



## Rheologische Untersuchungen an PVA Hydrogelen für Knorpelersatz mit einem Rotationsrheometer Kinexus

Yang Yang, Applications Laboratory Shanghai

### Allgemein

Polyvinylalkohol (PVA)-Hydrogele sind weiche Hochleistungs-Polymere. Aufgrund ihrer hervorragenden Biokompatibilität, ihren anpassbaren mechanischen Eigenschaften und ihrer einzigartigen, dreidimensionalen Netzwerkstruktur besitzen sie zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie der Biomedizin, der flexiblen Elektronik und der Gewebezüchtung. Rheologische Untersuchungen sind eine Schlüsselmethode, um die viskoelastischen Eigenschaften, die vernetzte Struktur und die mechanischen Eigenschaften von PVA-Hydrogelen zu untersuchen und spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Mikrostruktur eines Materials und seiner makroskopischen Performance.

PVA-Hydrogele verfügen über eine dreidimensionale Netzwerkstruktur, entstanden durch die Verbindung von PVA-Molekülketten mittels physikalischer oder chemischer Vernetzung. Dadurch können sie erhebliche Mengen an Wasser aufnehmen und speichern, ohne sich aufzulösen. PVA-Hydrogele zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Biokompatibilität aus, sind ungiftig sowie nicht reizend und eignen sich dadurch für biomedizinische Anwendungen. Durch Änderung der Herstellungsbedingungen lassen sich ihre mechanischen Eigenschaften von weich und elastisch bis hin zu hoher Festigkeit und hoher Zähigkeit einstellen. Ihre stark Hydrophilie bei hohem Wassergehalt verleiht ihnen zudem hervorragende Stofftransporteigenschaften. Dank ihrer herausragenden chemischen Stabilität behalten sie ihre strukturelle Integrität in unterschiedlichen Umgebungen bei.

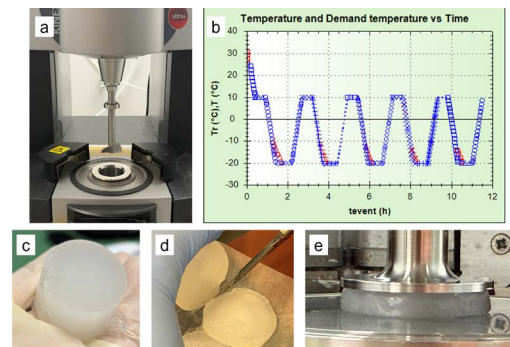
Um die Mikrostruktur von PVA-Hydrogelen mit ihrem makroskopischen Anwendungsverhalten in Verbindung zu bringen ist die Untersuchung des rheologischen Moduls entscheidend. Er liefert zudem direkte Anhaltspunkte für die praktische Materialanwendung. Der Speichermodul ( $G'$ ) spiegelt die Vernetzungsdichte und die Netzwerkfestigkeit des Materials direkt wider. Bei Anwendungen unter Belastung, wie beispielsweise künstlichem Knorpel oder Bändern, weist ein ausreichend hoher  $G'$ -Wert darauf hin, dass das Material seine Form unter dynamischer Belastung beibehält und

Spannungen effektiv ableitet. Umgekehrt charakterisieren der Verlustmodul ( $G''$ ) und der Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) die Fähigkeit des Materials, Energie über die Viskosität abzuleiten. In Anwendungen wie der Gelenkschmierung erleichtert eine angemessene Viskosität die Energieabsorption, während sie im Bereich der Wirkstofffreisetzung zur Steuerung der Freisetzungsraten genutzt werden kann. Die Bestimmung des linearen viskoelastischen Bereichs (LVR) mittels rheologischer Tests hilft bei der Beurteilung der strukturellen Stabilität des Materials im tatsächlichen Einsatz, beispielsweise bei wiederholtem Biegen und Reibung von künstlichem Knorpel. Der rheologische Modul ist somit nicht nur ein quantitativer Indikator zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften von PVA-Hydrogelen, sondern auch ein zentrales Kriterium für die Bestimmung ihrer Eignung für spezifische Anwendungen und für die Optimierung der Herstellungsverfahren.

### Messungen und Ergebnisse

#### Herstellung der PVA-Lösung

Die genaue Herstellungsmethode ist in Application Note 421 beschrieben. Zunächst wurde unter Verwendung eines Paddelrührers und eines 34-mm-Bechers eine homogene PVA-Lösung hergestellt (siehe Abb. 1a). Im Anschluss wurde ein PVA-Hydrogel in Blockform mittels eines physikalischen Freeze/Thaw-Verfahrens und einer zyklischen Heiz- und Kühlsequenz mit unserem Kinexus hergestellt (Abb. 1b). Das resultierende PVA-Hydrogel (Abb. 1c) wurde dann mit einem Messer in Stücke geschnitten (Abb. 1d). Danach wurde die Probe in



1 Herstellungsprozess von PVA-Hydrogel

## APPLICATIONNOTE Rheologische Untersuchungen an PVA Hydrogelen für Knorpelersatz mit einem Rotationsrheometer Kinexus

das Rheometer (Abb. 1e) eingebracht, wobei die Normalkraftregelung dazu diente, einen guten Kontakt zwischen Probe und Messgeometrie sicherzustellen. Danach wurden die entsprechenden rheologischen Tests durchgeführt.

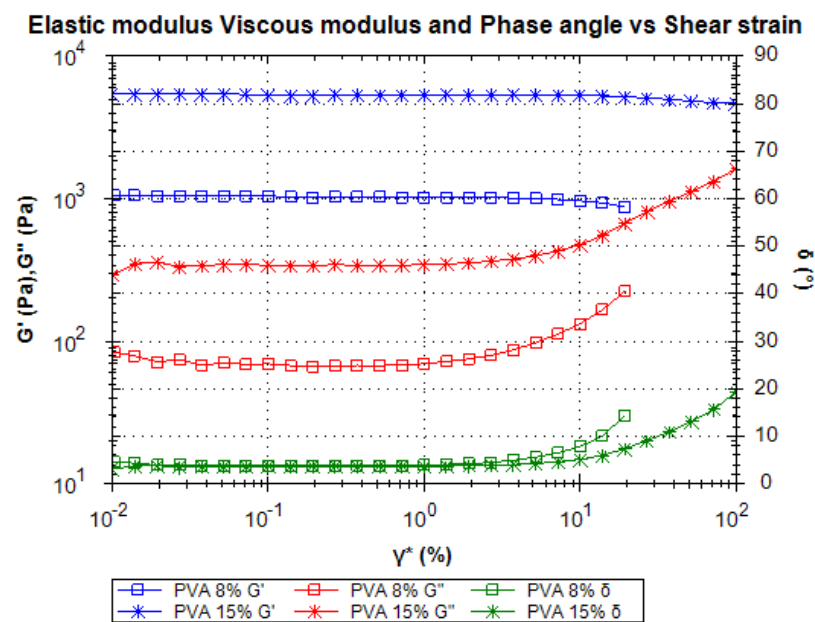
Diese Application Note konzentriert sich nicht ausschließlich auf den Einfluss des PVA-Gehalts auf die strukturellen Eigenschaften von Hydrogelen. Daher wurden zwei Arten von Hydrogelen mit unterschiedlichen PVA-Gehalten von 8 Gew.-% und 15 Gew.-% hergestellt. Die Bedingungen für den Freeze-Thaw-Prozess waren für beide Proben identisch, wie in Abbildung 1b dargestellt. Die Sequenz umfasst 5 Zyklen, wobei jeder Zyklus Folgendes beinhaltet: Abkühlen von 10 °C auf -20 °C mit 1 K/min; 30 Minuten isotherm; Aufheizen von -20 °C auf 10 °C mit 1 K/min; und 30 Minuten isotherm.

### Mechanische und strukturelle Untersuchungen von PVA-Hydrogelen

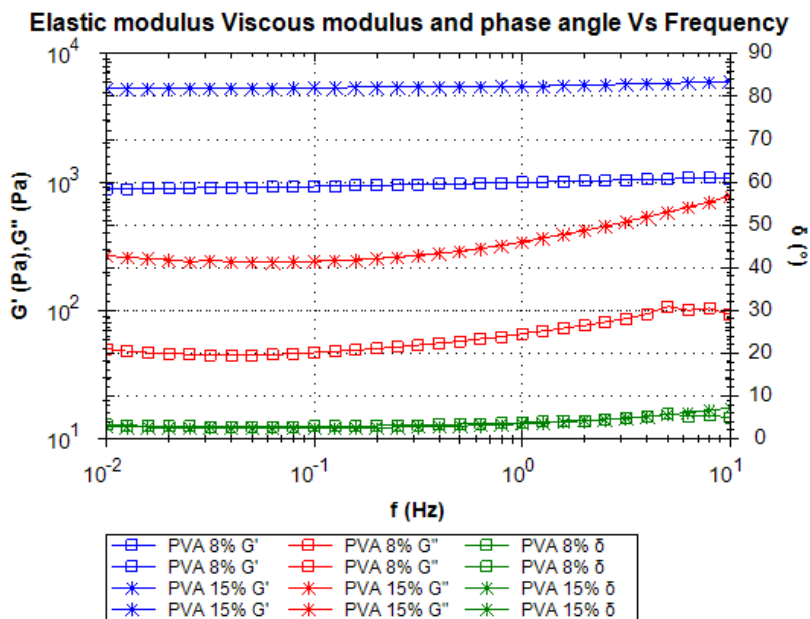
In Abbildung 2 sind die Kurven des Amplitudensweeps der PVA-Hydrogele mit einer Konzentration von 8 bzw. 15 Gew.-% dargestellt. Die Messergebnisse zeigen, dass das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel einen höheren Speichermodul ( $G'$ ) und einen breiteren linearen viskoelastischen Bereich (LVR) aufweist. Der Speichermodul  $G'$  des 15-Gew.-%-PVA-Hydrogels ist deutlich höher als der des 8-Gew.-%-PVA-Hydrogels. Für Anwendungen unter Belastung wie bei künstlichen Knorpeln ist der

Modul ein zentraler Indikator für die Verformungsbeständigkeit eines Materials. Der höhere  $G'$ -Wert des 15-Gew.-%-PVA-Hydrogels deutet auf eine höhere Vernetzungsdichte und eine stärkere Netzwerkstruktur hin, wodurch es eine größere Steifigkeit bietet, um das mechanische Verhalten von künstlichem Knorpel unter physiologischen Belastungen zu simulieren. Das heißt, das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel ahmt die mechanischen Eigenschaften von natürlichem Knorpel besser nach als das 8-Gew.-%-PVA-Hydrogel. Damit kann der Gelenkspalt potenziell besser erhalten und Stöße wirksamer abgefedert werden.

Der lineare viskoelastische Bereich (LVR) des 15-Gew.-%-PVA-Hydrogels ist breiter als der des 8-Gew.-%-PVA-Hydrogels. Dies deutet darauf hin, dass das Hydrogel seine Netzwerkstruktur über einen größeren Bereich der Scherbeanspruchung ohne Unterbrechung aufrechterhalten kann und eine ausgezeichnete strukturelle Stabilität aufweist. Künstlicher Knorpel in menschlichen Gelenken muss langfristigen, periodischen Scher- und Druckbelastungen mit großen Amplituden standhalten, wie sie beispielsweise beim Gehen oder in der Hocke auftreten. Ein größerer LVR-Bereich deutet darauf hin, dass das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel die Integrität seines dreidimensionalen Netzwerks auch bei starker Verformung aufrechterhalten kann. Dadurch ist es weniger anfällig für Verformung oder Versagen. Dies gewährleistet die Langlebigkeit und Sicherheit des Implantatmaterials unter komplexen Belastungszuständen.



2 Messergebnis des Amplitudensweeps



3 Messergebnis des Frequenzsweeps

Abbildung 3 zeigt die Kurven des Frequenzsweeps der PVA-Hydrogele mit Konzentrationen von 8 Gew.-% und 15 Gew.-%. Der Frequenzbereich repräsentiert verschiedene Bewegungsgeschwindigkeiten menschlicher Gelenke – vom langsamen Gehen bis zum Laufen. Der Speichermodul des 15-Gew.-%-PVA-Hydrogels ist höher als der des 8-Gew.-%-PVA-Hydrogels. Dies deutet darauf hin, dass das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel auch unter dynamischen Belastungsbedingungen eine höhere Steifigkeit aufweist, um Verformungen entgegenzuwirken. Das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel kann deshalb sowohl unter statischen Niederfrequenzbelastungen als auch unter hochfrequenten Stoßbelastungen das Körpergewicht effektiver stützen und Belastungen abfedern. Die Phasenwinkel der beiden PVA-Hydrogele sind im Wesentlichen jedoch konsistent. Dies deutet darauf hin, dass eine Erhöhung der PVA-Konzentration zwar die Steifigkeit des Materials verbessert, jedoch keinen Einfluss auf die Viskoelastizität hat. Das 15-Gew.-%-PVA bietet somit eine stärkere mechanische Unterstützung, weist aber dennoch eine ähnliche Energieabsorption und Dämpfungsleistung wie das 8-Gew.-%-PVA mit höherem Wassergehalt auf. Die Viskoelastizität trägt dazu bei, Stoßenergie während der Gelenkbewegung effektiv zu absorbieren und das Gelenk zu schützen.

Zusammenfassend ist das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel somit die bessere Wahl. Zwar weist das 8-Gew.-%-PVA-Hydrogel einen niedrigeren Modul auf, ist weicher und besitzt einen höheren Wassergehalt mit besserer Materialtransportfähigkeit, jedoch reicht seine Belastbarkeit für die gewichttragende Umgebung von Gelenken nicht aus. Dadurch ist es anfälliger für mechanische Ermüdung

oder Versagen aufgrund übermäßiger Verformung. Im Gegensatz dazu kann das 15-Gew.-%-PVA-Hydrogel aufgrund seiner dichteren Netzwerkstruktur das viskoelastische mechanische Verhalten von Gelenkknorpel besser simulieren. Es erhöht die Steifigkeit erheblich, ohne die Viskoelastizität zu beeinträchtigen. In der praktischen Anwendung sorgt dies für eine hervorragende Absorption von Aufprallenergie und eine hohe Verformungsfestigkeit, wodurch das Gelenk potenziell geschützt wird.

### Fazit

Die Rheologie ist ein entscheidender Faktor, um den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur von PVA-Hydrogelen und ihrer makroskopischen Anwendungsperformance zu verstehen. Die Ergebnisse von Amplituden- und Frequenz-Sweep-Tests an PVA-Hydrogelen mit unterschiedlichen Konzentrationen zeigen, dass eine Erhöhung der PVA-Konzentration die Vernetzungsdichte und die Netzwerkfestigkeit des Gels effektiv verbessert. Dadurch erhöhen sich dessen Belastbarkeit und strukturelle Stabilität unter äußerer Beanspruchung. Gleichzeitig hatte die Änderung der Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Viskoelastizität des Materials, sodass es seine guten energieabsorbierenden Eigenschaften beibehalten konnte und zugleich eine verbesserte mechanische Stützkraft aufwies. Diese Ergebnisse zeigen, dass rheologische Untersuchungen eine quantitative Bewertung der viskoelastischen Eigenschaften von Hydrogelen ermöglichen und zudem wichtige Anhaltspunkte für die Materialoptimierung sowie für Screening- und Aufbereitungsprozesse für spezifische Anwendungsszenarien liefern.