

## Bewilligungsempfänger

erbe

BIOVOX

Abschlussbericht zum Förderprojekt:

### **Entwicklung eines biobasierten Kunststoffes für den Ersatz von PTFE in endoskopischen Sonden**

Art des Berichtes:

Abschlussbericht zum Vorhaben mit dem Aktenzeichen 38549/01-21/2, gefördert durch die Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

Verfasser: Dr. Sascha Dammeier, Erbe Elektromedizin

Vinzenz Nienhaus, Biovox

Tübingen, 04. Juli 2024

## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung .....	4
2. Einleitung.....	5
Ausgangssituation .....	5
Umweltrelevanz .....	5
Zielsetzung .....	5
Aufgabenstellung .....	6
3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse.....	7
4. Fazit .....	20

## Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildung 1: Copolymer im Rohzustand links und aufgereinigt rechts.....	8
Abbildung 2: Modifikation von PLA (links) mit einem Weichmacher (Mitte) und dem Copolymer (rechts). Unmodifiziertes PLA weist eine geringe Bruchdehnung. Sowohl Weichmacher als auch Copolymer ermöglichen Dehnung von 100% mit dem höchsten Rückstellvermögen beim Copolymer modifiziertem PLA. ....	9
Abbildung 3: Vergleich von biobasierten PE-Varianten mit guter Verarbeitbarkeit, jeweils links, und schlechter Verarbeitbarkeit mit Shark-Skin-Effekt rechts. ....	10
Abbildung 4: Konfektionierte Schläuche für die weitere Verarbeitung zum Gesamtsystem...11	
Abbildung 5: Testaufbau zur Spannungsprüfung.....	12
Abbildung 6: Ergebnisse der Spannungsprüfung mit Prüfplättchen verschiedener PLA-Kunststoffe .....	13
Abbildung 7: Ergebnisse der Spannungsprüfungen mit gebohrten Rundmaterialien aus PLA .....	14
Abbildung 8: Testaufbau für die Spannungsprüfung der gedruckten Probestücke .....	15
Abbildung 9: Ergebnisse der Spannungsprüfung mit gedruckten PLA-Probekörpern .....	15
Abbildung 10: Ergebnisse der Hochspannungstests mit extrudiertem PE .....	16
Abbildung 11: Spannungsprüfung mit XPE-Schläuchen und neuentwickelter APC-Elektrode .....	17

## Abkürzungen

APC - Argonplasmakoagulation

PFAS – Per- und polyfluoralkylsubstanzen

PTFE - Polytetrafluorethylen

# 1. Zusammenfassung

Ziel des Projekts war der Ersatz von PTFE als Schlauchmaterial in *Argon-Plasma-Coagulation* (APC)-Sonden. PTFE hat einen geringen Gleitreibungskoeffizienten, ist biegsam, thermisch beständig, elektrisch isolierend und biokompatibel, weswegen es für die Nutzung als Schlauchmaterial besonders geeignet ist.

Allerdings kann PTFE aus endoskopischen Sonden nicht recycelt werden, sondern muss als medizinischer Abfall verbrannt werden. Zum einen wird dadurch CO<sub>2</sub> frei, was aufgrund der energieintensiven Gewinnung der PTFE-Vorprodukte aus fossilen Rohstoffen einen hohen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck nach sich zieht, zum anderen werden bei der Verbrennung neben CO<sub>2</sub> auch fluorierte Kohlenwasserstoffe freigesetzt, die umwelt-, gesundheits- und klimaschädlich sind. Das Potenzial zur CO<sub>2</sub>-Vermeidung durch eine PTFE-Substitution in Medizinprodukten allgemein wurde vor Projektbeginn auf jährlich 2.599.506 Tonnen weltweit eingeschätzt.

Nach den ersten Tests stellte sich die Identifizierung eines in allen Eigenschaften gleichwertigen Biokunststoffs als unwahrscheinlich heraus. Deshalb lief die Projektbearbeitung auf zwei separate Lösungsansätze hinaus. Zum einen wurde versucht, die Anforderungen an das Schlauchmaterial durch konstruktive Änderungen an der Sonde zu reduzieren, zum anderen wurden verschiedene nachhaltige Kunststoffcompounds erforscht.

Da die Materialanforderungen hinsichtlich der Gleitfähigkeit, Biokompatibilität und Biegsamkeit nicht verringert werden können, wurde ein neuartiges Elektrodenkonzept entwickelt, das für Schläuche mit geringerer elektrischer Isolation geeignet ist.

Als Biokunststoffe wurden zunächst PLA-Polymere untersucht, da diese vergleichsweise einfach katalytisch aufgespalten werden können, was daraus gefertigte Schläuche recyclingfähig macht. Es wurden verschiedene Rezepturen ausgearbeitet und compoundiert. Die hieraus gefertigten Probekörper zeigten in den Spannungsprüfungen keine überzeugenden Ergebnisse. Mittels Extrusion aus den PLA-Compounds hergestellte Schläuche zeigten auch bei Nutzung von Weichmachern keine anforderungsgemäßen Biegeeigenschaften, weswegen die Erprobung von PLA-Kunststoffen trotz der guten Recyclingperspektive aufgegeben werden musste.

Stattdessen wurde extrudiertes Polyethylen (XPE) aus biobasierten Monomeren als nächstes untersucht. Dieses konnte sowohl im mechanischen als auch im elektrischen Test überzeugen und wurde im Rahmen des Projekts als geeignete Lösung bewertet. In Verbindung mit der neuartigen Elektrode konnten die Zulassungskriterien der Spannungsprüfung erreicht werden, was in Hinblick auf eine kommerzielle Vermarktung vielversprechend ist. Für Schläuche aus XPE ergibt sich – auch bei thermischer Verwertung – eine Reduktion des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks von mehr als 90 % im Vergleich mit Schläuchen aus PTFE.

## 2. Einleitung

### Ausgangssituation

Polytetrafluorethylen (PTFE) wird als Material in zahlreichen Medizinprodukten genutzt, welche im Körper eingesetzt werden. Beispiele sind Führungsdrähte, Katheter, flexible endoskopische Sonden aber auch Implantate wie Stents. Grund dafür sind insbesondere die sehr hohe Gleitfähigkeit und Flexibilität von PTFE, welche den Einsatz im Körper erleichtern. 21.800 Tonnen PTFE werden weltweit pro Jahr für Medizinprodukte genutzt (berechnet auf Grundlage von Grandview Research und Yahoo Finance). Aufgrund der Miniaturisierung für den Einsatz im Körper können diese Medizinprodukte nicht mittels gängiger Aufbereitungsverfahren, z. B. Autoklavierung mit feuchter Hitze, wiederaufbereitet werden. Vielmehr werden diese medizinischen Einwegprodukte nach der Verwendung verbrannt, um eine Kontamination mit z. B. infektiösen Keimen zu verhindern.

### Umweltrelevanz

Bei der Verbrennung von PTFE entstehen gesundheits-, umwelt-, und klimaschädliche Schadstoffe (mehr oder weniger hohe Konzentration von fluorierten Kohlenwasserstoffverbindungen in Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur). Darüber hinaus entstehen bei der Herstellung von PTFE große Mengen von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS), welche sich ebenso gesundheits-, umwelt-, und klimaschädlich darstellen. Konkret könnten rein rechnerisch durch die Substitution von PTFE in Medizinprodukten weltweit jährlich **2.599.506 Tonnen CO<sub>2</sub> eingespart werden** (auf Grundlage der o.g. Produktionszahlen berechnet).

### Stand der Technik

Die Verwendung von PTFE bei der Herstellung von APC-Sonden ist Stand der Technik (z.B. <https://doi.org/10.1016/j.vgie.2019.02.004>). Die Wahl dieses Materials erfolgt aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften für die endoskopische Nutzung. Diese sind unter anderem die Biegsamkeit der Schläuche, die elektrische Isolierung der im Schlauch zugeführten Elektrode und die Temperaturbeständigkeit während der Plasmabehandlung. Aufgrund der biologischen Kontamination der Schläuche ist eine Reinigung nicht möglich. Nach einmaliger Nutzung gelangen die Schläuche in den medizinischen Abfall und werden vernichtet, in der Regel durch Müllverbrennung.

### Zielsetzung

**Ziel des Projektes war die Substitution von PTFE in Medizinprodukten durch biobasierte Polymere.** Die APC-Sonde wurde dazu exemplarisch für ein viel verkaufte Produkt der Firma

Erbe gewählt. Angestrebt wurde der Einsatz von biobasierten Polyethylenderivaten, welche bspw. aus Zuckerrohr gewonnen werden können. Der Nachweis erfolgte dabei an endoskopischen Sonden zur Argonplasmakoagulation (APC), da diese höchste Anforderungen an elektrische und thermische Beständigkeit stellen. Ein Transfer auf andere Medizinprodukte ist somit nach Projektende sehr wahrscheinlich mit wenig Aufwand möglich.

## **Aufgabenstellung**

Die zentralen innovativen Ansätze des Projektes waren:

- Entwicklung einer biobasierten Kunststoffformulierung auf Basis von Polymeren. Optimierung der zähen und weichen Phase biobasierter Polymere mit verschiedenen Hilfsmitteln zur Reduktion der notwendigen Verarbeitungstemperaturen. Angestrebt war der Einsatz von Polylaktidverbindungen oder biobasierten Polyethylenderivaten, welche bspw. aus Zuckerrohr gewonnen werden können.
- Entwicklung eines Verfahrens zum Einsatz von Polyethylenderivaten in APC-Sonden. Angestrebt wurde eine Compoundierung im gleichläufigen Zweisechneckenextruder zur mikrostrukturellen Optimierung von biobasierten Mehrphasenwerkstoffen. Es sollte sichergestellt werden, dass die Verwendung von Schläuchen mit definiertem Kunststoffmaterial bei den Argonplasmakoagulationssonden eingesetzt werden kann.
- Optimierung der Endprodukte: Bei der Verbrennung von biobasierten Polyethylenderivaten entstehen primär CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Da die neuen Materialien weder Fluor noch Chlor enthalten, sind bei unsauberer / unvollständiger Verbrennung lediglich Aromaten als schädliche Emissionen denkbar. Dies lässt sich z. B. mit einer Pyrolyse-IR unter angenommenen Bedingungen analysieren und entsprechend einstellen.
- CO<sub>2</sub>-Neutralität über Minimierung der eingesetzten Energie durch geringere Verarbeitungstemperaturen und optimierte Betriebspunkte. Die eingesetzten Polymere sind biobasiert und besitzen einen erheblich niedrigeren Fußabdruck als die bisher eingesetzten Materialien (PTFE). Bei der Verbrennung der kontaminierten Katheter / Behandlungssonden wird somit biogenes CO<sub>2</sub> freigesetzt. Das im Lebenszyklus nicht erneuerbar emittierte CO<sub>2</sub> soll durch Kompensation ausgeglichen werden. Die Verarbeitungstemperaturen und Betriebspunkte der eingesetzten Materialien werden nach Abschluss des Projekts weiter optimiert, um den bereits sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der neuartigen Materialien weiter zu reduzieren.

### 3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse

#### **AP 1: Entwicklung und Compoundierung des biobasierten Hochleistungswerkstoffes hinsichtlich mechanischer / elektrischer Eigenschaften (BIOVOX):**

Die Compoundierung von verschiedenen Kunststoffmischungen durch den Partner BIOVOX wurde mit dem Ziel durchgeführt, einen gleichwertigen oder besseren Ersatz für das bisher eingesetzte Polytetrafluorethylen als Schlauchmaterial zu formulieren und einen erheblich geringen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck zu erreichen. Aus einem Polymer und Additiven ergibt sich bei der Compoundierung erst der funktionale Kunststoff.

Zur Antragszeit wurden zwei Polymere als potenzieller Ersatz für das PTFE mit einem *Cradle-To-Gate* CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von 120,40 kgCO<sub>2</sub>e/kg ausgewählt. Das ist zum einen ein biobasiertes Polylactid (PLA) mit einem Fußabdruck von rund 0,6 kgCO<sub>2</sub>e/kg und zum anderen ein biobasiertes Polyethylen (PE) mit einer *Cradle-To-Gate* Gutschrift von rund 2,1 kgCO<sub>2</sub>e/kg, der aber durch die vorherrschende thermische Verwertung *Cradle-To-Grave* wieder eliminiert wird. Für die Entwicklungstätigkeiten bedeutsam war die Berücksichtigung eines vergleichbaren E-Moduls und damit eine vergleichbare Steifigkeit des Materials. Unverstärktes PTFE weist einen Zug-E-Modul von etwa 400 N/mm<sup>2</sup> bis 800 N/mm<sup>2</sup> auf.

Unmodifiziertes PLA besitzt einen Zug-E-Modul von 3600 N/mm<sup>2</sup>. Es ist also ohne Modifikation nicht direkt einsetzbar, ohne die Abmessungen des Schlauches zu verändern. Aus diesem Grund wurde ein neues Copolymer aus einem PLA und einer Weichphase erprobt. Problematisch war dabei, dass das Material nur in kleinsten Mengen zur Verfügung und die Anlage nicht wie geplant in Betrieb genommen wurde. Dies hat das Projekt erheblich behindert. Es konnten nur unreine Copolymere mit einem geringen Vernetzungsgrad für die Versuche verwendet werden.



**Abbildung 1: Copolymer im Rohzustand links und aufgereinigt rechts.**

Diese wurden durch einen Spezialisten für Polymerfraktionierung aufgereinigt und die nutzbare Fraktion extrahiert (siehe Abbildung 1). Dadurch standen kleine Mengen des Additivs für die Modifikation des PLAs zur Verfügung. Diese wurden direkt in zwei Konzentrationen ohne Schwierigkeiten compoundingiert. Aufgrund der zeitlichen Schwierigkeiten mit dem Copolymer, wurden weitere konventionelle Weichmacher untersucht. Es wurden zwei Weichmacher identifiziert, die nach einem Umbau des Extruders und Nachrüstungen über eine Schlauchpumpe zugeführt wurden. Ein Compound mit Weichmacher wurde ebenfalls für die Schlauchherstellung ausgewählt und an den entsprechenden Dienstleister weitergesendet. Diese Arbeiten wurden über die gesamte Projektlaufzeit wiederholt durchgeführt.

Das als Referenz verwendete unmodifizierte PLA weist in Schlauchform eine sehr geringe Bruchdehnung auf und ist für die Anwendung ungeeignet, da es sehr schnell bricht und splittert (siehe Abbildung 2). Die mit dem Copolymer modifizierten Varianten hatten in geringer Dosierung nur einen kleinen Effekt auf die Bruchdehnung und wiesen je nach Beanspruchungsgeschwindigkeit wechselnde Eigenschaften auf. Hohe Konzentrationen deuten auf ein geeignetes Materialverhalten hin, unterlagen aber durch die mangelnde Reinheit und Kettenlänge des Copolymers, sowie mangelnder Deaktivierung der Katalysatoren einer besonders schnellen Alterung innerhalb weniger Tage. Leider konnten durch diese Umstände und trotz hoher Kosten durch die Aufreinigung keine dauerhaften und damit für die weiteren Versuche verwendbaren Schläuche hergestellt werden. Der getestete Weichmacher führte zu einem viskosem Materialverhalten, sodass die Schläuche kein hohes Rückstellvermögen besitzen. Der Schlauch bleibt damit in der deformierten Stellung stehen und ist ebenfalls ungeeignet für den anvisierten Einsatz. Außerdem weist der Weichmacher in

den angewendeten Konzentrationen eine hohe Mobilität auf, sodass auch hier die Eigenschaften in einigen Wochen merklich verändert waren.



**Abbildung 2: Modifikation von PLA (links) mit einem Weichmacher (Mitte) und dem Copolymer (rechts). Unmodifiziertes PLA weist eine geringe Bruchdehnung. Sowohl Weichmacher als auch Copolymer ermöglichen Dehnung von 100% mit dem höchsten Rückstellvermögen beim Copolymer modifiziertem PLA.**

Trotz der limitierten Eigenschaften im Endprodukt stellt das Copolymer einen guten Kandidaten für die Modifikation von PLA dar und besitzt im Compound *Cradle-To-Grave* voraussichtlich den geringsten CO<sub>2</sub>-Fußabdruck für die Anwendung. Es ist leider auch nach der Verlängerung der Projektlaufzeit noch nicht absehbar, wann eine zuverlässige Produktion erwartet werden kann. Sobald dies möglich wäre, erscheint es den Partnern lohnend, dieses Copolymer in einem weiteren Projekt gemeinsam zu untersuchen.

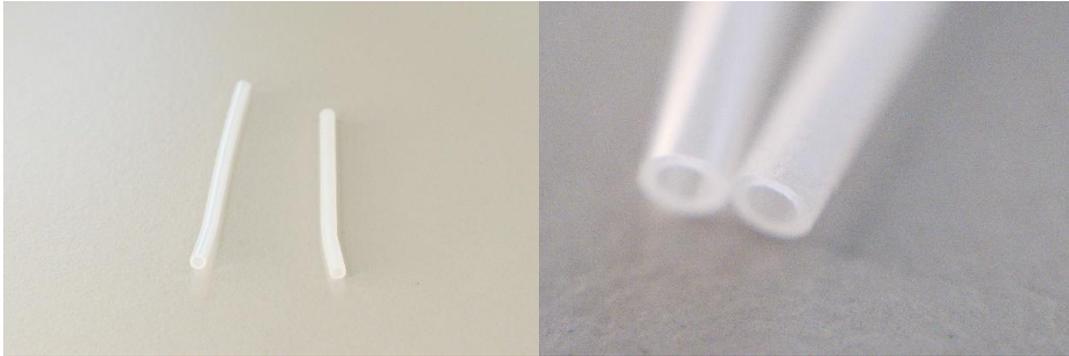
PE ist über einen weiten Zug-Modul Bereich erhältlich und wird generell nach der Dichte in hoch-dichtes (HDPE) und niedrig-dichtes (LDPE) Polyethylen unterschieden. Zusätzlich sind spezielle Varianten, wie lineares LDPE (LLDPE) mit hoher Bruchdehnung erhältlich. Wir haben aus allen Kategorien Polymere ausgewählt und entsprechende additivierte Compounds mit Zug-E-Moduli von 200 N/mm<sup>2</sup> bis 1200 N/mm<sup>2</sup> hergestellt. Diese wurden zur weiteren Verarbeitung an den Extrusionsdienstleister zur Schlauchherstellung gesendet.

Die meisten Compounds ließen sich hervorragend verarbeiten, wobei eine Type erhebliche Probleme mit dem sogenannten Shark-Skin-Effekt<sup>1</sup> aufwies. Dies ist auf eine

---

<sup>1</sup> Der Shark-Skin Effekt bezieht sich auf die Oberflächenbeschaffenheit eines Materials. Er tritt während der Extrusion von Kunststoffen und Elastomeren auf und äußert sich bei zunehmender Scherbelastung durch Spannungsabbruch, was beim Extrudat eine raue oder in diesem Fall Haifisch-Haut ähnliche Oberfläche zur Folge hat.

Überbeanspruchung während der Extrusion durch hohe Scherung zurückzuführen und in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3: Vergleich von biobasierten PE-Varianten mit guter Verarbeitbarkeit, jeweils links, und schlechter Verarbeitbarkeit mit Shark-Skin-Effekt rechts.**

Der Effekt ist in der Extrusion generell unerwünscht und führt zu Instabilitäten, bietet jedoch eine griffige Oberfläche, die der Usability zuträglich ist. Zudem ist die Steifigkeit der Type gut für die Anwendung geeignet, sodass auf dieser Basis eine optimierte Version entwickelt wurde. Denkbar ist eine Co-extrusion, wobei nur der äußere Teil einen Shark-Skin-Effekt aufweist und im Kern eine tragfähige Struktur co-extrudiert wird. Als weiteren Ansatz lässt sich eine entsprechende Oberflächentextur auch durch Additive erreichen. Bei Folien werden zum Teil texturierende Additive eingesetzt, um ein Anhaften der Folien aufeinander zu verhindern (Antiblocking). Im letzten Versuch wurden aus diesem Grund zwei optimierte Formulierungen auf Basis des problematischen Compounds entwickelt. Dazu wurden kleine Partikel eingebracht, sodass sich eine entsprechende Oberflächentextur einstellt.

Durch die Schwierigkeiten bei der Beschaffung wurden erheblich mehr Versuche und Compoundierungen durchgeführt und mehr Material verbraucht als ursprünglich im Projektplan vorgesehen. Zudem hat die Schlauchherstellung beim Extrusionsdienstleister jeweils 2-3 Monate in Anspruch genommen, sodass folgende Schritte zwar vorbereitet wurden, aber eine Weiterentwicklung erst mit Ankunft der neuen Schläuche durchgeführt werden konnte. Für die Zukunft müssen bei der Projektplanung mehr parallelisierte Iterationen eingeplant werden, sodass eine schrittweise Optimierung schneller durchgeführt werden kann. Durch die vielen Einflussfaktoren konnte die Konformität mit den Anforderungen immer erst am Schlauch bewertet werden, sodass die Iterationen zu viel Zeit in Anspruch genommen haben. Nichtsdestotrotz wurden viele Meter Schlauch mit passendem Durchmesser aus zahlreichen Polymerklassen hergestellt und die generelle Verarbeitbarkeit aufgezeigt (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Konfektionierte Schläuche für die weitere Verarbeitung zum Gesamtsystem.**

Die Optimierung der Eigenschaften wurde in drei Schritten anhand von bioPE weiter optimiert und ein Kandidat für die Serienentwicklung identifiziert. Dieser Kandidat musste noch hinsichtlich der Herstellung optimiert (AP5) und in einem Gesamtsystem verbaut werden (AP6).

**AP 2: Entwicklung und Optimierung eines Versuchsstands zum Aufbau von APC-Sonden aus prototypischen Materialien und zur Testung der Leistungsparameter (ERBE):**

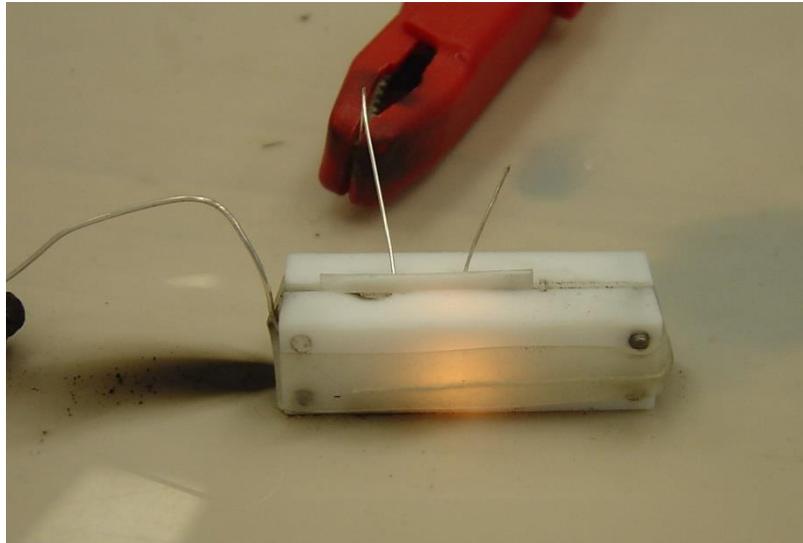
APC-Sonden bestehen aus einer innenliegenden Elektrode und einem außenliegenden Schlauch, der die Elektrode isoliert. Im Betrieb liegt auf der Elektrode derzeit eine Spannung von 4,5 – 5 kV (in Zukunft ist mit einer Höher spezifizierung zu rechnen). Am Ende der Sonde erzeugt diese Spannung ein Plasma, welches hochfrequenten Wechselstrom auf das Gewebe überträgt und damit die gewünschte Koagulation (und z. B. eine Blutungsstillung) erzeugt.

Für eine Zulassung muss die elektrische Isolationsfähigkeit des Schlauchmaterials bis zu 120 % der Ausgangsspannung nachgewiesen werden (EN 60601 -2-2). Zusätzlich entsteht durch die hohe Frequenz des Wechselstroms (350 kHz) Wärme, die nicht zu Schäden an dem Schlauchmaterial führen darf (Hitzestabilität).

Die Erprobung erfolgt üblicherweise dadurch, dass ein Silberdraht von außen um den elektrodenführenden Schlauch gewickelt wird. In diesem Setup wird die angelegte Spannung erhöht und die Auswirkungen der Spannungserhöhung auf das Material getestet.

Die neuartigen Materialien wurden in verschiedenen Formaten getestet, da es nicht bei jedem Kunststoff sinnvoll ist, ohne vorherige Funktionsprüfung des Materials an sich bereits Schläuche zu extrudieren.

Um z. B. Prüfplättchen aus Kunststoff testen zu können, wurde ein Versuchsstand entwickelt und aufgebaut. Bei diesem handelt es sich um zwei Backen, die innenliegende Drahtwendel aufweisen, zwischen die die Prüflinge gespannt wurden (siehe Abbildung 5).



**Abbildung 5: Testaufbau zur Spannungsprüfung**

Mit Hilfe dieses Prüfstands konnten die Testkunststoffe auf ihre Isolation überprüft werden. Hierbei wurden Hoch- und Niederfrequenzströme getestet, wobei ein Test bis 6 kVp aus praktischen Gesichtspunkten notwendig ist.

### **AP 3: Herstellung und Konfektionierung der Schläuche in sondentaugliche Formate (ERBE)**

Die experimentellen Kunststoffformulierungen wurden zur Herstellung von Schläuchen genutzt. Diese Arbeiten wurden durch externe Dienstleister ausgeführt, mit denen ERBE im Rahmen der Schlauchherstellung häufiger zusammenarbeitet. Die Extrusion der Schläuche konnte mehrfach mit Erfolg durchgeführt werden, war aber aufgrund der kleinen Mengen mit erhöhten Wartezeiten verbunden.

### **AP 4 und 5: Elektrische Analyse der Werkstoffe sowie Physikalische Analyse und Bestimmung der Knickfestigkeit der Schläuche (ERBE)**

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist PTFE ein Material, das viele Eigenschaften vereint, die für die Anwendung in APC-Sonden notwendig sind. In der Konzeptionierungsphase des Projekts wurde davon ausgegangen, dass gängige Biopolymere die Isolationseigenschaften von PTFE vermutlich nicht erfüllen können. Aus diesem Grund wurde parallel zur Erprobung der Kunststoffe ein neues Design für die APC-Elektrode ausgearbeitet. Der *Proof-of-Concept* dieses Designs war erfolgreich, eine Kombination mit Biokunststoffen ist möglich und wurde im weiteren Verlauf des Projekts untersucht.

Ergebnis dieser Modifikation des Schlauchinhalts ist, dass die Anforderung an die Isolationseigenschaften geringer sein darf als bei den derzeitigen PTFE-Schläuchen.

Vor diesem Hintergrund wurden die folgenden Spannungsprüfungsversuche durchgeführt:

Probe: MedEco ICB							
Prüfspannung:	Materialstärke	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp
Prüfling 1	0,5 mm	ok	ok	ok	ok	ok	26s
Prüfling 2	0,5mm	ok	ok	ok	ok	ok	27s
Prüfling 3	0,5mm	ok	ok	ok	ok	ok	25s
Prüfling 4	0,5mm	ok	ok	ok	ok	ok	24s
Prüfling 5	0,5mm	ok	ok	ok	ok	ok	24s

Probe: MedEco Perform V2						
Prüfspannung:	Materialstärke	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp
Prüfling 1	0,3mm	ok	ok	15s		
Prüfling 2	0,3mm	ok	ok	ok	16s	
Prüfling 3	0,3mm	ok	ok	ok	7s	
Prüfling 4	0,3mm	ok	ok	ok	ok	22
Prüfling 5	0,3mm	ok	ok	ok	13s	

Probe: Plattenmaterial 1mm dick; Material: XGB T3						
Prüfspannung:	6kVp	6,5kVp	7kVp	7,5kVp	8kVp	8,5kVp
Prüfling 1	ok	ok	ok	ok	27s	
Prüfling 2	ok	ok	26s			
Prüfling 3	ok	ok	28s			
Prüfling 4	ok	ok	ok	29s		
Prüfling 5	ok	ok	ok	ok	8s	

**Abbildung 6: Ergebnisse der Spannungsprüfung mit Prüfplättchen verschiedener PLA-Kunststoffe**

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse von Spannungsprüfungen mit plättchenförmigen Prüfkörpern verschiedener PLA-Kunststoffe dargestellt.

Im weiteren Verlauf wurden gebohrte Rundmaterialien aus PLA-Kunststoffen in der Spannungsprüfung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

Zunächst wurden die hergestellten Schläuche Hochspannungstests unterzogen. Hierfür wurden die Schläuche für 12 Stunden in ein Natriumchlorid-Bad gelegt. Anschließend fanden die Spannungstests mit oder ohne Argon statt, wobei eine Flussrate von 2 L Argon/min gewählt wurde.

Probe:MedEco Perform; Ref: ERBE\_V1\_Referenz

Prüfspannung:	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp
Prüfling 1	ok	ok	7s		
Prüfling 2	ok	ok	ok	ok	7s
Prüfling 3	ok	ok	ok	17s	
Prüfling 4	ok	ok	ok	6s	
Prüfling 5	ok	ok	ok	28s	

Probe:MedEco Perform; Ref: ERBE\_V1\_E-Comp

Prüfspannung:	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp
Prüfling 1	ok	ok	5s		
Prüfling 2	ok	ok	ok	ok	16s
Prüfling 3	ok	ok	ok	8s	
Prüfling 4	ok	ok	ok	6s	
Prüfling 5	ok	ok	ok	ok	3s

Test der gebohrten Rundmaterialien							
Material "klar"		HF-Prüfspannung					
	Materialstärke ca. mm	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp
Prüfling 1	0,5	ok	ok	ok	22s		
Prüfling 2	0,5	ok	ok	17s			
Prüfling 3	0,5	ok	ok	20s			
Prüfling 4	0,5	ok	ok	ok	17s		
Prüfling 5	0,5	ok	ok	18s			
Material "Trübe"		HF-Prüfspannung					
	Materialstärke ca. mm	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp
Prüfling 1	0,5	ok	ok	23s			
Prüfling 2	0,5	ok	ok	ok	ok	25s	
Prüfling 3	0,5	ok	ok	ok	26s		
Prüfling 4	0,5	ok	ok	29s			
Prüfling 5	0,5	ok	ok	ok	22s		

**Abbildung 7: Ergebnisse der Spannungsprüfungen mit gebohrten Rundmaterialien aus PLA**

Hierbei konnten die Anforderungen nicht erfüllt werden. Anschließend wurden gedruckte Probekörper untersucht. Die dabei genutzte Testvorrichtung ist in Abbildung 8 dargestellt.

## Testvorrichtung: Materialprobe

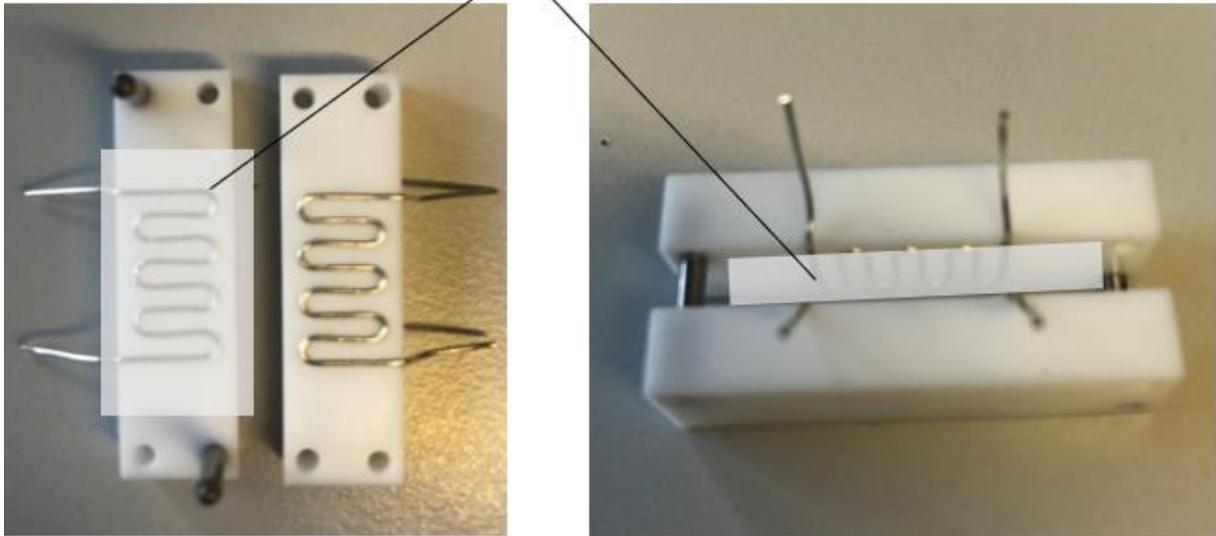


Abbildung 8: Testaufbau für die Spannungsprüfung der gedruckten Probestücke

Die Ergebnisse der Spannungsprüfungen sind in Abbildung 9 dargestellt.

Probe: MedEco Perform							
Ref: ERBE_V1_Referenz		Prüfspannung					
	Materialstärke ca. mm	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp
Prüfling 1	0,4	ok	ok	ok	28s		
Prüfling 2	0,4	ok	ok	ok	ok	ok	7s
Prüfling 3	0,4	ok	ok	ok	25s		
Prüfling 4	0,3	ok	3s				
Prüfling 5	0,7	ok	ok	ok	12s		
Prüfling 6	0,7	ok	ok	8s			
Ref: ERBE_V1_E-Comp		Prüfspannung					
	Materialstärke ca. mm	3kVp	3,5kVp	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp
Prüfling 1	0,4	ok	ok	ok	24s		
Prüfling 2	0,4	3s					
Prüfling 3	0,4	ok	ok	ok	17s		
Prüfling 4	0,4	ok	ok	ok	28s		
Prüfling 5	0,4	ok	ok	ok	ok	ok	5s
Prüfling 6	0,7	ok	ok	7s			
Prüfling 7	0,7	ok	ok	ok	ok	ok	13s
Prüfling 8	0,7	ok	ok	3s			

Abbildung 9: Ergebnisse der Spannungsprüfung mit gedruckten PLA-Probekörpern

Auch bei diesem Versuch konnten die benötigten Isolationseigenschaften nicht erreicht werden.

Parallel zu den Spannungsprüfungen wurde ein Gremium aus Erbe-internen Endoskopieanwendern und -experten zusammengestellt, das die extrudierten PLA-Schläuche bezüglich der Gebrauchstauglichkeit und des Handlings untersuchte. Hierbei zeigte sich, dass die Biegsamkeit der Schläuche den Anforderungen des klinischen Alltags nicht genüge.

Da die Ergebnisse der Spannungsprüfungen uneinheitlich waren und die mechanische Belastbarkeit nicht gegeben war, wurde geschlossen, dass die vorhandenen PLA-Materialien die Anforderungen an APC-Sonden nicht erfüllen.

Aus diesem Grund wurden die Versuche mit Biopolymeren auf PE-Basis fortgeführt bzw. wiederholt (siehe Abbildung 10).

XPE-Schlauch; Med Eco XPI T2; DEV 110324xP ± 1 (ohne Argon)							
Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	ok	22s				
Prüfstelle 2	ok	ok	24s				
Prüfstelle 3	ok	ok	28s				
XPE-Schlauch; Med Eco XPI T2; DEV 110324xP ± 1 (mit Argon)							
Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	28s					
Prüfstelle 2	ok	28s					
Prüfstelle 3	ok	28s					
XPE-Schlauch; Med Eco XPI T3; DEV 110324xP ± 1 (ohne Argon)							
Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	ok	25s				
Prüfstelle 2	ok	ok	22s				
Prüfstelle 3	ok	ok	22s				
XPE-Schlauch; Med Eco XPI T3; DEV 110324xP ± 1 (mit Argon)							
Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	ok	18s				
Prüfstelle 2	ok	ok	15s				
Prüfstelle 3	ok	ok	19				

**Abbildung 10: Ergebnisse der Hochspannungstests mit extrudiertem PE**

Die XPE-basierten Schläuche zeigten in den mechanischen Tests zufriedenstellende Eigenschaften. Die hohe Flexibilität lässt auf eine generelle Eignung für endoskopische Anwendungen schließen. Es wurden Schläuche in der Zielgeometrie hergestellt, die sich problemlos in die Arbeitsgeometrie einführen ließen.

Diese Schläuche wurden gemeinsam mit dem neuentwickelten Elektrodenkonzept getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt.

XPI-T3-Schlauch (ohne Argon)

Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	ok	ok	ok	ok	ok	14s
Prüfstelle 2	ok	ok	ok	ok	ok	ok	15s
Prüfstelle 3							

XPI-T3-Schlauch (mit Argon)

Prüfspannung:	4kVp	4,5kVp	5kVp	5,5kVp	6kVp	6,5kVp	7kVp
Prüfstelle 1	ok	ok	ok	22s			
Prüfstelle 2	ok	ok	ok	18s			
Prüfstelle 3	ok	ok	ok	19s			

**Abbildung 11: Spannungsprüfung mit XPE-Schläuchen und neuentwickelter APC-Elektrode**

Im Rahmen dieser Experimente konnte für das Schlauchmaterial XPI-T3 der Nachweis der Spannungsbeständigkeit bei über 6 kVp erbracht werden. Damit ermöglicht dieses Konzept prinzipiell die Nutzung der positiven mechanischen Eigenschaften der getesteten XPE-Kunststoffe in APC-Sonden und damit den Ersatz von PTFE durch einen biobasierten Kunststoff mit – gegenüber PTFE – erheblich verbesserten Umwelteigenschaften.

#### **AP 6: Analyse und Optimierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Fertigung (BIOVOX)**

Durch die hohe Anzahl an neuen Polymeren und Additiven wurde das Hauptaugenmerk der Optimierung auf den grundsätzlichen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der Einzelkomponenten gelegt. Bis zum Ende der Projektlaufzeit stand noch keine Formulierung fest, sodass abschließend keine systematische Erfassung und Optimierung der Fertigungsbedingungen durchgeführt wurden.

Das reine Einsparpotenzial zur bisherigen Lösung ist mit beiden Polymersystemen immens. Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von PTFE beträgt 120,40 kgCO<sub>2</sub>e/kg. Durch den Einsatz von einem biobasierten PE kann inklusive Verbrennung ein Fußabdruck von 1,04 kgCO<sub>2</sub>e/kg erreicht werden und damit eine Reduktion um 99,2 %. Mit einem PLA-basierten Schlauch werden ebenfalls rund 99% Emissionen gespart und zusätzlich eine einfache Möglichkeit zum Recycling geschaffen. Da PLA ein Polyester ist, lässt es sich einfach in bestehenden Strömen aussortieren und durch Solvolyse oder Hydrolyse spalten und wieder zum Monomer reduzieren. Aus dem Monomer können dann unter geringem Energieeinsatz wieder virgine, also neuwertige Polymere hergestellt werden, die sich auch für den Einsatz in der Medizintechnik eignen. Insbesondere ein Gesamtsystem aus Stecker, Schlauch und weiteren Komponenten könnte auf dieser Route leicht aufgetrennt und komplett recycelt werden. Das Recyclingverfahren wird aktuell bereits angewendet und für den Medizinsektor von BIOVOX in einem Forschungsprojekt demonstriert.

## **AP 7: Demonstration der Argonplasmakoagulation anhand von tierischem Gewebe mittels Funktionsmusters einer kompletten APC-Sonde im Endoskopiemodell (ERBE und BIOVOX)**

Das Gesamtsystem konnte nur eingeschränkt erprobt werden, da über die gesamte Projektlaufzeit die Materialformulierung optimiert werden musste, um die Schläuche grundsätzlich einsatztauglich zu machen. Darüber hinaus erforderte das Neudesign der Elektrode erhebliche Entwicklungskapazitäten, die zusätzlich organisiert werden mussten, um schließlich neue Bauteile zur Verfügung zu stellen. Die notwendigen Arbeiten an einem Funktionsmuster unter simulierten Realbedingungen werden von den Projektbeteiligten nach Abschluss der offiziellen Förderphase durchgeführt.

Als **konkrete Funktionen und Zielparameter** waren im Projekt zu realisieren:

- Dimensionierung (Extrusion bis auf 220 cm Länge bei 0,4 mm Wandstärke und äußerem Durchmesser von 2,3 mm),
- elektrische Eigenschaften (RF- und NF-Test bis 6000 Vp),
- dielektrischer Dissipationsfaktor vergleichbar mit PE-HD,
- Biokompatibilität gemäß DIN ISO 10993,
- thermische Stabilität (kurzzeitig, d.h. < 5 s bis 120°C),
- Sterilisierbarkeit (mittels ETO, bevorzugt durch Gammastrahlung),
- Gebrauchstauglichkeit für den endoskopischen Einsatz:
  - o gute Gleitfähigkeit,
  - o hohe Knickresistenz,
  - o Angulierbarkeit bis 210°,
  - o hohe Flexibilität,
  - o Einfärbbarkeit zur besseren Sichtbarmachung (bevorzugt blau)

Die Dimensionierungsziele konnten erreicht werden.

Die elektrischen Eigenschaften wurden dadurch erreicht, dass ein neuartiges Elektrodenkonzept entwickelt wurde. Dieses reduziert die Isolationsanforderungen an den genutzten Kunststoff, sodass ein schließlich ein biobasierter Kunststoffersatz gefunden wurde, der sowohl die mechanischen als auch die elektrischen Eigenschaften erfüllt.

Die Biokompatibilität wurde noch nicht bestimmt. Da Polyethylen als Material hinreichend bekannt ist, ist hier jedoch von ausreichender Biokompatibilität auszugehen.

Die thermische Stabilität wird an der Spitze der Sonde benötigt, da dort während der Behandlung das Plasma austritt und somit mit dem Schlauchmaterial in Kontakt kommt. Polyethylen ist als Thermoplast weniger thermostabil als PTFE, jedoch wurde im Projekt eine

Spitze aus Keramik für die XPE-Schläuche entwickelt, die sowohl hitzebeständig ist als auch für ausreichende Wärmeisolation zwischen Schlauch und Plasma sorgt.

Die Sterilisierbarkeit mittels Gamma-Strahlung ist möglich. Dies ist ein bedeutender Fortschritt gegenüber PTFE, welches bei Bestrahlung mit Gamma-Strahlen seine strukturelle Integrität verliert und deshalb mit Ethylenoxid behandelt wird. Die Gammastrahlensterilisation ist aufgrund der größeren Eindringtiefe und der einfacheren Entsorgung der Rückstände die bevorzugte Sterilisationsmethode.

Die Gebrauchstauglichkeit konnte nachgewiesen werden. Die XPE-Schläuche können schnell in medizinische Endoskope eingeschoben werden, was insbesondere in Notfällen von großer Bedeutung ist. Die erreichte Angulierbarkeit übersteigt die von PTFE.

Die Projektpartner planen im Anschluss an das Projekt die Weiterentwicklung der neuen Technologie zur Serienreife.

Sobald vielversprechende Fortschritte (z. B. Aufbau von Demonstratoren oder Starts von Zulassungsverfahren) erzielt wurden, werden die Vorteile der neuen Materialkombination auf nationalen und internationalen Fachmessen, wie z.B. der MEDICA und der COMPAMED in Düsseldorf, der MEDTEC in Stuttgart, der ACC in den USA sowie auf Leitkongressen vorgestellt. Dies kommuniziert zum einen die Alleinstellungsmerkmale des neuen Systems an potenzielle Kunden und kann weitere Medizinproduktehersteller, bspw. diejenigen von Stents, dazu bewegen, PTFE zu substituieren.

## **4. Fazit**

Im Rahmen des Projekts konnte das Potenzial von Biokunststoffen für die Herstellung von APC-Sonden bestätigt werden. Es konnten alle wesentlichen Zieleigenschaften für die Biokunststoffe erreicht werden, jedoch mussten parallel die Anforderungen an die elektrischen Eigenschaften auf ein anderes Bauteil des Systems übertragen werden. Dies erfolgte durch die Entwicklung eines neuartigen Konzeptes für den grundsätzlichen Aufbau der Sonden.

Im Anschluss an das Projekt werden ERBE und BIOVOX das Konzept weiterentwickeln und dadurch mittelfristig in der Lage sein, APC-Sonden aus biobasierten Kunststoffen anbieten zu können.

Aufgrund der hervorragenden Recyclingmöglichkeiten bleiben PLA für die medizintechnische Anwendung hochrelevante Kunststoffe. Für eine Nutzung in der klinischen Praxis sind jedoch weitere technische Fortschritte nötig, die eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ermöglichen. Die Projektpartner sind zuversichtlich, dass diese Fortschritte langfristig erreichbar sind, werden jedoch in der Zwischenzeit die Entwicklungsarbeiten mit biobasiertem XPE fortsetzen.