

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde
der Universität Würzburg
Leiter: Prof. Dr. J. Groll

**Mechanische *In-vitro*-Materialprüfung von modifizierten, bioaktivierten
Knochenzementen auf der Basis von Polymethylmethacrylat**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Medizinischen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
vorgelegt
von
Rebecca Fabiola Natali Heim
aus Oberstausen

Würzburg, Juni 2012



Referent: Prof. Dr. U. Gburek

Korreferent: Prof. Dr. Dr. A. Kübler

Dekan: Prof. Dr. M. Frosch

Tag der mündlichen Prüfung: 03.06.2013

Die Promovendin ist Zahnärztin

In Liebe und Dankbarkeit meinem Vater und meinen sechs
Geschwistern gewidmet

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------------------|--|
| HEMA-P | Hydroxyethylmethacrylatphosphat |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| MMA | Methylmethacrylat |
| BPO | Benzoylperoxid |
| PBS | Phosphate Buffered Saline |
| Dmpt | N,N-Dimethyl-p-Toluidin |
| TiO ₂ | Titandioxid |
| BaSO ₄ | Bariumsulfat |
| ZrO ₂ | Zirkondioxid |
| SiO _x | Siliciumoxid |
| Na ₂ CO ₃ | Natriumcarbonat |
| CaCl ₂ | Calciumchlorid |
| MPa | Megapascal |
| GPa | Gigapascal |
| N | Newton |
| PE | Polyethylen |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2 | KENNTNISSTAND | 5 |
| 2.1 | Hüftendoprothetik | 5 |
| 2.2 | Zementfreie Hüftendoprothetik | 6 |
| 2.3 | Hüftendoprothetik unter Verwendung von PMMA-Zement | 7 |
| 2.4 | Eigenschaften und Polymerisation von PMMA-Zementen | 8 |
| 2.5 | Metall-Kunststoff-Verbundmechanismen | 12 |
| 2.6 | Präoperative Planung und Operationstechnik | 15 |
| 2.7 | Problematik der aseptischen Prothesenlockerung | 18 |
| 2.8 | Strategien zur Vermeidung der aseptischen Prothesenlockerung | 20 |
| 3 | MATERIALHERSTELLUNG UND VERSUCHSAUFBAU | 24 |
| 3.1 | Ausgangsmaterialien | 24 |
| 3.2 | XRD-Analyse und Rauhtiefenbestimmung der Edelstahlplatten | 26 |
| 3.3 | Bestimmung der Zugfestigkeit unter veränderten Ausgangsbedingungen | 27 |
| 3.3.1 | Herstellung der Prüfkörper | 27 |
| 3.3.2 | Variation des Anmischverhältnisses der Zementkomponenten | 29 |
| 3.3.3 | Variation der Korngrößen des Strahlmittels Korund (Al_2O_3) | 29 |
| 3.3.4 | Zugabe eines Haftvermittlers | 29 |
| 3.3.5 | Prüfung der Zugfestigkeit | 30 |
| 3.4 | Ermittlung der Druckfestigkeit | 31 |
| 3.4.1 | Herstellung der Prüfkörper | 32 |
| 3.4.2 | Druckfestigkeitsprüfung | 33 |
| 3.5 | Prüfkörperherstellung und Durchführung der Dauerschwingprüfung | 33 |
| 3.5.1 | Beurteilung der Zementmatrices | 36 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | ERGEBNISSE | 37 |
| 4.1 | Zugfestigkeitsversuche | 37 |
| 4.1.1 | Verhältnis | 37 |
| 4.1.2 | Körnung | 41 |
| 4.1.3 | Haftvermittler..... | 45 |
| 4.2 | Druckfestigkeitsversuche | 50 |
| 4.3 | Dauerschwingprüfung | 52 |
| 4.3.1 | Beurteilung der Riss- und Spaltbildung am Zement/Metallinterface..... | 54 |
| 5 | DISKUSSION | 58 |
| 5.1 | Primäre Haftstabilität der Verbundfläche von Knochenzement und Edelstahl | 58 |
| 5.2 | Hydrolysestabilität der Metall-PMMA Verbindungen | 61 |
| 5.3 | Dynamische Materialprüfung des Metall-Zement Verbundes | 64 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 66 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS | 67 |
| 8 | ANHANG | 73 |

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die ersten Versuche krankhaft veränderte Hüftgelenke operativ zu beeinflussen stammen von White, Verneuil und Helferig ^[1]. Hierbei wurden die zerstörten Gelenkflächen, nach erfolgter Resektion des Gelenks, durch Weichteilinterponate, wie zum Beispiel gestielte Muskelpräparate, Fett- und Fascienlappen, Periost u.a. ersetzt. Des Weiteren kamen Schweinsblasen, Rinderbauchfelle, Gold-, Silber-, und Zinnblättchen, Gummi oder Holz zum Einsatz. Diese Versuche scheiterten jedoch frühzeitig aufgrund von Infektionen, Resorptionen oder Nekrosebildungen der allogenen, d.h. körperfremden Interponate. Zudem erkannte man, dass die Interponate den mechanischen Belastungsanforderungen der unteren Gliedmaßen nicht gewachsen waren. Dennoch besitzt diese sogenannte Resektions- oder Interpositionsarthroplastik bis heute noch praktische Bedeutung im Bereich der oberen Extremitäten. Den ersten ernsthaften Versuch einer alloarthroplastischen Operation, d.h. den Ersatz der defekten Gelenkanteile durch künstliche Gelenkkomponenten, sogenannte Endoprothesen, unternahm T. Gluck, ein Berliner Arzt, bei Patienten mit Tuberkulose bedingten Kniegelenkszerstörungen schon 1890. Dabei handelte es sich um einfache Scharniergelenke aus Elfenbein, die mit Kolophonium, einem Harzgemisch, Bimsstein und Gips im Knochen verankert wurden ^[2]. Bestimmt durch das Auftreten ^[2] von Infektionen und das unzureichende Material, das den Belastungsanforderungen nicht lange standhalten konnte, blieb auch hier der Erfolg der Therapie aus ^[3]. Dennoch war diese Therapie wegweisend für die Entwicklung bis hin zur heutigen Endoprothetik. Grooves verwendete erstmals 1922 aus Elfenbein gefertigte Prothesen als Hüftkopfersatz. Auch hier zeigte sich, dass die Ausgangsmaterialien den mechanischen Anforderungen an ein künstliches Gelenk nicht gewachsen waren ^[2]. Erst durch die Erkenntnis und die Einführung der Asepsis, Antisepsis und Desinfektion durch Semmelweis (1847), Bergmann und Lister (1867) konnten entscheidende Fortschritte im Gelenkersatz erzielt werden ^[2,4]. Neue Methoden und Entwicklungen der Endoprothetik basierten zunächst auf der Idee der Interpositionsarthroplastik. Mit dem Ziel eine bessere Kongruenz des Hüftkopfes zur Gelenkpfanne bei arthrotisch zerstörtem Hüftkopf zu erreichen, implantierte Smith-Petersen 1923 eine Glasschale, die sogenannte Smith-Petersen Kappe, welche dem Hüftkopf aufgesetzt wurde ^[5]. Bei seinen Versuchen mit unterschiedlichen Materialien gelangen ihm letztlich große Fortschritte bei der

Verwendung von Vitallium statt Glas. Das Problem lag jedoch an der mangelhaften Fixation der Kappe und damit deren Eigenbeweglichkeit, die zu einer mechanischen Reizung und somit zu Fibrosierung, Kalzifizierung und Kontrakturen mit ausgeprägten Schmerzzuständen führte. Die erste Totalendoprothese (TEP) der Hüfte wurde 1938 von Wiles in London implantiert. Wiles fixierte hierbei eine metallische Hüftpfanne mittels zweier Schrauben und den Hüftkopf mittels Schraubenbolzen im Schenkelhals ^[6]. Mit der Erforschung von Methylmethacrylat (MMA) zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die Grundlage für einen neuen Werkstoff geschaffen. Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein thermoplastischer Kunststoff der durch die Polymerisation von monomerem Methylmethacrylat entsteht. Die Entwicklung dieses Kunststoffes fand 1928 gleichzeitig in Großbritannien, Spanien und Deutschland statt und wurde 1933 von dem Pharmazeuten und Chemiker Röhm unter dem Handelsnamen Plexiglas zum Patent angemeldet ^[7]. Mit Hilfe dieses Werkstoffes entwickelten die Brüder Judet 1944 ein neues Konzept einer reinen Kopfendoprothese aus Plexiglas, die in den Schenkelhals eingeschlagen wurde ^[8]. Zunächst zeigten sich gute Primärergebnisse, die jedoch durch vermehrtes Auftreten von Spätkomplikationen langfristig nicht zufriedenstellend waren. Mangelnde Bruchfestigkeit, Deformierungen von Knochen und Prothesen, sowie Prothesenlockerungen führten zu ausgeprägten Schmerzzuständen ^[4]. Bereits seit 1930 finden Polymethylmethacrylate Anwendung in der Zahnheilkunde, nachdem es der Firma Kulzer gelang, durch die Zugabe von Benzoylperoxid die vollständige Polymerisation bei Erhitzung von 100° Celsius zu erreichen ^[9]. Ausschlaggebend für die Verwendung als Knochenzement war die Aushärtung bei Raumtemperatur, die durch den Gebrauch eines Co-Katalysators ermöglicht wurde. Anfang der fünfziger Jahre beschäftigten sich Kiaer und Haboush mit dem Einsatz von PMMA als Verankerungselement von Endoprothesen. Nachdem Wiltse erstmals 1957 Endoprothesen mittels PMMA-Zement in tierischen Knochen verankerte, gelang letztlich dem Engländer Sir Charnley 1960 der entscheidende Durchbruch in der Hüftendoprothetik mit der Einführung von PMMA als Knochenzement, sowie Polyethylen als Prothesenkomponente ^[10]. Er verankerte Femurkopfprothesen unter Verwendung von PMMA-Knochenzement im knöchernen Femurlager ^[11]. Gleichzeitig verbesserte sich das Gleit- und Abriebverhalten der künstlichen Gelenkkomponenten durch die Verwendung einer Polyethylenpfanne als Gleitpartner für den Prothesenkopf. Nachdem 1962 die Gewebeerträglichkeit des ausgehärteten PMMA-

Zementes einerseits von Hullinger an Gewebekulturen, andererseits von Zollinger histopathologisch nachgewiesen werden konnte, begann die ausführliche Erforschung des Knochenzementes auf der Basis von Polymethylmethacrylat ^[12,13].

Das Ergebnis intensiver Forschung spiegelt sich in der Vielfalt an handelsüblichen Methylmethacrylat-Knochenzementen unterschiedlicher Hersteller wider. Die Unterschiede zeigen sich in den veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften, bestimmt durch die anteilige Zusammensetzung der einzelnen Komponenten und der Verwendung unterschiedlicher Zusätze. BaSO₄ oder ZrO₂ als röntgenkontrasterhöhendes Mittel, Benzoylperoxid (BPO) als Initiator der Polymerisationsreaktion ^[9], Stabilisatoren für die Lagerung, Chlorophyll als Färbemittel und unterschiedliche Antibiotika u.a. kommen dabei zu Einsatz. Trotz erzielter Fortschritte ist die septische und vor allen Dingen die aseptische Prothesenlockerung ein noch ungelöstes Problem. Eine septische Lockerung zeigt sich bei 1% der implantierten Hüftprothesen, bei den Knieprothesen sind es 2% ^[14,15]. Das Auftreten der aseptischen Lockerung 15 Jahre nach Implantation beträgt mittlerweile ca. 10%, und ist sowohl bei der zementfreien als auch der zementierten Implantationsmethode ohne wesentliche Unterschiede zu beobachten ^[16].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt fünf neue Knochenzemente *in vitro* untersucht. Aufgrund der mangelnden Bioaktivität handelsüblicher PMMA-Knochenzemente, die dazu führt, dass der Zement nicht direkt und aktiv osseointegriert wird, hat die Fa. InnoTERE (Dresden) ein Verfahren zur Bioaktivierung dieser Zemente entwickelt. Zwei dieser Zemente stellen bioaktivierte Modifikationen des herkömmlichen Biomet Bone Cements (Fa. Merck, Darmstadt) dar. Um die primäre Verbundstabilität und die Hydrolyseanfälligkeit der Zementmodifikationen zu charakterisieren, wurden Zugfestigkeitsversuche sowohl nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur, als auch nach dem Prozess der künstlichen Alterung durchgeführt. Bei zwei weiteren Zementen handelte es sich um Zementmodifikationen auf der Basis von Degacryl® (Fa. Röhm, Darmstadt), einem aus der Zahnmedizin bekannten Perlpolymer; die Basis der fünften Zementmodifikation bildeten Stryker-Komponenten (Fa. Stryker, Duisburg). Diese bioaktivierte Zemente (PM 10, PM 11, SPM 10) wurden zum einen auf ihre Druckfestigkeit und zum anderen in einer dynamischen Versuchsreihe, dem

sogenannten Hüftprüfstandversuch, auf ihre Verbundfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit geprüft. Wünschenswert wäre ein Knochenzement mit guten biokompatiblen und geeigneten mechanischen Eigenschaften, der zusätzlich eine aktive knöcherne Integration und einen hydrolysestabilen Verbund zum Implantat ermöglicht. Diese Voraussetzungen könnten die Langzeitstabilität eines zementierten Implantats positiv beeinflussen und der Problematik der aseptischen Prothesenlockerung entgegenwirken.

2 KENNTNISSTAND

2.1 Hüftendoprothetik

Zu den zuverlässigsten und erfolgreichsten Therapien in der orthopädischen Chirurgie zählen der künstliche Knie- und Hüftgelenkersatz ^[17,18]. Während die Verwendung von Endoprothesen im Bereich der oberen Extremitäten und des Sprunggelenks noch problematisch ist, hat sich die Knie- und insbesondere die Hüftendoprothetik gut bewährt ^[19]. Durch die demographische Entwicklung mit Zunahme der alternden Bevölkerung und des damit verbundenen vermehrten Gelenkverschleißes, stellt die Hüftendoprothetik heutzutage den häufigsten Gelenkersatz dar und dient der chirurgischen Wiederherstellung der Funktionstüchtigkeit defekter Hüftgelenke. Jährlich werden mehr als 180.000 Hüftendoprothesen in Deutschland eingesetzt ^[20]. Bedingt durch die stetige Zunahme des Patientenalters und die ausgedehntere Indikationsstellung auch bei jüngeren Patienten, ist mit einer steigenden Tendenz zu rechnen ^[21,22]. Eine Beeinträchtigung des gesunden Hüftgelenks kann zudem durch Erkrankungen, wie zum Beispiel rheumatoide Arthritis oder auch durch eine Oberschenkelhalsfraktur zustande kommen. Zu den gängigen Operationsverfahren gehören sowohl der Austausch beider korrespondierender Gelenkflächen, zum Beispiel nach aseptischen Arthritiden oder Arthrosen, durch eine Totalendoprothese, als auch der Ersatz eines Gelenkpartners gegebenenfalls bei Oberschenkelhalsfrakturen ^[23]. Die Hüftendoprothese besteht grundsätzlich aus einer Schale und einem Hüftkopf mit Schaft, der zur Verankerung im Femur herangezogen wird, während die Schale die Funktion der Hüftpfanne übernimmt. Ziel der Endoprothetik ist die Wiederherstellung der schmerzfreien Funktion eines Gelenks durch eine dauerhafte Verankerung und minimalen Abrieb der künstlichen Gelenkanteile ^[24]. Man unterscheidet prinzipiell zementfreie, zementierte und Hybridprothesen. Bei den Hybridprothesen handelt es sich um eine Kombination aus zementfreien und zementierten Prothesenteilen ^[25]. Hier wird die Pfannenschale im Becken ohne Zement, der Hüftstiel im Femurknochen oder die Oberflächenkappe auf dem Hüftkopf zementiert eingesetzt. Über die Art der Verankerungstechnik entscheidet stets die individuelle Patientensituation, insbesondere die Knochenqualität und das Patientenalter sind hier von besonderer Bedeutung, da beide Techniken Vor- und Nachteile aufweisen. Eine sorgfältige und patientenorientierte Vorplanung entscheidet in großem Maße über die Standzeit

einer Prothese ^[26,27]. Zementfreie Prothesen werden bevorzugt bei jüngeren Patienten mit guter Knochenqualität eingesetzt, die Verankerung mit PMMA-Zement kommt meist bei älteren Patienten zum Einsatz. Entscheidend für die Funktionalität und Haltbarkeit eines Hüftimplantats ist die Stabilität der Prothese im Knochen. Sie wird in erster Linie durch eine gute Biokompatibilität der Materialien sowie das weitgehende Fehlen von Mikrobewegungen zwischen den unterschiedlichen Werkstoffen bzw. des Knochenlagers bestimmt ^[19]. Eine primäre Verankerungsstabilität muss schon während der Operation durch eine ausreichende mechanische Fixation des Implantats erreicht werden.

2.2 Zementfreie Hüftendoprothetik

Entscheidend für den Erfolg zementfrei implantierter Endoprothesen ist neben einer hohen postoperativen Stabilität, der sogenannten Primärstabilität ^[28], eine sekundäre, stabile Integration im Knochenlager. Dabei sind die knöchernen Beschaffenheit des Implantatlagers, also Knochendichte und Knochenstruktur, sowie Prothesendesign, von großer Bedeutung für eine angestrebte Langzeitstabilität. Eine Primärstabilität wird nach vorangegangener möglichst formkongruenter Ausarbeitung des Femurkanals durch Verklemmung, Verschraubung, Verkeilung oder Verspannung der Prothesenkomponenten erzielt ^[19]. Grundsätzlich sollte eine stabile Fixation bei minimaler Knochenresektion das Ziel sein, um die Möglichkeiten einer zu erwartenden Revisionsoperation zu optimieren ^[29]. Das Prothesendesign und -material sowie Oberflächenbeschaffenheit der Endoprothese gelten neben der Verankerungs- und Operationstechnik als einflussnehmende Faktoren bezüglich der knöchernen, sekundären Einheilung ^[30]. Scher- und Zugspannungen in der Grenzschicht zwischen Implantat und Knochenlager gilt es zu vermeiden, da diese sich als Hauptverursacher der Prothesenlockerung herausgestellt haben ^[31]. Ausschlaggebend für den Ort der Kraftübertragung von der Prothese auf den Knochen ist das Prothesendesign. Man unterscheidet heute sogenannte Hüftkappenprothesen, Standardprothesen, Schenkelhalsprothesen und Kurzschaftprothesen ^[29]. Sowohl die Fixierung der Schenkelhalsprothesen, als auch der Kurzschaftprothesen erfolgt im Bereich des Schenkelhalses. Bei den Kappenprothesen werden nur die geschädigten Gelenkoberflächen ersetzt. Die Anforderungen an geeignete Prothesenmaterialien sind neben mechanischer Festigkeit und Verschleißbeständigkeit vor allem die biologische Verträglichkeit. Als

Prothesenmaterial bei zementfreien Prothesen haben sich Titanlegierungen bewährt^[32]. Insbesondere Titan-Aluminium-Legierungen wie die Ti-6Al-4V Schmiedelegerung und die vanadiumfreie Legierung Ti-6Al-7Nb (Protasul 100) finden häufig Anwendung^[33]. Es wird davon ausgegangen, dass die sekundäre knöcherne Integration durch die Affinität der Knochenzellen zu dem Metall Titan begünstigt wird^[19]. Durch den direkten Kontakt der Prothese zum Knochen muss die Oberflächenbeschaffenheit des Implantats ein An- bzw. Einwachsen des Knochens, die sogenannte Osseointegration ermöglichen. Demnach unterscheiden sich die Oberflächenstrukturen von denen zementierter Prothesen. Sowohl makro- als auch mikroporöse Oberflächenstrukturen erzielten gute Langzeitergebnisse^[34,35]. Eine weitere Möglichkeit der Oberflächengestaltung ist die Beschichtung der Implantate mit Hydroxylapatit, einem anorganischen Grundbaustein des Knochens. Chemisch gesehen handelt es sich um ein Tricalciumphosphat das osteokonduktiv wirkt und somit die Osteogenese direkt an der Grenzfläche bewirkt^[36]. Schichtdicken von $60 \pm 10 \mu\text{m}$ stellen den bestmöglichen Kompromiss zwischen hoher mechanischer Belastbarkeit und maximaler Homogenität dar^[35]. Bei der Operation ist neben der Weichteilchirurgie insbesondere die exakte Positionierung des Implantates von großer Bedeutung^[37,38]. Bei jüngeren Patienten unter 65 Jahren wird die zementfreie Verankerungsmethode bevorzugt, da die Voraussetzungen für eine ausreichende knöcherne Integration häufig gegeben sind. Das Fehlen von Begleiterkrankungen, die negativen Einfluss auf die Stabilität haben könnten, sowie entsprechender Medikation und eine gute Knochenkonstitution sprechen für die Indikation einer zementfreien, primär rotationsstabilen Endoprothese. Diese Faktoren begünstigen die Osseointegration und somit die Ausbildung einer sekundären Stabilität, die nicht unmittelbar postoperativ gegeben ist^[39].

2.3 Hüftendoprothetik unter Verwendung von PMMA-Zement

Eine Alternative zur zementfreien Endoprothetik stellt die Verankerung durch Polymethylmethacrylathaltige (PMMA) Knochenzemente dar. Das Prinzip dieser Verankerungsmethode beruht auf einer Penetration des anfänglich niedrig viskösen Knochenzements in die spongiösen Strukturen des knöchernen Lagers. Nach Aushärtung der Zementmasse wird durch die innige Verzahnung von Zement und Knochen eine primäre mechanische Stabilität erzielt. Da das Operationsergebnis maßgeblich für die Lebensdauer einer Endoprothese ist, wird durch exaktes

Freilegen der Spongiosa in Verbindung mit der Hochdruckzementiertechnik eine maximale mechanische Haftung von Knochen und Zement angestrebt. Eine sekundäre, biologische Stabilität soll durch An- und Umbau Vorgänge des Knochens an der Implantatgrenze erreicht werden, die schließlich zur Integration des Implantats in den Knochen, die sogenannte Osseointegration, führen ^[19]. Die Methode der zementierten Hüftendoprothese kommt bei Patienten mit einem höheren Lebensalter, verminderter Knochenqualität oder bestimmten Begleiterkrankungen, wie zum Beispiel rheumatoide Arthritis zum Einsatz. Da hier die Belastungsstabilität schon unmittelbar postoperativ erreicht wird und sich somit die Rehabilitation verkürzt, ist sie von großem Vorteil für ältere Patienten ^[40]. Bei beiden Methoden, zementiert und zementfrei, zeigten sich relativ gute Ergebnisse mit Lockerungsraten von 2% - 10% nach 10 bis 15 Jahren ^[42]. Dabei werden ca. 60% der implantierten Prothesen zementfrei und 40% zementiert eingesetzt ^[41]. Dennoch erzielten zementierte Hüftendoprothesen in einer der größten Nachuntersuchungsstudie, die zum Anlass des 'Annual Meeting of the American Academy of Orthopaedic Surgeons' veröffentlicht wurde, signifikant bessere Ergebnisse im Vergleich zu zementfrei implantierten Endoprothesen ^[42,43]. Die Revisionsrate betrug nach 10 Jahren 8,1% bei der zementierten Implantationstechnik im Gegensatz zu 27,2% bei der zementfreien Methode. Aufgrund dieser Untersuchungen zum einen und der gegenwärtigen demographischen Entwicklung zum anderen sei die hohe Relevanz der zementierten Verankerungsmethode verdeutlicht.

Allerdings stellt die aseptische Prothesenlockerung bisweilen ein weitgehend ungelöstes Problem dar, welches durch intensive Forschung zur Verbesserung der Materialeigenschaften der Werkstoffe gelöst werden soll.

2.4 Eigenschaften und Polymerisation von PMMA-Zementen

Bei Polymethylmethacrylat handelt es sich um ein langkettiges Makromolekül, welches durch einen Polymerisationsprozess entsteht. Durch das Mischen eines Zweikomponentensystems, das aus einem Pulver und einer flüssigen Phase besteht, wird die Polymerisation eingeleitet. Die flüssige Phase ist ein Monomer, meist Methylmethacrylat (MMA) und enthält gewöhnlich den Aktivator N,N-Dimethyl-p-Toluidin (DmpT), der die Polymerisationsreaktion auslöst ^[44]. Bestandteile des Pulvers sind polymerisierte lösliche MMA-Teilchen mit einer Größe von 1 - 125 µm sowie kleinere hydrophile Copolymere (MA), die entscheidenden Einfluss auf den

Reaktionsablauf haben. Bei der Polymerisationsreaktion zur Bildung von PMMA wird sehr große Wärme freigesetzt ($\Delta H = 57 \text{ kJ/Mol}$). Das PMMA-Pulver wird als Füllmaterial genutzt um diese Wärmeentwicklung zu drosseln und um zu verhindern, dass sich der Zement zu sehr erhitzt ^[45]. Des Weiteren wird dem Polymerpulver Benzoylperoxid (BPO) (Abbildung 1) als Initiator der Polymerisationsreaktion sowie BaSO_4 oder ZrO_2 als röntgenkontraststeigerndes Mittel zugegeben ^[9]. Bei der Verwendung von Bariumsulfat zeigten sich jedoch deutlich höhere osteolytische Knochenveränderungen, die sowohl in Untersuchungen an Zellkulturen ^[46] als auch in tierexperimentellen Studien ^[47] nachgewiesen wurden. Toxische Bariumionen können trotz der schweren Löslichkeit von Bariumsulfat freigesetzt werden. Als Nachteil von Zirkondioxid gilt dessen stark abrasiver Charakter ^[9]. Um die Lagerstabilität und das biologische Verhalten zu verbessern werden den einzelnen Komponenten Stabilisatoren und wahlweise Antibiotika beigefügt. Die Anreicherung des Monomers mit Chlorophyll lässt den Zement grünlich erscheinen und dient etwa bei Revisionsoperationen zur besseren optischen Unterscheidung von Knochensubstanz und Zement ^[48].

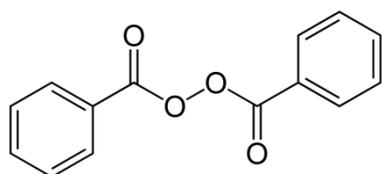


Abbildung 1: Strukturformel von Benzoylperoxid

Die Polymerisationsreaktion wird durch das Zusammenmischen des Zweikomponentensystems in Gang gesetzt, wobei durch den Aktivator DmpT der flüssigen Phase und den Initiator BPO des Polymerpulvers der Redoxprozess initiiert wird. Diese Reaktion führt bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von Radikalen, die durch ihre Bindung an die reaktive C=C Doppelbindung des MMA die Polymerisation zu PMMA ermöglichen (Abbildung 2). Aufgrund des Überschusses an Radikalen läuft der Polymerisationsprozess und somit die Bildung rasch wachsender Polymerketten sehr schnell ab, während sich die Viskoelastizität des PMMA-Zementes stetig verändert. Mit Zunahme der Teigviskosität steigt auch die Temperatur der Zementmasse an ^[9]. Diese Polymerisationswärme beträgt $80 - 124 \text{ }^\circ\text{C}$, wodurch es zur Schädigung der umgebenden Gewebeanteile kommen kann ^[49,50]. Der kurzzeitige, maximale Temperaturanstieg während des Abbindevorgangs

galt lange Zeit als Hauptursache der aseptischen Prothesenlockerung ^[51]. Es zeigte sich jedoch, dass die *in vitro* gemessenen Temperaturmaxima nicht denjenigen *in vivo* entsprechen ^[52]. Bedingt durch die hohe Wärmekapazität des metallischen Implantats und beispielsweise dessen präoperative Vorkühlung ^[53] und die Durchblutung des vitalen Gewebes, die als Wärmeleiter fungieren, belaufen sich die im menschlichen Körper intraoperativ gemessenen Werte am Knochen-Zement-Interface von 40 °C bis auf maximal 46 °C ^[9]. Durch die Bildung weniger langkettiger Makromoleküle aus einer Vielzahl kleiner Monomermoleküle lässt sich eine daraus resultierende Polymersiationschumpfung nicht vermeiden. Durch die Verwendung von vorpolymerisiertem Polymerpulver mit einer MMA-Anteil-Reduktion in Höhe von 2/3, reduziert sich theoretisch die Schumpfung auf 6 bis 7 Volumenprozent im Gegensatz zu reiner Methacrylsäure, deren Polymerisationsschumpfung etwa 21 Volumenprozent beträgt. Die tatsächliche Volumenabnahme ist in der Praxis noch geringer, da die Porosität des Zementes dessen Wasseraufnahme zulässt und somit die Volumenschumpfung kompensiert wird. Im ausgehärteten Zement verbleibt ein Restmonomergehalt von 2 bis 6% ^[54], da die radikalische MMA-Polymerisation üblicherweise nie zu 100 Prozent abläuft. Da sich der Gehalt an Restmonomeren innerhalb von 2 bis 3 Wochen auf 0,5 Prozent reduziert, wird von einer langsam ablaufenden Nachpolymerisation der restlichen Monomere ausgegangen ^[55,56].

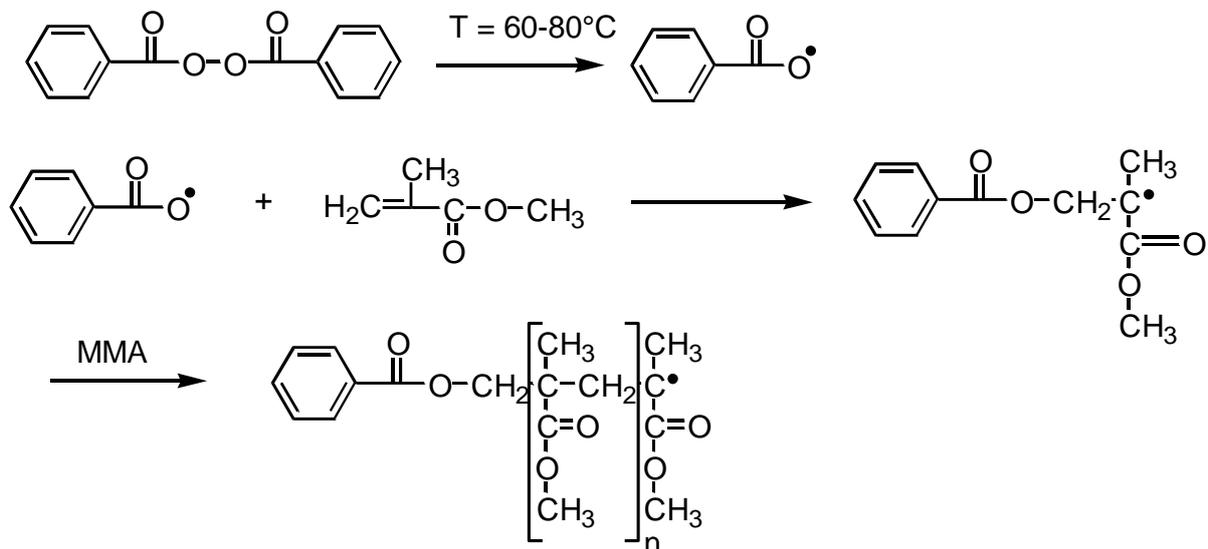


Abbildung 2: BOP als Initiator der Polymerisationsreaktion von MMA zu PMMA

In Abhängigkeit des Molekulargewichts der eingesetzten Komponenten sowie des Sterilisationsverfahrens ergibt sich das Molekulargewicht der ausgehärteten Zement-

masse. Werden zum Beispiel Gammastrahlen bei der Sterilisation der Polymere eingesetzt, verringert sich das Molekulargewicht im Vergleich zur Ethylenoxidgassterilisation ^[57,58]. Das Molekulargewicht beeinflusst die Verarbeitungszeit, die Anquelleigenschaften und die Materialermüdungserscheinungen des Zements ^[44,59]. Des Weiteren stellen die Umgebungstemperatur sowie Anmisch- und Applikationsart einen entscheidenden Faktor im Hinblick auf die Eigenschaften und die Qualität des Knochenzements dar ^[54].

Die Temperatur bei der ein Stoff die größtmögliche Änderung seiner Verformungsfähigkeit erfährt wird Glasübergangstemperatur genannt. Bei Kunststoffen entspricht das von einem glasähnlichen spröden Zustand in eine viskoelastische Form. Sie ändert sich in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Polymers und den vorhandenen Zusätzen. Im Vergleich zur menschlichen Körpertemperatur besitzen PMMA-Zemente eine relativ hohe Glasübergangstemperatur von 90 - 100 °C, wodurch der Zement nach der Polymerisation einen glasartig spröden Zustand mit hoher Festigkeit und gleichzeitig hohem Elastizitätsmodul einnimmt ^[9]. Die Wasseraufnahme des Knochenzements beeinflusst dessen Erweichungsverhalten ^[60]. Wenige Wochen nach erfolgter Implantation stellt sich eine Wassersättigung des Zements ein, wodurch sich die Glasübergangstemperatur um ca. 20 °C verringert ^[9]. Die momentan auf dem Markt erhältlichen Produkte weisen auch nach Wassersättigung eine Glasübergangstemperatur von ca. 70 °C auf ^[60], weshalb ein Einsinken des Implantats in den Zementmantel ausgeschlossen werden kann. In Ihrer Eigenschaft als Kunststoffe können PMMA-Zemente selbst nach ihrer Aushärtung gemäß ihrer Fließ-eigenschaften in Hohlräume vordringen und diese verschließen ^[61]. Dieses Kriechverhalten wird bei der Beurteilung von PMMA-Zementen als zusätzlicher Faktor herangezogen und ist ein Zeichen der besonderen Anpassungsfähigkeit dieser Knochenzemente ^[62]. Die Verbindung der unterschiedlichen Grenzflächen von Knochen-Zement und Zement-Implantat entsprechen letztlich mechanischen Verbindungen, bei denen der Zementmantel eine elastische Pufferfunktion übernimmt ^[9].

Durch das Zusammenmengen von Polymer und Monomer in einem bestimmten Verhältnis, meist 2 Teile Polymer zu einem Teil Monomer, werden Quellungs- und Lösungsvorgänge initiiert, die zur Bildung einer teigartigen Masse führen. Infolge der einsetzenden Polymerisationsreaktion nimmt die Viskosität des Zements stetig zu,

bis dieser komplett ausgehärtet ist ^[9]. Dieser Vorgang wird in vier unterschiedliche Phasen unterteilt ^[63]. In der Anmischphase kann durch das Einrühren vieler Luftblasen in die noch niedrig visköse Zementmasse eine hohe Porosität entstehen, was die Gefährdung der mechanischen Stabilität zur Folge haben kann ^[64]. Hintergrund hierbei ist das Entstehen von porenübergreifenden Bruchlinien, die schließlich zum Versagen des Zementmantels führen ^[65]. Durch den Einsatz von Vakuumanmischsystemen und gleichzeitiger Vorkühlung der Zementkomponenten wird die Porenanzahl und die Porengröße vermindert ^[9], und die somit reduzierte Porosität des Zements kann zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen ^[66]. Der Anmischphase folgt die Wartephase in welcher der Zement ruht, bis er eine für die Applikation notwendige, klebefreie Konsistenz besitzt. Nun kann durch vorsichtiges Kneten die Porosität des Zementes erneut reduziert werden ^[67]. In der Verarbeitungsphase ist die Viskosität des Zements von besonderer Bedeutung. Bei nicht zu hoher Viskosität, jedoch ausreichend um dem Blutdruck stand zu halten und Bluteinschlüsse im Zement zu vermeiden, sollte der Knochenzement eingebracht werden ^[68,69]. Die zeitlichen Phasen des Zements, von einer anfänglichen niedrigen über eine hochvisköse Phase, bis hin zur Bildung einer stabilen und festen Matrix, unterscheiden sich je nach Hersteller und Zementtyp ^[70]. Eine Vorkühlung der Zementkomponenten sowie der Anmischgefäße dient der Reduzierung der Viskosität vor allem beim Einsatz hochvisköser Zemente. Des Weiteren wird dadurch die Polymerisations-temperatur ^[48] gesenkt und die Dauerschwingfestigkeit der Zemente verbessert ^[71].

2.5 Metall-Kunststoff-Verbundmechanismen

Der Verbund von Metall und Kunststoff kann über unterschiedliche Verankerungsmechanismen zustande kommen. Hierzu zählen die mechanische Verankerung über Makro- und/ oder Mikroretentionen und die physikalischen Bindungskräfte. Um einen chemischen Verbund in Form von kovalenten- oder Ionenbindungen zu erzeugen, bedarf es einer Vorbehandlung der Metalloberfläche. Die Problematik einen langzeitstabilen Verbund unter physiologischen Bedingungen zu erreichen ist in der Tatsache begründet, dass es sich um zwei Werkstoffe handelt, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlich sind. Metalle besitzen zum Beispiel eine größere Härte und einen größeren Elastizitätsmodul als Kunststoffe, während diese einen viel höheren Wärmeaus-

dehnungskoeffizienten für sich beanspruchen. Die Fähigkeit zur Wasseraufnahme und –abgabe sowie die Gegebenheit der Polymerisationsschrumpfung, ist den Kunststoffen vorbehalten. Sowohl Temperatur- und Feuchtigkeitsveränderungen, als auch Änderungen der einwirkenden mechanischen Kräfte, führen zu einem unterschiedlichen Dimensionsverhalten des Metalls und des Kunststoffes, wodurch Spaltbildungen an der Grenzfläche resultieren ^[72]. Durch mechanische oder chemische Vorbehandlungen des Metalls, wie z.B. Sandstrahlen oder Ätzen entstehen Mikroretentionen. Eine makroretentive Verankerung wird z.B. durch Retentionsnetze oder –perlen erzeugt. Bei der Polymerisationsschrumpfung kann nun, bei ausreichender Anzahl und gleichmäßiger Verteilung der Retentionsperlen, der Kunststoff in Richtung des Metalls schrumpfen. Dadurch wird zwar die Spaltbildung an der Grenzfläche reduziert, jedoch nicht eliminiert. Die verbleibenden Spalten führen im feuchten Milieu, gegebenenfalls noch durch Kapillarkräfte beschleunigt, zur verstärkten Wasseraufnahme und letztlich zum Debonding, also zur Trennung des Kunststoff-Metall-Verbundes.

Die physikalischen Bindungskräfte basieren auf Wasserstoffbrückenbindungen, Dispersionsbindungen und Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Da diese Bindungskräfte über einen Wirkungsradius von nur 0,3-0,5 nm verfügen ^[72], müssen die Werkstoffe zum einen spaltfrei aneinander liegen und die Metalloberfläche muss ausreichend benetzbar sein, damit diese Bindungen zustande kommen. Dies wird durch Reinigung und Aktivierung des Metallgerüsts erreicht. Die effektive Benetzbarkeit ist abhängig vom Verhältnis der Oberflächenspannungen der beiden Werkstoffe. Der Randwinkel α , der zwischen einem Tropfen und der Metalloberfläche entsteht, ist ein Maß für die Benetzbarkeit. Je kleiner der Randwinkel ist, desto größer ist die Oberflächenspannung und folglich die Benetzbarkeit. Handelt es sich um eine raue Oberfläche, wird die Benetzbarkeit zudem vom Randneigungswinkel beeinflusst. Ein kleiner Randneigungswinkel vergrößert die funktionelle Oberfläche und führt zu einer verbesserten Benetzbarkeit ^[72].

Eine Reinigung und Aktivierung des Metallgerüsts, mikroretentive Verankerungen und die Möglichkeit physikalische Adhäsionskräfte auszunutzen, können durch das Sandstrahlverfahren umgesetzt werden. Dieses Verfahren bedient sich der sogenannten Tribochemie, d.h. durch mechanisch einwirkende Kräfte werden chemische Veränderungen erzeugt. Beim Auftreffen der Strahlpartikel entstehen hohe Temperaturen, die chemische Veränderungen der Oberflächenstruktur

ermöglichen und zu oberflächlichen Ablagerungen der Strahlmittelteilchen führen. Die Fläche wird gereinigt, aufgeraut und vergrößert, bei gleichzeitiger Minimierung der Randneigungswinkel. Das Ziel dieser Methode ist die Erhöhung der potentiellen Energie sowie der Oberflächenspannung, um eine bessere Benetzbarkeit zu erreichen. Dieser Zustand ist jedoch zeitlich begrenzt, da es durch Diffusionsvorgänge im Kristallgitter selbst oder durch Reaktionen der metallischen Oberfläche mit Gasen und Luftfeuchtigkeit u.a. wiederum zum Abfall der potentiellen Energie kommt. In Kunststoffen vorhandene Carbonsäuren können nun, aufgrund randständiger Carboxylgruppen, Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipolwechselwirkungen mit oberflächlichen, oxidierten Elementen des Metalls ausbilden. Während Nichtelegierungen bereits oxidierte Oberflächenbestandteile enthalten, müssen Edelmetallelegierungen zu diesem Zweck mit oxidierbaren Zinnschichten galvanisiert werden. Das Resultat ist ein stark belastbarer Metall-Kunststoff-Verbund, der jedoch unter physiologischen Bedingungen keine dauerhafte Beständigkeit zeigt. Der Nachteil dieses Verbundmechanismus ist seine Hydrolyseanfälligkeit, die durch die Fähigkeit der Kunststoffe zur Wasseraufnahme begründet ist. An der Grenzfläche konkurrieren nun Wassermoleküle mit ihrem starken Dipol-Charakter und die Kunststoffmoleküle um die Bindung zum Metall. Dies führt letztlich zur Spaltbildung an der Metall-Kunststoff Grenzfläche ^[72].

Um nun einen hydrolysestabileren Verbund zwischen Metall und Kunststoff über Ionenbindungen oder kovalente Bindungen zu erreichen, sind weitere Oberflächenmodifikationen unerlässlich. Hierzu zählen zum Beispiel die unterschiedlichen Haftvermittlersysteme, die in der Zahnheilkunde Anwendung finden. Sie sollen einen chemischen Verbund zum Kunststoff und einen adhäsiven Verbund zum Metall ermöglichen und auftretende feuchtigkeits- oder temperaturbedingte Volumenänderungen des Kunststoffes kompensieren ^[72]. Nach erfolgter Reinigung und Aktivierung des Metalls mittels Al_2O_3 - Sandstrahlung sind im Anschluss verschiedene Verfahrensweisen bzw. -techniken möglich. Die Applikation eines Metallprimers führt zum Beispiel über seine aktiven bifunktionellen Monomere zur Ausbildung einer chemischen Bindung mit der korundgestrahlten Metalloberfläche und ermöglicht gleichzeitig eine Polymerisation mit der Kunststoffoberfläche über ungesättigte Doppelbindungen ^[73]. Eine weitere Verfahrensweise der Oberflächenmodifikation, zur Verbesserung der

Hydrolysestabilität, ist das Prinzip der Silikatisierung mit anschließender Silanisierung. Die Silikatisierung der Metalloberfläche wird entweder über eine Flammenpyrolyse oder über ein spezielles Sandstrahlverfahren erreicht. Auf die hierbei entstandene Siliciumoxidschicht wird nun ein Haftsilan, das aus bifunktionellen, organischen Siliziumverbindungen besteht, aufgebracht. Chemisch gesehen können nun die Hydroxylgruppen der Metalloberfläche mit den siliziumfunktionellen Gruppen des Haftsilans im feuchten Milieu kondensieren, wodurch es zur Ausbildung kovalenter Si-O-Si Bindungen kommt. Gleichzeitig erfolgt über die ungesättigten Doppelbindungen der funktionellen Methacrylat Gruppen des Silans eine Polymerisation mit der Kunststoffschicht ^[73].

2.6 Präoperative Planung und Operationstechnik

Ziel eines künstlichen Gelenkersatzes ist die Wiederherstellung der natürlichen anatomischen Geometrie und einer schmerzfreien physiologischen Funktion. Eine genaue Planung sowie eine präzise Operation sind die Voraussetzungen für ein bestmögliches postoperatives Ergebnis. Grundsätzlich wird eine sparsame Resektion der Knochenanteile, der Erhalt funktionstüchtiger Muskulatur sowie die Einhaltung des anatomischen CCD-Winkels und der Femurhalslänge angestrebt. Bei der Wahl des Implantates spielt die Größe des Markraumes eine Rolle und der Verlauf des Markraumkanals wird röntgenologisch sowohl in anterior-posteriorer als auch in seitlicher Ansicht abgeklärt. Die Prothesenschaftgröße sollte eine homogene Zementschichtdicke von mindestens zwei Millimetern gewährleisten ^[74,75,76,77]. Der Durchmesser des Prothesenkopfes sollte nach minimaler Knochenresektion den Gegebenheiten des Acetabulums entsprechen.

Gegenstand einer präoperativen Planung ist es, anhand von Röntgenbildern die Wahl der Prothesenkomponenten und das operative Vorgehen festzulegen. Sie dient gleichzeitig der Qualitätssicherung. Es wird eine seitliche Aufnahme der defekten Hüftseite sowie eine Beckenübersichtsaufnahme angefertigt. Bei der Beckenübersichtsaufnahme sollten beide Femora sowohl in ausreichender Länge, als auch parallel zueinander und möglichst in dieser Stellung etwa 5° einwärts rotiert, zum Ausgleich der Anteversion des Schenkelhalses, abgebildet werden. Um die Röntgenbilder maßstabsgetreu und korrekt auswerten zu können, bedarf es der Kenntnis des Abstandes zwischen Objekt und Filmkassette und des Fokusabstandes. Der Fokusabstand definiert dabei die Distanz zwischen Brennfleck

der Röntgenröhre und der Filmebene, der Objektabstand die Entfernung zwischen Femurachse und Filmebene. Der Objektabstand variiert je nach Typ des Röntgengerätes und nach individueller Patientensituation. Somit wird die Einhaltung eines definierten Fokusabstandes notwendig, um innerhalb einer Klinik standardisierte Maßbilder anfertigen zu können. Aufgrund des unterschiedlichen Abstandes zwischen Tischebene und Filmkassettenebene, je nach Röntgengerät, muss dieser mittels einmaliger Bestimmung des definierten Fokusabstandes standardisiert werden. Diese kommt einer Größenverzeichnung von genau 10% gleich und entspricht der Größenordnung der Röntgenschablonen der Prothesensysteme. Dieser Fokusabstand wird markiert und für prothetische Röntgenbilder unverändert beibehalten. Zur Sicherheit wird der Fokusabstand auf dem Röntgenbild vermerkt.

Um die anatomischen Gegebenheiten des Beckens und der Hüfte geometrisch erfassen zu können, wird die Beckenübersichtsaufnahme herangezogen. Die Vermessungslinien werden entweder direkt auf der Röntgenaufnahme eingezeichnet oder alternativ auf einem Transparentpapier auf dem zuvor die Skelettumrisse durchgezeichnet wurden. Anhand einer horizontalen Vermessungslinie, z.B. am Unterrand der Foramina obturatoria, und einer vertikalen Bezugslinie durch die Symphysenmitte, werden alle wesentlichen Bezugspunkte durch Parallelverschiebung ermittelt. Dazu zählen der Drehpunkt des Femurkopfes, die Beinlängendifferenz, die Femurabstände links/rechts und die Abstände der Muskelhebelarme "T" links und rechts. Mit diesen Kenngrößen kann nun die individuelle Hüftgeometrie ermittelt werden und unter Berücksichtigung der Größenverzeichnung für die Operation herangezogen werden. Dies bedeutet, dass bei einer Röntgenbildverzeichnung von 10% die auf dem Papier errechneten Maße durch 1,1 zu dividieren sind. Bei einer eingezeichneten Linie von 55 mm ist das tatsächliche Maß folglich nur 50 mm. Um nun die geeigneten Implantatkomponenten auszuwählen, werden die Röntgenschablonen herangezogen. Dabei wird die Schablone in jener Position aufgebracht, in der Kopfdrehpunkt und der zeichnerisch festgelegte anatomische Drehpunkt übereinstimmen. Die Größe der Prothese und die Schaffform werden mittels der Beckenübersichtsaufnahme und der medio-lateralen Röntgenaufnahme bestimmt. Des Weiteren sollten erkennbare anatomische und degenerative Normabweichungen durch die verwendeten Implantatkomponenten hinreichend ausgeglichen werden. Nachdem die Maße und Skelettumrisse auf dem

Transparent eingezeichnet sind, wird nun das darunterliegende Röntgenbild derart verschoben, dass die Stellung des Femurs dem angestrebten Ergebnis entspricht. Diese Situation wird ebenfalls auf dem Transparent eingezeichnet und ermöglicht mit den korrigierten Abweichungen der Oberschenkelposition eine gute Übersicht zur Operationsplanung.

Die Implantation einer Hüfttotalendoprothese kann über unterschiedliche Zugangswege erfolgen. Die Wahl des Zugangsweges hängt von dem Prothesentyp und der Prothesenpositionierung ab. Die gängigen Techniken werden wie folgt unterteilt ^[20,78]:

- Der laterale Zugang nach Bauer. Diese Technik hat den ventrolateralen Zugang nach Watson-Jones nahezu abgelöst und gilt als Golden Standard.
- Der ventrale Zugang nach Smith-Peterson. Dieser ermöglicht eine sehr genaue Positionierung der Hüftpfanne.
- Der dorsale Zugang nach Gibson. Diese Variante wird häufig bei der Implantation von Kappenprothesen nach McKinn eingesetzt.
- Der minimalinvasive Zugang. Hierunter versteht man den Erhalt der funktionsfähigen Muskulatur, ohne diese zu durchtrennen oder abzulösen.

Der Patient wird je nach Zugangsart entweder auf dem Rücken oder seitlich gelagert. Bei der Operation wird zunächst bis zur Gelenkkapsel präpariert um diese zu spalten. Danach wird der Femurkopf durch Außenrotation und Beugung des Oberschenkelknochens luxiert und 90° zur Schenkelhalsachse intertrochantär reseziert. Um die Zementierung der Hüftpfanne vorzunehmen, wird nach der Freilegung der natürlichen Hüftpfanne die subchondral sklerosierte Zone mit einer Fräse bearbeitet. Zur Optimierung der makromechanischen Verankerung des PMMA-Zements im acetabulären Knochenlager werden kleine Löcher in das Acetabulum gebohrt. Das Anmischen des Zements in einem Vakuum Anmischgerät hat eine verminderte Blasenbildung und eine gute Homogenität des Knochenzements zur Folge. Nach erfolgter Jet-Lavage-Spülung und Trocknung des Acetabulums wird die noch knetfähige Zementmasse mittels einer Druckspritze eingebracht. Beim Einsetzen der künstlichen Hüftpfanne ist es besonders wichtig die exakte Implantatstellung zu erzielen und dabei bis zum Aushärten des Knochenzements möglichst gleichen Druck auszuüben. Dabei wird die Pfannenbasis in einem Winkel von 45° zur Körperachse und mit einer Anteversion von ca. 10° eingesetzt. Zum

Ausgleich von Minimalbewegungen des Operateurs während der Aushärtungsphase wird ein Pfannenpresser mit Kugelkopf verwendet.

Für die Zementierung des Schaftes wird der femorale Markraum mit Hilfe von Bohrern oder Raspeln hauptsächlich im proximalen Teil aufbereitet. Sobald die angestrebte Raspelgröße zur Aufnahme der Prothese und des Zementmantels in das Femur erreicht ist, wird ein Probekopf aufgesetzt und der Oberschenkelknochen reponiert. Nun wird eine Röntgenkontrolle der Probeprothese durchgeführt, um mit Hilfe eines C-Bogens deren Position und die Zentrierung des Kopfes zu ermitteln. Dabei werden die Schenkelhals- sowie die Beinlängen und der CCD-Winkel kontrolliert. Anschließend wird das Femur erneut luxiert und die Raspel entfernt. Nach dem Einbringen eines Markraumstoppers wird der Markraum mittels Jet-Lavage Druckspülung gereinigt. Dabei wird die Spülnassel unterschiedlicher Länge in den Markraum eingeführt und dieser mit durchschnittlich 500 ml physiologischer Kochsalzlösung gespült. Durch die pulsierende Druckspülung werden Knochenmark und knöcherne Abriebpartikel gründlich entfernt. Der PMMA-Zement wird unter Vakuum angemischt und mit einer Zementpistole von distal nach proximal retrograd eingebracht. Die Implantation des Schaftes erfolgt unter proximaler Druckbeaufschlagung, wobei der Schaft bis zum Aushärten der Zementmasse unter Druck vom Operateur gehalten wird. Eine weitere Röntgenkontrolle wird vorgenommen, um die Positionierung des implantierten Schaftes mit einem Probekopf aus Kunststoff zu überprüfen. Dabei werden die Beinlängen und die Luxationsneigung untersucht. Zuletzt wird der Prothesenkopf auf dem gereinigten und getrockneten Schaftkonus durch einen leichten Schlag befestigt und in die Hüftpfanne gesetzt. Es wird postoperativ eine letzte klinische als auch radiologische Kontrolluntersuchung durchgeführt^[79].

2.7 Problematik der aseptischen Prothesenlockerung

Sowohl bei der zementfreien als auch bei der zementierten Implantationstechnik stellt die aseptische Prothesenlockerung das entscheidende Problem dar. Sie ist der häufigste Grund für eine Prothesenwechseloperation, die sogenannte Revisionsoperation, die es zu vermeiden gilt, da sie zum einen eine große Belastung für den Patienten darstellt^[80,81] und zum anderen die Ausgangsbedingungen für die Langzeitstabilität im Vergleich zur Primärimplantation kritischer zu beurteilen sind. Laut einer Studie der Universität Göteborg betrug die Zahl der in Schweden

durchgeführten Revisionsoperationen in dem Zeitraum von 1979 bis 2000 über 11.000, wovon allein 72,3% aufgrund einer aseptischen Lockerung durchgeführt wurden ^[17]. Neuere Untersuchungsergebnisse zeigen im Vergleich, dass auf sieben Erstimplantationen von Hüftendoprothesen eine Revisionsoperation kommt ^[82]. Die Ursache der aseptischen Prothesenlockerung ist auf ein gestörtes Zusammenwirken biologischer und mechanischer Faktoren zurückzuführen ^[83]. Insbesondere spielen hierbei die Vorgänge an den Grenzflächen von Implantat, Zement und Knochen dem sogenannten Interface und die veränderte Situation der Kraftübertragung eine wichtige Rolle. Da sowohl die Verbindung des hydrophilen Knochens mit dem hydrophoben Zement, als auch der Verbund von Metall und Knochenzement keiner chemisch stabilen Verbindung entspricht ^[84], sondern vornehmlich durch mechanische Retention stattfindet, ist das Interface besonders hydrolyseanfällig. Dies bedeutet, dass an diesen Grenzflächen die Dipolwirkung der Wassermoleküle verstärkt ihre Auswirkung zeigt. Es entstehen Spalten und die Bildung eines Flüssigkeitsfilms zwischen Knochenzement und Knochen wird durch einsetzende Kapillarkräfte zusätzlich beschleunigt. Diese Vorgänge führen letztlich zu einer chemischen Degradation, zu einem Debonding der Knochen-Knochenzement-Implantat Grenzflächen ^[85,86]. Eine veränderte Situation der Krafteinwirkung nach Implantation ist darauf zurückzuführen, dass sich zwar nicht die einwirkenden Kräfte auf das Hüftgelenk verändern, diese jedoch in abgewandelter Form an den umgebenden Knochen weitergeleitet werden ^[87]. Das Implantat übernimmt nun einen Teil der aufgenommenen Kräfte, die zuvor allein der Knochen getragen hat ^[88]. Daraus resultiert eine Minderbelastung vor allem der proximalen Femurregion und die normale physiologische Deformierbarkeit des Knochens wird verhindert. Des Weiteren entstehen bei Belastung Scherkräfte an der Implantat-Knochengrenze, bedingt durch die unterschiedlichen Elastizitätsmoduln von Knochen und Prothese ^[89]. Um eine langfristige Stabilität der Prothese zu erreichen, ist eine gleichmäßige und spielfreie Lastübertragung zwischen Prothese und Knochenlager von großer Bedeutung. Schon die kleinsten Spaltbildungen können Mikrobewegungen der Prothese hervorrufen, welche wiederum die Entstehung von Polyethylen-, Zement- oder Metallabriebpartikeln zur Folge haben. Diese Abriebpartikel reichern sich in den vorhandenen Spalten und an den Grenzflächen von Knochen, Knochenzement und Implantat an und verursachen dort eine körpereigene Abwehrreaktion. Diese Fremdkörperreaktion zeigt sich in der Ausbildung eines makrophagenreichen

Granuloms ^[90,91,92] und führt zur Ausbildung einer Bindegewebsschicht zwischen Knochen und Knochenzement, wodurch eine feste Prothesenverankerung verhindert wird. Histologisch gesehen werden körpereigene Zytokine von den Makrophagen aktiviert und stimulieren wiederum die Osteoklasten. Dies führt zu periprothetischen Osteolysen, die eine Implantatlockerung zur Folge haben ^[81,93,94,95]. Demzufolge sollte primär die Vermeidung von Mikrobewegungen angestrebt werden, die durch einen gesteigerten Verbundmechanismus von Implantat und knöchernem Prothesenlager erzielt werden kann.

2.8 Strategien zur Vermeidung der aseptischen Prothesenlockerung

Gegenstand intensiver Forschung war und ist es, den Verbundmechanismus zwischen Hüftendoprothese, Knochenzement und knöchernem Prothesenlager zu verbessern, um die Entstehung von Mikrobewegungen zu verhindern, die zu fortschreitenden periprothetischen Osteolysen und schließlich zu einer aseptischen Prothesenlockerung führen. Um diese Verbundfestigkeit zu optimieren, wurden Implantate mit unterschiedlichen Prothesendesigns, Metalllegierungen und Oberflächenstrukturen entwickelt. Diese Forschungsbemühungen spiegeln sich in der Anzahl erhältlicher Implantatsysteme wider, von denen etwa 150 verschiedene Modelle auf dem Markt existieren ^[20]. Zum Beispiel können Prothesen mit langen Schäften sehr genau in den Femurkanal eingepasst werden. Allerdings besteht bei diesem Prinzip der distalen Krafteinleitung das Risiko eines fortschreitenden Knochenabbaus in der proximalen Trochanterregion, der durch fehlende Druckbelastung in diesem Bereich hervorgerufen wird. Eine den physiologischen Bedingungen angenäherte Belastungsstruktur zeigen Kurzschafthprothesen mit einer proximalen Krafteinleitung. Die passende Prothesengröße ist hierbei von besonderer Bedeutung, da eine zu klein gewählte Prothese möglicherweise nicht fest genug verankert werden kann, während ein zu groß gewähltes Implantat die knöchernen Strukturen sprengen kann ^[96]. Des Weiteren versuchte man die verwendeten Werkstoffe zu verändern und zu verbessern, wie zum Beispiel das Polyethylen (PE) aus dem die Pfannenkomponente der Prothese besteht. Mit der Entwicklung des ultrahochmolekularen PE durch Quervernetzung der PE-Fasern gelang es dessen Abriebsbeständigkeit zu erhöhen und somit die Gefahr der partikelinduzierten Osteolyse zu minimieren ^[97,98,99]. Mit der Weiterentwicklung der Zementverarbeitungs- und Implantationstechnik im Bereich des Femurschaftes

wurde eine deutliche Erhöhung der Standzeiten von Femurschaftprothesen festgestellt ^[100,101,17]. Bei der Zementiertechnik der sogenannten „1. Generation“ wurde das „fingerpacking“ angewendet bei der der Zement von Hand angemischt und anterograd eingefüllt wird. Hier wurde jedoch das vermehrte Auftreten hoher Lockerungsraten nach einer Standzeit von ca. 10 Jahren beobachtet ^[102]. Eine Neuerung der „2. Generation“ ist, nach erfolgter Aufbereitung des Femurkanals, die Spülung des Markraums mittels Drucksystem, um diesen von Knochenmark und Abrieb- bzw. Aufbereitungspartikel zu befreien. Diese Methode führt zu einer verstärkten Penetration des Zements in die femorale Spongiosa und mindert das Risiko einer Fettembolie während der Zementierung, die durch Knochenmarksausschwemmung in das Blutgefäßsystem zustande kommen kann ^[103,104]. Es resultiert eine verstärkte mikro- und makromechanische Verankerung des Knochenzements mit den spongiösen Strukturen bei gleichzeitiger Steigerung der mechanischen Verbundfestigkeit des Knochen-Knochenzement Interfaces ^[105]. Bei der modernsten Implantationstechnik der „3. Generation“ werden neben der Jet-Lavage und des Zementanmischens unter Vakuum ein distaler Markraumstopper und eine proximale Druckbeaufschlagung verwendet ^[106,107]. Die Anwendung dieser Implantationstechnik wirkte sich positiv auf die Langzeitergebnisse aus, d.h. die Revisionsraten konnten gesenkt werden ^[108,109]. Dennoch zeigten sich aseptische Lockerungen, die auf das Versagen der Verbundfestigkeit zwischen Metalloberfläche und Knochenzement zurück zu führen sind ^[110,111]. Da dieser Verbund auf einer mikromechanischen Verankerung beruht und keinen stabilen chemischen Verbund darstellt, kommt es unter physiologischen Bedingungen *in vivo* zu einem hydrolysebedingten Debonding dieser Metall-Polymethylmethacrylat (PMMA) Grenzfläche ^[112]. Um den Verbund dieses Interfaces zu verbessern wurden unterschiedliche Strategien verfolgt. Durch das Auftragen von niedrig-viskösem PMMA auf den Metallschaft wird eine innigere Verzahnung von Zement und Metalloberfläche angestrebt und somit eine verbesserte mechanische Retention ^[113] ^{114]}. Bei dieser Methode treten, verglichen mit nicht vorbehandelten Metallschäften, initial zwar weniger Spaltbildungen und Mikrorisse auf, aber durch die fehlende chemische Verbindung kommt es dennoch zu Hydrolysevorgängen, die eine Prothesenlockerung zur Folge haben können ^[115]. Eine weitere Methode um die Verbundfestigkeit von Knochenzement und Metalloberfläche zu erhöhen, ist die Verwendung eines Silanhaftvermittlers, mit dem die Implantatoberfläche

vorbehandelt wird ^[116,117,118,119]. Diese Silanhaftvermittler sind so beschaffen, dass sie Siloxan-Bindungen mit mineralischen Oberflächen bilden, wodurch zwar eine chemische Bindung mit dem den CH₃-Gruppen des Methylmethacrylats (MMA) zustande kommt, jedoch nicht mit dem Metall. Während die Siloxan-Bindung zwischen dem Silan und der mineralischen Oberfläche einen anorganischen, stark ionisierenden Charakter hat, ist die Verbindung zwischen Silanhaftvermittler und PMMA als kovalente Brückenbindung zu charakterisieren ^[120]. Demzufolge kann die langzeit Verbundfestigkeit zwischen der Silanschicht und der Metalloberfläche nur verbessert werden, wenn die Metalloberfläche mit einer geeigneten mineralischen Zwischenschicht modifiziert wird. Zu diesem Zweck wird beispielsweise Siliziumoxid (SiO_x), oder TiO₂ ^[121] aufgebracht, deren Oxide sich mit den bereits auf dem Metall vorhandenen Oxiden verbinden ^[122,123]. Hierfür gibt es unterschiedliche Beschichtungsverfahren. Zum Beispiel kann mit Hilfe eines kontrollierten Aufdampfverfahrens, das an die Verwendung für orthopädische Implantate angepasst wurde, diese Siliziumoxidschicht gleichmäßig auf die Metalloberfläche aufgebracht werden ^[124]. Bei der Anwendung einer neuartigen Oberflächenbeschichtung mittels Silikatisierung/Silanisierung konnte eine signifikante Reduktion der Riss- und Spaltbildungen, sowohl am PMMA-Metall Interface als auch im Zementmantel selbst, nachgewiesen werden ^[125]. Um die Langzeitstabilität und die Verbundfestigkeit der Grenzflächen von knöchernem Prothesenlager, Knochenzement und Implantat zu verbessern, werden zudem neue Haftvermittler und Knochenzemente entwickelt. Zum Beispiel gelang es, durch den Einsatz eines amphiphilen Knochenhaftvermittlers, die Verbundfestigkeit von Knochenzement und Femur zu steigern ^[144]. Ein Nachteil von PMMA-Zementen ist deren fehlende Osseointegration. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren vermehrt keramische Zemente, v.a. auf der Basis von Kalziumphosphat, eingeführt ^[126]. Neben ihrer ausgezeichneten Biokompatibilität ^[127,128] gelten sie außerdem als osteokonduktiv ^[129]. Durch den bioaktiven Charakter des Kalziumphosphates kann, im Gegensatz zu PMMA-Zement, ein direktes Anwachsen des Knochens ermöglicht werden ^[130]. Allerdings haben keramische Zemente schlechtere mechanische Eigenschaften als PMMA-Knochenzemente. Trotz ihrer guten Festigkeit sind sie spröde und brüchig ^[131,132] und besitzen einen weit höheren Elastizitätsmodul als der Knochen ^[133]. Aufgrund der ungenügenden mechanischen Eigenschaften und der Tatsache, dass sie wenig Toleranz gegenüber Biege- und Torsionskräften zeigen,

sind keramischen Zemente für den Einsatz in mechanisch stark beanspruchten Knochenlagern ungeeignet ^[134]. Um sowohl eine gute biologische Verträglichkeit als auch gute mechanische Eigenschaften in einem Werkstoff miteinander zu vereinen, wurden Komposite entwickelt. Komposite bestehen aus einer gezielten Kombination zweier oder mehrerer Einzelkomponenten ^[135]. Im Bereich der Knochenzemente wurde vor allem das Ziel verfolgt die Biokompatibilität von PMMA-Zementen zu verbessern ^[136,137], was z.B. durch die Beimischung keramischer Anteile versucht wurde ^[138,139].

3 MATERIALHERSTELLUNG UND VERSUCHSAUFBAU

3.1 Ausgangsmaterialien

Bei den zu untersuchenden Werkstoffen handelte es sich um kaltpolymerisierende, bioaktivierte Knochenzemente auf der Basis von Polymethylmethacrylat. Insgesamt wurden fünf Zementmodifikationen (Fa. InnoTERE, Dresden) bezüglich ihrer Haftstabilität mit Hilfe unterschiedlicher Prüfmethode getestet und zum Teil mit dem herkömmlichen Knochenzement Biomet Bone Cement (Biomet Merck Darmstadt) verglichen. Der einheitliche Bestandteil aller fünf Polymermodifikationen ist Hydroxyethylmethacrylatphosphat (HEMA-P), einem aus der Dentaltechnik bekannten Haftvermittler. Zwei Pulvermischungen dieser Zemente wurden auf Grundlage des Biomet Bone Cements modifiziert, wobei dem Pulver zum einen anionische Monomere in Form von HEMA-P und zum anderen HEMA-P und zusätzlich Natriumcarbonat und Calciumchlorid beigefügt wurden. In der Abbindereaktion reichern sich die anionischen Monomere an der Oberfläche an und bauen sich als Kristallisationskeime in die Zementbasis ein. Dies führt nach Implantation zur Abscheidung von Calciumphosphat-Phasen aus der umgebenden Körperflüssigkeit. Die Calciumsalze, zur lokalen Erhöhung der Calciumkonzentration und die Puffersubstanzen, die den lokalen pH-Wert anheben, sollen die Mineralisierung *in vivo* unterstützen. 40 g PMMA-Pulver bestanden aus 33.6 g PMMA, 6.1 g Zirkoniumdioxid sowie 0.3 g Benzoylperoxid. Bei den beiden InnoTERE Pulvermischungen PM10 und PM11 handelte es sich um Modifikationen auf der Basis von Degacryl® 6658 F (Fa. Röhm, Darmstadt), einem Perlpolymerisat mit einer mittleren Korngröße von 35-45 µm und einer Viskosität von 80-100 ml/g. PM10 wurde zusätzlich mit Degacryl® M546 (Korngröße 55-70 µm) angereichert, während der PM11 Pulvermischung Degalan MP600 (Fa. Röhm, Darmstadt) zugegeben wurde. Degacryl®, das in der Zahntechnik Anwendung findet, und Degalan®, ein Knochenzement, sind Perlpolymerisate mit definierten Korngrößen und reduzierter Viskosität. Die fünfte bioaktive Zementmischung SPM10 basierte auf Stryker-Copolymer (Fa. Stryker, Duisburg) mit Stryker-PMMA als Zusatz. Bei dieser Zementvariante kam Stryker-MMA zum Einsatz, bei der verwendeten Monomerflüssigkeit der übrigen vier InnoTERE Pulvermischungen handelte es sich um Biomet-MMA. 20 ml dieser Flüssigkeit enthielten 18.4 g MMA, 0.4 g DmpT sowie Chlorophyll VII.

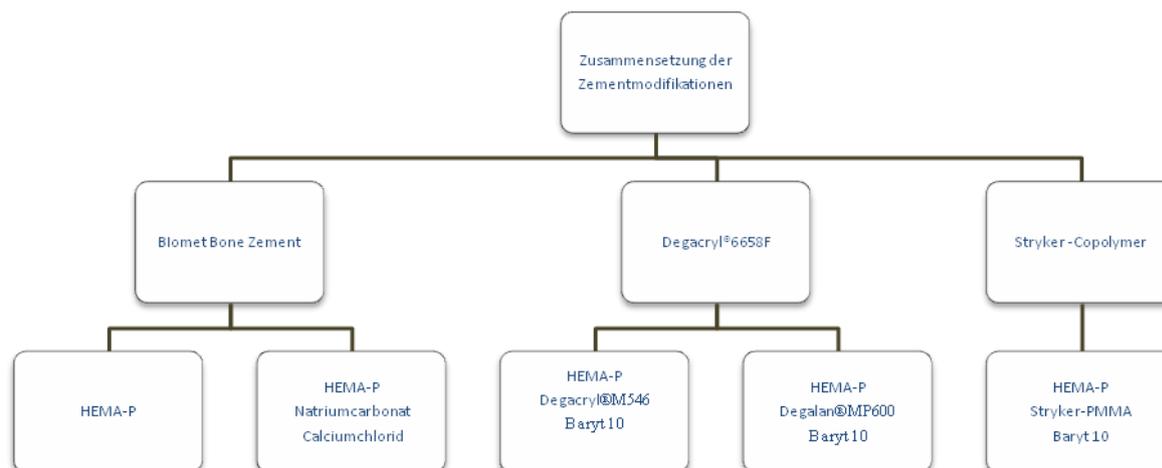


Abbildung 3: Bestandteile, bzw. Zusammensetzung der fünf in dieser Arbeit untersuchten Zementmodifikationen. Bei den übergeordneten Zementen handelt es sich um die jeweiligen Basisbestandteile.

Tabelle 1: Produkteigenschaften der verwendeten Degacryl® Perlpolymerisate.

| Perlpolymer (Degacryl®) | Mittlere Korngröße [µm] | Reduzierte Viskosität [ml/g] | Wasser- gehalt [%] | Restperoxid- gehalt [%] |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 6658 F | 35-45 | 80-100 | 0,1-1,5 | 4,5-5,5 |
| M 546 | 55-70 | 145-175 | 0,5-1,5 | <0,08 |

Das Anmischverhältnis der beiden Zementkomponenten war bei allen Zementen, laut Herstellerangaben, 2 Teile Polymerpulver zu einem Teil Monomerflüssigkeit. Die Anmischzeit aller Zemente betrug circa 1 Minute mit anschließender Wartephase, je nach Zement zwischen einer halben Minute und 2 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit sollte der Zement die geeignete Viskosität erreicht haben, um nicht mehr an den Gummihandschuhen zu kleben und nun verarbeitet werden zu können. Die beiden mit HEMA-P modifizierten Zementmischungen mussten zwei Stunden vor der Verarbeitung bei 4-8 °C kühl gelagert werden, die Degacryl®- und Stryker-Zementmischungen wurden bei Raumtemperatur verarbeitet, da sich bei Kühlung der Komponenten die Verarbeitungszeit verlängerte. Die primäre Aushärtungszeit betrug Zementabhängig zwischen 8 und 15 Minuten. Die Zemente wurden in einem

Glasgefäß und mit einem Spatel von Hand angerührt, auf die Verwendung eines Vakuumanmischgerätes wurde bei den statischen Versuchen verzichtet.

3.2 XRD-Analyse und Rauhtiefenbestimmung der Edelstahlplatten

Für die Ermittlung der Zugfestigkeit wurden unterschiedlich vorbehandelte Edelstahlzylinder und Edelstahlplatten miteinander verklebt. Vor der Zementierung der Prüfkörper wurden die Struktureigenschaften der Edelstahlplatten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht und die Rauhtiefe der Edelstahloberflächen mit dem Rauheitsmessgerät SurfTest S 201 (Fa. Mitutoyo, Neuss) bestimmt. Für die Rauhtiefenbestimmung wurden Edelstahlplatten herangezogen, die entweder mit Korund der Größe 220 µm, 110 µm oder 50 µm sandgestrahlt wurden oder Edelstahlplatten die an der Schleifmaschine Metaserv 3000 (Fa. Buehler) mit Schleifpapier aufsteigender Körnung bis hin zur Politur bearbeitet wurden. Der Sensor des Messgerätes wurde zehnmal pro Platte an unterschiedlichen Stellen über die Edelstahlfläche bewegt, um die Rauhtiefe zu erfassen. Der Mittenrauhwert R_a gibt den mittleren Abstand eines Messpunktes auf der Oberfläche zur Mittellinie an. Er stellt den arithmetischen Mittelwert der Abweichungen von dieser Bezugslinie dar und wird wie folgt berechnet :

$$R_a = \frac{1}{M N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n) - \langle z \rangle|$$

wobei sich der Mittelwert durch

$$\langle z \rangle = \frac{1}{M N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n)$$

berechnen lässt.

R_q entspricht der quadratischen Rauheit und wird aus dem Mittel der Abweichungsquadrate berechnet:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}$$

Um die Struktureigenschaften der Edelstahlplatten unterschiedlicher Vorbehandlung auf der Basis der Bragg-Gleichung zu untersuchen, wurden die Metallplatten in die Haltevorrichtung des Röntgendiffraktometers D 5005 (Fa. Siemens/ Bruker AXS,

Karlsruhe) eingespannt. Die hierbei verwendete monochromatische Anregungswellenlänge $K\alpha$ betrug bei verwendeter Kupferanode $1,5405 \text{ \AA}$ ($0,154 \text{ nm}$) mit einem Einstrahlwinkel von 5° . Als Detektor diente ein Zählrohr. Die Röhrenspannung betrug 40 kV , der Röhrenstrom 40 mA .

Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Dabei ist:

d der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen

λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung

θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Glanz- oder Braggwinkel)

n ist eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt

3.3 Bestimmung der Zugfestigkeit unter veränderten Ausgangsbedingungen

3.3.1 Herstellung der Prüfkörper

Als Prüfkörperbestandteile dienten Edelstahlzylinder mit einem Umfang von 10 mm und einer Länge von 65 mm und Edelstahlplatten mit einer Größe von 20 mm^2 , die in der hauseigenen Werkstatt hergestellt wurden. Bevor die Edelstahlkomponenten mit den jeweiligen Zementen verklebt wurden, wurden die zu verklebenden Edelstahlflächen je nach Versuchsreihe vorbehandelt. Als Strahlmittel kam zum einen Korox (Fa. BEGO, Bremen), ein Edelkorund-Strahlmittel aus $99,6\%$ Aluminiumoxid ohne silikogene Bestandteile, unterschiedlicher Körnung (Korox $50 \mu\text{m}$, $110 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$ Korund) zum Einsatz. Nachdem die Prüfkörperflächen 30 s mit $2,5 \text{ bar}$ sandgestrahlt wurden, wurden die Oberflächen mit ölfreier Druckluft von Korundrückständen befreit. Zum Vergleich wurde die Haftfestigkeit nach erfolgter tribochemischer Konditionierung und Silikatisierung der Metalloberflächen untersucht. Gemäß des Rocatec®-Verfahrens (Fa. 3M ESPE, Seefeld) wurden die Prüfkörperoberflächen zunächst mit Rocatec® Pre (Korund der Korngröße $110 \mu\text{m}$) und anschließend mit einem Spezialstrahlmittel Rocatec® Plus ($2,5 \text{ bar}$ bis zum ertönen des Signals), das neben Korund schichtbildende Zusätze enthält, tribochemisch beschichtet. Die Oberflächenbehandlung mit Rocatec® Pre dient der Reinigung und Aktivierung des Metallgerüsts, Rocatec® Plus führt beim Auftreffen auf Metall zur Bildung einer oberflächlichen keramischen Schicht. Anstelle des

Auftragens einer Silanlösung ESPE™ Sil (Fa. 3M ESPE, Seefeld) erfolgte die direkte Zugabe zur Monomerflüssigkeit. Nach erfolgter Vorbehandlung der Prüfkörper wurden nun die Zementkomponenten entsprechend der Versuchsreihe entweder im Verhältnis 2 Teile Polymer zu einem Teil Monomer, oder 2 Teile Polymer zu 1,1 Teilen Monomer auf einer Einwaage ermittelt und von Hand angemischt. Die Verklebung der Prüfkörper erfolgte, nachdem der Zement nicht mehr an den Handschuhen klebte, mit Hilfe einer Zementiervorrichtung, die in der hausinternen Werkstatt angefertigt wurde. Diese hatte zum Ziel einen reproduzierbaren orthogonalen Verbund sowie eine belastungsfreie Entnahme der Prüfkörper nach einer primären Aushärtungszeit sicherzustellen. Sie bestand aus zwei Edelstahlsegmenten, einer Grundplatte mit Abstandshaltern für die Prüfkörperplättchen und einer aufschraubbaren Halterung mit Bohrungen zur Aufnahme der Prüfkörperzylinder. Die Bohrungen des oberen Segments wurden derart ausgerichtet, dass sie sich im verschraubten Zustand mittig zwischen zwei Abstandshaltern befanden, der Durchmesser der Bohrungen entsprach, mit minimaler Größenabweichung, dem Durchmesser der Edelstahlzylinder. So konnten die Prüfzylinder mittig und senkrecht mit den Edelstahlplatten verbunden werden. Dabei gewährleistete ein eingelegter Kunststoffring zwischen Prüfzylinder und Prüfplatte mit einem Innenradius von 2,66 mm und einer Höhe von 2 mm eine definierte und reproduzierbare Klebe- bzw. Zementfläche von 22,23 mm. Nachdem die Zemente angemischt und der Handschuhetest durchgeführt wurde konnten sie in die bereits auf den Edelstahlplatten positionierten Polypropylen Ringen gefüllt werden, um mit dem Zylinder verklebt zu werden. Ein 2002,1 g schweres Gewicht das auf die Edelstahlzylinder gelegt wurde, übte dabei einen konstanten Druck in der primären Aushärtungszeit aus. Im Anschluss wurden die Prüfkörper aus der Vorrichtung entnommen, um für weitere 24 h bei Raumtemperatur auszuhärten. Nach dieser sekundären Aushärtephase wurden die Chargen entweder direkt auf ihre Zugfestigkeit geprüft oder sie wurden zum Zwecke der künstlichen Alterung für weitere 2 Wochen in PBS-Puffer in einem Heißluftschrank (Fa. Memmert) bei 70 °C ausgelagert. Bei PBS handelt es sich um eine phosphatgepufferte, physiologische Kochsalzlösung mit einem pH-Wert von 7,4. Der Puffer wurde nach genauen Angaben wie folgt erstellt: 8 g Natriumchlorid (Fa. Merck, Darmstadt), 1,1 g Dinatriumhydrogenphosphat (Fa. Merck, Darmstadt) und 0,2 g Kaliumhydrogenphosphat (Fa. Merck, Darmstadt) wurden in 1000 ml Reinstwasser, das bei

121 °C 30 Minuten autoklaviert wurde (Autoklav Typ 3870 ELV, Fa. Duttnauer) rückstandslos aufgelöst. Es wurden jeweils 10 Prüfkörper pro Zement und Versuchsreihe angefertigt. Anschließend wurde die Prüfung der Zugfestigkeit an der statischen Materialprüfmaschine Zwick 1445 (Fa. Zwick, Ulm) vorgenommen.

3.3.2 Variation des Anmischverhältnises der Zementkomponenten

Die Vorbehandlung der zu verklebenden Prüfkörperoberflächen erfolgte bei dieser Versuchsreihe mit Korox der Korundgröße 110 µm. Das Anmischverhältnis der Zementkomponenten betrug 2 Teile PMMA-Pulver zu 1,1 Teilen Monomerflüssigkeit. Die Verarbeitung des Zements sowie die Herstellung der Prüfkörper erfolgte analog zu Kapitel 3.3.1. Insgesamt wurden 20 Prüfkörper pro Zement hergestellt und nach ihrer primären Aushärtungsphase für weitere 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Bei jeweils 10 Prüfkörpern pro Zement wurde die Zugfestigkeit im Anschluss bestimmt, die restlichen Prüfkörper wurden vor der Zugfestigkeitsprüfung für 2 Wochen bei 70°C in einem PBS-Pufferbad ausgelagert.

3.3.3 Variation der Korngrößen des Strahlmittels Korund (Al_2O_3)

Um die Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit zu bestimmen wurden die Edelstahlprüfkörper in dieser Versuchsreihe mit 250 µm Korund (Aluminiumoxid) sandgestrahlt. Für den Biomet Bone Cement erfolgte die Vorbehandlung der Metalloberflächen zusätzlich mit 50 µm Korund und bei einer weiteren Charge wurden die Prüfkörperoberflächen mit Hilfe des Schleifgerätes Metaserv 3000 (Fa. Buehler) und Schleifpapier aufsteigender Körnung poliert. Die Rauhtiefe der unterschiedlich behandelten Edelstahlplatten wurde mit dem Rauheitsmessgerät SurfTest S 201 (Fa. Mitutoyo, Neuss) ermittelt. Das Anmischverhältnis der Zementkomponenten betrug den Herstellerangaben entsprechend, 2 Teile Polymer zu einem Teil Monomer. Die Vorgehensweise bei der Prüfkörperherstellung wurde analog zu der Beschreibung in Kapitel 3.3.1 durchgeführt. Auf Chargen, die den Prozess der künstlichen Alterung durchliefen, wurde jedoch verzichtet. Alle Chargen wurden nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur auf ihre Zugfestigkeit überprüft.

3.3.4 Zugabe eines Haftvermittlers

In dieser Versuchsreihe wurde die Verbundfestigkeit der beiden mit HEMA-P modifizierten Biomet Bone Zemente und des Biomet Bone Cements nach unterschiedlicher tribochemischer Vorbehandlung der Prüfkörperoberflächen und

unter Verwendung des Silanhaftvermittlers ESPE™ Sil (Fa. 3M ESPE, Seefeld) getestet. Die tribochemische Vorbereitung der Prüfkörperoberflächen erfolgte bei einer Charge ausschließlich mit Korox 110 µm Korund (Aluminiumoxid) für 30 s bei 2,5 bar. Danach wurden die Oberflächen mit ölfreier Druckluft gereinigt und zeitnah verklebt. Bei einer weiteren Charge wurde das Rocatec®-Verfahren, welches die Verwendung von zwei unterschiedlichen Strahlmitteln beinhaltet, angewendet. Das Prinzip beider Methoden beruht auf einer tribochemischen Beschichtung des Metalls, d.h. durch mechanische Energie werden chemische Bindungen erzeugt. Das Sandstrahlen wurde mit einem Rocatec® durchgeführt, einem für dieses Verfahren optimierten Sandstrahlgerät. Die zu verklebenden Edelstahlflächen wurden 30 s mit Rocatec®-Pre abgestrahlt. Danach wurden die Prüfkörperoberflächen mit Rocatec® Plus sandgestrahlt bis der Signalton zu vernehmen war. Abschließend wird bei diesem Verfahren üblicherweise eine einkomponentige Silanlösung (Espe Sil) direkt dem Metall aufgetragen, wodurch der chemische Verbund zum PMMA-Zement ermöglicht wird. Dieser Schritt wurde in der Versuchsreihe umgangen, indem der Silanhaftvermittler der Monomerflüssigkeit im Verhältnis 1:10 (Haftvermittler:Monomer) beigemischt wurde. Das Mischungsverhältnis der PMMA-Knochenzementkomponenten betrug 2:1 (Polymer zu Monomer+Haftvermittler). Analog zur Vorgehensweise in Kapitel 3.3.1 wurden die Prüfkörper hergestellt und sowohl nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur, als auch nach dem Prozess der künstlichen Alterung auf ihre Zugfestigkeit überprüft.

3.3.5 Prüfung der Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeitswerte wurden an der statischen Materialprüfmaschine Zwick 1445 (Fa. Zwick, Ulm) ermittelt, die Steuerung und Aufzeichnung des Versuchsablaufes wurde von einem Computer übernommen. Die Prüfkörper wurden nacheinander mit einem Bolzen, der durch die Bohrung des Zylinders gesteckt wurde, im oberen Teil der Prüfmaschine befestigt, während die Edelstahlplatte durch eine Halterung im unteren Teil der Maschine gleichmäßig umfasst wurde.

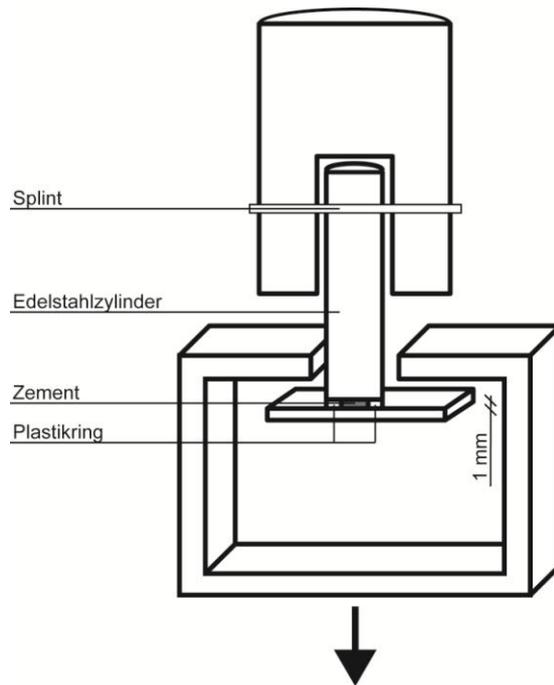


Abbildung 4: Schematische Darstellung der durch PMMA-Zement verbundenen Prüfkörperteile in der Materialprüfmaschine zur Bestimmung der Zugfestigkeit.

Der Prüfvorgang wurde so gesteuert, dass der untere Teil der Prüfmaschine mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min solange in der Längsachse nach unten bewegt wurde bis eine Vorkraft von 5 Newton erreicht war. Diese Vorlast von 5 Newton wurde nun 3 s gehalten, bevor die eigentliche Messung der Zugfestigkeit begann und der untere Teil jetzt mit einem konstanten Vorschub von 0,5 mm/min nach unten bewegt wurde. Die auftretenden Zugbelastungen wurden bis zum Zeitpunkt des Verbundversagens, welches der Belastungsgrenze entspricht, aufgezeichnet. So ließ sich die maximale Zugkraft ermitteln, die zum Verbundversagen führte. Diese Prüfung wurde für alle Chargen, also 10 Prüfkörper pro Zement und Versuchsreihe durchgeführt.

3.4 Ermittlung der Druckfestigkeit

Die Widerstandskraft eines Werkstoffes gegen Druckbelastung wird als Druckfestigkeit definiert und errechnet sich wie folgt:

$$\text{Druckfestigkeit [MPa]} = F_{\max} / (l \times b)$$

$$F_{\max} = \text{Bruchkraft [N]}$$

$$l \times b = \text{Auflagefläche [mm}^2\text{]}.$$

Die Bruchkraft ist als jene Kraft in Newton definiert, die zum Zeitpunkt des Materialbruchs bzw. der oberen Materialbelastungsgrenze als Druckkraft ausgeübt wird.

Der Elastizitätsmodul ist ein Materialkennwert, der den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei der Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten beschreibt. Der Betrag des Elastizitätsmoduls ist umso größer, je mehr Widerstand ein Material seiner Verformung entgegensetzt. Der Elastizitätsmodul ist die Proportionalitätskonstante im Hookeschen Gesetz.

Der Elastizitätsmodul ist als Steigung des Graphen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei einachsiger Belastung innerhalb des linearen Elastizitätsbereichs definiert. Dieser lineare Bereich wird auch als *Hookesche Gerade* bezeichnet.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \text{const.}$$

Dabei bezeichnet σ die mechanische Spannung (Normalspannung, nicht Schubspannung) und ϵ die Dehnung. Die Dehnung ist das Verhältnis von Längenänderung zur ursprünglichen Länge. Die Einheit des Elastizitätsmoduls ist die einer Spannung:

$$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}, \text{ SI-Einheiten: } \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (\text{Pascal})$$

Der Elastizitätsmodul wird als Materialkonstante bezeichnet, da mit ihm und den Querkontraktionszahlen das Elastizitätsgesetz aufgestellt wird. Der Elastizitätsmodul ist aber nicht bezüglich aller physikalischen Größen konstant. Er hängt von verschiedenen Umgebungsbedingungen wie z.B. Temperatur, Feuchtigkeit oder der Verformungsgeschwindigkeit ab.

3.4.1 Herstellung der Prüfkörper

Für die Druckfestigkeitsprüfung wurden die drei InnoTERE-Zementmischungen basierend auf Degacryl®- und Stryker-Komponenten, PM 10, PM 11 und SPM 10 herangezogen. Die Herstellung und Druckprüfung der zylindrischen Zementprüfkörper wurde gemäß ISO 5833 durchgeführt. Die hierfür verwendete Pressform bestand aus einem perforierten Edelstahlzylinder mit einer Höhe von 12 mm und einem Durchmesser von 25 mm. Die Edelstahlform war mit fünf gleichmäßig verteilten Bohrlöchern versehen, die einen Durchmesser von 6 mm und eine Höhe von 12 mm aufwiesen. Zwei Edelstahlendplatten mit einem Durchmesser von 25 mm

und einer Höhe von 10 mm, die ober- und unterhalb des perforierten Zylinders platziert wurden, dienten als Formabschluss. Die Zylinderform wurde mit einem Silikonspray behandelt, die Endplatten jeweils mit einer Polyethylenfolie überzogen, um die Prüfkörper nach der Aushärtephase schonend entfernen zu können. Das Anmischverhältnis betrug bei allen Zementen 5 g Polymer zu 2,5 g Monomer. Bei der Zementmischung SPM 10 kam Stryker-MMA zum Einsatz, bei PM 10 und PM 11 Biomet-MMA. Die Zemente wurden manuell und ohne den Einsatz eines Vakuumgeräts angerührt. Nach der Anmischphase wurden die Zementmodifikationen innerhalb einer Minute in die Bohrlöcher der Zylinderform, die bereits auf einer der beiden Endplatten lag, eingepresst. Nach Platzierung der zweiten Endplatte wurde das Zylindersystem nun für eine Stunde in einen Schraubstock eingespannt. Im Anschluss wurden zunächst die Endplatten entfernt um die Prüfkörper mit Hilfe einer Stanzvorrichtung aus der Zylinderform vorsichtig entfernen zu können. Nach 24 stündiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden jeweils fünf Zementprüfkörper pro Zementmodifikation (h 12 mm/ \varnothing 6 mm) auf ihre Druckfestigkeit untersucht.

3.4.2 Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeitsprüfung wurde an der Materialprüfmaschine 1445 (Fa. Zwick/Roell, Ulm) durchgeführt und die Materialkennwerte von einem Computer aufgezeichnet. Die Prüfkörper wurden mittig platziert und nacheinander getestet. Der Versuchsablauf wurde so gesteuert dass eine Platte im oberen Teil der Maschine auf den Prüfkörper mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mm/min zu bewegt wurde. Nachdem eine Vorkraft von 1 Newton erreicht war änderte sich die Vorschubgeschwindigkeit auf 20,8 mm/min und wurde bis zum Bruch des Zylinders, bzw. bis zum Überschreiten der oberen Dehnungsgrenze beibehalten.

3.5 Prüfkörperherstellung und Durchführung der Dauerschwingprüfung

Für den dynamischen Belastungsversuch, dem sogenannten Hüftprüfstandversuch, wurden Femurschaftimplantate aus Edelstahl in Femurknochen implantiert und nach ISO 7206-4 Richtlinien getestet (Abbildung 5). Hierfür wurden von der Firma InnoTERE die PMMA-Pulvermischungen PM10, PM11 und SPM10 zur Verfügung gestellt. PM 10 und PM 11 sind PMMA-Polymere, die in Verwendung mit Biomet MMA im Verhältnis 2:1 zum Einsatz kamen, SPM 10 ist eine modifizierte Stryker-PMMA-Pulvermischung, die mit Stryker-MMA im Verhältnis 2:1 vermengt wurde. Im Gegensatz zu den statischen Materialprüfungen wurden die Zemente des

dynamischen Versuchs in eigens modifizierten Anmischsystemen unter Vakuum angemischt. Die Anmischsysteme Optipac® (Fa. Biomet) enthielten ursprünglich Refobacin® Bone Cement und Biomet Methylmethacrylat und sind handelsübliche Fabrikate der Firma Biomet. Der Refobacin Zement wurde entfernt und die Anmischsysteme wurden sorgfältig gereinigt, bevor sie jeweils mit einer der drei Polymermodifikationen befüllt wurden. Für die Stryker-Mischung wurde zusätzlich das Monomer gegen Stryker-MMA ausgetauscht. Die Edelstahlprothesen wurden dem Rocatec®-Verfahren entsprechend, tribochemisch vorbehandelt. Hierfür wurden Sie mit Hilfe eines Sandstrahlgerätes, dem Rocatector, zunächst mit Rocatec Pre (Al_2O_3 , $110\mu\text{m}$) zur metallischen Oberflächenaktivierung abgestrahlt. Danach kam Rocatec Plus zum Einsatz, was zur Bildung einer oberflächlichen Silikat-Schicht führte, deren dunkles und mattes Erscheinungsbild eine gute optische Kontrolle gewährleistete. Abschließend wurde eine einkomponentige Silanlösung aufgetragen um einen chemischen Verbund zum PMMA-Zement zu ermöglichen. Die Implantation erfolgte unter klinischen Bedingungen im OP-Saal und wurde von einem erfahrenen Operateur und einem OP-Assistenten durchgeführt. Dabei wurden die Zemente in den Optipac Anmischsystemen unter Vakuum angerührt und über einen Spritzenaufsatz in den künstlichen Knochen von proximal eingebracht. Anschließend wurden die Femurschaftimplantate platziert. Nach einer sekundären Aushärtephase von 24 h wurden die künstlichen Knochen samt Hüftendoprothese in der hauseigenen Werkstatt über eine spezielle Vorrichtung in Technovit eingebettet, um die geforderte sagittale ($9^\circ \pm 1^\circ$) sowie frontale ($10^\circ \pm 1^\circ$) Kippung des Prothesenschaftes zu gewährleisten (Abbildung 5).



Abbildung 5: Darstellung des Femurschaftimplantats mit künstlichem Femur. Ummantelung mit Technovit für die Dauerschwingprüfung an einer servohydraulischen Materialprüfmaschine.

Der Hüftprüfstandversuch wurde an der servohydraulischen Materialprüfmaschine REL2100 (Fa.Roell/Amsler) im wässrigen Milieu (physiolog.NaCl-Lösung) bei 37 °C durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Femurknochen der dynamischen Belastung von 3000 N nicht stand halten konnten. Bei allen drei Prüfkörpern zeigten sich nach circa 1000 Zyklen Materialermüdungserscheinungen des künstlichen Knochens, die zum Bruch der Femora und somit zum Abbruch des Versuchs führte. Um dennoch die Haftstabilität und die Zementmorphologie nach dynamischer Belastung beurteilen zu können, wurde ein vereinfachter Prüfstandversuch durchgeführt. Die Schaftprothesen wurden durch einen Edelstahlzylinder ($h=80$ mm, $\varnothing =13$ mm) ersetzt. Die Zementierung erfolgte mit Hilfe einer Teflonform, die für alle drei Versuchskörper verwendet wurde, um eine reproduzierbare Dicke und Höhe des Zementmantels zu gewährleisten (Abbildung 6). Die zylinderförmige Teflonform war derart beschaffen, dass im unteren Drittel eine Aussparung entsprechend des Durchmessers des Edelstahlzylinders verblieb, um diesen exakt positionieren zu können, während die oberen 2/3 mit einem größeren Radius versehen wurden, um den Zement aufzunehmen. Die Zylinder konnten mittig in der Form platziert werden und die obere Aussparung wurde dazu genutzt den Zement gleichmäßig bis zum Teflonrand einzubringen. Die Anwendung und Verarbeitung der Zemente erfolgte wie in diesem Kapitel bereits beschrieben(s.o.). Nach der primären Aushärtungszeit in der Teflonform und einer sekundären Aushärtungsphase von 24 h bei Raumtemperatur wurden die Modellkörper in Anlehnung an ISO 7206-4 der Dauerschwingprüfung unterzogen. Die Prüfung erfolgte Computer gesteuert und wurde mit jeweils 10^6 Zyklen bei 10 Hz und einem der Modellgröße angepassten Belastungsdruck von maximal 800 N durchgeführt. Während der Be- und Entlastungszyklen wurden die Probenkörper dauerhaft von einer physiologischen Natriumchloridlösung umspült, um sich den Bedingungen *in vivo* anzunähern. Nach Beendigung der Belastungszyklen und Aufzeichnung der Dauerbelastungskennwerte wurde auf einen Ausstoßversuch verzichtet um die Metall-Zementgrenze hinsichtlich ihres Verbundverhaltens elektronenmikroskopisch untersuchen zu können.



Abbildung 6: Teflonform und Edelstahlzylinder zur Herstellung der Prüfkörper für den vereinfachten Hüftprüfstandversuch. Querschnitt eines Prüfkörpers nach erfolgter Hochdruckwasserstrahlschneidetechnik.

3.5.1 Beurteilung der Zementmatrixes

Nach Abschluss des Dauerbelastungsversuchs wurden die Prüfkörper mittels Hochdruckwasserstrahlschneidetechnik (Fa. Labus, Schweinfurt) entlang ihrer Querachse in jeweils drei gleiche Teilkörper, mit einer Höhe von 5 mm, zertrennt (Abbildung 6). Anschließend wurden die einzelnen Prüfkörperquerschnitte mit Gold bedampft und unter dem Rasterelektronenmikroskop (DSM, Fa. Zeiss/Oberkochen) beidseitig betrachtet. Die Morphologie der Zementmatrixes wurde qualitativ hinsichtlich Rissbildung als auch quantitativ bezüglich Spaltbildung an der Zement/Edelmetall Grenzfläche untersucht.

4 ERGEBNISSE

Ziel dieser Arbeit war es, die unterschiedlich modifizierten Zemente auf ihre Zugfestigkeit unter veränderten Vorbehandlungs- bzw. Anwendungsvoraussetzungen zu untersuchen und mit dem herkömmlichen Biomet Bone Cement zu vergleichen. Zusätzlich wurde für drei dieser Zemente sowohl die Prüfung der Druckfestigkeit als auch ein vereinfachter Hüftprüfstandversuch durchgeführt, um Riss- und Spaltbildungen der Zemente am Metall/Zement Interface sowie deren Oberflächenstruktur nach dynamischer Belastung, elektronenmikroskopisch untersuchen zu können.

4.1 Zugfestigkeitsversuche

Die Zugfestigkeit der Zemente, HEMA-P modifizierter Knochenzement, Hema-P Natriumcarbonat und Calciumchlorid modifizierter Zement und des Biomet Bone Cement wurde in Abhängigkeit von unterschiedlich bearbeiteten Oberflächen, abweichenden Mischungsverhältnissen der Zementkomponenten und der Zugabe eines Haftvermittlers geprüft. Um einen eventuellen Einfluss auf die Hydrolysebeständigkeit aufzuzeigen, wurden die Zugfestigkeiten auch nach künstlicher Alterung im PBS-Bad ermittelt. Nach differenzierter Vorbehandlung der Prüfkörper und Bestimmung des Verhältnisses der Zementkomponenten, erfolgte die Verklebung der Edelstahlzylinder und Edelstahlplatten über eine Zementierhilfe orthogonal zueinander. Um eine reproduzierbare Zementklebefläche von 22,23 mm² zu gewährleisten, wurde ein Kunststoffring zwischen beide Prüfkörperteile gelegt. Die exakte Ausrichtung und Verklebung der Prüfkörper erforderte höchste Sorgfalt, da schon geringste orthogonale Abweichungen Schälkräfte während des Zugversuchs hervorrufen können. Diese beeinflussen das Testergebnis maßgeblich und führen zu verfälschten Materialkennwerten. Die relativ hohen Standardabweichungen ließen sich dennoch nicht vermeiden.

4.1.1 Verhältnis

Für die beiden ersten Chargen mit jeweils 10 Prüfkörpern pro Zement wurden die Zemente im Verhältnis 2 Teile PMMA-Polymer zu 1,1 Teile Monomer auf einer Analysenwaage ermittelt und im Anschluss verarbeitet. Die Edelstahlflächen wurden mit Korund 110 µm vorbehandelt. Die erste Charge wurde nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur geprüft, während die zweite Charge anschließend für weitere 15

Tage in einem PBS Pufferbad bei 70 °C gealtert wurde. Um eine temperaturbedingte Materialveränderung des Zementes zu vermeiden, wurde die Glasübergangstemperatur von PMMA-Zementen deutlich unterschritten.

Nach erfolgter Materialprüfung ergaben sich für die bei Raumtemperatur gelagerten Biomet Zementproben durchschnittliche Zugfestigkeitswerte von 6,03 MPa. Die Hema-P Modifikation erreichte mit 5,85 MPa ihre geringfügig niedrigere Belastungsgrenze, während die Natriumcarbonat/Calciumchlorid Modifikation schon mit 2,13 MPa ihren durchschnittlichen Zugfestigkeitswert erreichte. Dieser Modifikationstyp konnte nach dem künstlichen Alterungsprozess nicht mehr getestet werden, da sich bereits alle Edelstahlplatten vom Zementverbund gelöst hatten. Für den Biomet Bone Cement ließ sich nach 15-tägiger Lagerung in 70° C PBS ein durchschnittlicher Festigkeitswert von 2,67 MPa errechnen, der Wert der Hema-P Modifikation lag bei 2,24 MPa. Bei beiden messbaren Langzeituntersuchungen ergaben sich jedoch relativ hohe Standardabweichungen. In Abbildung 7 sind die entsprechenden Zugfestigkeitswerte dargestellt.

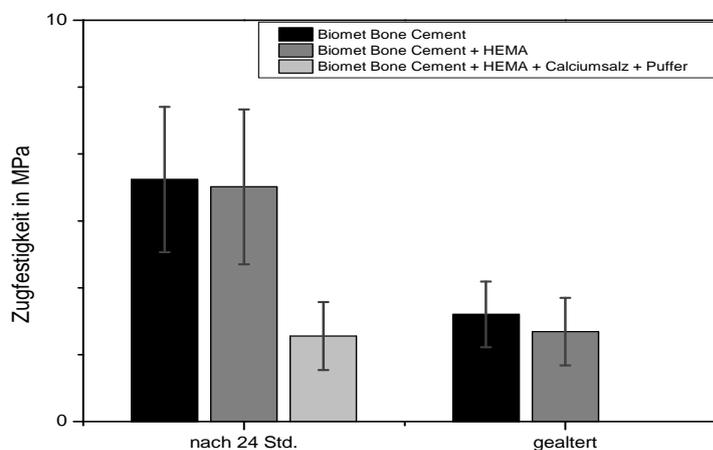


Abbildung 7: Zugfestigkeitswerte der beiden modifizierten Zemente und des Biomet Bone Cements in MPa unter Variation des Verhältnisses von 2 Teilen Polymer zu 1,1 Teilen Monomer. Die Zugfestigkeit ist sowohl initial als auch nach künstlicher Alterung dargestellt. Für die Modifikation mit HEMA-P, Natriumcarbonat und Calciumchlorid konnten die Zugfestigkeitswerte nicht ermittelt werden, da sich die Prüfkörperkomponenten schon während des Alterungsprozesses voneinander gelöst hatten.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 8) zeigen die Oberflächen der Zemente sowohl vor als auch nach dem künstlichen Alterungsprozess und anschließender Zugfestigkeitsprüfung. Die Zugfestigkeitsprüfung konnte bei der gealterten Charge des HEMA-P/Calciumchlorid/Natriumcarbonat Zementes nicht durchgeführt werden, da der Zementverbund dem 15-tägigen Alterungsprozess nicht stand halten konnte und sich die Prüfkörperkomponenten bereits voneinander gelöst hatten. Im Vergleich der Zementmorphologie des Biomet Bone Cements und der HEMA-P Zementmodifikation fällt bei den Raumtemperatur gelagerten Chargen kaum ein Unterschied auf. Die Oberfläche erscheint gleichmäßig und spiegelt die Struktur der sandgestrahlten Prüfkörperoberfläche wider, was auf eine gute mechanische Verankerung schließen lässt. Die Gegenüberstellung von gealterter zu initial gemessener Charge zeigt, dass sich die Morphologie des Biomet Bone Cements kaum verändert, während bei der HEMA-P Modifikation die Sandstrahlstruktur nicht mehr zu erkennen ist. Es zeigen sich Auswaschungen, die die Oberfläche porös erscheinen lassen. Das Erscheinungsbild der Modifikation mit HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid unterscheidet sich grundsätzlich von dem des Biomet Bone Cements und der HEMA-P Modifikation. Die Oberfläche wirkt sehr unregelmäßig, die Sandstrahlstruktur ist kaum wiedergespiegelt. Es zeigen sich kraterähnliche Hohlräume, die nach dem Alterungsprozess aufgequollen wirken. Die Auslagerung in PBS-Puffer scheint zu unterschiedlichen Ablagerungen zu führen.

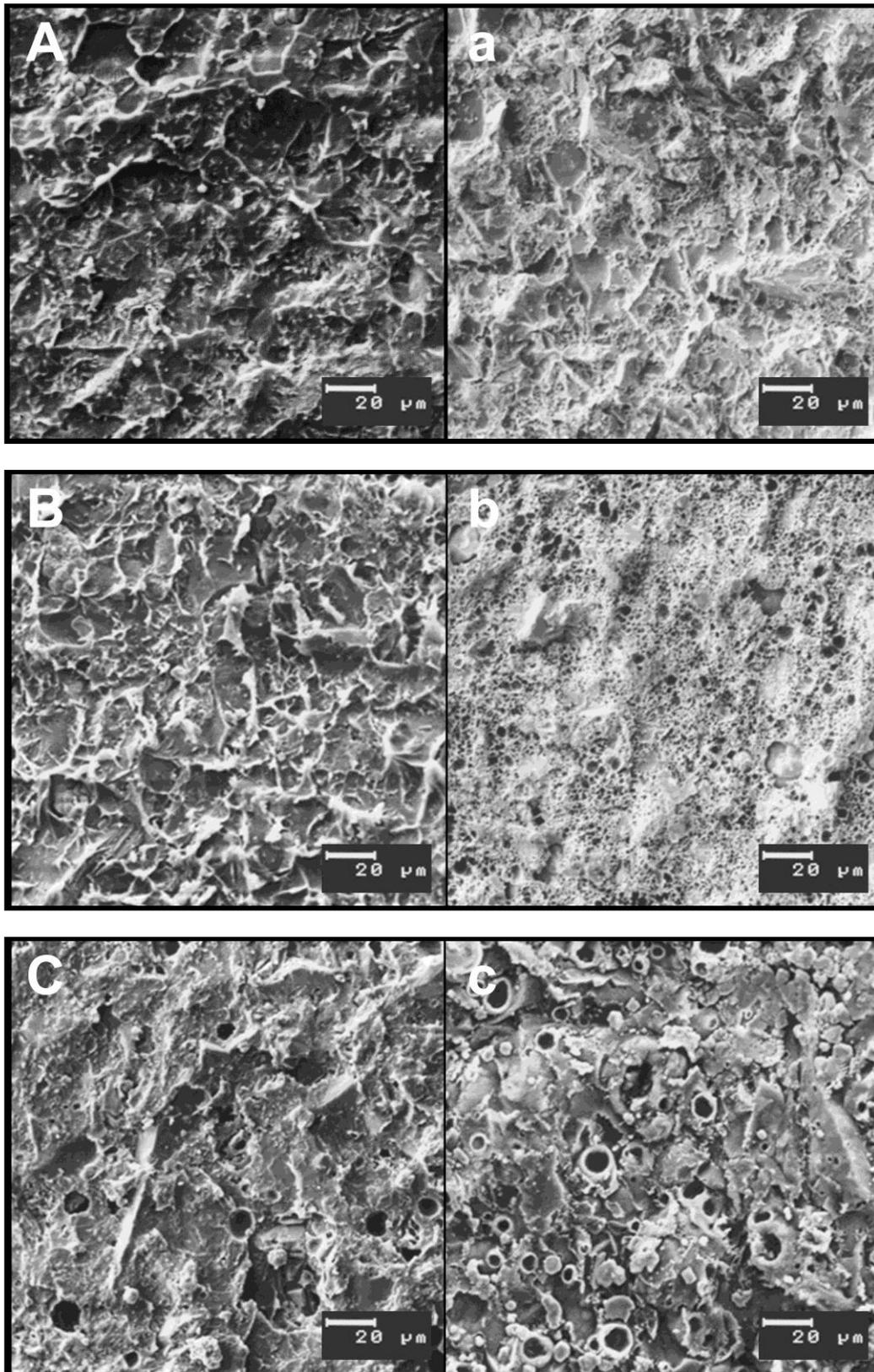


Abbildung 8: Verbundfläche des Biomet Bone Cements (A/a), des HEMA-P angereicherten Zements (B/b) und der HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zementmodifikation (C/c) nach erfolgter Zugfestigkeitsprüfung und Variation des Anmischverhältnisses 2:1,1. Oberflächendarstellung vor (Großbuchstaben) und nach künstlicher Alterung (Kleinbuchstaben).

4.1.2 Körnung

Um das Verhalten der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit bzw. -rauheit der Prüfkörper aufzuzeigen, wurden die Edelstahlflächen mit Korox (Fa. Bego, Bremen) unterschiedlicher Korngröße sandgestrahlt, oder poliert. Verwendung fanden hierbei Korox 50 und Korox 220. Die Oberflächen der Edelstahlplatten wurden auf ihre Rauhtiefe untersucht und deren strukturelle Zusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt. Die Rauhtiefen der einzelnen Edelstahlplatten wurde mit einem Rauheitsmessgerät (Fa. Mitutoyo) bestimmt und sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Rauhtiefenmesswerte der Edelstahlplatten unterschiedlicher Korundgrößen Sandstrahlung und im polierten Zustand.

| Messwerte | 50 μm | 110 μm | 220 μm | poliert |
|-----------|------------------|-------------------|-------------------|---------|
| Ra | 0,55 | 1,59 | 2,52 | 0,08 |
| Ry | 5,11 | 13,75 | 20,14 | 1,06 |
| Rz | 4,19 | 11,23 | 16,63 | 0,75 |
| Rq | 0,7 | 2,02 | 3,17 | 0,12 |

Bei der strukturellen Oberflächenanalyse mittels XRD zeigten sich in den Röntgendiffraktogrammen neben den Beugungsreflexen von Edelstahl Interferenzen, die auf vorhandenes Korund schließen lassen (Abbildung 9).

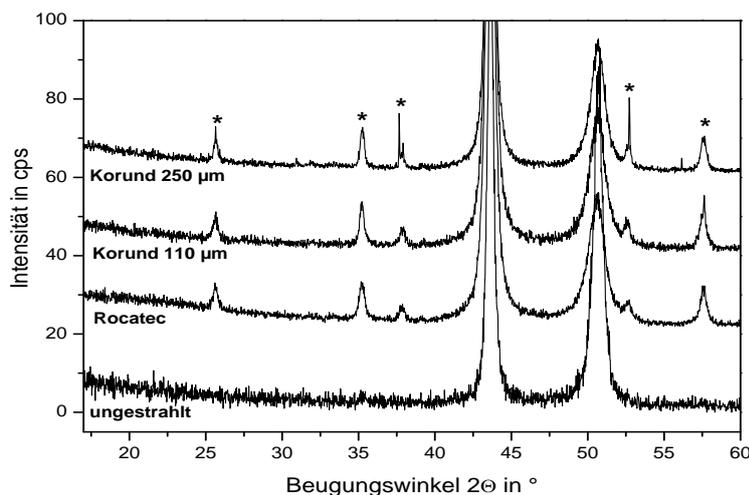


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich vorbehandelten Edelstahlplatten mit Korund 250 μm und 110 μm , sowie gemäß des Rocatec-Verfahrens, als auch in poliertem Zustand. Hohe Peaks entsprechen den Beugungsreflexen für Edelstahl. * sind Aluminiumoxid (Korund) zuzuordnen.

Die Zementkomponenten wurden laut Herstellerangabe im Verhältnis 2:1 angemischt und nach der primären Aushärtephase für weitere 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Auf eine weitere Charge zum Zwecke der künstlichen Alterung wurde verzichtet. Für den Biomet Bone Cement wurden alle drei Oberflächenbeschaffenheiten getestet, um den Einfluss der Oberflächengestaltung auf die Verbundfestigkeit deutlicher zu machen. Bei den HEMA-P und HEMA-P/Natriumcarbonat/Calciumchlorid Zementen wurden die Edelstahlkörper lediglich mit Korox 250 bearbeitet. Der herkömmliche Biomet Bone Cement zeigte im Vergleich einen erheblichen Anstieg der Zugfestigkeit bei größer gewähltem Strahlgut. Dies ist auf eine stabilere mechanische Verankerung zurückzuführen, die durch die Oberflächenrauigkeit der Prüfkörper und das Fließverhalten des Zements bestimmt wird. Die nachfolgenden Prüfkörper wurden entweder mit Aluminium-Oxid der Korngröße 50 µm vorbehandelt oder an einem Schleifgerät (Metaserv 3000 Fa. Buehler) mit Schleifpapier steigender Körnung (80-4000 µm) bis hin zur Politur bearbeitet. Die Verklebung erfolgte wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben über eine Zementiervorrichtung in orthogonaler Ausrichtung. Erwartungsgemäß zeigten sich sehr niedrige Durchschnittswerte bei den polierten Edelstahlproben von 1,49 MPa. Die Zugfestigkeit der mit 50 µm Korund bearbeiteten Prüfkörper lag ebenfalls im Durchschnitt mit 5,18 MPa deutlich unter der vergleichbaren Belastungsgrenze von 13,9 MPa bei den mit Korund 250 µm vorbehandelten Oberflächen. Die entsprechenden Zugfestigkeitswerte sind in Abbildung 10 aufgeführt. Im Vergleich der drei Zemente erreichte der Biomet Bone Cement nach erfolgter Vorbehandlung der Prüfkörper mit 250 µm Korund, den höchsten Zugbelastungskennwert von 13,9 MPa, die Hema-P Modifikation erreichte mit 11,09 MPa und der HEMA-P/Na₂CO₃/CaCl₂-Zement mit nur 4,43 MPa das Zugbelastungsmaximum (Abbildung 12).

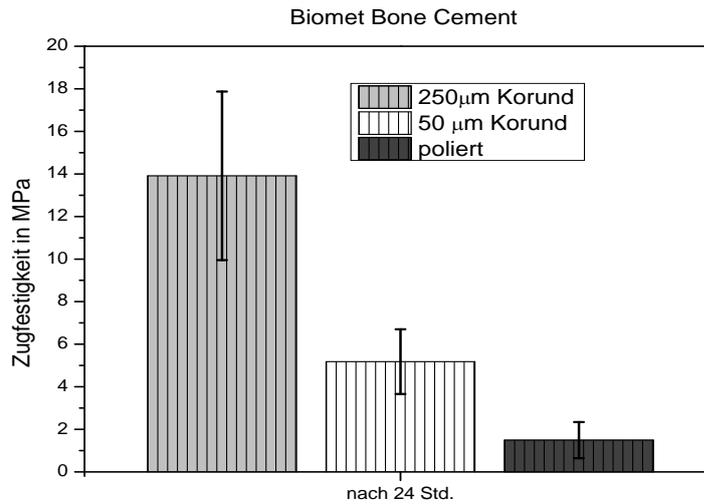


Abbildung 10: Zugfestigkeit des Biomet Bone Cements in MPa nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur. Zur Verwendung kamen Edelstahlprüfkörper, die entweder mit Korund 220µm oder 50µm vorbehandelt wurden, sowie im polierten Zustand.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 11) ist der Biomet Bone Cement bei gleicher Vergrößerung dargestellt. Die optischen Veränderungen resultieren aus der unterschiedlichen Vorbehandlung der Prüfkörperoberflächen mit Korund 50 µm, 110 µm, und 220 µm. Bei allen drei Abbildungen sieht die Oberfläche gleichmäßig aus und Lufteinschlüsse sind kaum zu erkennen. Jeweils dem größeren Strahlgut entsprechend, zeigt die Zementoberfläche vergrößerte Strukturen und Verzahnungen und stellt sich als Abdruck der jeweiligen Sandstrahlart, bzw. Strahlmittelgröße dar. Dies ist auf ein gutes Fließverhalten des Zementes zurückzuführen, wodurch eine bessere mechanische Verankerung des PMMA-Zements erreicht wird.

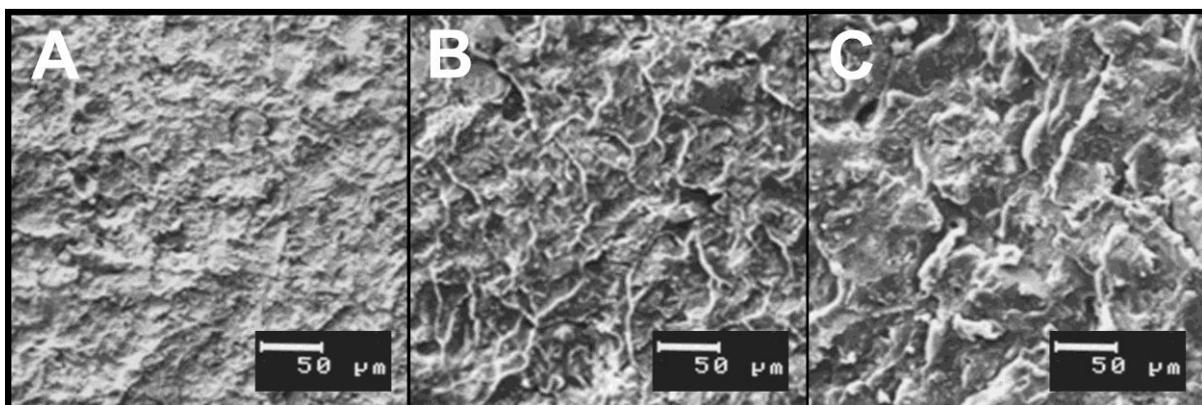


Abbildung 11: Oberflächenstruktur des Biomet Bone Cements nach erfolgter Zugfestigkeitsprüfung und unterschiedlicher Prüfkörper Vorbereitung mit dem Strahlmittel Al_2O_3 in den Korundgrößen 50 µm(A), 110 µm(B), 250 µm(C).

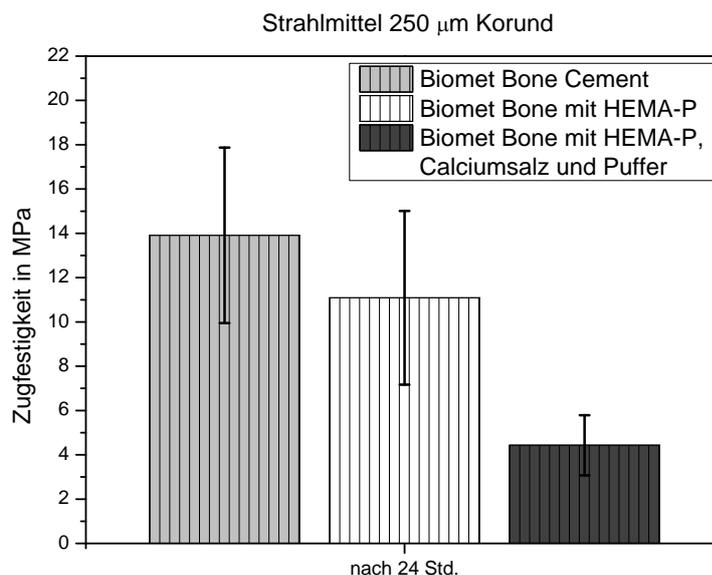


Abbildung 12: Zugfestigkeitswerte der beiden modifizierten PMMA-Zemente und des Biomet Bone Cements in MPa nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur und Vorbehandlung der Edelstahloberfläche mit Korund der Größe 250 μm .

In der elektronenmikroskopischen Darstellung (Abbildung 13) der Zementmodifikationen mit jeweils 110 μm und 220 μm Korundstrahlsand fällt die Porosität des HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zements in beiden Fällen auf. Das Oberflächenbild ist geprägt von Lufteinschlüssen und wirkt unregelmäßig. Die oberflächliche Struktur dieser Zementmodifikation zeigt im Vergleich beider Strahlarten keine wesentlichen Unterschiede und lässt somit kaum Rückschlüsse auf die Struktur der sandgestrahlten Edelmetalloberfläche zu. Bei der HEMA-P Modifikation sind nahezu keine Lufteinschlüsse erkennbar. Die Oberflächenstruktur wirkt einheitlicher, jedoch spiegelt das plattenartige, flächige Aussehen des Zementes, der mit 220 μm Korund behandelten Prüfkörper, keine eindeutige Verzahnung mit der Edelstahloberfläche wider. Eine verminderte Fließfähigkeit des Zementes könnte die Ursache sein.

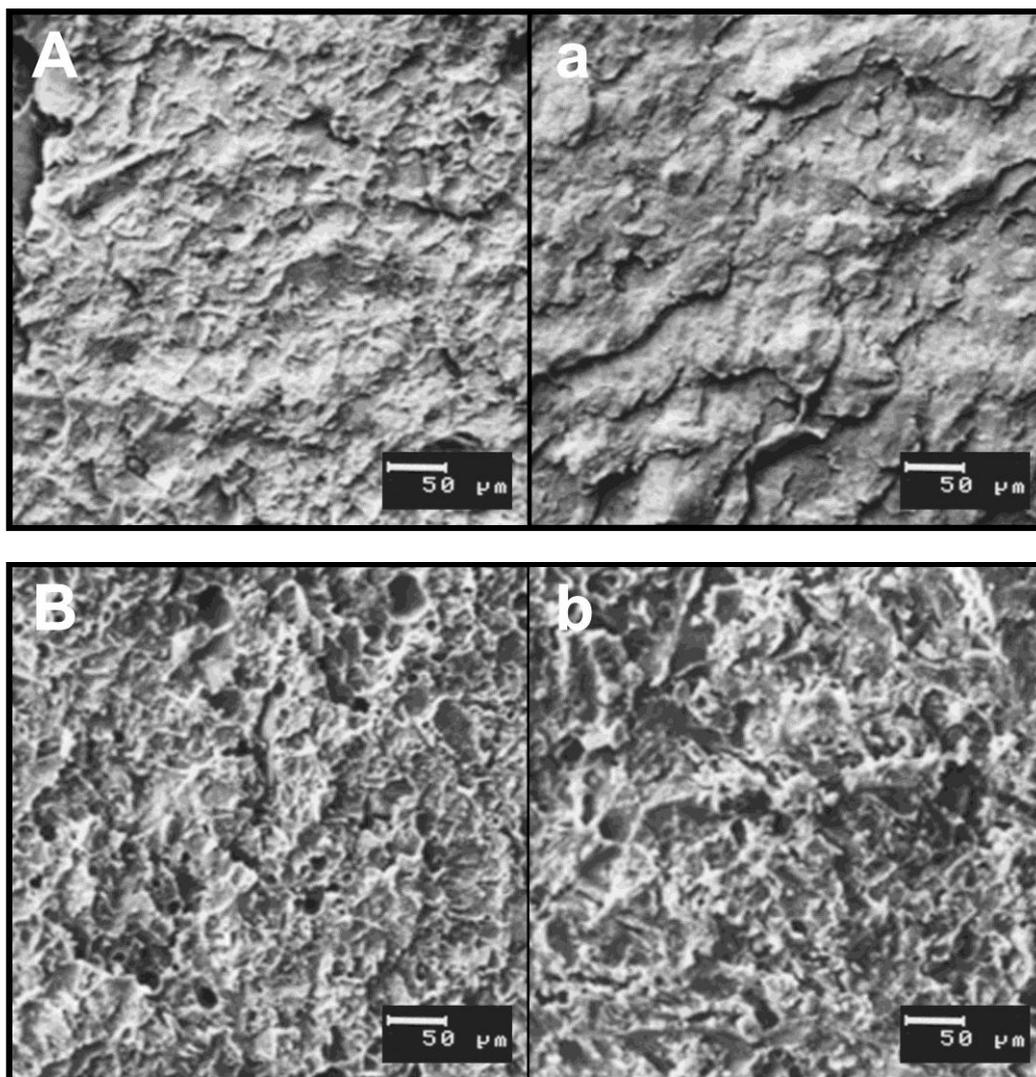


Abbildung 13: Oberflächenbeschaffenheit des HEMA-P modifizierten Zements (A/a) und des HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid modifizierten Zements (B/b) mit Korund 110 µm (Großbuchstaben) und Korund 250 µm (Kleinbuchstaben) nach Ermittlung der Zugfestigkeit.

4.1.3 Haftvermittler

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde das Monomer der Zemente mit einem flüssigen Silanhaftvermittler (Espe Sil Fa. 3M ESPE) im Verhältnis 10:1 angereichert. Dabei wurden 10 ml Biomet-MMA mit 1 ml Haftvermittler versetzt. Die Vorbehandlung der zu verklebenden Edelstahlflächen wurde für eine Charge ausschließlich mit Korund (110 µm) durchgeführt, während bei der zweiten Testreihe zusätzlich Silicium-Oxid (Rocatec®) zur tribochemischen Beschichtung eingesetzt wurde. Der Zement wurde im Verhältnis 5 g Polymerpulver zu 2,5 g Monomerflüssigkeit angemischt, wobei das Monomer schon den Haftvermittler enthielt. Die nachfolgende Verfahrensweise wurde analog zu den Versuchen in Kapitel 4.1 gewählt. Nach Zementierung, primärer Aushärtephase und

anschließender Raumtemperatur-Lagerung von 24 h wurde die erste Charge geprüft, nach weiteren 15 Tagen bei 70 °C im PBS Puffer-Bad die Zweite. Für die initial geprüfte Korox-Testreihe ergaben sich durchschnittliche Zugfestigkeitswerte des Biomet Bone Cements von 15,83 MPa, der HEMA-P-Modifikation von 15,06 MPa und des HEMA-P/Natriumcarbonat/Calciumchlorid-Zements von 7,83 MPa. Die relativ hohen Zugfestigkeitswerte verringerten sich jedoch nach künstlicher Alterung auf 3,15 MPa bei dem Biomet Bone Cement und 2,78 MPa bei der HEMA-P Modifikation (Abbildung 14). Bei der gealterten HEMA-P/Natriumcarbonat/ Calciumchlorid Zementmodifikation erfolgte keine Materialprüfung, da sich die Probenkörper bereits während des Alterungsprozesses voneinander gelöst hatten.

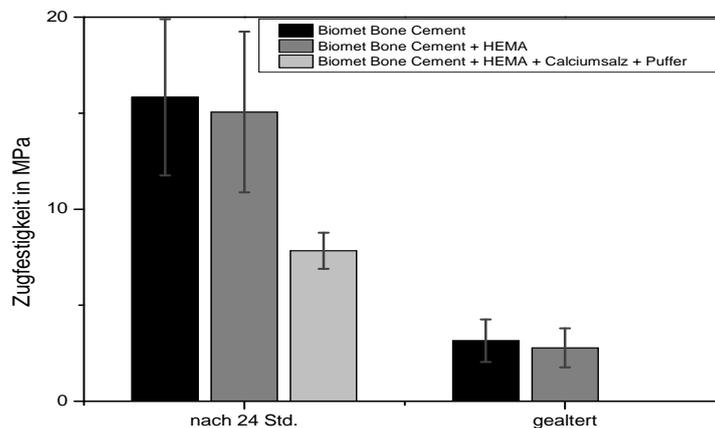


Abbildung 14: Zugfestigkeit der Zementmodifikationen und des Biomet Bone Cements initial und nach künstlicher Alterung. Die Vorbehandlung der Prüfkörper erfolgte mit Korox 110, das Verhältnis der Zementanteile betrug 2 Teile Polymer zu einem Teil Monomer, welches den Haftvermittler mit einem Volumenanteil von 10% bereits enthielt. Für die Modifikation mit HEMA-P, Calciumsalz und Puffer konnte die Zugfestigkeit nicht ermittelt werden, da sich der Zementverbund bereits während des Alterungsprozesses löste.

Die Aufnahmen zeigen die Oberflächenmorphologie der drei Zemente nach abgeschlossenem Alterungsverfahren und anschließender Zugfestigkeitsprüfung. Der Biomet Bone Cement (A) erscheint mit seinen Lufteinschlüssen sehr porös. Das Sandstrahlmuster ist aufgrund von Abrissen, bzw. Ablagerungen nur noch schlecht erkennbar. Die HEMA-P-Modifikation (B) weist hingegen noch optische Charakteristika des Strahlabdruckes auf, sie wirkt gleichmäßiger und weniger porös. Die Zementoberfläche des HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zements (C) ist von einem inhomogenen Erscheinungsbild geprägt. Da sich der Zementverbund schon binnen der 15-tägigen künstlichen Alterung löste, wurde auf

die Zugfestigkeitsprüfung verzichtet. Zwar zeigen sich nur wenig Lufteinschlüsse, die Struktur der sandgestrahlten Metalloberfläche ist jedoch nicht widergespiegelt (Abbildung 15).

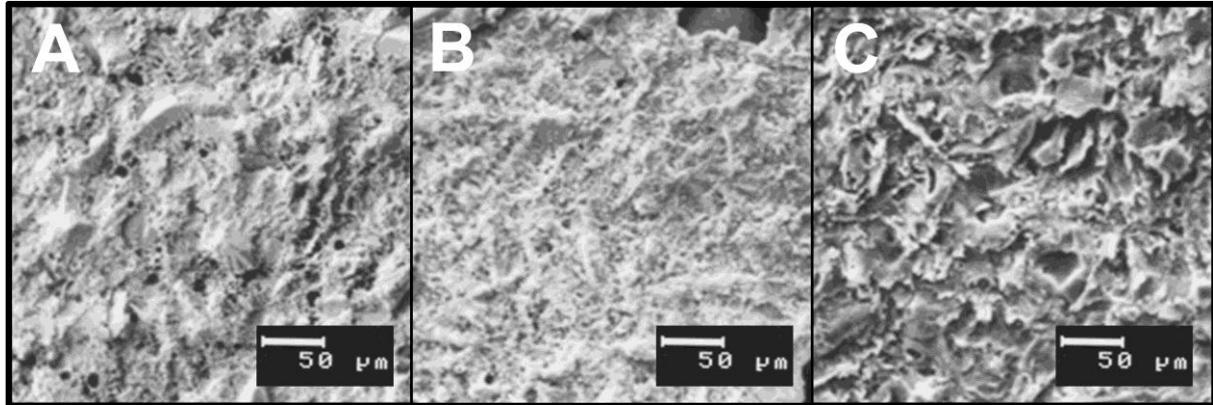


Abbildung 15: Oberflächendarstellung der drei Knochenzementvarianten nach erfolgter künstlicher Alterung und Prüfung der Zugfestigkeit. Die Metallflächen wurden mit Korund 110µm behandelt. Biomet Bone Cement(A), HEMA-P-Modifikation(B), HEMA-P/Natriumcarbonat/Calciumchlorid-Modifikation(C).

Bei der Rocatec®-Testreihe zeigten sich sowohl vor, als auch nach Lagerung im PBS Puffer relativ hohe Zugfestigkeiten mit Ausnahme des HEMA-P/Natriumcarbonat/Calciumchlorid Zements. Diese Zementmodifikation erreichte initial mit nur 3,6 MPa die Zugbelastungsgrenze, während der Zementverbund aber bei diesem Verfahren dem Alterungsprozess standhalten konnte und durchschnittlich 0,82 MPa Zugfestigkeit aufwies. Der HEMA-P-Zement erlangte mit seinen Prüfergebnissen von 14,08 MPa vor und 7,17 MPa nach künstlicher Alterung die höchsten Werte dieser Versuchsreihe. Die Zugfestigkeit des Biomet Bone Cements lag mit 14,02 MPa und 6,09 MPa nur gering unter der des HEMA-P Zements (Abbildung 16).

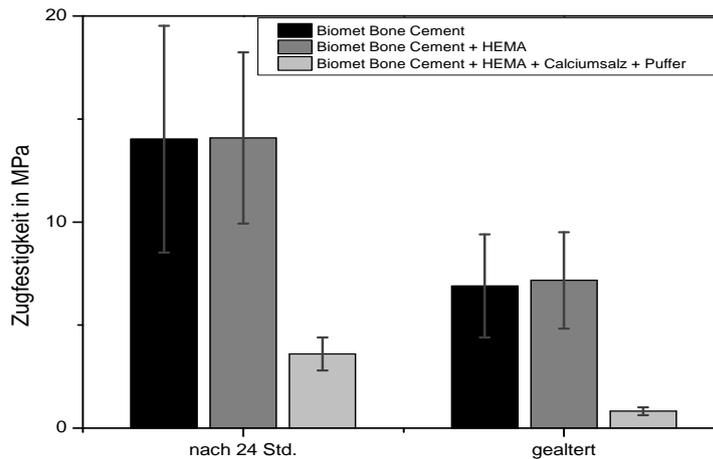


Abbildung 16: Zugfestigkeitswerte in MPa der beiden Biomet Bone Cement-Modifikationen mit HEMA-P und HEMA-P mit Natriumcarbonat und Calciumchlorid sowie des Biomet Bone Cements initial und nach 15-tägigem künstlichen Alterungsprozess. Die Sandstrahlung erfolgte gemäß des Rocatec-Verfahrens mit RocatecPre und RocatecPlus, der Haftvermittler wurde im Verhältnis 1:10 dem Monomer beigegeben. Das Verhältnis der zu mischenden Zementkomponenten betrug 2:1(Polymer:Monomer).

In den REM-Aufnahmen sind die gealterten Oberflächenstrukturen der 3 Zemente nach erfolgter Materialprüfung in jeweils 2 Vergrößerungen dargestellt. Der Biomet Bone Zement zeigt ein homogenes Erscheinungsbild und spiegelt die sandgestrahlten Strukturen der Prüfkörperfläche wider. Kleinere Lufteinschlüsse sind zu erkennen. Die HEMA-P Modifikation fällt durch eine breitflächige, eher glatte Oberfläche auf. Die Verzahnung mit der Metalloberfläche scheint dadurch weniger ausgeprägt. Kleinste kugelförmige Ablagerungen sind bei allen Zementen in der höheren Vergrößerung zu sehen. Der HEMA-P Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zement zeigt kraterähnliche, blasenartige Ausstülpungen bzw. Gebilde (Abbildung 17).

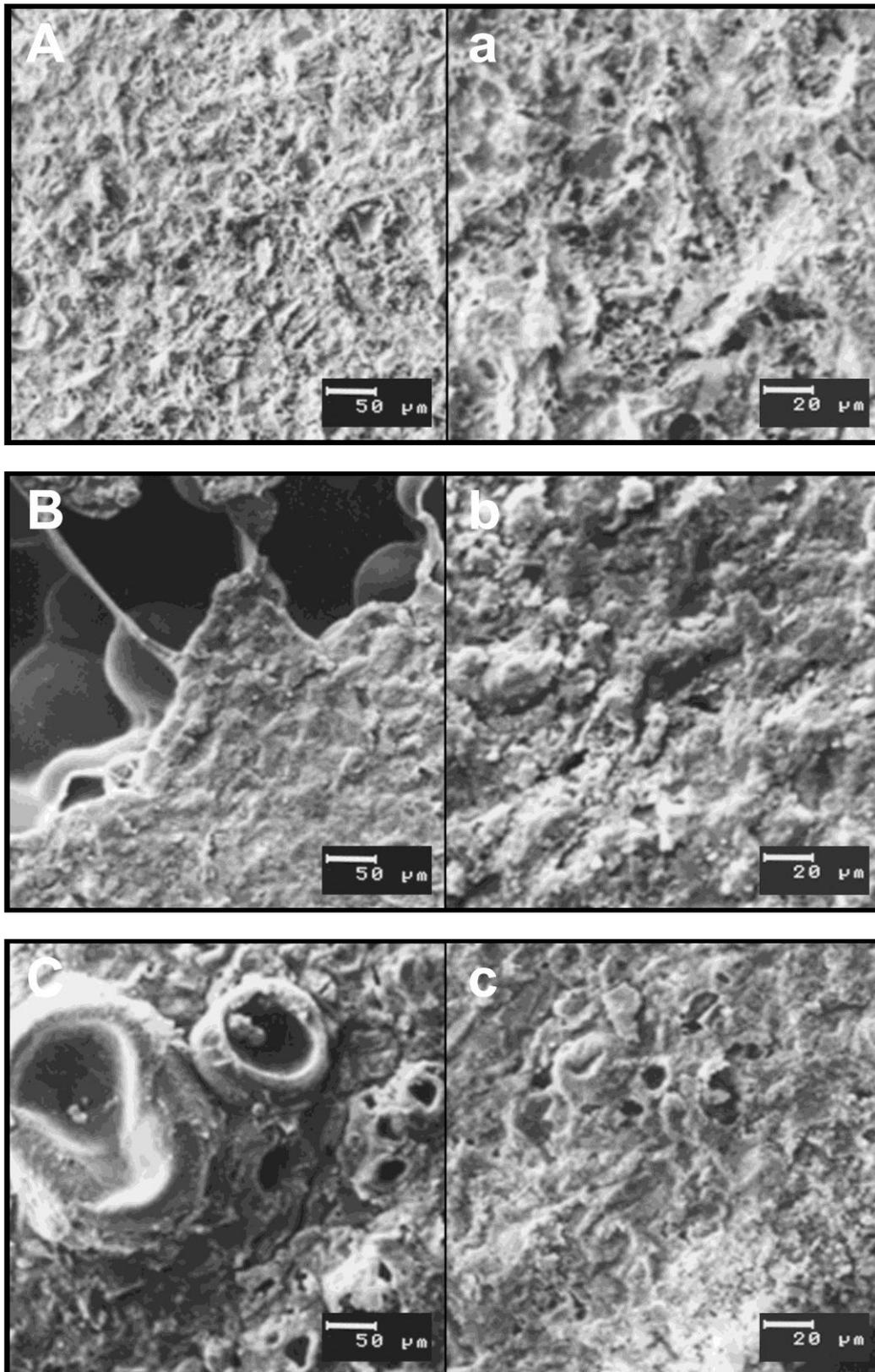


Abbildung 17: Oberflächenmorphologie des Biomet Bone Cements (A/a), des HEMA-P Zements (B/b) und des HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zements (C/c) nach Anwendung des Rocatec-Verfahrens und Haftvermittler Zugabe zum Monomer, sowie nach künstlicher Alterung, bei 200-facher (Großbuchstaben) und 500-facher (Kleinbuchstaben) Vergrößerung.

4.2 Druckfestigkeitsversuche

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurden zylindrische Zementprüfkörper mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 12 mm mit Hilfe einer Edelstahlform hergestellt. Die verwendeten HEMA-P Zementmodifikationen auf Degacryl®-Basis (PM 10 und PM 11) und die Stryker-Copolymer-Zementmodifikation (SPM 10) wurden laut Herstellerangaben im Verhältnis 2:1 (5 g Polymer und 2,5 g Monomer Einwaage) angemischt und nach einer Verarbeitungszeit von ca. 1 min in die fünf Bohrlöcher der Edelstahlform gepresst. Nach einstündiger Aushärtungszeit in einer Schraubzwinde wurden die Prüfkörper entformt und nach 24 stündiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Druckbelastungswerte an der Materialprüfmaschine Zwick/Roell Z010 untersucht und aufgezeichnet. Die höchsten Werte mit durchschnittlich 89,66 MPa erreichte der PM 11 Zement, während die Pulvermischungen SPM 10 mit 81,99 MPa und PM 10 mit 83,85 MPa nur geringfügig niedrigere Druckfestigkeitsgrenzen aufwiesen. Die Berechnung der Elastizitätsmoduln ergab durchschnittlich 1,3 GPa für den PM 11 Zement und 1,3 GPa für die PM 10 Modifikation. Der Elastizitätsmodul der SPM10 Zementmischung lag mit 0,9 GPa deutlich unter den E-moduln der beiden Degacryl-Zementmischungen. In Abbildung 18 sind die Druckfestigkeitswerte dargestellt, Abbildung 19 zeigt die E-Moduln der Zementmodifikationen. Die ermittelten Spannungs-Dehnungsdiagramme sind in Abbildung 20 aufgeführt.

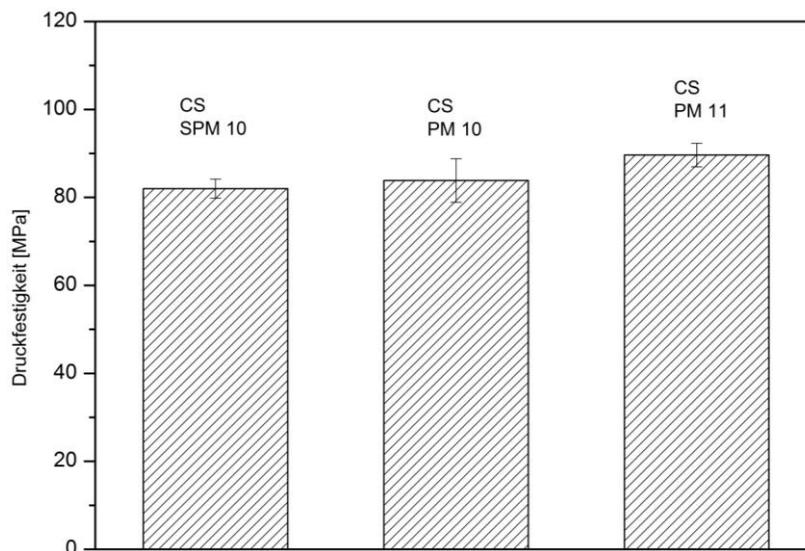


Abbildung 18: : Druckfestigkeiten der bioaktivierten Zementmodifikationen SPM10 (Stryker-Copolymer-Modifikation), PM10 und PM11 (Degacryl®-Modifikationen).

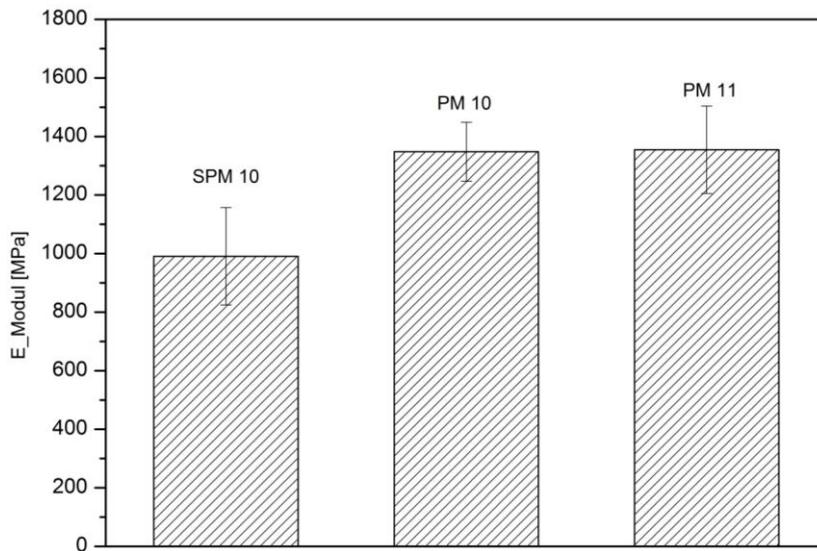


Abbildung 19: Darstellung der Elastizitätsmoduln der bioaktivierten Zementmodifikationen SPM10 (Stryker-Copolymer-Modifikation), PM10 und PM11 (Degacryl®-Modifikationen).

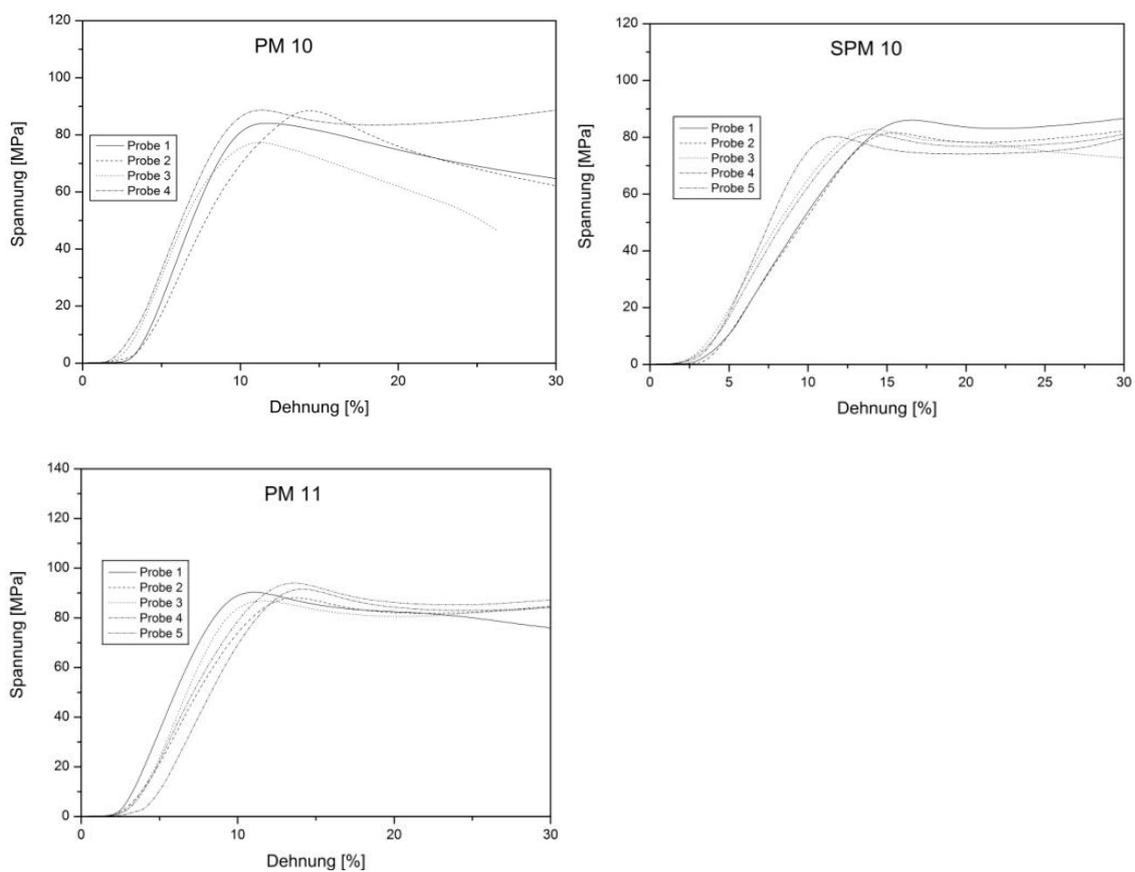


Abbildung 20: Ermittelte Spannungs-Dehnungsdiagramme der bioaktivierten Zemente PM10, SPM10 und PM11 nach erfolgter Druckfestigkeitsprüfung.

4.3 Dauerschwingprüfung

Zwei bioaktivierte HEMA-P-PMMA-Knochenzemente auf der Basis von Degacryl® (PM 10, PM 11) und eine HEMA-PMMA-Pulvermischung aus Stryker-Komponenten (SPM 10) wurden laut Herstellerangaben verarbeitet. Für die Degacryl® Pulvermischungen wurde das herkömmliche Biomet Monomer verwendet, bei der Stryker-Modifikation wurde Stryker MMA zugesetzt. Die Vermengung erfolgte unter Vakuum und im Verhältnis 2:1. Nach einem gelungenen Pilotversuch wurden die 3 Hüftendoprothesen mit einem Silicium-Oxid-haltigen Strahlmittel (Rocatec®) tribochemisch beschichtet. Die Femurknochen wurden zusammen mit den Hüftendoprothesen aus Edelstahl von der Fa. INTRAPLANT (Mödling) bereitgestellt. Die künstlichen Knochen waren bereits passgenau, entsprechend der Prothesendimensionen und unter Berücksichtigung des Zementplatzbedarfs, aufbereitet. Die Applikation des Haftvermittlers auf den Prothesenschaft und die Implantation erfolgte unter klinischen Bedingungen im Operationssaal und wurde von einem erfahrenen Chirurgen durchgeführt. Nach der Vermengung in den modifizierten Anmischsystemen unter Vakuum wurde der Zement innerhalb der Verarbeitungszeit von ca. 2-3 Minuten in das Femur appliziert und das Implantat positioniert. Nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur und anschließender Ummantelung des künstlichen Knochens mit Technovit mit Hilfe einer Einbettvorrichtung, wurde der Hüftprüfstandversuch an einer servohydraulischen Materialprüfmaschine Rel 2100 (Fa. Zwick/Roell, Ulm) nach ISO 7206-4 im flüssigen Milieu (NaCl 0,9% bei 37 °C) durchgeführt. Die dynamische Materialprüfung der Zementmodifikationen, mittels implantierter Prothesen, konnte jedoch nicht bis zum Erreichen der festgelegten Zyklenzahl von 10^6 fortgeführt werden, da keiner der künstlichen Femurknochen der maximalen Druckbelastung von 3300 N stand hielt. Das Materialversagen des künstlichen Knochens setzte schon nach wenigen tausend Belastungszyklen ein und führte zu einer Deformation des Femurimplantats und somit zum Abbruch des Versuchs (Abbildung 21). Die eingestellten Parameter der Materialprüfmaschine sind in Tabelle 3 aufgeführt.



Abbildung 21: Deformiertes Femurschaftimplantat, das zum Abbruch der Dauerschwingprüfung führte.

Tabelle 3: Belastungskenngrößen des dynamischen Hüftprüfstandversuchs, der mit zementierten Femurschaftimplantaten durchgeführt wurde. Die Versuchsreihe musste aufgrund des Materialversagens der künstlichen Femora abgebrochen werden.

| | Statische Vorkraft [N] | Kraftbereich [kN] | Kraftamplitude [kN] | Zyklenzahl | Bemerkung |
|-----------------------|------------------------|-------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
| PM10 PM11 SPM10 | 500 | 0,5 - 3,2 | 2,7 | $< 10^6$ | Deformation des Prothesenschaftes |

Um dennoch die Zemente nach dynamischer Belastung elektronenmikroskopisch beurteilen zu können, wurde die Prüfung anhand eines Modellversuchs wiederholt. Hierfür wurden von der hausinternen Werkstatt hergestellte Edelstahlzylinder und eine Teflonform, zur Gewährleistung einer reproduzierbaren Zementmanteldicke und -länge, verwendet. Nach Vorbehandlung analog zu den Endoprothesen mit Rocatec® Pre und Plus wurde jeweils ein Zylinder mit Espe Sil bestrichen und in der mittigen Aussparung der Teflonform plziert. Die Verklebung der unterschiedlichen Zementmodifikationen mit dem Edelstahlzylinder erfolgte, nach Beendigung der primären Aushärtephase, nacheinander. Nach Ablauf von 24 h wurden sie in der dynamischen Materialprüfmaschine auf ihr Belastungsverhalten bzw. ihre Verbundfestigkeit geprüft. Es folgten 1 Mio. Zyklen mit sinusförmigem Kraftverlauf im Bereich der Kraftamplituden von 200 N bis 800 N. Der vereinfachte

Hüftprüfstandversuch musste bis zum Erreichen der festgelegten Zyklenzahl von 10^6 nicht abgebrochen werden. Die Auswertung der vom Computer aufgezeichneten Materialkennwerte zeigte keine signifikante Änderung bezüglich des Kraftweges oder im Hinblick auf die maximale Kraftamplitude, wodurch eine Materialermüdung oder ein Materialbruch ausgeschlossen werden kann. Bei der makroskopischen Beurteilung der Prüfkörper ließen sich bei keiner Zementmodifikation Lockerungen der Metallzylinder vom Zementverbund feststellen. Der Zementmantel wirkte intakt und zeigte keine optisch wahrnehmbaren Defekte, wie Spalten oder Risse. Die Parameter der Prüfmaschine für den vereinfachten Hüftprüfstandversuch sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Belastungskenngrößen des vereinfachten Hüftprüfstandversuchs mit Modellprüfkörpern.

| | Statische Vorkraft [N] | Kraftbereich [N] | Kraftamplitude [N] | Zykluszahl | Bemerkung |
|-----------------------|------------------------|------------------|--------------------|------------|----------------------|
| PM10 PM11 SPM10 | 200 | 200 - 800 | 600 | 10^6 | Kein Versuchsabbruch |

4.3.1 Beurteilung der Riss- und Spaltbildung am Zement/Metallinterface

Mittels Hochdruckwasserstrahlschneidetechnik wurden die Prüfkörper in jeweils 3 horizontale Scheiben mit einer Dicke von 5 mm zertrennt (Abbildung 22). Daraus ergeben sich sechs zu untersuchende Prüfkörperflächen pro Zement. Bei einem Umfang des Metallzylinders von 40,84 mm ergibt sich folglich eine zu betrachtende Gesamtverbundstrecke von 245 mm. Die Schnittkörper wurden nach Goldbedampfung hinsichtlich Spaltbildung und Zementzerrüttung, insbesondere an der Knochenzement/Metall Grenzfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Mit Hilfe eines Bildanalyseprogramms wurden die erkennbaren Spaltbildungen am Zement-Metall Interface in ihrer Längsausdehnung und ihrer maximalen Breite erfasst. Betrachtet man die Spaltbreite ergaben sich keine signifikanten Unterschiede im Vergleich der drei Zementvarianten. Mit durchschnittlich $1,35\mu\text{m}$ zeigte der Degacryl®-Zement PM10 die breitesten Spalten während die Degacryl®-Zementmodifikation PM 11 mit durchschnittlich $1\mu\text{m}$ und die

Stryker-PMMA-Modifikation mit $1,2\mu\text{m}$ die größte Breitenausdehnung aufzeigten. Im Vergleich der Spaltlängen erreichte der PM10 mit $33,4\mu\text{m}$ Länge im Durchschnitt und mit 0,05% relativer Spaltlänge die besten Ergebnisse. Bei den Zementmodifikationen PM11 und SPM 10 zeigten sich mit 89,3, bzw. 103,5 im Mittel längere Spalten. Die relative Spaltlänge ist mit 0,15% für PM10 und 0,13% für SPM10 auch bei diesen beiden Zementvarianten sehr niedrig (Tabelle 5).

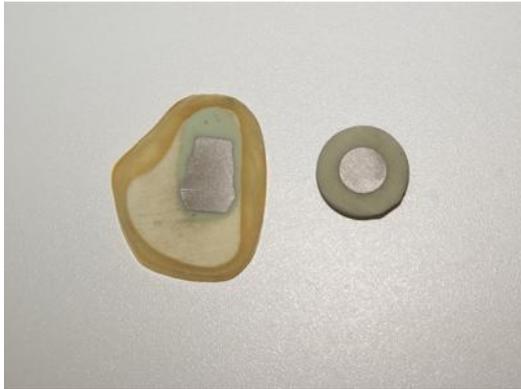


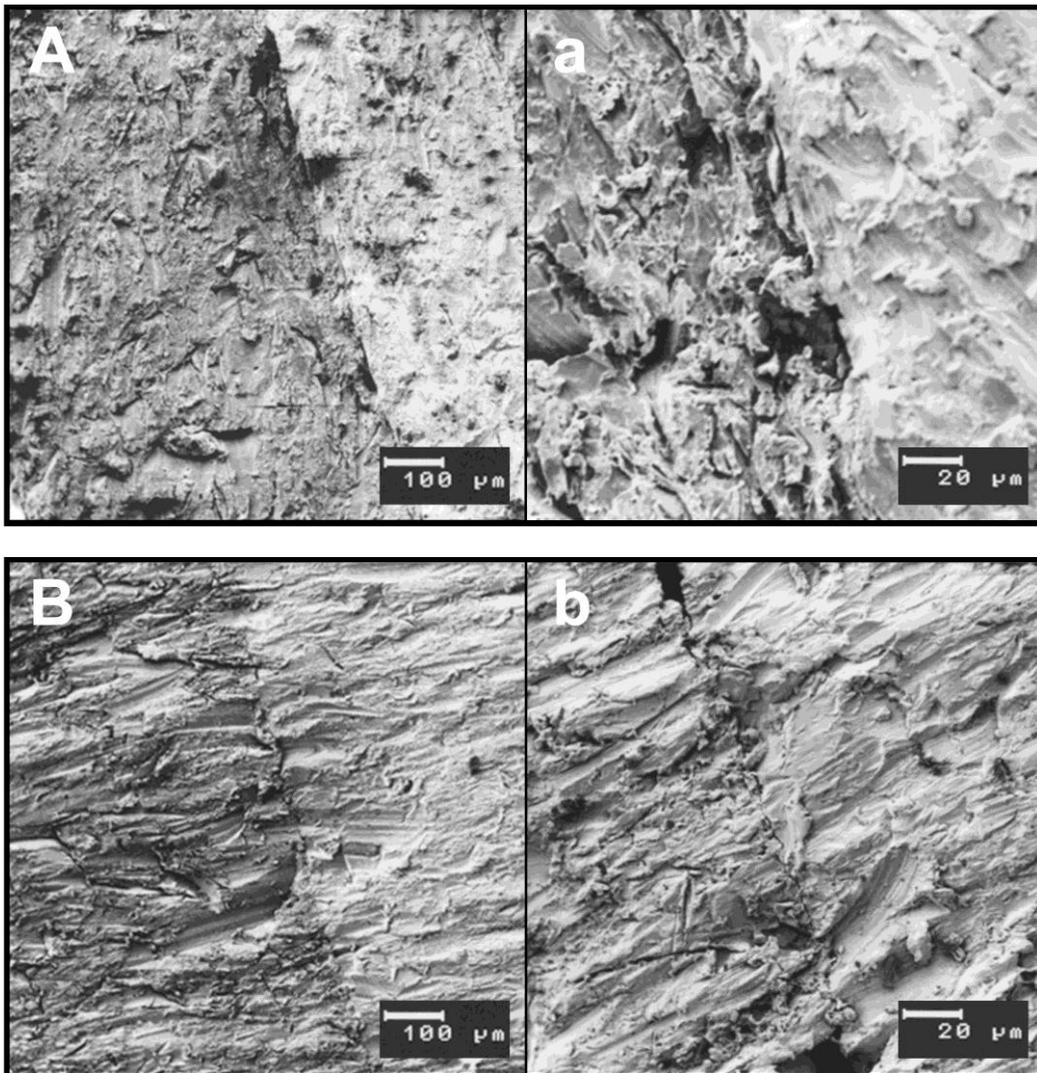
Abbildung 22: Querschnitt des künstlichen Knochens mit Implantat und Hüftzement nach gelungenem Pilotversuch. Querschnitt des Prüfkörpers (Edelstahlzylinder und Knochenzement) nach erfolgtem, vereinfachten Hüftprüfstandversuch.

Tabelle 5: Spaltlängen an der Zement-Edelstahl Grenzfläche kummulativ [μm] und relativ [%], sowie Spaltbreiten der Zementmodifikationen auf Degacryl-Basis (PM10, PM11) und Stryker-Copolymer-Basis (SPM10). (Mittelwert \pm Standardabweichung).

| | Spaltlänge (kummulativ)[μm] | Spaltlänge (relativ)[%] | Spaltbreite [μm] |
|--------|---|----------------------------|-------------------------------|
| PM 10 | $33,45\pm 22,65$ | 0,05 | $1,35\pm 0,32$ |
| PM 11 | $89,3\pm 85,61$ | 0,15 | $1\pm 0,18$ |
| SPM 10 | $103,5\pm 78,98$ | 0,13 | $1,2\pm 0,1$ |

In den Abbildungen (Abbildung 23) ist das Zement-Metall-Interface der drei Knochenzemente im Querschnitt und in jeweils zwei Vergrößerungen dargestellt. Auf der linken Seite ist die Zementmodifikation zu sehen, auf der rechten Seite die Edelstahlfläche des Prüfzylinders. Auffällig ist das unregelmäßige Erscheinungsbild der Edelstahlflächen. Hierbei handelt es sich um das Schnittmuster der Hochdruckwasserstrahlschneide-technik. Dieser Negativabdruck des Schnittmusters

erschwerte die raster-elektronenmikroskopische Untersuchung erheblich. Die Tatsache, dass auch auf den Metallflächen augenscheinlich Risse zu erkennen sind machte die Untersuchung auf Rissbildungen der unterschiedlichen Zemente am Interface oder im Zementmantel selbst unmöglich. Hierbei konnte keine eindeutige Unterscheidung, ob es sich um einen tatsächlichen Riss oder einen Riss der durch die Schneidetechnik zustande kam, getroffen werden.



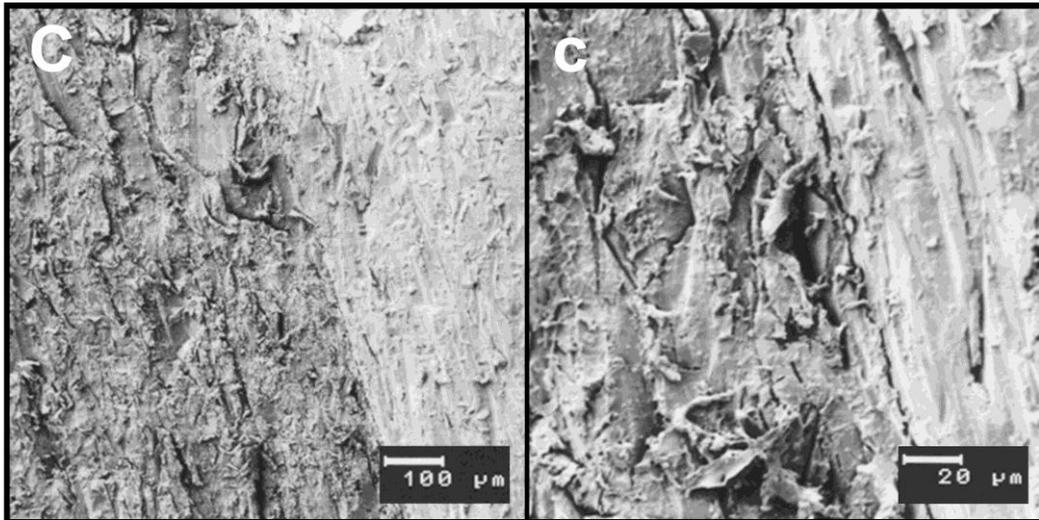


Abbildung 23: Darstellung der Prüfkörperquerschnitte an der Zement-Metall-Grenzfläche nach dynamischer Belastung. Die unterschiedlichen Zemente PM10 (A/a), PM11 (B/b) und SPM10 (C/c) sind in 100-facher (Großbuchstaben) und 500-facher (Kleinbuchstaben) Vergrößerung dargestellt.

5 DISKUSSION

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf modifizierte, bioaktivierte PMMA-Knochenzemente auf ihre Verbundfestigkeit mit Edelstahl sowie deren Hydrolyseanfälligkeit untersucht. Hierfür wurden die Zugfestigkeitswerte orthogonal verklebter Edelstahlprüfkörper in Abhängigkeit verschiedener Ausgangsbedingungen sowohl initial als auch nach künstlicher Alterung bestimmt und mit dem herkömmlichen Biomet Bone Cement verglichen. Des Weiteren wurde bei drei Zementen die Druckfestigkeitsprüfung und ein dynamischer Hüftprüfstandversuch durchgeführt. Die Variation der Ausgangsparameter der statischen Versuchsreihe erfolgte über das verwendete Strahlgut zur Vorbehandlung der Metalloberflächen, das Verhältnis der Polymer/Monomer Komponenten und die Zugabe eines Haftvermittlers zur Monomerflüssigkeit. Die Herstellung der Prüfkörper und die Materialprüfungen wurden unter standardisierten Bedingungen durchgeführt.

5.1 Primäre Haftstabilität der Verbundfläche von Knochenzement und Edelstahl

Die Schwierigkeit einen stabilen Verbund zu erzeugen ist in der Tatsache begründet, dass zwei in ihren physikalischen Eigenschaften völlig unterschiedliche Materialien zusammen gebracht werden. Dabei unterscheiden sie sich u.a. in ihrem Elastizitätsmodul, ihrer Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung und ihrem Quellungsverhalten. Zur Bestimmung der Verbundfestigkeit von Metall und Kunststoff stehen unterschiedliche Prüfverfahren zur Verfügung. Dazu gehören die Ermittlung der Zug-, Druck-, Biege-, Scher-, Druckscher- als auch die Zugscherfestigkeit ^[72]. Existierende Studien zur Untersuchung des Metall-Kunststoff-Verbundes im Rahmen der Zugfestigkeit ^[121] können in der Regel nicht zum direkten Vergleich der Absolutwerte herangezogen werden, da bereits geringe Abweichungen bezüglich der Versuchsanordnung oder der Versuchsparameter maßgeblich die Festigkeitswerte beeinflussen ^[140]. Eine Ausnahme stellen die von Weckwerth ermittelten Festigkeitswerte dar, da sowohl die Versuchsvorbereitung und -durchführung, verwendete Prüfmaschinen und Geräte sowie Ausgangsmaterialien exakt übernommen und reproduziert wurden. Die Vorbehandlung der Prüfkörper von Weckwerth erfolgte mit 110 µm Korund 30 s lang, anschließend wurden sie mit Druckluft gereinigt. Das Anmischverhältnis der Zementkomponenten betrug 2 Teile PMMA-Pulver zu einem Teil Monomerflüssigkeit. Die orthogonale Verklebung

erfolgte über die bereits beschriebene Zementierhilfe (Kapitel 3.3.1) mit einem konstanten Druck, der von einem Gewicht ausgeübt wurde (2002,10 g). Eine primäre Aushärtungszeit von 15 min wurde eingehalten. Eine Charge wurde nach einer Aushärtungszeit von 24 h bei Raumtemperatur auf ihre Zugfestigkeit geprüft, eine weitere Charge wurde im Anschluss an die sekundäre Aushärtephase für weitere 15 Tage in 70 °C heißem PBS Puffer ausgelagert und im Anschluss getestet. Bei den Zugfestigkeitsversuchen wurden die von Weckwerth verzeichneten Materialkennwerte zum Vergleich herangezogen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Zugfestigkeitswerte der standardisierten Verfahrensweise mit 110 µm Al₂O₃ Strahlgut und einem Anmischverhältnis von 2:1 (Polymer:Monomer) aus der Dissertation von F.W.

| | Zugfestigkeit nach 24 h | Zugfestigkeit gealtert |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Biomet Bone Cement | 4,28±1,3 | 0,62±0,28 |
| Mit HEMA | 5,87±2,72 | 1,16±0,4 |
| Mit HEMA, Calciumsalz und Puffer | 3,64±0,94 | Bestimmung nicht möglich! |

Trotz exakter und sorgfältiger Verklebung der Prüfkörper konnte das Auftreten von Schälkräften nicht verhindert werden. Schon bei minimalsten Abweichungen bezüglich der orthogonalen Ausrichtung der Prüfkörperkomponenten oder der axialen Belastung in der Prüfvorrichtung selbst, kommt es zu Schälkräften. Diese Schälkräfte machen sich in den relativ hohen Standardabweichungen bemerkbar. Auffallend war, dass bei allen Versuchsdurchführungen, unabhängig von der Art der Vorbehandlung und der Anmischmodifikation, die HEMA-P-Zementmischung und der herkömmliche Biomet Bone Cement ähnliche Festigkeitswerte aufzeigten, während der mit HEMA-P-Natriumcarbonat und Calciumchlorid versetzte Zement im Vergleich deutlich geringere Zugfestigkeiten aufwies. Dabei erreichten die Zemente bei denen das Monomer mit Silanhaftvermittler angereichert wurde die höchsten initialen Festigkeitswerte, gefolgt von der Versuchsreihe bei der die zu verklebenden Edelstahlflächen mit Korund der Größe 220 µm abgestrahlt wurden. Verglichen mit der standardisierten Methode (110 µm; Verhältnis 2:1) von Weckwerth (Tabelle 6) zeigte sich bei allen Versuchsdurchführungen eine Steigerung der Zugfestigkeiten

des Biomet Bone Cements. Die primäre Haftstabilität steigerte sich bei dem erhöhten Monomergehalt um ca. 41%, bei der Sandstrahlung mit Korund 250 µm um 225%, bei dem Rocatecverfahren mit Haftvermittler um ca. 228% und bei Korund 110 µm mit Monomer-Haftvermittler-Gemisch um ca. 270% verglichen mit der Referenzgruppe. Die HEMA-P Modifikation zeigte bis auf die Variation mit erhöhtem Monomergehalt, bei der eine Reduktion der Zugfestigkeit um ca. 0,3% im Vergleich zu den Referenzwerten zu verzeichnen ist, eine ähnliche Tendenz. Verglichen mit der Referenzgruppe steigerte sich die initiale Zugfestigkeit um ca. 89% (250 µm Korund), um ca. 140% (Rocatec/Haftvermittler) und um ca. 157% bei der Verwendung von Haftvermittler in Kombination mit Korund 110 µm. Bei der Gegenüberstellung des Biomet Bone Cements und des HEMA-P Zements ergibt sich bei Letzterem eine Abnahme der initialen Zugkräfte von ca. 20% (250 µm Korund), ca. 3% (erhöhter Monomergehalt) und ca. 5% bei Al₂O₃ 110 µm mit Haftvermittler. Eine geringfügige Zunahme der Haftstabilität von 0,4% verglichen mit dem Biomet Bone Cement ist bei der Rocatec-Versuchsreihe aufgetaucht. Die HEMA-P/Natriumcarbonat/Calciumchlorid Modifikation zeigte bei allen Versuchsreihen die niedrigsten Zugfestigkeiten auf. Bei dieser Zementmodifikation ergaben sich die durchschnittlich höchsten Zugfestigkeitswerte mit 7,83 MPa in der Versuchsreihe mit Korox 110 und Haftvermittler in der Monomerflüssigkeit. Auffällig ist, dass auch in den Chargen mit größer gewähltem Strahlgut (Korox 220), die HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zementmodifikation einen Anstieg von nur ca. 22% verglichen mit der Referenzgruppe von Weckwerth verzeichnete, während sich die Haftstabilität der beiden anderen Zemente um 225% (Biomet Bone Cement), bzw. 89% (HEMA-P Zement) steigerte. Die mechanische Verankerung dieses Zements scheint weniger ausgeprägt zu sein, was eventuell auf eine zu hohe Viskosität dieser Zementmischung zurückzuführen ist. Allerdings nimmt mit ansteigender Viskosität des Knochenzements das Extravasationsrisiko ab ^[69]. Demnach ist eine geeignete Viskosität jene, die eine verminderte Extravasationsgefahr jedoch einen nicht zu hohen Applikationsdruck und eine ausreichende Verankerung gewährleistet. Im Vergleich der einzelnen Chargen vor bzw. nach künstlicher Alterung, macht sich bei allen Versuchsvarianten ein deutlicher Abfall der Zugfestigkeitswerte bemerkbar.

5.2 Hydrolysestabilität der Metall-PMMA Verbindungen

Untersuchungen ergaben, dass sich durch Vorbehandlungen der Prothesenoberfläche, wie z.B. Aufrauen oder die Beschichtung mit Polymethylethacrylat zwar die mechanische Haftbarkeit verbesserte, jedoch keine dauerhafte Verbundfestigkeit des Zement-Metall-Interfaces erzielt werden konnte [115]. Dies ist durch die Fähigkeit von PMMA-Zementen zur Wasseraufnahme begründet. Der Dipol-Charakter der Wasserstoffmoleküle befähigt diese, Wasserstoffbrückenbindungen mit der Metalloberfläche einzugehen. Diese Wasserstoffbrückenbindungen konkurrieren nun mit den adhäsiven Bindungen der Kunststoffmoleküle [72], was langfristig zu Spaltbildungen an der Grenzfläche und zum Debonding des Metall-Zement-Verbundes führt. Zur Verbesserung der Hydrolysestabilität der Metall-Zement-Verbundfläche wurden unterschiedliche Haftvermittlersysteme eingeführt. Ihre Aufgabe besteht darin, temperatur- und feuchtigkeitsbedingte Volumenänderungen auszugleichen und nach erfolgter Silikatisierung der Metalloberfläche einen chemischen Verbund mit dem PMMA-Zement zu ermöglichen. Die im Vergleich zu den bei Raumtemperatur gelagerten Prüfkörpern dennoch erhebliche Reduktion der Zugfestigkeitswerte, ist, laut Söderholm, auf eine Quellung der Silanschicht durch Einlagerung von Wassermolekülen zurückzuführen [141 142]. Die Beschichtung der Implantatoberfläche erfolgt üblicherweise durch das direkte Auftragen des Haftvermittlers. Hierzu finden sich in der Literatur relativ hohe Festigkeitswerte [112], eine einfachere und anwendungsfreundlichere Handhabung des Haftvermittlers wäre jedoch wünschenswert. Da ein gebrauchsfertiges, steriles und bereits mit Haftvermittler versehenes Implantat, aufgrund möglicher Haftqualitätenminderung durch z.B. Lagerdauer oder den Sterilisationsprozess kritisch zu beurteilen ist, scheint die direkte Zugabe des Haftvermittlers zum Zement die einfachste und komfortabelste Lösung zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit war der Haftvermittler zum einen dem Polymerpulver in Form von HEMA-P, einem aus der Zahnmedizin bekannten Haftvermittler, bereits beigefügt und zum anderen wurde in einer Versuchsreihe die Monomerflüssigkeit in einem Verhältnis von 10:1 (Monomer:Silanhaftvermittler) mit einem Silanhaftvermittler angereichert. Die senkrecht zu verklebenden Edelstahlzylinder und Edelstahlplatten wurden in einer Versuchsgruppe mit Al₂O₃ 110 µm Korund sandgestrahlt während eine weitere Charge mit Rocatec Pre und Rocatec Plus tribochemisch beschichtet wurde. Die Zugfestigkeitswerte wurden

sowohl initial nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur als auch nach 15-tägiger künstlicher Alterung bestimmt.

Zum Zwecke der künstlichen Alterung und Annäherung an physiologische Bedingungen wurden die Prüfkörper in PBS-Puffer bei 70 °C für 15 Tage ausgelagert. Auf Temperaturwechselbelastungen, die bei der Prüfung dentaler Werkstoffe Anwendung finden, wurde aufgrund der gleichbleibenden Körpertemperatur am Einsatzort der Hüftzemente verzichtet. Im Vergleich zu anderen Studien wurde entweder der Alterungszeitraum ausgedehnt ^[121] oder die vergleichsweise kurze Alterungsdauer durch eine höher gewählte Temperaturbelastung kompensiert. Da die Verbundfestigkeit von vielen Faktoren, wie z.B. Art und Vorbehandlung der Metalllegierung, dem verwendeten Kunststoff, Alterungs- und Belastungsart beeinflusst wird, ist ein Vergleich der Absolutwerte von Studien, aufgrund unterschiedlich gewählter Parameter, jedoch nur bedingt zulässig ^[72]. Bei den Chargen, die mit größer gewähltem Strahlgut (220 µm) vorbehandelt wurden, wurde auf den künstlichen Alterungsprozess verzichtet, da davon auszugehen ist, dass sich zwar die mechanische Retention verbessert, dies aber keinen Einfluss auf die Hydrolysestabilität der Verbundfläche hat. Im Vergleich der Verbundfestigkeiten der unterschiedlichen Versuchsanordnungen ergaben sich die höchsten Werte nach dem Alterungsprozess für die tribochemisch vorbehandelten Prüfkörper bei gleichzeitiger Anreicherung des Monomers mit Silanhaftvermittler. Zugleich war dies die einzige Testreihe, bei der der HEMA-P/Natriumcarbonat und Calciumchlorid Zementverbund dem künstlichen Alterungsprozess standhalten konnte und sich nicht schon während des Alterungszeitraumes löste. Allerdings lag die hierbei ermittelte Zugfestigkeit ca. 88% unter der vergleichbaren Belastungsgrenze des Biomet Bone Cements, während die HEMA-P Zementmodifikation einen Anstieg von 4% im Vergleich zum herkömmlichen Zement verzeichnete. Dies führt zu der Annahme, dass der mit Natriumcarbonat und Calciumchlorid versehene PMMA-Zement sehr hydrolyseanfällig ist. Sowohl in der Versuchsreihe mit erhöhtem Monomergehalt als auch in der Versuchsreihe mit Haftvermittler ohne tribochemische Beschichtung reduzierte sich die Haftstabilität des HEMA-P Zementes um 16% bzw. 12% bezogen auf den Biomet Bone Cement. In der Gegenüberstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen zu der Referenzgruppe von Weckwerth ließen sich, mit Ausnahme des HEMA-P Natriumcarbonat Calciumchlorid Zements, grundsätzlich höhere Verbundfestigkeiten

feststellen. Durch die Zugabe des Haftvermittlers zum Monomer und vorangegangener Beschichtung mit Siliziumdioxid konnte eine Steigerung der Zugfestigkeit des Biomet Bone Cements um mehr als das 10-fache, und des HEMA-P-Zementes um mehr als das 6-fache, im Vergleich zu der Referenzgruppe verzeichnet werden. Die HEMA-P Natriumcarbonat und Calciumchloridmodifikation konnte im Gegensatz zu der von Weckwerth durchgeführten Versuchsreihe zwar geprüft werden, erreichte aber mit nur durchschnittlich 0,82 MPa sehr geringe Verbundfestigkeitswerte. Für die Chargen mit Haftvermittler ohne tribochemische Beschichtung erhöhte sich die Zugfestigkeit des herkömmlichen Zements um das 5-fache, für die HEMA-P Modifikation um mehr als das doppelte bzw. um 139%. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Haftvermittler in Form von HEMA-P angereichertem PMMA-Pulver alleine nicht ausreichend ist, um einen effektiven hydrolysestabilen Verbund zu erzeugen. In Kombination mit einem weiteren Silanhaftvermittler, der der Monomerflüssigkeit zugegeben ist, konnte insbesondere bei vorangegangener tribochemischer Beschichtung, aber auch nach alleiniger Aktivierung des Metallgerüsts durch Al_2O_3 Sandstrahlung, die Verbundstabilität gesteigert werden. Die Prüfreihe mit erhöhtem Monomergehalt erzielte für den Biomet Bone Cement und für den HEMA-P Zement zwar höhere Festigkeitswerte verglichen mit der Referenzgruppe, die praktische Anwendung dieser Methode ist aufgrund der Toxizität des Monomer- bzw. Restmonomergehalts aber fraglich^[12]. Die initial gemessenen, etwas höheren Zugfestigkeitswerte der Al_3O_2 vorbehandelten Prüfkörper und zusätzlichem Silanhaftvermittler im Monomer von 15,83 MPa für Biomet, 15,06 MPa für HEMA-P und 7,83 MPa für HEMA-P Natriumcarbonat/Calciumchlorid, im Vergleich zur Rocatec-Gruppe mit 14,02 MPa für Biomet, 14,08 MPa für HEMA-P und 3,6 MPa für HEMA-P/ Na_2CO_3 / CaCl_2 konnten bei den Versuchsreihen nach dem Alterungsprozess nicht bestätigt werden. Im Vergleich der einzelnen Chargen vor bzw. nach künstlicher Alterung ist ein Abfall der Zugfestigkeiten des Biomet Bone Cements und des HEMA-P Zementes von ca. 50% bei der Rocatec-Versuchsreihe und von über 80% bei der Al_3O_2 -Testreihe zu erkennen. Bei der Testreihe mit erhöhtem Monomergehalt wurden für den herkömmlichen Hüftzement um 56% reduzierte Zugfestigkeitswerte und für den HEMA-P modifizierten Zement um 62% geringere Zugfestigkeiten nach dem Alterungsprozess ermittelt.

5.3 Dynamische Materialprüfung des Metall-Zement Verbundes

Eine Vielzahl der in der Literatur aufgeführten Studien beschreibt die Verbundfestigkeit von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen lediglich anhand statischer Belastungsprüfungen. Letztlich beschreiben diese Ergebnisse nur den statischen Metall-Kunststoffverbund *in vitro*, die für orthopädische Verankerungselemente tatsächlich auftretenden Belastungskräfte *in vivo* sind hierbei nicht berücksichtigt. Die Kräfte, die auf einen künstlichen Hüftersatz einwirken sind keinesfalls nur statischer Natur, sondern entsprechen zudem dynamischen Wechselbelastungen, was in Untersuchungen für orthopädische Werkstoffe nicht außer Acht gelassen werden darf. Diese Erkenntnis findet bereits Anwendung in neueren Studien. Cehn et. al. zeigten, dass sich die initiale Scherfestigkeit, unabhängig von der Oberflächenkonditionierung des Metalls, nach dynamischer Belastung binnen 10^6 bzw. 10^7 Belastungszyklen aufgrund von Materialermüdungserscheinungen um die Hälfte reduzierte ^[143]. Obwohl davon auszugehen ist, dass sich eine signifikante Erhöhung der Hydrolysestabilität unter statischen Belastungskriterien auch bei dynamischer Belastung zeigt, gilt es dies zu prüfen. Eine Möglichkeit ist die Versuchsdurchführung in Anlehnung an den Hüftprüfstandversuch gemäß DIN-ISO-Norm 7206-4, der ursprünglich für die Testung der Hüftendoprothesen selbst eingeführt wurde. Mit Hilfe eines vereinfachten Hüftprüfstandversuchs und anschließend erfolgtem Ausstoßversuch konnte von Müller-Rath *et al.* durch die Verwendung eines amphiphilen, glutaraldehydhaltigen Knochenhaftvermittlers eine Steigerung der Knochen-Knochenzement-Verbundfestigkeit um 100%, im Vergleich zu nicht oberflächenkonditionierten Proben, festgestellt werden ^[144]. Da der Problematik der aseptischen Prothesenlockerung viele Faktoren zugrunde liegen ^[94], nimmt u.a. die Metall-Zement-Grenzfläche eine wichtige Rolle in Bezug auf die Langzeitstabilität ein ^[110]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei neu entwickelte Zementmodifikationen bezüglich ihrer Verbundstabilität mit Edelstahl getestet. Während allen Modifikationen die Komponenten HEMA-P, ein aus der Zahnmedizin bekannter Haftvermittler und Bariumsulfat beigefügt wurden, unterscheiden sie sich aufgrund der Basispolymere. Bei PM 10 und PM 11 kam Degacryl 6658 F, ein in der Zahntechnik verwendetes Perlpolymer zum Einsatz, das durch eine definierte mittlere Körngröße von 35-45 μm , eine reduzierte Viskosität von 80-100 ml/g und einen Restperoxidgehalt von 4,5-5,5% charakterisiert ist. PM 10 wurde zusätzlich mit Degacryl M546, das sich durch eine mittlere Korngröße von 55-70 μm und eine

Viskosität von 145-175ml/g auszeichnet, angereichert. Die PM 11 Pulvermischung wurde stattdessen mit Degalan MP 600, einem auf dem Markt erhältlichen Knochenzement versehen. Die reduzierte Viskosität ist ein Maß für das Molekulargewicht, das wiederum einen Einfluss auf die Verarbeitungszeit, die Anquelleigenschaften und die Materialermüdung des Zements hat ^[44,59]. Es wurde ein, den physiologischen Bedingungen angenäherter Hüftprüfstandversuch durchgeführt und nach erfolgter dynamischer Belastung wurde die Metall-Zement-Grenzfläche hinsichtlich Riss- und Spaltbildungen elektronenmikroskopisch untersucht. Die ursprünglich vorgesehene Prüfung der Verbundfestigkeit anhand von Femurschaftimplantaten in Kombination mit Kunstknochen konnte nicht bis zum Ablauf der festgelegten Zyklenzahl von 10^6 durchgeführt werden, da die Kunstfemora den mechanischen Belastungen nicht standhalten konnten und bereits nach wenigen tausend Zyklen brachen. Dies führte zur Deformation der Metall-Implantate und zum vorzeitigen Abbruch der Versuchsreihe. Die Prüfung wurde als Modellversuch mit Edelstahlzylindern, die von einem Zementmantel umgeben waren, wiederholt. Insgesamt zeigten sich bei allen drei Zementmodifikationen relativ wenig Spalten am Metall-Zement-Interface. Die Summe der einzelnen Spalltlängen, auf den zu beurteilenden Gesamtumfang berechnet, betrug je nach Zement nur zwischen 0,05 und 1,5 %. Unterschiede bezüglich der einzelnen Spalltlängen der verschiedenen Zemente ergaben sich für die SPM 10 Modifikation, die zwar insgesamt weniger Spalten aufwies, diese aber in ihrer mittleren Längenausdehnung ca. 200% über denen des PM10 Zements und 16% über den mittleren Längen des PM 11 Zements lag. Hinsichtlich der Spaltenbreiten zeigten sich keine signifikanten Unterschiede im Vergleich der drei Zementmodifikationen. In einer Studie zur optimierten hydrolysestabilen Verbundfestigkeit anhand silikatisierter/silanisierter Implantatoberflächen bedienten sich Mumme et. al ebenfalls des physiologisch angepassten Hüftprüfstandversuchs ^[125]. Es zeigte sich eine signifikante Verminderung der Riss- und Spaltbildungen im Zementmantel und am Zement-Metall Interface durch die vorgenommene Oberflächenbeschichtung. Ein direkter Vergleich der Absolutwerte ist zwar nicht möglich, allerdings fällt bei den relativ gemessenen Spalltlängen auf, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten relativen Spalltlängen deutlich unter denen von Mumme et al. liegen. Um letztendlich eine genauere Aussage über die mechanischen Eigenschaften dieser Zemente machen zu können, bedarf es noch zusätzlicher Materialprüfungen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptproblem des künstlichen Gelenkersatzes stellt die aseptische Prothesenlockerung dar. Hierbei handelt es sich um ein multifaktoriell bedingtes Geschehen, das auf ein gestörtes Zusammenspiel von biologischen und mechanischen Faktoren zurückzuführen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf modifizierte, bioaktivierte Knochenzemente bezüglich ihrer Verbundfestigkeit mit Edelstahl und ihrer Hydrolysestabilität untersucht. Ein gemeinsamer Bestandteil aller fünf Modifikationen stellt Hydroxyethylmethacrylat-Phosphat dar. Als Basispolymere dienten entweder Stryker-Copolymer, Biomet Bone Cement oder Degacryl 6658 F. Die Verbundfestigkeit der Zemente auf Basis des Biomet Bone Cements wurde anhand unterschiedlicher Anwendungs- bzw Metallvorbehandlungsvoraussetzungen im axialen Zugtest vor und nach künstlicher Alterung ermittelt. Unabhängig von der Vorbehandlung bzw. Anwendungsmodifikation zeigte der ausschließlich mit HEMA-P modifizierte Zement und der Biomet Bone Cement annähernd gleiche Zugfestigkeitswerte während die Zementmodifikation mit HEMA-P und zusätzlich Natriumcarbonat und Calciumchlorid deutlich niedrigere Zugfestigkeiten erreichte. Diese Modifikation konnte zudem, bis auf die Testreihe mit erfolgter Silikatisierung und silanisiertem Monomer, dem künstlichen Alterungsprozess nicht standhalten, was die Hydrolysestabilität dieser Modifikation in Frage stellt. Die höchsten Zugfestigkeitswerte nach dem Alterungsprozess konnten, unabhängig von der Zementmodifikation, bei der Testreihe mit erfolgter Silikatisierung und einem mit Silanhaftvermittler angereicherten Monomer festgestellt werden. Die Zemente auf Degacryl Basis und Stryker-Copolymer Basis wurden auf ihre Druckfestigkeit und im vereinfachten dynamischen Hüftprüfstandversuch im flüssigen Milieu getestet. Die Tatsache, dass sich bei allen drei Zementmodifikationen relativ wenig Spalten am Zement-Metall-Interface nachweisen ließen, spricht für eine gesteigerte Hydrolysebeständigkeit unter dynamischer Belastung. Die ermittelten Druckfestigkeiten liegen im Bereich von 83,85 MPa für PM 10, 89,66 MPa für PM 11 und 82 MPa für SPM 10 was den Anforderungen an Knochenzemente gerecht wird. Diese sollten gemäß ISO 5833 eine Druckfestigkeit von über 70 MPa aufweisen. Um eine detaillierte Aussage über die mechanischen Eigenschaften dieser Zementmodifikationen treffen zu können bedarf es weiterer Materialprüfungen.

7 LITERATURVERZEICHNIS

-
- ¹ M.A. Rauschmann, D. Scale, K.D. Thomann, L. Zichner. (2000). The German Orthopedic History and Research Museum. A museum for research and public health. *Orthopäde*. 29:1000-7.
- ² D. Wessinghage. (2000). Historische Aspekte des Gelenkersatzes – Eine bibliographische Studie. *Der Orthopäde*, 29(12), 1067-1071.
- ² D. Wessinghage. (2000). Historische Aspekte des Gelenkersatzes – Eine bibliographische Studie. *Der Orthopäde*, 29(12), 1067-1071.
- ³ B. Eissler. (1989). Nachuntersuchungsergebnisse nach Hüftgelenksarthroplastik in den Jahren 1975 bis 1977 der Berufsgenossenschaftlichen Unfallklinik in Tübingen unter spezieller Berücksichtigung der Aesculap-Weller-Langschaffthprothese. Dissertation, Universität Tübingen
- ⁴ W. Blauth, K. Donner. (1979). Notes on the history of arthroplasty. *Z Orthop*. 117: 997-1006.
- ⁵ M.N. Smith-Petersen. (1939). Arthroplasty of the hip. A new method. *J Bone Joint Surg Br*. 21: 269-288.
- ⁶ J.T. Scales. (1966-67). Arthroplasty of the Hip Using Foreign Materials: a History. *Proc Instn Mech Engrs* 181 63-84.
- ⁷ Wikipedia
- ⁸ J. Judet, R. Judet. (1950). The use of an artificial femoral head for arthroplasty of the hip joint. *J Bone Joint Surg Br*. 32:166-173.
- ⁹ S.J. Breusch, K.-D. Kühn. (2003). Knochenzemente auf Basis von Polymethylmethacrylat, *Orthopäde* 32: 41-50.
- ¹⁰ M. Ungethüm, W. Blömer. (1987). Technologie der zementlosen Hüftprothetik. *Orthopädie* 16, 170-184.
- ¹¹ J. Charnley. (1973). The classic: Arthroplasty of the hip: a new operation by John Charnley, M.B., B.Sc. Manc., F.R.C.S. Reprinted from *Lancet* pp. 1129-32, 1961. *Clin Orthop*. 95:4-8.
- ¹² L. Hullinger. (1962). Untersuchung über die Wirkung von Kunstharzen („Palacos und Ostamar“) in Gewebekulturen. *Arch. Orthop. Unfall-Chir* 54:504-512.
- ¹³ H.U. Zollinger. (1962). Experimentelle Erzeugung maligner Nierenkapseltumoren bei der Ratte durch Druckreize (Plastic-Kapseln). *Schweiz. Zallg Path* 15 :666.
- ¹⁴ J. Gallo, M. Kolar, R. Novotny, P. Rihakova, V. Ticha. (2003). Pathogenesis of prosthesis related infection. *Biomed Papers*, 147(1):p.27-35.
- ¹⁵ W. Zimmerli, A. Trampuz, P.E. Ochsner. (2004). Prosthetic-Joint Infections. *N Engl J Med*, 351(16): p.1645-1654.
- ¹⁶ D.J. Berry, W.S. Harmsen, M.E. Cabanela, B.F. Morrey. (2002). Twenty-five survivorship of two thousand consecutive primary Charnley total hip replacements factors: factors affecting survivorship of acetabular and femoral components. *J Bone Joint Surg Am*, 84-A(2):p. 171-177.
- ¹⁷ H. Malchau, P. Herberts, T. Eisler, G. Garellick, P. Soderman. (2002). The Swedish total hip replacement register. *J Bone Joint Surg AM* 84(Suppl 2): 2-20.
- ¹⁸ R.A. Berger, A.G. Rosenberg, R.M. Barden, M.B. Sheinkop, J.J. Jacobs, J.O. Galante. (2001). Long-term followup of the Miller-Galante total Knee replacement. *Clin Orthop* 388: S. 58-67.
- ¹⁹ A.M. Debrunner. (2002). *Orthopädie Orthopädische Chirurgie*; 4. Auflage, Verlag Hans Huber, S.75, S. 355, 591-594, 986-994.
- ²⁰ H.P. Springorum. (2004). Zwei Zugänge zum Hüftgelenkersatz - Vergleich der Patientenzufriedenheit – Eine Matched-pair-Studie. *Z Orthop.*, 142, S. 503-504.
- ²¹ K. Dreinhöfer. (2000). Bone and Joint Decade 2000-2010: Prävention und Management effizienter gestalten. *Dtsch Arztlbl* 97, S. 51-52.
- ²² B. Gerste. (2003). Operationshäufigkeit in deutschen Krankenhäusern 1998-2001. In "Krankenhaus-Report 2003" (Klauber, J., Robra, B. P., Schellschmidt, H. (Eds.)), pp. 373-409. Schattauer, Stuttgart, New York.
- ²³ A.M. Debrunner. (1994). *Orthopädie Orthopädische Chirurgie*; 3. Auflage, Verlag Hans Huber, S. 255-257, 299-307, 746-771.
- ²⁴ S.J. Breusch, P.R. Aldinger, M. Thomsen, V. Ewerbeck, M. Lukoschek. (2000). Verankerungsprinzipien in der Hüftendoprothetik Teil I: Prothesenstiel. *Der Unfallchirurg* 11, 918-927.
- ²⁵ U. Hinkelmann, M. Fleischhauer. (2007). Die Endoprothese. Das künstliche Hüft- und Kniegelenk Schritt für Schritt erklärt. Elsevier Urban und Fischer.
- ²⁶ L. Ahnfelt, P. Herberts, H. Malchau, G.B. Andersson. (1990). Prognosis of total hip replacement. A Swedish multicenter study of 4,664 revisions. *Acta Orthop Scand*, 238, 1 – 26.
- ²⁷ H. Malchau & P. Herberts. (1996). Prognosis of total hip replacement. In *The National Hip Arthroplasty Register*, 2nd ed., 1 – 12.

- ²⁸ F. Rhinelander. (1977). A flexible composit as a coating for metallic implants. *Orthop Int.* 77-86.
- ²⁹ R. Hube, T. Krüger. (2002). Moderne Hüftendoprothetik beim jüngeren Patienten. *Orthodoc* 4,16-18.
- ³⁰ G.L. Heubner. (1994). Zementfreie Implantation der Bicontact-Hüftendoprothese – Ergebnisse einer prospektiven Studie über 5 Jahre. Medizinische Dissertation, Universität Tübingen.
- ³¹ U. Weber, K. Müller. (1986). Das Verhalten der Pfannenverankerung von Hüftgelenksendoprothesen unter dynamischer Belastung. In Refior, H.J., Hackenbroch, M.H., and Wirth, C.J. (eds), *Der alloplastische Ersatz der Hüftpfanne*, pp. 75-78. Stuttgart, Thieme.
- ³² C.P Rader, C. Hendrich, S. Löw, M. Walther, J. Eulert. (2000). 5 bis 8-Jahres-Ergebnisse nach Hüfttotalendoprothese mit der Müller-Geradschaftprothese (zementierter TiAlNb-Schaft). *Unfallchirurg* 103, 846-852.
- ³³ A. Eckardt, A. Karbowski, M. Schwitalle, B. Herbsthofer, K.F. Kreitner. (1997). [Radiological changes after implantation of 2 different cementless hip prostheses]. *Rofo Fortschr. Geb. Rontgenstr. Neuen Bildgeb. Verfahr.* 167:355-360.
- ³⁴ V. Ewerbeck. (2000). Verankerungsprinzipien in der Hüftprothetik. *Der Unfallchirurg* 11, 917-927.
- ³⁵ B. Kinner, G. Willmann, S. Storz, J. Kinner. (1999). Erfahrungen mit einer Hydroxylapatit-beschichteten, makroporös strukturierten Hüftendoprothese. *Z Orthop* 137, 114-121.
- ³⁶ J.F. Osborn. (1985). Die physiologische Integration von Hydroxylapatitkeramik in das Knochengewebe. 48. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Unfallheilkunde. *Hefte zur Unfallheilkunde* 174, 101-105.
- ³⁷ S. Maier, P. Griss, T. Rahmfeld, T. Dinkelacker. (1977). Nachuntersuchungsergebnisse der totalen Alloarthroplastik der Hüfte unter besonderer Berücksichtigung der Spätkomplikationen 4 bis 7 Jahre post operationem. *Z Orthop* 115, 274-283.
- ³⁸ D. Bobyn, E. Mortimer, A. Glassman. (1992). Producing and avoiding stress shielding. Laboratory and clinical Observations of noncemented total hip arthroplasty. *Clin Orthop* 274, 79-96.
- ³⁹ D.C. Wirtz, K.D. Heller, F.U. Niethard. (1998). Biomechanische Aspekte der Belastungsfähigkeit nach totalendoprothetischem Ersatz des Hüftgelenkes. Eine Auswertung des derzeitigen Kenntnisstandes im Literaturüberblick. *Z Orthop*; 136: 310-316.
- ⁴⁰ J.W. Harkess. (1998). Arthroplasty of the hip. In: Canale ST (ed.). *Campell's Operative Orthopaedics*. Mosby, St. Louis.
- ⁴¹ R. Müller-Rath, D.C. Wirtz, C.H. Siebert, S. Andereya, S. Gravius, B. Hermanns-Sachweh, R. Marx, T. Mumme. (2008). "Amphiphilic bonder improves adhesion at the acrylic bone cement-bone interface of cemented acetabular components in total hip arthroplasty: in vivo tests in an ovine model" *Arch Orthop Trauma Surg* 128(7), 701-7.
- ⁴² H. Malchau, P. Sodermann, P. Herberts. (2000). Swedish hip registry: Results with 20-year follow up with validation clinically and radiographically. 67th Annual Meeting of the American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS); Orlando, FL.
- ⁴³ H. Malchau, P. Herberts. Prognosis of total hip replacement. (1996). Surgical and cementing technique in THR-A revision-risk study of 134.056 primary operations. 63rd Annual Meeting of The American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS); Atlanta, GA.
- ⁴⁴ K.D. Kühn. (2000). *Bone Cements: Up-to-date comparison of physical and chemical properties of commercial materials*. Springer Berlin, Heidelberg.
- ⁴⁵ C.I. Vallo. (2002). Theoretical prediction and experimental determination of the effect of mold characteristics on temperature and monomer conversion fraction profiles during polymerization of a PMMA-based bone cement, *Journal Biomed Res*, 63: 627-642.
- ⁴⁶ A. Sabokbar, Y. Fujikawa, D.W. Murray. (1997). Radio-opaque agents in bone cement increase bone resorption, *Journal Bone Joint Surg*, 79: 129-134.
- ⁴⁷ J. Rudigier, A. Grünert. (1978). Tierexperimentelle Untersuchungen zur Pathogenese intraoperativer Kreislauf- und Atmungsreaktionen bei der Implantation sogenannter Knochenzemente in die Markhöhle eines Röhrenknochens, *Arch Orthop Traumat Surg*, 91: 85-95.
- ⁴⁸ K.-D. Kühn. (2001). Handling properties of PMMA bone cement. In: *Bone cement and cementing technique*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio.
- ⁴⁹ S. Saha, S. Pal. (1984). Mechanical properties of bone cement: a review. *J Biomet Mater Res* 18: S.435-462.
- ⁵⁰ J. Schatzker, J.G. Horne, G. Sumner-Smith, R. Sanderson, J.P. Murnaghan. (1975). Methylmethacrylate cement: its curing temperature and effect on articular cartilage. *Can J Surg* 18: S. 172-175, 178.
- ⁵¹ H.G. Willert, P. Puls. (1972). Die Reaktion des Knochens auf Knochenzement bei der Alloarthroplastik der Hüfte, *Arch Orthop Unfallchir* 72: 33-71.
- ⁵² R.A. Eriksson, T. Albrektsson. (1984). The effect of heat on generation. An experimental study in the rabbit using bone growth chamber, *Journal of Oral Maxillofac Surg*, 42:707-711.

- ⁵³ G. Biehl, J. Harms, K. Hanser. (1974). Experimentelle Untersuchung über die Wärmeentwicklung im Knochen bei der Polymerisation von Knochenzement. Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery. Volume 78, Number 1.
- ⁵⁴ K.-D. Kühn. (2000). Bone Cements. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 272.
- ⁵⁵ P. Kirschner. (1978). Experimentelle Untersuchungen mechanischer und chemischer Eigenschaften von Knochenzementen nach Langzeitimplantation im menschlichem Körper, Habilitationsschrift, Universität Mainz.
- ⁵⁶ J. Rudigier, H. Scheuermann, B. Kotterbach, G. Ritter. (1981). Restmonomerabnahme und – freisetzung aus Knochenzementen, Unfallchirurgie, 7: 132-137.
- ⁵⁷ G. Lewis, S. Mladi. (1998). Effect of sterilization method on properties of Palacos® R acrylic bone cement. Biomaterials 19: 117-124.
- ⁵⁸ S.L. Kim, M. Skibo, J.A. Manson, R.W. Hertzberg. (1977). Fatigue crack propagation in polymethylmethacrylate: effect of molecular weight and internal plasticization. Polymer Eng Sci 17: 194-203.
- ⁵⁹ G. Lewis, G.E. Austin. (1994). Mechanical properties of vacuum-mixed acrylic bone cement, Journal of Appl Biomater 5: 307-314.
- ⁶⁰ K.-D. Kühn, W. Ege, H. Maurer, C. Tuchscherer, U. Gopp. (2001). Die Glasübergangstemperatur - Kenngröße zur Charakterisierung von Knochenzementen?, Biomaterialien, 2: 87-92.
- ⁶¹ A.C.J. Lee, R.S.M. Ling, J.D. Wrighton. (1973). Some properties of polymethylmethacrylate with reference to its use in orthopaedic surgery, Clin Orthop, 95: 281.
- ⁶² T.L. Norman, M. Williams, T.A. Gruen, J.D. Blaha. (1997). Influence of delayed injection time on the creep behavior of acrylic bone cement, Journal of Biomed Res, 37: 151-154.
- ⁶³ K.-D. Kühn, U. Gopp, J.A. Weder. (2002). Verarbeitungsverhalten von PMMA-Knochenzementen, Kunststoffe, 92: 102-104.
- ⁶⁴ U. Linden. (1988). Porosity in manually mixed bone cement, Clin Orthop 231: 110-112.
- ⁶⁵ S.P. James, M. Jasty, J. Davies, H. Piehler. (1992). A fractographic investigation of PMMA bone cement focusing on the relationship between porosity reduction and increased fatigue life, Journal of Biomed Mater Res 26: 651-662.
- ⁶⁶ J.S. Wang, S. Toksvig-Larsen, P. Müller-Wille, H. Franzen. (1996). Is there any difference between vacuum mixing systems in reducing bone cement porosity?, Journal of Biomed Mater Res 33:115-119.
- ⁶⁷ P. Eyerer, R. Jin. (1986). Title influence of mixing technique on some properties of PMMA bone cement, Journal of Biomed Mater Res 20: 1057-1094.
- ⁶⁸ K. Draenert. (1988). Zur Praxis der Zementverarbeitung. Forschung und Fortbildung in der Chirurgie des Bewegungsapparates Art & Science, München.
- ⁶⁹ S. Breusch, C. Heisel, J.Mueller, T. Borchers, H. Mau. (2002). Influence of cement viscosity on cement interdigitation and venous fat content under in vivo conditions. Acta orthop scand 73(4): 409-415.
- ⁷⁰ H. Zhang, L. Brown, L. Blunt. (2007). Static shear strength between polished stem and seven commercial acrylic bone cements, Journal of Materials Science.
- ⁷¹ L. Lindgren, B. Bodelind, J. Möller. (1987). Bone cement improved by vacuum mixing and chilling, Acta Orthop Scand 57: 27-32.
- ⁷² K. Eichner, H.F. Kappert. (1996). Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung; 6. Auflage, Hüthig, S. 251-271.
- ⁷³ J.R. Strub, J.C. Türp, S. Witkowski, M.B. Hürzeler, M.Kern. (2005). Curriculum Prothetik, 3. Auflage, Band II, S.806-812.
- ⁷⁴ D.J. Berry, W.S. Harmsen, D.M. Ilstrup. (1998). The Natural History of Debonding of the Femoral Component from the Cemented and its Effect on Long-Term Survival of Charnley Total Hip Replacements. J Arthroplasty. 80-A, 5: 715-721.
- ⁷⁵ E. Ebramzadeh, A. Sarmiento, H.A. McKellop, A. Llinas, W. Gogan. (1994). The cement mantle in total hip arthroplasty. Analysis of long-term radiographic results. J Bone Joint Surg Am. 76:77-87.
- ⁷⁶ K. Kawate, W.J. Maloney, C.R. Bragdon, S.A. Biggs, M. Jasty, W.H. Harris. (1998). Importance of thin cement mantle. Autopsy studies of eight hips. Clin Orthop. 70-6.
- ⁷⁷ K. Kawate, T. Teranishi, S. Tamai. (1999). The cement mantle and osteolysis with a precoated stem. Clin Orthop Rel Res. 365: 124-29.
- ⁷⁸ J. Heisel. (2006). Hüftendoprothetik – gestern, heute, morgen. Orthopädie-Report –Rheumatologie und Traumatologie, 17, 103 – 110.
- ⁷⁹ R.M. Sellei (2005):“Die pulsierende Jet Lavage zur Hochdruckspülung in der zementierten Hüftendoprothetik“

- ⁸⁰ H. Malchau, P. Herberts. (1998): "Prognosis of total hip replacement in Sweden. Revision and rerevision rate in THR: A revision-risk study of 148.359 primary operations." 65th Annual Meeting of the AAOS, New Orleans.
- ⁸¹ P. Reinartz, T. Mumme, B. Hermanns, U. Cremerius, D.C. Wirtz, W.M. Schaefer, F.U. Niethard, U. Buell. (2005): "Radionuclide imaging of the painful hip arthroplasty: positron-emission tomography versus triple-phase bone scanning" *J Bone Joint Surg Br* 87(4), 465-70.
- ⁸² H. Merx, K.E. Dreinhofer, K.P. Gunther. (2007): "Socioeconomic relevance of osteoarthritis in Germany" *Z Orthop Unfall* 145(4), 421-9.
- ⁸³ R. Huiskes. (1993): "Failed innovation in total hip replacement. Diagnosis and proposals for a cure" *Acta Orthop Scand* 64(6), 699-716.
- ⁸⁴ R. Marx, M. Weber. (2001) "Vollkeramische Kronen- und Brückenmaterialien - Eigenschaften und Anforderungen." Eigenverlag F&E-Labor Medizinische Werkstoffe RWTH Aachen, Aachen.
- ⁸⁵ R. Marx. (1986): "Grundlagen der Klebtechnik" *ZWR* 95, 226-229.
- ⁸⁶ R. Marx. (1987): "Causes of failure of adhesives in adhesive bridges" *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 97(9), 1081-6.
- ⁸⁷ B. Kummer. (1991) "Biomechanik der Hüftgelenksendoprothese". In "Hüftendoprothetik. Das infizierte und zementierte Hüftgelenk" (Gierse, H., Maaz, B.(Eds.)). Ecomed-Verlag, Landsberg/Lech.
- ⁸⁸ R. Huiskes. (1991) "Biomechanics of artificial joint fixation". In "Basic orthopaedic biomechanics" (Mow, V. C., Hayes, W. C. (Eds.)), pp. 375-442. Raven Press, New York.
- ⁸⁹ A.H. Huggler, H.A. Jacob, H. Bereiter, M. Haferkorn, C. Ryf, R. Schenk. (1993): "Long-term results with the uncemented thrust plate prosthesis (TPP)" *Acta Orthop Belg* 59 Suppl 1, 215-23.
- ⁹⁰ H.G. Willert. (1987) "Die Zerrüttung des Zementköchers" In "Knochenzement - Werkstoff, klinische Erfahrungen, Weiterentwicklungen" (Willert, H.G., Buchhorn, G. H. (Eds.)). Hans Huber Verlag, Bern.
- ⁹¹ H.G. Willert, G.H. Buchhorn. (1999) "The biology of the loosening of hip implants" In "European instructional lectures courses" (Jakob, R. P., Fulford, P., Horan, F. (Eds.)), Vol. 4, pp. 58-82. The British Editorial Society of Bone and Joint Surgery, London.
- ⁹² H.G. Willert, G.H. Buchhorn. (2000) "Histological analysis of the interface" In "Interfaces in Arthroplasty" (Learmonth, I. A. (Eds.)). Springer, London.
- ⁹³ H.G. Willert, H. Bertram, G.H. Buchhorn. (1990): "Osteolysis in alloarthroplasty of the hip. The role of bone cement fragmentation" *Clin Orthop Relat Res*(258), 108-21.
- ⁹⁴ D.C. Wirtz, F.U. Niethard. (1997): "Ursachen, Diagnostik und Therapie der aseptischen Hüftendoprothesenlockerung-eine Standortbestimmung. *Z Orthop* 135: 270-280.
- ⁹⁵ T. Mumme, P. Reinartz, J. Alfer, R. Müller-Rath, U. Buell, D.C. Wirtz. (2005): "Diagnostic values of positron emission tomography versus triple-phase bone scan in hip arthroplasty loosening" *Arch Orthop Trauma Surg* 125(5), 322-9.
- ⁹⁶ C. Schönle, S. Rödiger. (2004). Hüfttotalendoprothesen. In Grifka, J., & Schönle, C. (Hrsg.). *Rehabilitation. Praxiswissen Halte- und Bewegungsorgane*. Stuttgart, New York: Thieme; 231 - 264
- ⁹⁷ H. Mckellop, F.W. Shen, B. Lu, P. Campbell, R. Salovey. (1999). "Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements" *J Orthop Res* 17(2), 157-67.
- ⁹⁸ G. Digas, J. Karrholm, J. Thanner, H. Malchau, P. Herberts. (2003). "Highly cross-linked polyethylene in cemented THA: randomized study of 61 hips" *Clin Orthop Relat Res*(417), 126-38.
- ⁹⁹ R. Müller-Rath, B. Kleffner, S. Andereya, T. Mumme, D.C. Wirtz. (2007b). "Measures for reducing ultra-high-molecular-weight polyethylene wear in total knee replacement: a simulator study" *Biomed Tech (Berl)* 52(4), 295-300.
- ¹⁰⁰ W.F. Mulroy, W.H. Harris. (1996). "Revision total hip arthroplasty with use of so-called second-generation cementing techniques for aseptic loosening of the femoral component. A fifteen-year-average follow-up study" *J Bone Joint Surg Am* 78(3), 325-30.
- ¹⁰¹ L.I. Havelin. (1999). "The Norwegian Joint Registry" *Bull Hosp Jt Dis* 58(3), 139-47.
- ¹⁰² E.W. Morscher, A. Schassmann. (1983). Failures of total hip arthroplasty and probable incidence of revision surgery in the future. Calculations according to a model based on ten years' experience in total hip arthroplasty. *Arch Orthop Trauma Surg*; 101:137-143.
- ¹⁰³ D.C. Wirtz, R.M. Sellei, F. Portheine, A. Prescher, M. Weber. (2001). "Effect of femoral intramedullary irrigation on periprosthetic cement distribution: jet lavage versus syringe lavage" *Z Orthop Ihre Grenzgeb* 139(5), 410-4.
- ¹⁰⁴ S.J. Breusch, U. Schneider, T. Reitzel, J. Kreuzer, V. Ewerbeck, M. Lukoschek. (2001). "Significance of jet lavage for in vitro and in vivo cement penetration" *Z Orthop Ihre Grenzgeb* 139(1), 52-63.
- ¹⁰⁵ K. Draenert, Y. Draenert, U. Garde, C. Ulrich. (1999). "Manual of cementing technique." Springer, Berlin.

- ¹⁰⁶ S.J. Breusch, P.R. Aldinger, M. Thomsen, V. Ewerbeck, M. Lukoschek. (2000a). "Anchoring principles in hip endoprotheses. I: Prosthesis stem" *Unfallchirurg* 103(11), 918-31.
- ¹⁰⁷ S.J. Breusch, P.R. Aldinger, M. Thomsen, M. Lukoschek, V. Ewerbeck. (2000b). "Anchoring principles in hip prosthesis implantation. II: Acetabulum components" *Unfallchirurg* 103(12), 1017-31.
- ¹⁰⁸ D.K. Collis: Long-term results of an individual surgeon. (1988). *Orthop Clin North Am*; 19:514-550.
- ¹⁰⁹ C.S. Ranawat, B.A. Rawlins, V.T Harju. (1988). Effect of modern cement technique on acetabular fixation of total hip arthroplasty. A retrospective study in matched pairs. *Orthop Clin North Am*; 19:599-603.
- ¹¹⁰ M. Jasty, W.J. Maloney, C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, T. Haire, W.H. Harris. (1991). The initiation of failure in cemented femoral components of hip arthroplasties. *J Bone Surg Br*; 73:551-558.
- ¹¹¹ P.P. Anthony, G.A. Gie, R.S.M. Ling, C.R. Howie. (1990). Localized endosteal bone lysis in relation to the femoral components of cemented total hip arthroplasties. *J Bone Surg Br*; 72: 971-979.
- ¹¹² H.Fischer, D.C. Wirtz, M. Weber, M. Neuss, F.U. Niethard, R. Marx. Improvement of the long-term adhesive strength between metal stem and polymethylmethacrylate bone cement by a silica/silane interlayer system.
- ¹¹³ H. Price, M. Hawkins, D. Bock, J. Parr. (1985). PMMA precoating: A study of the effects of pre- and post-coating treatments on bone cement adhesion. *Trans Orthop Res Soc*; 31:91.
- ¹¹⁴ R.T. Müller, N. Schürmann. (1999). Shear strength of the cement metal interface: An experimental study. *Arch Orthop Trauma Surg*;119:133-138.
- ¹¹⁵ J.P. Davies, W.H. Harris. (1993). In vitro and In Vivo Studies of Pressurization of Femoral Cement in Total Hip Arthroplasty. *J. Arthroplasty* 8:585-591.
- ¹¹⁶ K.L. Ohashi, S.A. Yerby, R.H. Dauskardt. (2000). Effects of a silane adhesion promoter on the fracture and fatigue debond characteristics of metal/PMMA interfaces. Oral presentation on the 46th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society; March 12-15; Orlando,FL.
- ¹¹⁷ P.M. Young, S.A. Yerby, G.S. Beaupre, K.L. Ohashi, S.B. Goodman. (2000). The effect of silane coupling agent on the alloy/PMMA interface. Oral presentation on the 46th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society; March 12-15; Orlando,FL.
- ¹¹⁸ S.A. Yerby, A.F. Paal, P.M. Young, G.S. Beaupre, K.L. Ohashi, S.B. Goodman. (2000). The effect of silane coupling agent on the bond strength of bone cement and cobalt-chrome alloy. *J Biomed Mater Res*; 49:127-133.
- ¹¹⁹ K. Ishihara, N. Nakabayashi. (1989). Adhesive bone cement both to bone and metals: 4-META in MMA initiated with tri-n-butyl borane. *J Biomed Mater Res*;23:1475-1482.
- ¹²⁰ E.P. Plueddemann. (1982). Silane coupling agents. New York: Plenum.
- ¹²¹ S. Grübel. (2002). Verbesserung der Hydrolysestabilität des adhäsiven PMMA-Metall-Verbundes bei zementierten, kraftbelasteten orthopädischen Fixierungselementen durch Haftvermittler.
- ¹²² A.J. Kinloch. (1987). Adhesion and adhesives. London, New York: Chapman and Hall.
- ¹²³ R. Musil, H-J. Tiller. (1988). Der Kunststoff-Metall-Verbund in der zahnärztlichen Prothetik, Leipzig: VEB J.A. Barth.
- ¹²⁴ R. Marx, H. Fischer. (2000). Werkstück und Verfahren zum Herstellen und zum Verwerten des Werkstückes. Patentanmeldung DE 199 37 864.9, Tag der Anmeldung: 10.08.2000.
- ¹²⁵ T.Mumme, R. Marx, R. Müller-Rath, S. Gravius, S. Andreyka, D.C. Wirtz. (2008). Silikatisierte/silanisierte Implantatoberflächen zur optimierten hydrolysestabilen Verbundfestigkeit zwischen Knochenzement und Metall; *Der Orthopäde* 3; 37:240-250.
- ¹²⁶ L.C. Chow. (2001). Calcium phosphate cements. *Monogr Oral Sci* 18: S. 148-163.
- ¹²⁷ D.C. Moore, E.P. Frankenburg, J.A. Goulet, S.A. Goldstein. (1997a). Hip screw augmentation with an in situ setting calcium phosphate cement: an in vitro biomechanical analysis. *Journal of Orthopaedic Trauma* 11: S. 577-583.
- ¹²⁸ D.C. Moore, R.S. Maitra, L.A. Farjo, G.P. Graziano, S.A. Goldstein. (1997b). Restoration of pedicle screw fixation with an in situ setting calcium phosphate cement. *Spine* 22: S. 1696-1705.
- ¹²⁹ J.B. Koeneman, J. Lemons, P. Ducheyne, W. Laceyfield, F. Magee, T. Calahan, J. Kay. (1990). Workshop on Characterization of Calcium Phosphate Materials. *J Applied Biomaterials* 1: S. 79-90.
- ¹³⁰ L.L. Hench, J. Wilson. (1984). Surface-active biomaterials. *Science* 226: S. 630-636.
- ¹³¹ E. Fernandez, M.P. Ginebra, M.G. Boltong, F.C.M. Driessens, J. Ginebra, E.A. Maeyer Pd., R.M.H. Verbeeck, J.A. Planell. (1996). Kinetic study of the setting reaction of a calcium phosphate bone cement. *J of Biomedical Materials Research* 32: S. 367-374.
- ¹³² E. Fernandez, F.J. Gil, S.M. Best, M.P. Ginebra, F.C. Driessens, J.A. Planell. (1998). Improvement of the mechanical properties of new calcium phosphate bone cements in the CaHPO_4 - α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ system: compressive strength and microstructural development. *J Biomed Mater Res* 41: S. 560-567.

-
- ¹³³ J.X. Lu, I. About, G. Stephan, P. Van Landuyt, J. Dejou, M. Fiocchi, J. Lemaitre, J.P. Proust. (1999). Histological and biomechanical studies of two bone colonizable cements in rabbits. *Bone* 25: S. 41-45.
- ¹³⁴ L. Claes, S. Wolf, A. Ignatius. (1998). Mechanische Eigenschaften von biodegradablen Polymeren und Keramiken. *OP-Journal* 14: S. 230-233.
- ¹³⁵ H. Alexander. (1996). Composites. In: Ratner BD, Hoffmann AS, Schoen FJ, Lemons JE (Hrsg) *Biomaterials Science*, San Diego, S. 94-105.
- ¹³⁶ P.F. Heini, U. Berlemann. (2001). Bone substitutes in vertebroplasty. *Eur Spine J* 10 Suppl 2: S. 205-213.
- ¹³⁷ S. Shinzato, T. Nakamura, T. Kokubo, Y. Kitamura. (2002) Composites consisting of polymethylmethacrylate and alumina powder: An evaluation of their mechanical and biological properties. *J Biomed Mater Res* 60: S. 585-591.
- ¹³⁸ M. Abboud, L. Casaubieilh, F. Morvan, M. Fontanille, E. Duguet. (2000). PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers: IV. Radiopacifying particles embedded in PMMA beads for acrylic bone cements. *J Biomed Mater Res* 53: S. 728-736.
- ¹³⁹ D. Walsh, T. Furuzono, J. Tanaka. (2001). Preparation of porous composite implant materials by in situ polymerization of porous apatite containing epsilon-caprolactone or methylmethacrylate. *Biomaterials* 22: S. 1205-1212.
- ¹⁴⁰ X.Wang, A. Subramanian, R. Dhanda, C.M. Agrawal. (1996). Testing of bone-biomaterial interfacial bonding strength: A comparison of different techniques; *J Biomed Mater Res* 33:133-138.
- ¹⁴¹ K.H. Söderholm. (1988). Die hydrolytische Degradation von Kompositen. Teil 1: Physikalisch-chemische Grundlagen. *Phillip J* 6: 323-328.
- ¹⁴² K.H. Söderholm. (1989). Die hydrolytische Degradation von Kompositen. Teil 2: Physikalisch-chemische Grundlagen. *Phillip J* 1: 75-78.
- ¹⁴³ P.C. Chen, J.G. Pinto, E.H. Mead, D.D. D'Lima, Jr.C.W. Colwell. (1998): Fatigue Model to Characterize Cement-Metal Interface in Dynamic Shear; *Clin Orthop* 350:229-236.
- ¹⁴⁴ R. Müller-Rath, S. Andereya, S. Gravius, D.C. Wirtz, R. Marx, T. Mumme. (2007). Steigerung der femoralen Knochen-Knochenzement-Verbundfestigkeit in der zementierten Revisionshüftendoprothetik durch einen amphiphilen Knochenhaftvermittler im dynamischen in-vitro Ausstoßversuch; *Biomed Tech* 52:391-397.

8 ANHANG

Tabelle 1: Zugfestigkeitswerte in MPa der Zementmodifikationen HEMA-P und HEMA-P Natriumcarbonat/Calciumchlorid und des Biomet Bone Cements mit einem Anmischverhältnis von 2:1.1(Polymerpulver:Monomerflüssigkeit),initial und nach künstlicher Alterung.

| | Zugfestigkeit nach 24 h | Zugfestigkeit gealtert |
|--|-------------------------|---------------------------|
| Biomet Bone Cement | 6,03±1,81 | 2,67±0,82 |
| Mit HEMA-P | 5,85±1,93 | 2,24±0,84 |
| Mit HEMA-P, Calciumchlorid und Natriumcarbonat | 2,13±0,85 | Bestimmung nicht möglich! |

Tabelle 2: Zugfestigkeiten der Zemente in MPa in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Edelstahlkomponenten. Bei den beiden Zementmodifikationen wurde die Oberfläche ausschließlich mit Al₂O₃ der Größe 220 µm sandgestrahlt.

| Oberflächen- vorbehandlung | Biomet Bone Cement [MPa] | Mit HEMA-P [MPa] | HEMA-P Natriumcarbonat Calciumchlorid [MPa] |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|---|
| Korox 220 | 13,91±3,96 | 11,09±3,92 | 4,43±1,36 |
| Korox 50 | 5,18±1,52 | - | - |
| poliert | 1,49±0,65 | - | - |

Tabelle 3: Zugfestigkeiten der Knochenzemente in MPa initial und nach dem künstlichen Alterungsprozess. Die Zugabe des Silanhaftvermittlers zum Monomer erfolgte in einem Verhältnis von 1:10(Haftvermittler:Monomerflüssigkeit). Der Sandstrahlprozess wurde mit Korox 110 durchgeführt.

| | Zugfestigkeit nach 24 h [MPa] | Zugfestigkeit gealtert [MPa] |
|--|-------------------------------|---|
| Biomet Bone Cement | 15,83±4,07 | 3,15±1,11 |
| HEMA-P Zementmodifikation | 15,06±4,18 | 2,78±1,02 |
| HEMA-Natriumcarbonat- Calciumchlorid Zement | 7,83±2,17 | Zugfestigkeitsprüfung nicht durchführbar |

Tabelle 4: Zugfestigkeitswerte des Biomet Bone Cements und der beiden bioaktivierten Zementmodifikationen initial und nach künstlicher Alterung in MPa. Die Vorbehandlung der Prüfkörperoberflächen erfolgte gemäß des Rocatec-Verfahrens. Der Silanhaftvermittler ist dem Monomer beigemischt worden.

| | Zugfestigkeit in MPa nach 24 h | Zugfestigkeit in MPa gealtert |
|--|--------------------------------|-------------------------------|
| Biomet Bone Cement | 14,02±5,5 | 6,9±2,5 |
| HEMA-P Zementmodifikation | 14,08±4,16 | 7,17±2,43 |
| HEMA-Natriumcarbonat-Calciumchlorid Zement | 3,6±0,8 | 0,82±0,19 |

Tabelle 5: Maximale Druckkraft in N, Druckfestigkeit und E-Modul in MPa der Zementmodifikationen PM10, PM11 und SPM10.

| | Kraft Fmax [N] | Druckfestigkeit nach 24 h [MPa] | E-Modul [MPa] |
|-------|-------------------|------------------------------------|------------------|
| PM10 | 2370,74±140,26 | 83,85±4,96 | 1348±101 |
| PM11 | 2535,15±75,93 | 89,66±2,69 | 1354±149 |
| SPM10 | 2318,09±61,44 | 81,99±2,17 | 991±166 |

DANKSAGUNG

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. U. Gbureck sowohl für die Überlassung des interessanten Themas als auch für seine kompetente und motivierende Betreuung während der Erstellung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. A. Kübler danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Frau Prof. Dr. Prelog bedanke ich mich für die Tätigkeit als Berichterstatterin.

Bei der Firma InnoTere und der Firma Intraplant möchte ich mich für die Bereitstellung der Knochenzemente und Hüftendoprothesen bedanken.

Herrn Dr. R. Kuttner danke ich für seine umgehende Hilfe bei der Implantation der Hüftendoprothesen.

Für die bereitwillige und unerlässliche Unterstützung im Labor danke ich Isabell Biermann.

Bei Herrn Harald Hümpfer und Herrn Anton Hoffmann möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft bezüglich der technischen Umsetzung der Versuchsreihen bedanken.

Herrn Dr. C. Moseke und Judith Friedlein danke ich für die Hilfe am Rasterelektronenmikroskop.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Norman Brümmer und Herrn Roberto Guastella für die Lösung diverser Computerprobleme.

Für das gründliche Korrekturlesen danke ich Herrn Dr. D. Schäfer und Herrn Dr. F. Weckwerth.

Mein besonderer Dank gebührt meiner Familie, meinen Freunden und allen anderen lieben Menschen, die mein Leben bereichern.

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.