-48
88. Li L, Pan H, Tao J, Xu X, Mao C, Gu X, Tang R (2008) Repair of enamel by using hydroxyapatite nanoparticles as the building blocks. *Journal of Materials Chemistry* 18
89. Li MG, Tian XY, Chen XB (2009) A brief review of dispensing-based rapid prototyping techniques in tissue scaffold fabrication: role of modeling on scaffold properties prediction. *Biofabrication* 1:032001
90. Liang K, Carmone S, Brambilla D, Leroux J-C (2018) 3D printing of a wearable personalized oral delivery device: A first-in-human study. *Science Advances* 4:eaat2544

91. Liu C, Xia Z, Czernuszka JT (2007) Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering. *Chemical Engineering Research and Design* 85:1051-1064
92. Livesu M, Ellero S, Martínez J, Lefebvre S, Attene M (2017) From 3D models to 3D prints: an overview of the processing pipeline. *Computer Graphics Forum* 36:537-564
93. Lloyd GE (1987) Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques. *Mineralogical Magazine* 51:3-19
94. Lu B, Li D, Tian X (2015) Development Trends in Additive Manufacturing and 3D Printing. *Engineering* 1:085-089
95. Mabrouk M, Beherei HH, Das DB (2020) Recent progress in the fabrication techniques of 3D scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C* 110:110716
96. Mabrouk M, Das DB, Salem ZA, Beherei HH (2021) Nanomaterials for Biomedical Applications: Production, Characterisations, Recent Trends and Difficulties. *Molecules* 26
97. Marin E, Briceño MI, Caballero-George C (2013) Critical evaluation of biodegradable polymers used in nanodrugs. *International Journal of Nanomedicine* 8:3071-3090
98. Mathew E, Dominguez-Robles J, Stewart SA, Mancuso E, O'Donnell K, Larraneta E, Lamprou DA (2019) Fused Deposition Modeling as an Effective Tool for Anti-Infective Dialysis Catheter Fabrication. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 5:6300-6310
99. Mc CJ, Foster WC (1947) Prevention of dental caries by brushing the teeth with powders containing fluorapatite. *Journal of Dental Research* 26:233-239
100. Mjör IA (2007) Minimum requirements for new dental materials*. *Journal of Oral Rehabilitation* 34:907-912
101. Moayedee Y, Mobasherpour I, Banijamali S, Razavi M, Nezafati N (2022) Effect of the nano-fluorapatite ceramic particles on mechanical behavior of fluoride varnishes. *Materials Chemistry and Physics* 288:126421
102. Montazeri N, Jahandideh R, Biazar E (2011) Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nano particles and toxicity investigations. *International Journal of Nanomedicine* 6:197-201

103. Moreno Nieto D, Alonso-Garcia M, Pardo-Vicente MA, Rodriguez-Parada L (2021) Product Design by Additive Manufacturing for Water Environments: Study of Degradation and Absorption Behavior of PLA and PETG. *Polymers (Basel)* 13
104. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr JA, Rehman I (2008) Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). *Acta Biomaterialia* 4:432-440
105. Newbury DE, Ritchie NW (2013) Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* 35:141-168
106. Nielsen MB, Baun A, Mackevica A, Thit A, Odnevall Wallinder I, Gallego JA, Westergaard Clausen LP, Rissler J, Skjolding L, Castro Nilsson A, Cedervall T, Foss Hansen S (2021) Nanomaterials in the European chemicals legislation – methodological challenges for registration and environmental safety assessment. *Environmental Science: Nano* 8:731-747
107. Nobre CMG, Putz N, Hannig M (2020) Adhesion of Hydroxyapatite Nanoparticles to Dental Materials under Oral Conditions. *Scanning* 2020:6065739
108. O'Hagan-Wong K, Enax J, Meyer F, Ganss B (2022) The use of hydroxyapatite toothpaste to prevent dental caries. *Odontology* 110:223-230
109. Oleksy M, Dynarowicz K, Aebisher D (2023) Rapid Prototyping Technologies: 3D Printing Applied in Medicine. *Pharmaceutics* 15:2169
110. Opydo-Szymaczek J, Pawlaczyk-Kamieńska T, Borysewicz-Lewicka M (2022) Fluoride Intake and Salivary Fluoride Retention after Using High-Fluoride Toothpaste Followed by Post-Brushing Water Rinsing and Conventional (1400-1450 ppm) Fluoride Toothpastes Used without Rinsing. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19:13235
111. Overgaard S, Lind M, Glerup H, Grundvig S, Bünger C, Søballe K (1997) Hydroxyapatite and fluorapatite coatings for fixation of weight loaded implants. *Clinical Orthopaedics and Related Research*:286-296
112. Özcan M, Hotza D, Fredel MC, Cruz A, Volpato CAM (2021) Materials and Manufacturing Techniques for Polymeric and Ceramic Scaffolds Used in Implant Dentistry. *Journal of Composites Science* 5:78

113. Özen A, Abali BE, Völlmecke C, Gerstel J, Auhl D (2021) Exploring the Role of Manufacturing Parameters on Microstructure and Mechanical Properties in Fused Deposition Modeling (FDM) Using PETG. *Applied Composite Materials* 28:1799-1828
114. Özen A, Auhl D, Völlmecke C, Kiendl J, Abali BE (2021) Optimization of Manufacturing Parameters and Tensile Specimen Geometry for Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-Printed PETG. *Materials* 14:2556
115. Pajor K, Pajchel L, Kolmas J (2019) Hydroxyapatite and Fluorapatite in Conservative Dentistry and Oral Implantology-A Review. *Materials (Basel)* 12
116. Palanivelu R, Sundharam S, Sivasubramanian K (2022) Nano-characterization and in vitro bioactivity of chemically synthesized fluorapatite. *Journal of the Australian Ceramic Society* 58:1603-1614
117. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ (1992) Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *Journal of Prosthetic Dentistry* 67:325-327
118. Park S, Fu K (2021) Polymer-based filament feedstock for additive manufacturing. *Composites Science and Technology* 213:108876
119. Patil H, Tiwari RV, Repka MA (2016) Hot-Melt Extrusion: from Theory to Application in Pharmaceutical Formulation. *AAPS PharmSciTech* 17:20-42
120. Penumakala PK, Santo J, Thomas A (2020) A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 201:108336
121. Petersmann S, Spoerk M, Van De Steene W, Üçal M, Wiener J, Pinter G, Arbeiter F (2020) Mechanical properties of polymeric implant materials produced by extrusion-based additive manufacturing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 104:103611
122. Pisano GP (1996) Learning-before-doing in the development of new process technology. *Research Policy* 25:1097-1119
123. Ponsar H, Wiedey R, Quodbach J (2020) Hot-Melt Extrusion Process Fluctuations and their Impact on Critical Quality Attributes of Filaments and 3D-printed Dosage Forms. *Pharmaceutics* 12
124. Pretula J, Slomkowski S, Penczek S (2016) Polylactides—Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107:3-16

125. Puthumana M, Santhana Gopala Krishnan P, Nayak SK (2020) Chemical modifications of PLA through copolymerization. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 25:634-648
126. Qasim SSB, Zafar MS, Niazi FH, Alshahwan M, Omar H, Daood U (2020) Functionally graded biomimetic biomaterials in dentistry: an evidence-based update. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 31:1144-1162
127. Ranakoti L, Gangil B, Mishra SK, Singh T, Sharma S, Ilyas RA, El-Khatib S (2022) Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials (Basel)* 15
128. Ranjbar M, Dehghan Noudeh G, Hashemipour M-A, Mohamadzadeh I (2019) A systematic study and effect of PLA/Al₂O₃ nanoscaffolds as dental resins: mechanochemical properties. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 47:201-209
129. Ren H, Zhang X, Li Y, Zhang D, Huang F, Zhang Z (2023) Preparation of Cross-Sectional Membrane Samples for Scanning Electron Microscopy Characterizations Using a New Frozen Section Technique. *Membranes (Basel)* 13
130. Rodemer T, Putz N, Hannig M (2022) Influence of hydroxyapatite nanoparticles on the formation of calcium fluoride surface layer on enamel and dentine in vitro. *Scientific Reports* 12:17612
131. Saghiri MA, Asgar K, Lotfi M, Karamifar K, Saghiri AM, Neelakantan P, Gutmann JL, Sheibaninia A (2012) Back-scattered and secondary electron images of scanning electron microscopy in dentistry: a new method for surface analysis. *Acta Odontologica Scandinavica* 70:603-609
132. Sandler N, Preis M (2016) Printed Drug-Delivery Systems for Improved Patient Treatment. *Trends in Pharmacological Sciences* 37:1070-1080
133. Sarikaya M, Tamerler C, Jen AKY, Schulten K, Baneyx F (2003) Molecular biomimetics: nanotechnology through biology. *Nature Materials* 2:577-585
134. Savini A, Savini GG (2015). A short history of 3D printing, a technological revolution just started. Paper presented at: 2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON).

135. Schestakow A, Pütz N, Guth MS, Eisenmenger TA, Dudek J, Hannig M (2022) Influence of a hydroxyapatite suspension on 48-h dental biofilm formation in-situ. *Archives of Oral Biology* 136:105388
136. Schlagenhauf U, Kunzelmann KH, Hannig C, May TW, Hosl H, Gratza M, Viergutz G, Nazet M, Schamberger S, Proff P (2019) Impact of a non-fluoridated microcrystalline hydroxyapatite dentifrice on enamel caries progression in highly caries-susceptible orthodontic patients: A randomized, controlled 6-month trial. *Journal of Investigative and Clinical Dentistry* 10:e12399
137. Scimeca M, Bischetti S, Lamsira HK, Bonfiglio R, Bonanno E (2018) Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry* 62:2841
138. Sepahi MT, Abusalma H, Jovanovic V, Eisazadeh H (2021) Mechanical Properties of 3D-Printed Parts Made of Polyethylene Terephthalate Glycol. *Journal of Materials Engineering and Performance* 30:6851-6861
139. Serra T, Mateos-Timoneda MA, Planell JA, Navarro M (2013) 3D printed PLA-based scaffolds. *Organogenesis* 9:239-244
140. Shang R, Kaisarly D, Kunzelmann KH (2022) Tooth whitening with an experimental toothpaste containing hydroxyapatite nanoparticles. *BMC Oral Health* 22:331
141. Shilov SY, Rozhkova YA, Markova LN, Tashkinov MA, Vindokurov IV, Silberschmidt VV (2022) Biocompatibility of 3D-Printed PLA, PEEK and PETG: Adhesion of Bone Marrow and Peritoneal Lavage Cells. *Polymers (Basel)* 14
142. Šimunović L, Blagec T, Meštrović S (2023) Resistance of PETG Materials on Thermocycling and Brushing. *Dentistry Journal* 11:135
143. Strähle UT, Pütz N, Hannig M (2024) A coating machine for coating filaments with bioactive nanomaterials for extrusion 3D printing. *Heliyon* 10
144. Taba Jr M, Jin Q, Sugai J, Giannobile W (2005) Current concepts in periodontal bioengineering. *Orthodontics & Craniofacial Research* 8:292-302

145. Tatullo M, Spagnuolo G, Codispoti B, Zamparini F, Zhang A, Esposti MD, Aparicio C, Rengo C, Nuzzolese M, Manzoli L, Fava F, Prati C, Fabbri P, Gandolfi MG (2019) PLA-Based Mineral-Doped Scaffolds Seeded with Human Periapical Cyst-Derived MSCs: A Promising Tool for Regenerative Healing in Dentistry. *Materials* 12:597
146. Terzopoulou Z, Zamboulis A, Koumentakou I, Michailidou G, Noordam MJ, Bikiaris DN (2022) Biocompatible Synthetic Polymers for Tissue Engineering Purposes. *Biomacromolecules* 23:1841-1863
147. Thomas DA, Averbach BL (1959) The early stages of plastic deformation in copper. *Acta Metallurgica* 7:69-75
148. Toskala E, Nuutinen J, Rautiainen M, Peltari A (1995) Gold coating of respiratory cilia for scanning electron microscopy. *Scanning Microscopy* 9:303-306
149. Tyler B, Gullotti D, Mangraviti A, Utsuki T, Brem H (2016) Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107:163-175
150. Valsami-Jones E, Lynch I (2015) How safe are nanomaterials? *Science* 350:388-389
151. Venegas SC, Palacios JM, Apella MC, Morando PJ, Blesa MA (2006) Calcium Modulates Interactions between Bacteria and Hydroxyapatite. *Journal of Dental Research* 85:1124-1128
152. Vijayasankari V, Asokan S, GeethaPriya PR (2019) Evaluation of remineralisation potential of experimental nano hydroxyapatite pastes using scanning electron microscope with energy dispersive X-ray analysis: an in-vitro trial. *European Archives of Paediatric Dentistry* 20:529-536
153. Voelker R (2015) The Printed Pill. *Journal of the American Medical Association* 314:1108-1108
154. von Ardenne M (1938) Das Elektronen-Rastermikroskop. *Zeitschrift für Physik* 109:553-572
155. Wakamori K, Nagata K, Nakashizu T, Tsuruoka H, Atsumi M, Kawana H (2023) Comparative Verification of the Accuracy of Implant Models Made of PLA, Resin, and Silicone. *Materials* 16:3307

156. Wang J-H, Li Y, Jing J, Yue H, Zhang L, Hua W, Li N, Liu X, Han J (2021) Practical evaluations of bioactive peptide-modified Fluorapatite/PLGA multifunctional nano-clustery composite against for root caries restorations to inhibit periodontitis-related pathogens in periodontitis care. *Materials Research Express* 8:055013
157. Wang L, Guan X, Yin H, Moradian-Oldak J, Nancollas GH (2008) Mimicking the Self-Organized Microstructure of Tooth Enamel. *Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces* 112:5892-5899
158. Wang W, Zhang B, Li M, Li J, Zhang C, Han Y, Wang L, Wang K, Zhou C, Liu L, Fan Y, Zhang X (2021) 3D printing of PLA/n-HA composite scaffolds with customized mechanical properties and biological functions for bone tissue engineering. *Composites Part B: Engineering* 224:109192
159. Wang W, Zhang B, Zhao L, Li M, Han Y, Wang L, Zhang Z, Li J, Zhou C, Liu L (2021) Fabrication and properties of PLA/nano-HA composite scaffolds with balanced mechanical properties and biological functions for bone tissue engineering application. *Nanotechnology Reviews* 10:1359-1373
160. Wataha JC (2012) Predicting clinical biological responses to dental materials. *Dental Materials* 28:23-40
161. Wei S, Ma J-X, Xu L, Gu X-S, Ma X-L (2020) Biodegradable materials for bone defect repair. *Military Medical Research* 7:54
162. Weisman JA, Nicholson JC, Tappa K, Jammalamadaka U, Wilson CG, Mills DK (2015) Antibiotic and chemotherapeutic enhanced three-dimensional printer filaments and constructs for biomedical applications. *International Journal of Nanomedicine* 10:357-370
163. Wierichs RJ, Wolf TG, Campus G, Carvalho TS (2022) Efficacy of nano-hydroxyapatite on caries prevention—a systematic review and meta-analysis. *Clinical Oral Investigations* 26:3373-3381
164. Williams DF (2008) On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* 29:2941-2953
165. Xu X, Awad A, Robles-Martinez P, Gaisford S, Goyanes A, Basit AW (2021) Vat photopolymerization 3D printing for advanced drug delivery and medical device applications. *Journal of Controlled Release* 329:743-757

166. Yan Q, Dong H, Su J, Han J, Song B, Wei Q, Shi Y (2018) A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications. *Engineering* 4:729-742
167. Yan Y, Li S, Zhang R, Lin F, Wu R, Lu Q, Xiong Z, Wang X (2009) Rapid Prototyping and Manufacturing Technology: Principle, Representative Technics, Applications, and Development Trends. *Tsinghua Science & Technology* 14:1-12
168. Yazdanian M, Rahmani A, Tahmasebi E, Tebyanian H, Yazdanian A, Mosaddad SA (2021) Current and Advanced Nanomaterials in Dentistry as Regeneration Agents: An Update. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* 21:899-918
169. Youngson CC, Barclay CW (2000) A pilot study of intraoral temperature changes. *Clinical Oral Investigations* 4:183-189
170. Yu Y, Leng CG, Terada N, Ohno S (1998) Scanning electron microscopic study of the renal glomerulus by an in vivo cryotechnique combined with freeze-substitution. *Journal of Anatomy* 192 (Pt 4):595-603

Internetquellen

171. Produktseite der Firma colorFabb, HT CLEAR,
URL: <https://colorfabb.com/de/ht-clear>
abgerufen am 04.12.2023
172. Produktseite der Firma colorFabb, HT CLEAR,
URL: https://colorfabb.com/media/datasheets/tds/colorfabb/TDS_E_ColorFabb_HT.pdf
abgerufen am 04.12.2023
173. Produktseite der Firma Extrudr, PLA NX2 weiß, Material Data Sheet,
URL: <https://www.extrudr.com/filerpool/download/datei/752/>
abgerufen am 04.12.2023
174. Produktseite der Firma Extrudr, PLA NX2 weiß, Regulatory Information Sheet,
URL: <https://www.extrudr.com/filerpool/download/datei/1650/>
abgerufen am 04.12.2023

175. Produktseite der Firma Extrudr, PLA NX2 weiß, Zusatzinformationsblatt,
URL: <https://www.extrudr.com/filerpool/download/datei/1785/>
abgerufen am 04.12.2023
176. Produktseite der Firma PRUSA RESEARCH, Prusament PETG -
Technisches Datenblatt,
URL: <https://www.prusa3d.com/de/file/1566977/prusament-petg-technisches-datenblatt.pdf>
abgerufen am 05.12.2023
177. Produktseite der Firma PRUSA RESEARCH, 7. Zusammenbau der Spulenhalter und Puffer,
URL: https://help.prusa3d.com/de/guide/7-zusammenbau-der-spulenhalter-und-puffer_46160
abgerufen am 05.12.2023
178. Produktseite der Firma PRUSA RESEARCH, PRUSAMENT
URL: <https://prusament.com/de/>
abgerufen am 18.12.2023
179. Produktseite der Firma Mitutoyo
URL: [https://shop.mitutoyo.de/web/mitutoyo/de_DE/mitutoyo/01.02.01.031/B%C3%BC-gelmessschraube%2C%20einfache%20Ausf%C3%BChrung/\\$catalogue/mitutoyoData/PR/103-129/index.xhtml](https://shop.mitutoyo.de/web/mitutoyo/de_DE/mitutoyo/01.02.01.031/B%C3%BC-gelmessschraube%2C%20einfache%20Ausf%C3%BChrung/$catalogue/mitutoyoData/PR/103-129/index.xhtml)
abgerufen am 18.12.2023
180. Produktseite der Firma Noztek, Gebrauchsanleitung zu Noztek Xcalibur
URL: <https://noztek.com/wp-content/uploads/2023/12/Noztek-Xcalibur.pdf>
abgerufen am 21.12.2023
181. Rechtliche Dokumente der Firma Stratasys® zu eingetragenen Markenrechten,
URL: <https://www.stratasys.com/de/legal/legal-information/>
abgerufen am 02.01.2024

7 Publikation / Danksagung

7.1 Publikation

Wesentliche Ergebnisse, Abbildungen und Tabellen der vorliegenden Arbeit wurden vorab in Heliyon publiziert [143]: Strähle UT, Pütz N, Hannig M (2024) A coating machine for coating filaments with bioactive nanomaterials for extrusion 3D printing. Heliyon 10

Entsprechende Verweise finden sich in der vorliegenden Arbeit durch eine Quellenangabe [143].

7.2 Hinweise zu Markennamen und Urheberrechten

In der vorliegenden Arbeit erwähnte Bezeichnungen von Materialien, Produkten, Hardware und Software, sowie Marken- oder Handelsnamen können urheberrechtlich und / oder markenrechtlich geschützt sein, wobei dies nach Kenntnisstand des Autors (Juli 2024) mit entsprechenden Hinweisen (®, ™) kenntlich gemacht wurde. Ebenso können Bezeichnungen, Marken- oder Handelsnamen einen Patentschutz und / oder weitere Schutzrechte enthalten. In der vorliegenden Arbeit wird kein Anspruch auf Vollständigkeit der oben aufgeführten Hinweise erhoben. Daher kann aus dem Fehlen eines solchen Hinweises nicht auf das Fehlen eines urheberrechtlichen und / oder markenrechtlichen und / oder patentrechtlichen und / oder Schutzrechtes und / oder weiteren Schutzes geschlossen werden.

7.3 Danksagung

Die Umsetzung der Idee zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung filamentbasierter, biomimetischer und bioaktiver 3D-Druckmaterialien in der Zahnmedizin wäre ohne die couragierte und engagierte Unterstützung von Herrn Professor Dr. Matthias Hannig nicht möglich gewesen. Daher gilt ihm mein besonderer Dank für anregende Besprechungen und zielführende Diskussionen, wodurch die Entwicklungszeit des Beschichtungsgeräts verkürzt und die Umsetzung des Verfahrens verbessert werden konnte. Herrn Norbert Pütz danke ich herzlich für seine Unterstützung bei der Anfertigung von Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop und seiner Unterstützung bei technischen Fragen. Für größere Module des Beschichtungsgeräts waren Druckzeiten bis zu mehreren Tagen am Stück ohne Unterbrechungen erforderlich. Während meiner Arbeitszeit wäre dies nicht möglich gewesen ohne die Kontrolle der 3D-Drucker durch meine Eltern, wofür ich ihnen an dieser Stelle danken möchte.

8 Lebenslauf

Aus datenschutzrechtlichen Gründen wird der Lebenslauf in der elektronischen Fassung der Dissertation nicht veröffentlicht.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere
API	<i>Active Pharmaceutical Ingredients</i> (aktive pharmazeutische Inhaltsstoffe)
BSE	<i>Backscattered Electrons</i> (zurückgestreute Elektronen)
CAD	<i>Computer Aided Design</i> (computerunterstützte Entwurf)
CAM	<i>Computer Aided Manufacturing</i> (computerunterstützte Fertigung)
CBS	Clobetasolpropionat
CLIP™	<i>Continous Light Interface Production</i> (3D-Druckverfahren für Photopolymerisation)
COI	<i>Concept of Interest</i> (Konzept des Interesses)
CT	Computertomographie
DLP®	<i>Digital Light Processing</i> (3D-Druckverfahren für Photopolymerisation)
DVT	Digitale Volumentomographie
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (energie-dispersive Röntgenspektroskopie)
EDX	<i>Electron Probe X-ray Microanalysis</i> (Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse)
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscope</i> (Rasterelektronenmikroskop zur Betrachtung nicht getrockneter Proben)
FA	Fluorapatit
FDA	<i>Food and Drug Administration</i> (Behörde für Lebens- und Arzneimittel)
FDM®	<i>Fused Deposition Modeling</i> (3D-Druckverfahren für Schmelzabscheidung)
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i> (3D-Druckverfahren für Schmelzabscheidung)
HA	Hydroxylapatit
HME	<i>Hot Melt Extrusion</i> (Heißschmelzextrusion)
ISK	Innensechskant(schraube)
MRSA	Methicillin-resistenter <i>Staphylococcus aureus</i>
MRT	Magnetresonanztomographie
MSE	<i>Multi Screw Extruder</i> (Mehrschneckenextruder)
NaF	Natriumfluorid
nFA	Nano-Fluorapatit

nHA	Nano-Hydroxylapatit
PCL	Polycaprolacton
PDL	parodontales Ligament
PDS	Poly-p-dioxanon
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PEGDA	Polyethylenglykol Diacrylat
PEGDMA	Polyethylenglycol Dimethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PETG	glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat
PGA	Poly-Glykolsäure
PHB	Polyhydroxybutyrat
PLA	Polylactid
PLGA	Polylactid-co-Glycolid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PoC	<i>Proof of Concept</i> (Konzeptnachweis einer Machbarkeitsstudie)
PP	Polypropylen
PPF	Polypropylen Fumarat
PPJ	<i>Photopolymer Jetting</i> (Photopolymer-Druckverfahren)
ppm	<i>parts per million</i> (Teile pro Million)
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RepRap	<i>Replicating Rapid Prototyping</i> (Replikation von schneller Prototypenerstellung)
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i> (Beschränkung gefährlicher Substanzen)
RP	<i>Rapid Prototyping</i> (schnelle Prototypenerstellung)
RPM	<i>Rapid Prototyping Manufacturing</i> (schnelle Prototypenfertigung)
SD	<i>Standard Deviation</i> (Standardabweichung)

SE	<i>Secondary Electrons</i> (Sekundärelektronen)
SLA	<i>Stereolithography</i> (Stereolithografie)
SLM	<i>Selective Laser Melting</i> (Selektives Laserschmelzen)
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> (Selektives Lasersintern)
SSE	<i>Single Screw Extruder</i> (Einschneckenextruder)
TC	Tetracyclinhydrochlorid
TCP	Tricalciumphosphat
TSE	<i>Twin Screw Extruder</i> (Doppelschneckenextruder)
UV	Ultraviolett
VA	Vanillinsäure
Wh	Wattstunde
Wt%	<i>Weight Percent</i> (Massenanteil)

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Berechnung der Massenanteile von glykolmodifiziertem Polyethylenterephthalat / $C_{26}H_{42}O_8$	27
Tabelle 2:	Berechnung der Massenanteile von Polylactid / $C_3H_4O_2$	28
Tabelle 3:	Berechnung der Massenanteile von Hydroxylapatit / $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	29
Tabelle 4:	Berechnung der Massenanteile von Fluorapatit / $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	29
Tabelle 5:	Druckparameter für Komponenten des zweiteiligen Zahnradgehäuses von Modul 1	34
Tabelle 6:	Druckparameter für Motorgehäuse von Modul 1	38
Tabelle 7:	Druckparameter eines Spulenhalters (von insgesamt zwei benötigten) von Modul 1	42
Tabelle 8:	Druckparameter des Pistill aus <i>colorFabb_HT Clear</i> für Modul 2	47
Tabelle 9:	Druckparameter des Pistill aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i> für Modul 2	48
Tabelle 10:	Druckparameter von Siebeinsatz aus <i>colorFabb_HT Clear</i> für Modul 2	49
Tabelle 11:	Druckparameter von Siebeinsatz aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i> für Modul 2	50
Tabelle 12:	Druckparameter der Siebhalterung für Modul 2	51
Tabelle 13:	Druckparameter des Verbindungsgehäuses für Modul 2	53
Tabelle 14:	Druckparameter des Trichtergehäuses für Modul 2	59
Tabelle 15:	Druckparameter für Motorabdeckungen des Trichtergehäuses für Modul 2	61
Tabelle 16:	Druckparameter für Trichtergehäuse für Modul 2	64
Tabelle 17:	Druckparameter für vier Halterungen für Vibrationsmotoren von Modul 2	67
Tabelle 18:	Druckparameter für Abdeckung des Trichtergehäuses von Modul 2	74
Tabelle 19:	Druckparameter für Halterung der Peltier-Elemente von Modul 3	78
Tabelle 20:	Druckparameter für die Kupferrohr-Halterung von Modul 3	81
Tabelle 21:	Druckparameter für die Modulhalterung von Modul 3	85
Tabelle 22:	Druckparameter für zur Modulhalterung passenden Leisten von Modul 3	85
Tabelle 23:	Druckparameter für Halterung des Deckelthermometers von Modul 3	93
Tabelle 24:	Druckparameter für Gerätebasis von Modul 4	97
Tabelle 25:	Druckparameter für Halterung des Stromanschlusses von Modul 4	99
Tabelle 26:	Druckparameter für die Anschlussvorrichtung der Labornetzteile von Modul 4	101
Tabelle 27:	Druckparameter von Halterungen für Sechskantmuttern	106
Tabelle 28:	Druckparameter für Sammelbehälter von Modul 4	111

Tabelle 29:	Temperaturanstieg der Peltier-Elemente in Abhängigkeit von der zugeführten Stromstärke	118
Tabelle 30:	Messung der zurückgelegten Strecke des Filaments	120
Tabelle 31:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>colorFabb_HT Clear</i> -Filament (Kontrollgruppe)	122
Tabelle 32:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>extrudr PLA NX2 weiß</i> -Filament (Kontrollgruppe)	124
Tabelle 33:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>colorFabb_HT Clear</i> -Filament mit nHA-Beschichtung	125
Tabelle 34:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>extrudr PLA NX2 weiß</i> -Filament mit nHA-Beschichtung	129
Tabelle 35:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>colorFabb_HT Clear</i> -Filament mit nFA-Beschichtung	132
Tabelle 36:	Arbeitsablauf zur Gewinnung von <i>extrudr PLA NX2 weiß</i> -Filament mit nFA-Beschichtung	134
Tabelle 37:	Druckparameter für 3 Prüfkörper aus <i>colorFabb_HT Clear</i>	138
Tabelle 38:	Druckparameter für 3 Prüfkörper aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i>	138
Tabelle 39:	Herstellung von Prüfkörpern aus <i>colorFabb_HT Clear</i>	139
Tabelle 40:	Herstellung von Prüfkörpern aus <i>extrudr PLA NX2 weiß</i>	141
Tabelle 41:	Übersicht der Filamentproben	145
Tabelle 42:	Übersicht der Prüfkörper	146
Tabelle 43:	Druckparameter für die Basisplatte zur Lagerung von Pulver- und Filamentproben sowie Prüfkörpern	148
Tabelle 44:	Druckparameter für den zur Basisplatte zugehörigen Deckel	148
Tabelle 45:	Durchmesser beschichteter und unbeschichteter Filamente in mm	196
Tabelle 46:	Berechnung der Massenanteile von Natriumfluorid / NaF	250
Tabelle 47:	Partikelkonzentration von beschichtetem und unbeschichtetem Filament in <i>ppm</i>	254
Tabelle 48:	Berechnung der Masse von beschichtetem Filament pro 60 s	257
Tabelle 49:	Volumenberechnung von beschichtetem Filament pro 60 s	257
Tabelle 50:	Energieeffizienz beim Beschichtungsprozess	258

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Skizze von Modulen 1 - 4 eines Beschichtungsgeräts für Filament und fertiger Prototyp	32
Abb. 2:	Benötigte Materialien für ein zweiteiliges Zahnradgehäuse	35
Abb. 3:	Einsetzen des Zahnradsatzes	36
Abb. 4:	Zusammengeschraubte Gehäusehälften	36
Abb. 5:	Montiertes Zahnradgehäuse	37
Abb. 6:	Schneckengetriebemotor für Filamentvortrieb	37
Abb. 7:	Aufsicht auf das Motorgehäuse	38
Abb. 8:	Seitenansicht des Motorgehäuses	39
Abb. 9:	Innenansicht des Motorgehäuses vor Montage des Zahnradgehäuses	39
Abb. 10:	Aufsicht auf das fertiggestellte Motorgehäuse	40
Abb. 11:	Ansicht von unten auf das fertiggestellte Motorgehäuse	41
Abb. 12:	Seitenansicht eines Spulenhalters der Firma Prusa für ein MMU2S upgrade kit	41
Abb. 13:	Seitenansicht eines Spulenhalters mit Spannungsriß	42
Abb. 14:	Seitenansicht des Spulenhalters mit Stützstruktur	43
Abb. 15:	Seitenansicht des Spulenhalters mit entfernter Stütze	43
Abb. 16:	Benötigte Materialien für Spulenhalter	44
Abb. 17:	Ansicht auf innere Anteile von zwei fertiggestellten Spulenhaltern mit eingesetzten Kugellagern	44
Abb. 18:	Schräge Aufsicht des eingesetzten Spulenhalters in das Motorgehäuse	45
Abb. 19:	Seitenansicht des fertiggestellten Modul 1 mit festgeschraubten Spulenhaltern	45
Abb. 20:	Aufsicht auf das fertiggestellte Modul 1	45
Abb. 21:	Aufsicht auf das Pistill aus <i>colorFabb_HT Clear</i>	48
Abb. 22:	Aufsicht auf den Siebeinsatz aus <i>colorFabb_HT Clear</i>	49
Abb. 23:	Überprüfung der Siebmaschen eines Siebeinsatzes aus <i>colorFabb_HT Clear</i> mit einer K-Feile	50
Abb. 24:	Gedruckte Einzelteile für die Siebhalterung	51
Abb. 25:	Zusammengesetzte Einzelteile für die Siebhalterung	52
Abb. 26:	Schichtverschiebungen durch geradliniges <i>Infill</i> -Muster	53
Abb. 27:	Ansicht von oben auf das fertiggestellte Verbindungsgehäuse	54
Abb. 28:	Stromverteiler mit Befestigungsmaterial	54
Abb. 29:	Montierter Stromverteiler an der Innenseite des Verbindungsgehäuses	55
Abb. 30:	Metalltrichter	55

Abb. 31:	Aufsicht auf montierten Stromverteiler und Metalltrichter im Verbindungsgehäuse	56
Abb. 32:	Vibrationsmotoren Nr. 1 - 6 mit Gummiummantelungen	56
Abb. 33:	Vibrationsmotoren Nr. 1 - 6 nach Entfernung von Gummiummantelungen	57
Abb. 34:	Kabelmanagement der drei rot codierten Vibrationsmotoren	58
Abb. 35:	Aufsicht auf die Trichterabdeckung	59
Abb. 36:	Seitenansicht der Trichterabdeckung mit Steckverschraubungen	60
Abb. 37:	Ansicht von unten auf die Trichterabdeckung mit eingesetzten Sechskantmuttern	60
Abb. 38:	Seitenansicht der Trichterabdeckung mit eingesetzten Sechskantmuttern	61
Abb. 39:	Motorabdeckungen für die Trichterabdeckung	62
Abb. 40:	Montierte Vibrationsmotoren und Motorabdeckungen für Trichterabdeckung	62
Abb. 41:	Montierte Trichterabdeckung im Verbindungsgehäuse	63
Abb. 42:	Kabelmanagement des Stromverteilers	63
Abb. 42:	Frontalseite mit drittem Vibrationsmotor außerhalb des Verbindungsgehäuses	63
Abb. 44:	Seitenansicht des Trichtergehäuses	65
Abb. 45:	Zusammenführung von Pulver und Filament in Seitenansicht der Trichterabdeckung	65
Abb. 46:	Aufsicht auf das Trichtergehäuse	65
Abb. 47:	Ansicht von unten auf das Trichtergehäuse und Edelstahl-Küchentrichter	66
Abb. 48:	Ansicht von oben auf Trichtergehäuse mit montiertem Edelstahl-Küchentrichter	66
Abb. 49:	Ansicht auf Trichtergehäuse, Trichterabdeckung und Verbindungsgehäuse vor Montage des dritten Vibrationsmotors	67
Abb. 50:	Kabelmanagement der drei schwarz codierten Vibrationsmotoren	68
Abb. 51:	Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit bereits montiertem Vibrationsmotor Nr. 6	69
Abb. 52:	Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit Vibrationsmotoren Nr. 3 und Nr. 6	69
Abb. 53:	Ansicht auf die Rückseite des Trichtergehäuses mit montierten Vibrationsmotoren Nr. 3 und Nr. 6	70
Abb. 54:	Ansicht auf die Stirnseite des Trichtergehäuses mit Vibrationsmotoren Nr. 4 und Nr. 5	70
Abb. 55:	Ansicht von unten auf das Verbindungs- und Trichtergehäuse	71
Abb. 56:	Ansicht von oben auf das Verbindungs- und Trichtergehäuse	71
Abb. 57:	Materialien für Weiterleitung des Nanopulvers und Montage des Trichtergehäuses	72

Abb. 58:	Ansicht auf das Verbindungsgehäuse	72
Abb. 59:	Frontalansicht der zusammengesetzten Module 1 und 2	73
Abb. 60:	Frontalansicht auf die Trichtergehäuseabdeckung	74
Abb. 61:	Frontalansicht auf fertiggestellte Module 1 und 2	75
Abb. 62:	Ansicht von oben auf Modul 1 und 2	75
Abb. 63:	Ansicht von oben auf Modul 1 und 2 mit montierter Siebhalterung	76
Abb. 64:	Benötigte Materialien für die Halterung der Peltier-Elemente	78
Abb. 65:	Zusammengesetzte Peltier-Element-Halterungen	79
Abb. 66:	Rückansicht der zusammengesteckten Peltier-Element-Halterung	79
Abb. 67:	Seitliche Ansicht auf Klebefuge der Peltier-Elemente in Peltier-Element-Halterungen	80
Abb. 68:	Ansicht von oben auf benötigte Materialien für die Kupferrohr-Halterung	82
Abb. 69:	Teilmontierte Kupferrohr-Halterung	82
Abb. 70:	Frontalansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung	83
Abb. 71:	Seitenansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung	83
Abb. 72:	Frontalansicht auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement	84
Abb. 73:	Aufsicht von oben auf die Modulhalterung und Leisten von Modul 3	86
Abb. 74:	Montierte Leisten auf der Modulhalterung von Modul 3	86
Abb. 75:	Ansicht von unten auf Modulhalterung von Modul 3	87
Abb. 76:	Längenunterschiede zugeschnittener Edelstahlrundrohre	87
Abb. 77:	Ansicht von oben auf die Modulhalterung mit montierter Kupferrohr-Halterung	88
Abb. 78:	Aufsicht auf Nähgarn zur Passage durch Öffnungen in der Modulhalterung und den Edelstahlrundrohren	89
Abb. 79:	Ansicht von oben auf die Modulhalterung mit durchgeführtem Garn	89
Abb. 80:	Vorbereite Elektronikkomponenten zum Anschluss der Peltier-Elemente	90
Abb. 81:	Rückansicht auf die Querverstrebung der Modulhalterung mit befestigtem Stromverteiler	91
Abb. 82:	Ansicht von oben auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement für Peltier-Elemente	91
Abb. 83:	Ansicht von oben auf Kupferrohr- und Peltier-Element-Halterung mit Kabelmanagement für Peltier-Elemente und Filamentvortrieb	92
Abb. 84:	Frontalansicht auf das Kupferrohr und die Kupferrohr-Halterung mit Kabelmanagement	92
Abb. 85:	Deckelthermometer	94
Abb. 86:	Außenansicht auf gedruckte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers	94

Abb. 87:	Innenansicht auf gedruckte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers nach Entfernung des Stützmaterials	95
Abb. 88:	Außenansicht auf teilmontierte Komponenten für die Halterung des Deckelthermometers	95
Abb. 89:	Außenansicht auf montierte Halterung des Deckelthermometers	96
Abb. 90:	Ansicht von oben auf die gedruckte Gerätebasis von Modul 4	98
Abb. 91:	Ansicht von oben auf die Gerätebasis mit teilweise montierten Neodym-Magneten von Modul 4	98
Abb. 92:	Ansicht von oben auf die Gerätebasis nach Montage der Neodym-Magnete von Modul 4	99
Abb. 93:	Benötigte Materialien für die Halterung des Stromanschlusses	100
Abb. 94:	Frontalansicht auf die Gerätebasis nach Montage der Halterung für den Stromanschluss	100
Abb. 95:	Rückansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4 mit Stützstruktur	101
Abb. 96:	Seitenansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4	102
Abb. 97:	Rückansicht auf Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4	102
Abb. 98:	Frontalansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile von Modul 4	103
Abb. 99:	Einzelkomponenten einer Bananensteckerbuchse 4 mm	104
Abb. 100:	Frontalansicht auf die Anschlussvorrichtung für die Labornetzteile mit teilmontierten Bananensteckerbuchsen 4 mm	104
Abb. 101:	Kabelenden von Filamentvortrieb und Vibration und Peltier-Elemente vor Montage	105
Abb. 102:	Materialien für die Halterungen von Sechskantenmuttern	107
Abb. 103:	Seitliche Ansicht auf die montierten Halterungen der Sechskantenmuttern	107
Abb. 104:	Ansicht von oben auf montierte Halterungen der Sechskantenmuttern	107
Abb. 105:	Rückansicht auf die Anschlussvorrichtungen für Labornetzteile mit Kabelmanagement	108
Abb. 106:	Ansicht von oben auf die montierte Anschlussvorrichtung für Labornetzteile	108
Abb. 107:	Ansicht von unten auf die montierte Anschlussvorrichtung für Labornetzteile	109
Abb. 108:	Schaltplan für Filamentvortrieb und Pulvervibration	110
Abb. 109:	Schaltplan der Peltier-Elemente für die Kupferrohrheizung	110
Abb. 110:	Seitenansicht auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament	112
Abb. 111:	Seitenansicht auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament	112
Abb. 112:	Ansicht von oben auf den Sammelbehälter für beschichtetes Filament	113

Abb. 113:	Außenansicht auf die Gerätebasis zur Ausrichtung der Neodym-Magnete im Sammelbehälter	113
Abb. 114:	Außenansicht auf den montierten Sammelbehälter im Beschichtungsgerät für Filament	114
Abb. 115:	Außenansicht auf das fertiggestellte Beschichtungsgerät für Filament	114
Abb. 116:	Außenansicht von vorne auf das fertig gestellte Beschichtungsgerät für Filament	115
Abb. 117:	Außenansicht von hinten auf das fertig gestellte Beschichtungsgerät für Filament	116
Abb. 118:	Außenansicht von vorne auf das Beschichtungsgerät für Filament mit angeschlossenen Labornetzteilen	117
Abb. 119:	Außenansicht auf das Deckelthermometer mit hervorgehobenem Beginn des Messbereichs	117
Abb. 120:	Niederschlag von Nano-Hydroxylapatit-Pulver beim Sieben	127
Abb. 121:	Ansicht auf die Siebhalterung aus <i>extruder PLA NX2 weiß</i>	130
Abb. 122:	Reinigung des Beschichtungsgeräts für Filament ohne Siebhalterung	131
Abb. 123:	Ansicht schräg von oben auf Prüfkörper aus mit nHA beschichtetem PETG	137
Abb. 124:	Montierter Sammelbehälter an Original Prusa i3 MK3s+ mit 0,25 mm Druckdüse	140
Abb. 125:	Niederschlag nichtinkorporierter Pulverpartikel von nHA am Extruder	142
Abb. 126:	Schnittbild-Fotomontage der gedruckten Box mit Pulver- und Filamentproben, sowie Prüfkörpern nach Gold-Beschichtung durch das Sputtergerät	149
Abb. 127:	REM-Aufnahmen von Hydroxylapatit in Nanopartikel-Pulverform	153
Abb. 128:	EDX-Analyse von Hydroxylapatit in Nanopartikel-Pulverform	154
Abb. 129:	REM-Aufnahmen von Fluorapatit in Nanopartikel-Pulverform	156
Abb. 130:	EDX-Analyse von Fluorapatit in Nanopartikel-Pulverform	157
Abb. 131:	REM-Aufnahmen von Probe A01, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	159
Abb. 132:	EDX-Analyse von Probe A01, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	159
Abb. 133:	REM-Aufnahmen von Probe A02, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	160
Abb. 134:	EDX-Analyse von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	160
Abb. 135:	REM-Aufnahmen von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	161
Abb. 136:	EDX-Analyse von Probe A03, einem PETG-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	161

Abb. 137:	REM-Aufnahmen von Probe E01, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	163
Abb. 138:	EDX-Analyse von Probe E01, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	164
Abb. 139:	REM-Aufnahmen von Probe E02, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	165
Abb. 140:	EDX-Analyse von Probe E02, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	166
Abb. 141:	REM-Aufnahmen von Probe E03, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	167
Abb. 142:	EDX-Analyse von Probe E03, einem PLA-Filament ohne Additiv, als Kontrollgruppe	168
Abb. 143:	REM-Aufnahmen von Probe B01, einem mit nHA beschichtetem PETG-Filament	170
Abb. 144:	EDX-Analyse von Probe B01, einem mit nHA beschichtetem PETG-Filament	171
Abb. 145:	REM-Aufnahmen von Probe B02, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament	172
Abb. 146:	EDX-Analyse von Probe B02, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament	172
Abb. 147:	REM-Aufnahmen von Probe B03, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament	173
Abb. 148:	EDX-Analyse von Probe B03, einem mit nHA beschichteten PETG-Filament	174
Abb. 149:	REM-Aufnahmen von Probe F01, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	176
Abb. 150:	EDX-Analyse von Probe F01, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	177
Abb. 151:	REM-Aufnahmen von Probe F02, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	178
Abb. 152:	EDX-Analyse von Probe F02, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	179
Abb. 153:	REM-Aufnahmen von Probe F03, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	180
Abb. 154:	EDX-Analyse von Probe F03, einem mit nHA beschichteten PLA-Filament	181
Abb. 155:	REM-Aufnahmen von Probe C01, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	183
Abb. 156:	EDX-Analyse von Probe C01, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	184
Abb. 157:	REM-Aufnahmen von Probe C02, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	185
Abb. 158:	EDX-Analyse von Probe C02, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	186

Abb. 159:	REM-Aufnahmen von Probe C03, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	187
Abb. 160:	EDX-Analyse von Probe C03, einem mit nFA beschichteten PETG-Filament	188
Abb. 161:	REM-Aufnahmen von Probe G01, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	190
Abb. 162:	EDX-Analyse von Probe G01, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	191
Abb. 163:	REM-Aufnahmen von Probe G02, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	192
Abb. 164:	EDX-Analyse von Probe G02, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	193
Abb. 165:	REM-Aufnahmen von Probe G03, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	194
Abb. 166:	EDX-Analyse von Probe G03, einem mit nFA beschichteten PLA-Filament	195
Abb. 167:	REM-Aufnahmen einer Seitenfläche mit Falz von Probe A05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	199
Abb. 168:	EDX-Analyse einer Seitenfläche mit Falz von Probe A05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	200
Abb. 169:	REM-Aufnahmen einer Seitenfläche von Probe A06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	201
Abb. 170:	EDX-Analyse einer Seitenfläche von Probe A06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	202
Abb. 171:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe A07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	203
Abb. 172:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe A07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PETG-Filament ohne Additiv	204
Abb. 173:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	207
Abb. 174:	EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	208
Abb. 175:	EDX- <i>Spot-on</i> -Analyse eines inkorporierten Partikels auf der Seitenfläche von Probe E05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	209
Abb. 176:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe E06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	210
Abb. 177:	EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe E06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	211
Abb. 178:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe E07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	212
Abb. 179:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe E07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus PLA ohne Additiv	213
Abb. 180:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe B05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	216

Abb. 181:	EDX-Analyse der Seitenfläche mit Falz von Probe B05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	217
Abb. 182:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe B06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	218
Abb. 183:	EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe B06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	219
Abb. 184:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe B07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	220
Abb. 185:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe B07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PETG	221
Abb. 186:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe F05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	224
Abb. 187:	EDX-Analyse der Seitenfläche mit Deckfläche von Probe F05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	225
Abb. 188:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe F06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	226
Abb. 189:	EDX-Analyse der Seitenfläche von Probe F06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	227
Abb. 190:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe F07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	228
Abb. 191:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe F07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nHA beschichteten PLA	229
Abb. 192:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	232
Abb. 193:	EDX-Analyse der Seitenfläche mit hoher Partikel-Agglomeration von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	233
Abb. 194:	EDX-Analyse der Seitenfläche mit hoher Partikel-Inkorporation von Probe C05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	234
Abb. 195:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe C06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	235
Abb. 196:	EDX-Analyse der Seitenfläche mit Falz von Probe C06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	236
Abb. 197:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe C07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	237
Abb. 198:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe C07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PETG	238
Abb. 199:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche mit Falz von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	241
Abb. 200:	EDX-Analyse einer Seitenfläche mit Falz von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	242
Abb. 201:	REM-Aufnahmen der Deckfläche von Probe G06, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	243

Abb. 202:	EDX-Analyse der Deckfläche von Probe G05, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	244
Abb. 203:	REM-Aufnahmen der Seitenfläche von Probe G07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	245
Abb. 204:	EDX-Analyse einer Seitenfläche von Probe G07, einem kubusförmigen Prüfkörper aus mit nFA beschichteten PLA	246
Abb. 205:	REM-Aufnahme vom Querschnitt eines mit nHA beschichteten PETG-Filaments	263