Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Werkstoffuntersuchungen an Hüftpfannenexplantaten

Ultrahochmolekulares Polyethylen in der klinischen Anwendung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie - E308
Arbeitsgruppe Nichtmetallische Werkstoffe

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Schoberleitner Christoph

0326146 (E700)

Niederpuchheim 16

4901 Ottnang am Hausruck

Wien, am 15. Juni 2010 _____

Ich D A N K E

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, für das überlassen dieses Diplomarbeitsthemas, für die fachliche Betreuung sowie für die Mithilfe am Entstehen dieser Arbeit.

Dipl.-Ing. Ruth Markut-Kohl für die großartige Unterstützung während der ganzen Diplomarbeit. Sie hat mir den wissenschaftlichen Glauben an die Arbeit gegeben und mich in schwierigen Phasen stets neu motiviert.

dem Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstoff-technologie für die angenehme Atmosphäre, besonders Akos, Simon, Jan und Ruth für das nette Miteinander im Büro.

ganz besonders meiner Familie, die mir dieses Studium ermöglicht hat.

meinen MitbewohnerInnen Andi, Margit und Hedi für die tolle Zeit in unserer Wohngemeinschaft, für die Küchenabende und Kaffeenachmittage.

meinen Freunden und Studienkollegen, insbesondere Michael, Christian, Stefan, Clemens, Alfred, Gernot, Klaus für die gemeinsame Studienzeit, gegenseitige Motivation und die vielen lustigen Stunden, Tage bzw. Nächte die wir nicht mit lernen gemeinsam verbracht haben.

Lukas für den mentalen Rückhalt, dass er während der Arbeit meine Launen ertrug und mir in manch verzweifelter Lage ein Lächeln entlockte.

Christoph Schoberleitner

Kurzfassung

Ultrahochmolekulares Polyethylen wird seit Jahrzehnten als Gleitflächenwerkstoff für Hüftimplantate eingesetzt. Aufgrund von Knochenabbaureaktionen (Osteolyse) an der Grenzfläche Implantat und Knochen, die durch Polyethylen Verschleißpartikel induziert werden, kommt es zur Lockerung und somit zum Implantatversagen. Um das Risiko der partikelinduzierten Osteolyse zu reduzieren, wird seit 1998 vernetztes ultrahochmolekulares Polyethylen mit verbesserten Verschleißeigenschaften eingesetzt.

Drei Explantate wurden nach in vivo Versagen (Implantationsdauer: 5 Tage, 1 und 17 Jahre) untersucht, zum Vergleich wurde ein original verpacktes Implantat mit untersucht. Alle Explantate sind aus vernetztem Werkstoff, ausgenommen ist das nach 17 Jahren reoperierte Implantat. Folgende Methoden wurden angewendet: Dynamischen Differenz Thermoanalyse, Infrarotspektroskopie, Instrumentierte Eindringprüfung, und Quellversuche.

In Anbetracht der klinischen Daten wird klar, dass nach fünf Tagen in vivo keinerlei Veränderungen im Werkstoff des Explantats aufgetreten sind. Nach einer Implantationsdauer von einem Jahr sind keine Änderungen der physikalischen und morphologischen Eigenschaften nachweisbar. Aus dem biologischen Umgebungsmedium aufgenommene Biomoleküle können aber sehr wohl bis in einer Tiefe von mehr als 1000 µm nachgewiesen werden. Nach einer Einsatzdauer von 17 Jahren treten deutliche Veränderungen der Morphologie, sowie der mechanischen Eigenschaften an unvernetztem UHMWPE auf.

Die Ergebnisse belegen eine Korrelation von Oxidationsindex mit dem Kristallinitätsgrad, sowie von Kristallinitätsgrad mit der Eindringhärte bzw. mit dem Eindringmodul. Der Oxidationsindex als Maß für Kettenspaltung deutet auf Veränderungen in der Morphologie hin. Die daraus resultierende Erhöhung des Kristallinitätsgrades bewirkt eine Erhöhung von Eindringhärte und Eindringmodul. Erfahrungsgemäß lassen die gewählten Methoden auf eine gute Korrelation der Messergebnisse in der polymeren Werkstoffforschung schließen. Aus dieser Arbeit kann schlussgefolgert werden, dass zur Bewertung des Werkstoffverhaltens von Explantaten aus UHMWPE die Werkstoffkenngrößen Oxidationsindex, Kristallinitätsgrad, Eindringmodul und Eindringhärte die geeigneten Kenngrößen darstellen. Die Aussagefähigkeit der angewendeten Methoden erlaubt eine ausgezeichnete Korrelation von chemischen und morphologischen Veränderungen mit den Auswirkungen auf das mechanische Verhalten des Werkstoffes auf Mikrometerebene.

Abstract

Ultra high molecular weight polyethylene has been used as sliding surface in total hip joint replacement for decades. These material exhibit excellent physical, chemical and mechanical properties like high wear resistance, biocompatibility, crack propagation resistance, strength and ductility. Wear particle induced osteolyses leads to cup loosening. Therefore highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene with enhanced wear resistance is used since 1998 for clinical applications.

Three retrieved and one not used hip cup were analysed. The range of in vivo duration of three retrieved implants was 5 days, 2 years and 17 years. All implants are highly crosslinked, exclusive of the 17 years implanted one.

Following methods were used for testing the morphological, mechanical and chemical properties: Differential scanning calorimetry, Fourier transformed infrared spectroscopy, nanoindentation and swell experiments.

Considering the clinical data, five days in vivo did not affect any modification of material. The explant with in vivo service of one year shows a FTIR peak which can be attributed to bio-molecules diffused from the biological surrounding into the implants. The bio-molecules did not affect any structural properties. The retrieved non crosslinked implant exhibits changes in morphology as well as in mechanical properties after in vivo duration of 17 years.

Comparing the results following correlation was found: oxidative degradation (in term of oxidation index) influences the degree of crystallinity as well as the degree of crystallinity leads to higher indentation modulus or indentation hardness. Chain scissions indicating a higher degree of crystallinity cause an increase of indentation modulus and indentation hardness.

According to experience the chosen methods enable correlation of structure parameters and mechanical properties in polymer research. Considering the actual work the appropriate parameters for material evaluation are oxidation index, degree of cristallinity, indentation modulus and indentation hardness.

1. Einleitung ..... - 7 -

2. Theoretische Grundlagen ..... - 10 -

2.1 Die Anatomie der Hüfte ..... - 10 -

2.2 Grundlagen und Definitionen der Medizintechnik ..... - 10 -
2.2.1 Biokompatibilität ..... - 11 -
2.2.2 Biofunktionalität ..... - 12 -
2.2.3 Implantat ..... - 12 -

2.3 Anforderungen an ein Gelenksimplantat ..... - 13 -
2.3.1 Medizinisch - biologisch ..... - 13 -
2.3.2 Konstruktiv ..... - 13 -
2.3.3 Werkstofftechnisch ..... - 14 -

2.4 Hüftprothese: Werkstoffe, Werkstoffpaarungen und Design ..... - 14 -
2.4.1 Hüftprothesenschaft ..... - 14 -
2.4.2 Hüftgelenkskugel ..... - 15 -
2.4.3 Metallische Außenschale ..... - 15 -
2.4.4 Hüftpfanne ..... - 16 -
2.4.5 Werkstoffpaarungen und Reibungskoeffizienten ..... - 16 -

2.5 Sterilisation ..... - 18 -
2.5.1 Definition von Sterilität ..... - 18 -
2.5.2 Überblick der gebräuchlichen Sterilisationsverfahren ..... - 18 -
2.5.3 Gammasterilisation ..... - 19 -
2.5.4 Ethylenoxid Sterilisation, EtO ..... - 20 -
2.5.5 Gasplasma Sterilisation ..... - 20 -

2.6 Versagensursachen ..... - 21 -

2.7 Sozioökonomische Aspekte ..... - 21 -

2.8 Ultrahochmolekulares Polyethylen, UHMWPE ..... - 22 -
2.8.1 Chemischer Aufbau ..... - 23 -
2.8.2 Herstellung – Polymerisation ..... - 23 -
2.8.3 Teilkristalliner Zustand ..... - 25 -
2.8.4 Werkstoffeigenschaften von UHMWPE ..... - 26 -
2.8.5 Verarbeitung von Pulver zu fester Form ..... - 27 -
2.8.6 Vernetzungsreaktionen ..... - 29 -
2.8.7 Übersicht von vernetztem UHMWPE ..... - 32 -
2.8.8 Oxidation von UHMWPE ..... - 33 -

3. Werkstoffe und Methoden ..... - 38 -

3.1 Werkstoffe ..... - 38 -

3.2 Probenentnahme ..... - 39 -

3.3 Dynamische Differenz Thermoanalyse, DSC ..... - 41 -
3.3.1 Messgerät und Messprinzip ..... - 41 -
3.3.2 Probenpräparation ..... - 42 -
3.3.3 Methode ..... - 42 -
3.3.4 Auswertung ..... - 43 -
3.3.5 Berechnung des Kristallinitätsgrades ..... - 44 -
3.3.6 Berechnung der Lamellendickenverteilung mittels DSC ..... - 45 -

3.4 Quellversuche ..... - 46 -
3.4.1 Proben Präparation ..... - 46 -
3.4.2 Methode ..... - 46 -

3.5 Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie, FTIR ..... - 48 -
3.5.1 Messprinzip ..... - 48 -
3.5.2 FTIR-Mapping ..... - 49 -
3.5.3 Auswertung ..... - 50 -

3.6 Instrumentierte Eindringprüfung ..... - 52 -
3.6.1 Messmethode ..... - 52 -
3.6.2 Instrumentierte Eindringprüfung-Mapping ..... - 54 -

4. Ergebnisse ..... - 55 -
4.1 Dynamische Differenz Thermoanalyse, FTIR-Mapping ..... - 55 -
4.2 Lamellendickenverteilung ..... - 70 -
4.3 Instrumentierte Eindringprüfung ..... - 76 -
4.4 Quellversuche ..... - 84 -

5. Zusammenfassung der Ergebnisse ..... - 85 -

6. Verzeichnisse ..... - 91 -
6.1 Literatur ..... - 91 -
6.2 Abbildungen ..... - 96 -
6.3 Tabellen ..... - 99 -

A. Anhang ..... - 101 -
A.1 Dynamische Differenz Thermoanalyse, FTIR-Mapping ..... - 101 -
A.2 Instrumentierte Eindringprüfung ..... - 120 -
A.3 Lamellendickenverteilung ..... - 126 -

1. Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Diplomarbeit ist die werkstoffwissenschaftliche Untersuchung von drei Hüftexplantaten aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) wurden nach in vivo Versagen im Rahmen dieser Diplomarbeit werkstoffwissenschaftlich untersucht. Um Aufschluss über den Ausgangszustand zum Zeitpunkt der Implantation zu bekommen, wurde zusätzlich ein originalverpacktes Hüftimplantat in die Untersuchungen miteingebunden. Nach einer schadensanalytischen Begutachtung wurden weiters die oxidative Degradation, der Vernetzungszustand, die Morphologie und die mikromechanische Eigenschaften ortsaufgelöst untersucht.
Die Ergebnisse werden anhand von klinischen Daten wie z.B. Implantationsdauer oder Versagensursache bewertet. Mögliche Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Untersuchungsmethoden werden herausgearbeitet und mit dem Ausgangszustand verglichen.

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE), das für die Fertigung von orthopädischen Implantaten wie z. B. Hüftpfannen verwendet wird, ist ein weitgehend linear aufgebautes Homopolymer und liegt bei Raumtemperatur in teilkristallinem Zustand vor. Aufgrund der hohen Molmasse von mehr als $3{,}1.10^6$ g/mol [1] verfügt es über hervorragende physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften wie z.B. gute Verschleißfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit, chemische Beständigkeit, Biokompatibilität, hohe Zähigkeit und ein geringer Reibungskoeffizient. Durch die hohe Molmasse und die daraus resultierende hochviskose Schmelze können herkömmliche Kunststoff-Verarbeitungsverfahren, die bei Polyethylen-Werkstoffen üblich sind, nicht angewendet werden. In zwei möglichen Verfahren (Kolbenstrangpressen, Presssintern) wird das UHMWPE Pulver unter Einwirkung von Druck und Temperatur zu einem Halbzeug verarbeitet, woraus durch mechanische Bearbeitung die Endprodukte gefertigt werden.
Ausschlaggebend für die Anwendung als Gleitflächenwerkstoff von Implantaten ist neben der Biokompatibilität ein geringer Reibungskoeffizient der Polyethylen-Metall Paarung. Eine Kombination von einer UHMWPE Hüftpfanne mit einer Keramik Gelenkskugel ist ebenfalls möglich. Hüftpfannen und Schäfte können zementiert

oder nicht zementiert implantiert werden, wobei die UHMWPE Hüftpfannen meist, in eine im Beckenknochen verankerte Außenschale aus Titan eingelegt werden.
Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Hüftpfannen doppelt so häufig Probleme auftreten wie bei Schäften. Die häufigste Versagensursache ist die aseptische Lockerung, welche meist die Folge von Knochenabbau an der Grenzfläche Knochen-Implantat ist. Diese Gewebereaktionen werden durch im umgebenden Gewebe verbliebene Verschleißpartikel induziert. Seit 1998 wird vernetztes UHMWPE mit besserer Verschleißfestigkeit und dadurch weniger Abrieb in klinischen Anwendungen verwendet. UHMWPE wird strahlenvernetzt und anschließend thermisch nachbehandelt, um die Beständigkeit gegen oxidative Degeneration zu erhöhen. [2, 3, 4, 5]

Folgende Hüftimplantate wurden untersucht:

- Ein unvernetztes UHMWPE Hüftgelenksexplantat; Zeit in vivo ca.17 Jahre, Werkstoff unbekannt, strahlensterilisiert.
- Zwei vernetzte UHMWPE Hüftgelenksexplantate; Zeit in vivo ca. 365 Tage bzw. 5 Tage; Werkstoff: Durasul®.
- Ein vernetztes UHMWPE Implantat; original verpackt; Haltbarkeit bis 2012-03; Werkstoff: Durasul®.

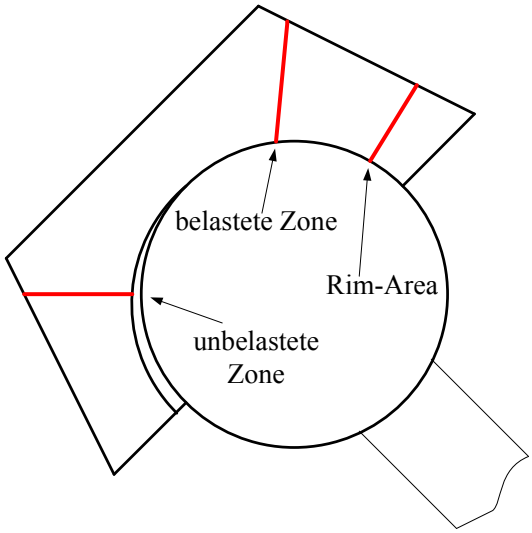

Abbildung 1: Probenentnahmeorte in Hüftimplantatteilen aus UHMWPE

Für die Ermittlung, der in der Aufgabenstellung beschriebenen Parameter und Eigenschaften, wurden folgende Methoden verwendet.

- Fourie Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) zur Untersuchung der oxidativen Degradation und Evaluierung eindiffundierter Biomoleküle, des

Kristallinitätsgrades und des Trans Vinyl Index (TVI): Ein Tiefenprofil wurde entlang der roten Linie in Abbildung 1 erstellt.

- Dynamische Differenz Thermoanalyse (DSC) zur Untersuchung des Kristallinitätsgrades, der Schmelztemperatur, der Temperatur bei Beginn der Kristallisation sowie der Lamellendickenverteilung: Durch Probennahme quer zu den roten Linien in Abbildung 1 wurde ein Tiefenprofil erstellt und die Qualität der Probennahme mittels FTIR überwacht.
- Instrumentierte Eindringprüfung zur Berechnung der Eindringhärte und des Eindringmoduls: Es wurde ein Tiefenprofil entlang der roten Linien in Abbildung 1 erstellt.
- Quellversuche zur Bestimmung der Swell-Ratio und des Vernetzungsgrades wurden auf Basis der Flory Netzwerktheorie durchgeführt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Die Anatomie der Hüfte

Das Hüftgelenk ist ein Kugelgelenk (lat. Articulatio coxae) und bildet sich zwischen dem Oberschenkelknochen (lat. Femur) und dem Becken (lat. Pelvis). Der Oberschenkelkopf (lat. Caput femoris) ist in der Hüftpfanne des Beckens (lat. Acetabulum) gelagert und mit den stärksten Bändern des menschlichen Körpers gegen Auskugeln gesichert. Der Oberschenkelkopf wird durch eine faserknorpelartige Gelenkslippe (lat. Labrum acetabuli) über den Äquator des Kopfes umschlossen und so die Gelenksfläche vergrößert (siehe Abbildung 2, links). Pfanne sowie Kopf sind mit einer Schicht aus hyalinem Knorpel überzogen. Knorpelschäden und Hüftarthrosen im fortgeschrittenen Stadium sind die häufigsten Ursachen für die Implantation von einer Endoprothese [6].

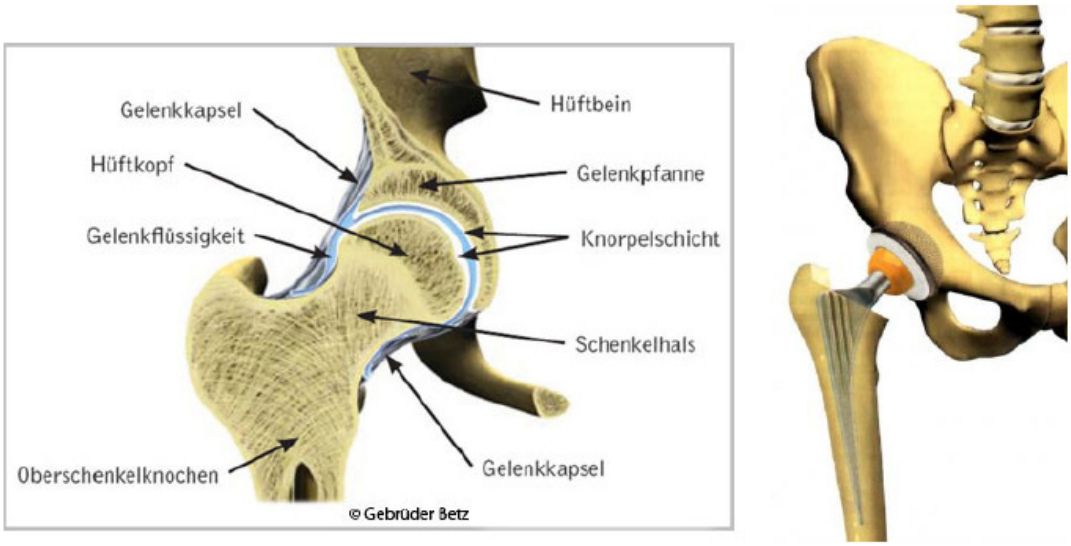

Abbildung 2: links: Anatomie des Hüftgelenks [48]; rechts: Hüftgelenk mit implantierter Endoprothese [50]

2.2 Grundlagen und Definitionen der Medizintechnik

Derzeit eingesetzte Implantate ersetzen einfache mechanische und physikalische Funktionen des menschlichen Körpers (siehe Abbildung 2, rechts). Grund für solche Substitutionen sind chronische Erkrankungen oder Defekte im Gewebe bzw. Knochen. Einerseits muss die Funktionserfüllung gegeben sein, wie zum Beispiel die Lastübertragung bei Gelenksprothesen, anderseits müssen die verwendeten Werkstoffe und Designs auch den Anforderungen der Körperverträglichkeit genügen.

Aufgrund der demographischen Veränderungen in der Bevölkerung und der steigenden Lebenserwartung ist der Bedarf an Implantaten stets steigend [5].

2.2.1 Biokompatibilität

Biokompatibilität ist durch die Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System definiert. Der Begriff Biokompatibilität kann weiter unterteilt werden in:

- **Strukturkompatibilität**
  Die Implantatstruktur muss dem mechanischen Verhalten des Empfängergewebes angepasst werden, vor allem bezüglich Formgebung und innerer Struktur (wie z.B. Faserausrichtung bei anisotropen Werkstoffen).

- **Oberflächenkompatibilität**
  Ziel ist eine klinisch erwünschte Wechselwirkung zwischen Implantat und Empfängergewebe. Dafür ist eine entsprechende Anpassung der chemischen, physikalischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften notwendig.

Definition der "European Society of Biomaterials", ESB
Biocompatibility: *"The ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application."* (Wintermantel, Ha, 2009, S69)

Biokompatibilität wird, von Wintermantel und Ha, nach Schenk, bei Knochenimplantaten folgendermaßen unterteilt [5]:

Inkompatibel: Toxische Konzentrationen von Substanzen oder Antigenen werden freigesetzt, welche zu Immunreaktionen (wie z. B. Allergien, Fremdkörperreaktionen, Entzündungen) führen.

Biokompatibilität: Nicht-toxische Konzentrationen von Substanzen werden freigesetzt, welche nur schwache Fremdkörperreaktionen hervorrufen oder zu Einkapselungen im Bindegewebe führen.

Bioinert: Toxische Substanzen werden nicht freigesetzt.

Bioaktiv: Auftreten einer Interaktion zwischen Implantat und Empfängergewebe, in Form von Bindung oder Adhäsion des Knochens, entlang der Grenzfläche.

Induktiv: Heterotope Knochenbildung wird induziert.

Konduktiv: In osteogener Umgebung dient ein Werkstoffgerüst für die Knochenablagerung.

Die Biokompatibilität von Implantatwerkstoffen wird in folgender Reihenfolge getestet:

- in vitro-Tests z. B. mit isolierten Zellen;
- in vivo-Tests mit Applikation und Anwendung an Tieren;
- am Menschen durchgeführte klinische Studien.

2.2.2 Biofunktionalität

Werden in einem biologischen System eine oder mehrere Funktionen durch ein technisches System substituiert, wird dies als Biofunktionalität definiert. Beispiele dafür wären u.a. Lastübertragung (Elemente, welche die Funktion des Knochens unterstützen), Flüssigkeitstransport (wie z. B. künstliche Blutgefäße oder Herzklappen) oder Gelenksersatz.
Um zum Beispiel die Biofunktionalität eines Gelenksersatzes zu erhöhen, müssen Aspekte der Tribologie, Reibung, Schmierung und des Verschleißes beachtet werden [5].

2.2.3 Implantat

Definition der "European Society of Biomaterials", ESB
Implant: *"Any medical device made form one or more material that is intentionally placed within the body, either totally or partially buried beneath an epithelial surface."* (Wintermantel, Ha, 2009, S.69)

Definition nach Wintermantel:
"Ein Implantat ist ein jenseits der Haut- oder Schleimhautbarriere des Körpers eingebrachter Werkstoff, Bauteil, ein Werkstoff- oder Bauteilsystem. Dies schließt die Verankerung auf oder die Belegung von äußeren und inneren Oberflächen des Körpers ein. Unter den Aspekten der Biokompatibilität, darunter der Struktur- und

der Oberflächenkompatibilität werden damit Applikationen von Werkstoffen oder Bauteilen auf der Haut oder auf der Schleimhaut verstanden. Je nach Implantationsdauer unterscheidet man Ultrakurzzeit-, Kurzzeit- oder Langzeitimplantate.“
(Wintermantel, Ha, 2009, S.69)

Als Ultrakurzzeitimplantate werden während einer Operation im Körper eingesetzte Instrumente oder Verbrauchsmaterial bezeichnet. Bei Kurzzeitimplantaten handelt es sich z.B. um Osteosyntheseplatten, Marknägel die nach Frakturen oder Operationen zur Stabilisierung implantiert wurden. Dauerimplantate sollten für die gesamte Restlebensdauer des Patienten intakt bleiben (wie z. B. Gelenksprothesen). Hüftimplantate sind zwar als Dauerimplantate ausgelegt, jedoch müssen viele dieser Implantate nach langer Einsatzdauer ausgetauscht werden.

2.3 Anforderungen an ein Gelenksimplantat

Jedes Implantat muss einem bestimmten Anforderungsprofil genügen, welche sich in Teilbereiche aufspalten lassen.

2.3.1 Medizinisch - biologisch

Alle Komponenten eines Implantats müssen biokompatibel sein, dazu gehören auch Verankerungssysteme, Verschleißpartikel sowie mögliche Korrosionsprodukte. Das Ziel ist eine möglichst baldige Mobilisierung des Patienten nach der Operation und somit sind hohe Anforderungen an das Verankerungssystem des Implantats gestellt. Die Implantation soll technisch leicht wiederholbar sein und minimal-invasiv erfolgen. Das Ziel ist eine Funktionsdauer von mehr als 20 Jahren, bei normaler und schmerzfreier Belastung [7].

2.3.2 Konstruktiv

Die Anforderungen sind einfache werkstoff- und funktionsbezogene Konstruktion von Implantaten. Weiters sollten die Mobilität und der Bewegungsumfang (Freiheitsgrade) dem physiologischen Gelenk sehr nahe kommen (Übereinstimmung des Gelenksdrehpunktes). Bei der Konstruktion muss auf leichte Implantation, leichte Reoperation bei optimaler Fixierung Rücksicht genommen werden. Das Implantat muss an den Patienten anpassbar sein [7].

2.3.3 Werkstofftechnisch

Vorraussetzungen für Werkstoffe bei Gelenksimplantaten sind eine hohe Verschleißfestigkeit, ein niedriger Reibungskoeffizient, genügend hohe statische bzw. dynamische Festigkeit. Gute Dämpfungseigenschaften und hohe Steifigkeit sind ebenfalls gefordert [7].

2.4 Hüftprothese: Werkstoffe, Werkstoffpaarungen und Design

2.4.1 Hüftprothesenschaft

Diese werden großteils aus Metallen und Metalllegierungen hergestellt, wie z. B.: aus rostfreiem Stahl geschmiedet, aus Titanlegierungen (TiAl6Nb7) oder CoNiCrMo- Schmiedelegierungen. Je nach Entscheidung des Chirurgen können Schäfte zementiert oder nicht zementiert implantiert werden.

Abbildung 3: Prothesenschäfte [5]

Bei dem dazu verwendeten Knochenzement handelt es sich um modifiziertes Polymetylmethacrylat (PMMA), mit dem der Schaft im Markraum des Femurs fixiert wird. Prothesenschaftlängen bewegen sich im Bereich von 135-185 mm, wobei Revisionsschäfte Längen von 180-230 mm aufweisen. Im Querschnitt unterscheidet man rund/oval oder eckig. Die Oberflächenbeschaffenheit des Schaftes kann glatt, oder z. B. sandgestrahlt beziehungsweise mit Strukturierungen versehen sein. Ein Anwachsen des Knochens an die Prothese wird angestrebt, was durch Strukturierungen begünstigt wird [5].

2.4.2 Hüftgelenkskugel

Hüftgelenkskugeln werden großteils aus Aluminiumoxid oder CoCrMo-Legierungen hergestellt. Ein Konus am oberen Ende des Schafts nimmt die Hüftgelenkskugel auf und bildet so den Schenkelhals. Durch Strukturierungen kann die Verdrehsicherung noch erhöht werden. Durchmesser von Kugelköpfen liegen standardmäßig bei 22, 28, 32 und 36 mm.

Abbildung 4: Schaft mit Hüftgelenkskugel [49]

2.4.3 Metallische Außenschale

Diese Außenschale kann sphärisch, konisch oder bikonisch mit unterschiedlichen Verankerungsmöglichkeiten ausgeführt sein und wird meist aus Titan- oder CrCoMo Legierungen hergestellt. Grundsätzlich kann man zwischen zementierten und nichtzementierten Außenschalen unterscheiden, wobei sich die nicht zementierten noch weiter unterscheiden lassen. Eine mögliche Verankerungsvariante ist mittels Presssitz von sphärischen Außenschalen. Die können zusätzlich noch mit Schrauben im Becken verankert werden oder verfügen über Drehhalte.

Abbildung 5: Verschiedene Ausführungen von Hüftimplantaten; links: Fitmore ™ Pfanne von Zimmer mit grob sandgestrahlten Reintitangitter; mitte: Alloclassic®, Zweymüller® CSF Schraubpfanne von Zimmer; rechts: Allofit™ / Allofit™-S Press-Fit Pfanne von Zimmer.

Für eine gute und frühe Osseointegration werden auf der Außenseite z.B. grobmaschige und sandgestrahlte Titannetze, aufgesinterte Kugeln oder Hydroxyapatitbeschichtung angebracht. Eine weitere Verankerungsmöglichkeit ist ein selbstschneidendes Gewinde der Außenschale [5].
Presssitzpfannen weisen eine um ein Drittel niedrigere Lockerungsrate gegenüber Schraubpfannen auf. Zylindrische Schraubpfannen sind kritischer in der Langzeitbeurteilung als sphärische bzw. biokonische Schraubpfannen [4].

2.4.4 Hüftpfanne

Als Werkstoffe für Hüftpfannen werden ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE), Keramik (Aluminium-, Zirkonoxid) und CrCo-Legierungen verwendet. Seit 1998 sind vernetzte UHMWPE Pfannen mit verbesserter Verschleißfestigkeit in der klinischen Anwendung [3]. Diese Gelenkspfannen werden in eine Außenschale (siehe Kapitel 2.4.3), die im Beckenknochen verankert ist, eingelegt und darin entsprechend gesichert (z.B. gegen Verdrehen).

Abbildung 6: Pfanneneinsätze, rechts: UHMWPE; links: Keramik [51]

2.4.5 Werkstoffpaarungen und Reibungskoeffizienten

Aus den oben angeführten Werkstoffen und Werkstoffkombinationen ergeben sich einige Materialpaarungen, welche man grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen kann. In hart-hart Paarungen wie Metall-Metall bzw. Keramik-Keramik oder hart-weich Paarungen wie Keramik-UHMWPE oder Metall-UHMWPE (siehe Abbildung 7).
Keramik-Keramik Hüftendoprothesen haben hervorragende Verschleißeigenschaften, die auf der guten Benetzbarkeit (führt zu hydrodynamischer Schmierung zwischen den künstlichen Gelenksflächen), auf der hohen Härte und der geringen Oberflächenrauhigkeit beruhen. Nachteile dieser Werkstoffpaarung sind die Sprödbruchgefahr und die negativen Folgen für Revisionsimplantate. Im Gewebe verbleibende Keramikpartikel führen zu Drittpartikelverschleiß.

Mit Metall-Metall Paarungen lässt sich das Bruchrisiko von Keramikpaarungen umgehen, jedoch tritt Metallabrieb auf, der zu einem erhöhten Metallionenspiegel in den Körperflüssigkeiten führt. Unverträglichkeitsreaktionen können bei Metallpaarungen durchaus auftreten.

Die optimale Funktion von hart-hart Paarungen ist unmittelbar mit der Fertigungsgenauigkeit des Implantats sowie mit der Implantationstechnik verbunden. Ultrahochmolekulares Polyethylen ist die Hauptalternative zu hart-hart Paarungen. Es verfügt über gute Verschleißeigenschaften und Fehler bzw. Abweichungen am Implantat oder bei der Implantationstechnik werden von einer hart-weich Paarung einfacher kompensiert.

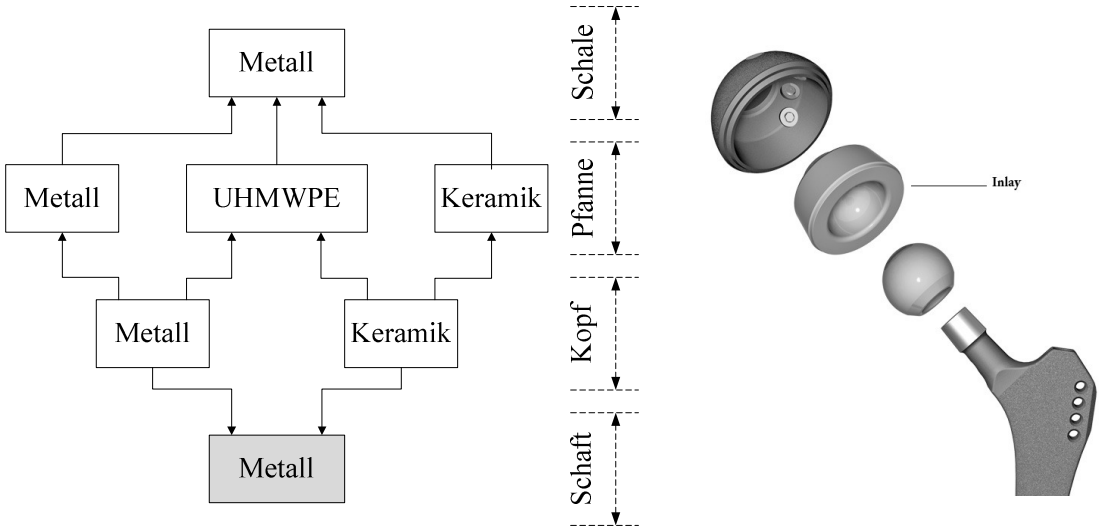

Abbildung 7: Modularer Aufbau einer Hüftprothese; links: Werkstoffkombinationen, rechts: Komponenten einer Hüftprothese [49]

Jede Werkstoffpaarung hat gewisse Vorzüge bzw. Nachteile aufzuweisen. Welche angewendet wird, hängt viel zu oft von unwesentlichen Faktoren wie z.B. Versicherungsanstalt des Patienten, geographische Lage des Krankenhauses oder vom Chirurgen ab [3, 4].

Vergleicht man die Reibungskoeffizienten der üblich angewendeten Werkstoffpaarungen (siehe Tabelle 1), ist zu erkennen, dass Metall-UHMWPE einen der niedrigsten Reibungskoeffizienten aufweist, abgesehen vom physiologischen Gelenk.

Tabelle 1: Reibungskoeffizienten unterschiedlicher Werkstoffpaarungen

Werkstoffkombination	Schmierung	Reibungskoeffizient, μ
CrCo / CrCo	Synovia	0,12
CrCo / UHMWPE	Serum	0,08
Al_2O_3 / Al_2O_3	Ringerlösung	0,1-0,05
Knorpel / Knorpel	Synovia	0,002

2.5 Sterilisation

Kommen medizinische Produkte direkt mit dem menschlichen Körper in Berührung, stellen diese ein besonderes Risiko für den Menschen dar. Um einen möglichst hohen Schutz des Patienten vor Infektionen zu erreichen, werden solche Produkte mit verschiedensten Verfahren sterilisiert. Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht über Sterilisationsverfahren gegeben. Auf drei Verfahren (sterilisieren mit Ethylenoxid, Gammastrahlen bzw. Elektronenstrahl und Gasplasma) wird näher eingegangen, da dies Standardverfahren bei der Sterilisation von Hüftimplantaten sind.

2.5.1 Definition von Sterilität

Sterilität wird dadurch erreicht, dass beinahe alle lebensfähigen Mikroorganismen und Sporen abgetötet werden. Bei Desinfektion werden Mikroorganismen nur so weit geschädigt, dass keine Krankheiten mehr ausgelöst werden können.
Sterilität ist als Wahrscheinlichkeit zu definieren, dass auf einem sterilisierten Produkt noch lebensfähige Keime vorhanden sind. Nach DIN EN 556 ist ein Objekt erst dann steril, wenn die Wahrscheinlichkeit kleiner als 1:1.000.000 ist, einen lebenden Mikroorganismus zu finden [5].

2.5.2 Überblick der gebräuchlichen Sterilisationsverfahren [3, 5]

Hitze-Sterilisation Verfahren

- Heißluftsterilisation, bei Temperaturen von mehr als 160 °C und 30-60 min Einwirkzeit, für unverpackte und temperaturbeständige Materialien;
- Feuchte Hitze, mit gesättigtem Dampf, bei 121-134 °C , einem Druck von 2-3 bar und 20 min Einwirkzeit;

Niedertemperatur-Gas-Verfahren

- Ethylenoxidverfahren, EtO (angewendet für UHMWPE), 45-60 min Einwirkzeit bei 55 °C und einer Gaskonzentration von 1200 mg/l, 12-15 Stunden Auslüftzeit (siehe 2.5.4);
- Niedertemperatur-Dampf-Formaldehyd-Verfahren;
- Gasplasma-Verfahren, hochreaktive Gas-Radikale wirken sterilisierend, 3-4 h Einwirkdauer (angewendet für UHMWPE);

Ionisierende Strahlung

- Elektronenstrahlung, linear beschleunigte Elektronenstrahlen mit einer Energie von 10 GeV;
- Gammastrahlen, mit einer Strahlendosis von 25-40 kGy aus einer ^{60}Co (Kobalt-60 Isotop) Strahlenquelle (angewendet für z. B. UHMWPE);
- Ultraviolette Bestrahlung, Ausleuchtung mit UV Lampen z.B. von OP-Sälen, der Strahlendosisbereich liegt bei 2,5-4 mWs/cm² für Staphylococcus aureus und 34 mWs/cm² für Hepatitisviren;

Wässrige Lösungen

- Hierbei handelt es sich um eine Desinfektion und keine Sterilisation mit Oxidationsmitteln, Halogenen, Laugen oder Alkoholen.

Sterilifiltration

- Mikroorganismen in Flüssigkeiten und Gasen werden an der Oberfläche des Filtermaterials zurückgehalten, Porendurchmesser 0,45 µm - 0,01 µm.

2.5.3 Gammasterilisation

Bei dem Sterilisationsverfahren mit Gammastrahlung gab es zwei verschiedene Methoden. Wie bereits in Punkt 2.5.2 erwähnt, wird das Objekt mit einer Strahlendosis von 25-40 kGy aus einer ^{60}Co (Kobalt-60 Isotop) Strahlenquelle bestrahlt. Gammasterilisation wurde bis in die Mitte der 1990er Jahre in gasdurchlässiger Verpackung und somit in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Während einer Langzeitlagerung von gammasterilisierten Implantaten, in luftdurchlässigen Verpackungen, kommt es zu einer oxidativen Degradation des UHMWPE infolge von Radikalreaktionen [5].

Ionisierende Strahlung führt bei Wechselwirkung mit Polymeren hauptsächlich zur Bildung von freien Radikalen. Es entstehen verschiedene Radikaltypen (siehe Kapitel 2.8.8), von denen manche über mehrere Jahre hinweg nachgewiesen werden können [8]. Unterschieden wird zwischen niedermolekularen Radikalen (wie z.B. Wasserstoffradikal) und Makroradikalen, deren ungepaartes Elektron an der Polymerkette liegt. Niedermolekulare Radikale können leicht diffundieren und an anderer Stelle reagieren. Bei Makroradikalen ist die Beweglichkeit im Raum eingeschränkt, jedoch kann ein ungepaartes Elektron entlang der Hauptkette wandern [9]. Die Einzelreaktionen werden in den Kapiteln 2.8.6 und 2.8.8 genauer beschrieben.

Mittlerweile werden orthopädische Produkte in für Luft undurchlässigen Verpackungen sterilisiert, um diese Oxidationsreaktionen zu verhindern. Solche Verpackungssysteme werden evakuiert oder mit einem inerten Gas (Stickstoff, Argon) gefüllt. Das Implantat kann in einer inerten Umgebung gammasterilisiert und gelagert werden. Eine Oxidation ist somit während der Lagerung nicht möglich, entstandene Radikale bleiben jedoch im Werkstoff enthalten [3].

2.5.4 Ethylenoxid Sterilisation, EtO

Dieses Verfahren hat das beste Sterilisationsvermögen von den Niedertemperatur-Gas-Verfahren, Ethylenoxid-Gas ist jedoch sehr toxisch. Medizinische Produkte, in gasdurchlässigen Verpackungen, werden in einer Atmosphäre aus Ethylenoxid mit einer Gaskonzentration von 1200 mg/l und einer Einwirkzeit von 45-60 min sterilisiert. Das partiell absorbierte Ethylenoxid muss nach der eigentlichen Sterilisation wieder aus dem Objekt entfernt werden, was zu langen Auslüftzeiten von 12-15 h führt. Bei diesem Sterilisationsverfahren konnten bis jetzt noch keine substanziellen Einflüsse auf physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften nachgewiesen werden [3, 5].

2.5.5 Gasplasma Sterilisation

Dieses Verfahren ist ein Oberflächensterilisationsverfahren und beruht darauf, dass die erzeugten hochreaktiven Gas-Radikale Mikroorganismen abtöten. Dieses Sterilisationsverfahren wird bei einer Temperatur von weniger als 50 °C für 3-4 h durchgeführt und verursacht keine substantiellen Veränderungen von chemischen,

physikalischen, wie mechanischen Eigenschaften. Es werden weder im Implantat toxische Rückstände hinterlassen, noch gefährliche Stoffe für die Umwelt freigesetzt [3, 5].

2.6 Versagensursachen

Statistische Auswertungen von Implantatsversagen zeigen, dass die Pfanne doppelt so häufig die Ursache von Problemen ist wie der Schaft. Laut einer Studie des Swedish National Hip Arthoplasty Registry [10] über den Zeitraum von 1979-2002, mit über 14.000 Beteiligten, ist die aseptische Lockerung mit ca. 75% der häufigste Revisionsgrund bei Hüftimplantaten. Bei ca. 5% sind Beckenbrüche und allgemeine technische Probleme der Auslöser für Revisionen. Direktes Implantatversagen tritt bei 3% der Patienten auf, bei 1,5% tritt eine Implantatwanderung auf und die Infektionsrate beträgt ca. 7%.

Allgemein betrachtet gibt es zwei Arten von periprothetischen Osteolysen (Knochenabbau an der Grenzfläche Implantat-Knochen): die septische Osteolyse, welche infektionsbedingt ist, und die aseptische Osteolyse.

Die aseptische Osteolyse / Lockerung (Abbau bzw. Degeneration von Knochengewebe) wird durch verschiedene Faktoren initiiert. Neben biomechanischen Faktoren wie z. B. chirurgische Qualität, Primärstabilität oder Implantatdesign, fällt der größte Anteil auf die partikelinduzierte Osteolyse. UHMWPE Verschleißpartikel führen zu einem komplexen Zusammenspiel von verschiedenen Zelltypen (Osteoklasten, Makrophagen, Fribroblasten, Osteoblasten). Es tritt der Effekt einer negativen Knochenbilanz auf, also wird mehr Knochen abgebaut als gebildet und somit eine Lockerung des Implantats wahrscheinlicher [4].

2.7 Sozioökonomische Aspekte

Aufgrund der demographischen Entwicklung, einer stetig steigenden Lebens-erwartung und dem sinkenden Alter der Patientenklientel bei Primärversorgungen (aufgrund der steigenden Häufigkeit von übergewichtigen Personen und Sportverletzungen) werden die Versorgungskosten für Hüftimplantationen signifikant steigen. Die Anzahl der Menschen, die auf eine bis mehrere Revisionsoperationen angewiesen sind, wird ebenfalls steigen, da der Versorgungszeitraum ein Vielfaches der Lebensdauer des Implantats sein wird. Wobei hier noch die, im Vergleich zu Primärimplantation, geringere Standzeit von

Revisionsimplantaten anzumerken ist [11]. Langfristig gesehen müssen die Patientenkosten über die gesamte Lebensdauer reduziert werden und nicht nur kurzfristig auftretende Kosten (wie z.B. die Operation, stationärer Aufenthalt, Rehabilitation). Die entstehenden Folgekosten sind von großer Bedeutung und um diese zu reduzieren, sind große Anforderungen an die Entwicklung von Revisionsimplantaten gestellt [4].
Von 1997 bis 2006 wurden in Österreich 133.496 Hüftarthroplastiken und 11.602 Revisionsoperationen durchgeführt. Im Jahr 2006 betrug die Zahl der Operationen 15.139 und 1.213 jene der durchgeführten Revisionen [12].

2.8 Ultrahochmolekulares Polyethylen, UHMWPE

Ultrahochmolekulares Polyethylen weist eine beinahe 45 jährige Erfolgsgeschichte, bei der Verwendung als Hüftimplantat, auf. Mitte der fünfziger Jahre wurde UHMWPE das erste Mal, von der Ruhrchemie AG (heute Ticona), erfolgreich hergestellt (polymerisiert). Dieses Polymer verfügt über außerordentliche physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften wie z.B.:

- Verschleißfestigkeit;
- hohe Schlagzähigkeit;
- chemische Beständigkeit;
- Biokompatibilität;
- geringer Reibungskoeffizient;
- hohe Zähigkeit.

1962 wurde UHMWPE das erste Mal von John Charnley in Wrightington als Gelenksersatz implantiert. Während der Entwicklung setzte Charnley den Schwerpunkt bei der Werkstoffwahl auf einen möglichst geringen Reibungskoeffizienten und nicht auf geringen Verschleiß. Metall-PE Werkstoff-paarungen weisen keine hydrodynamische Schmierung, sondern Grenzschicht-schmierung auf bei der sich beide Gleitflächen teilweise berühren und somit der Reibungskoeffizient der Werkstoffpaarung selbst relevant ist.
Seit 1998 sind Hüftpfannen aus vernetztem und thermisch behandeltem UHMWPE, mit verbesserter Verschleißfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit, in der klinischen Anwendung [3].

Der Werkstoff UHMWPE wird allerdings zu mehr als 90% industriell eingesetzt. Aufgrund der hohen Verschleißfestigkeit, der chemischen Beständigkeit und guten Gleiteigenschaften wird es häufig in Förderanlagen für Schüttgut, Förderbänder von Getränkemaschinen, in der Erzaufbereitung oder in Verarbeitungsanlagen für Chemie (Pumpen, Dichtungen, Seperaturen) und Bergbau (Kohlerutschen, Auskleidung von Muldenkippern) verwendet.

2.8.1 Chemischer Aufbau

Ultrahochmolekulares Polyethylen, das für die Fertigung von orthopädischen Implantaten verwendet wird, ist ein linear aufgebautes Homopolymer (siehe Abbildung 8), das durch Polymerisierung von Ethylengas hergestellt wird. Chemisch sind UHMWPE und High Density Polyethylen (HDPE) sehr ähnlich.

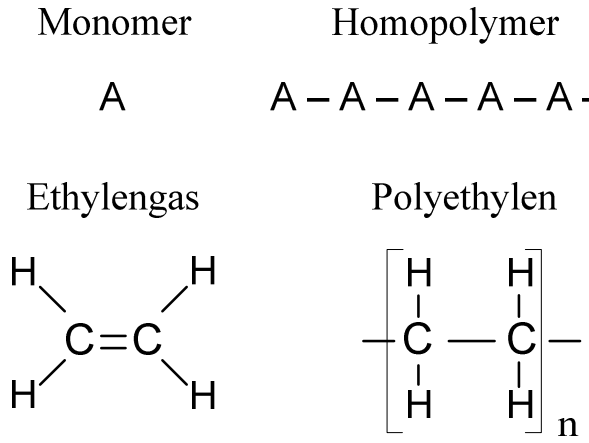

Abbildung 8: Chemischer Aufbau

Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die durchschnittliche Hauptkettenlänge. Ein UHMWPE Polymer besteht aus nicht weniger als 200.000 Ethylenmolekülen, also 400.000 Kohlenstoff Atomen in der Hauptkette [2, 3].
UHMWPE muss eine durchschnittliche Molmasse von mehr als $3{,}1.10^6$ g/mol aufweisen und wird kommerziell im Bereich von $3\text{-}6.10^6$ g/mol erzeugt [1].

2.8.2 Herstellung – Polymerisation

Ultrahochmolekulares Polyethylen wird durch Koordinationspolymerisation (auch Insertionspolymerisation, Polyinsertion, koordinative Polymerisation genannt) hergestellt. In der Literatur ist diese Polymerisation auch oft als Ziegler-Natter (ZN) Polymerisation zu finden. Dabei wird das Monomer zwischen dem Katalysator-komplex und der wachsenden Polymerkette eingelagert [13].

Der Polymerisationsablauf ist in Abbildung 9 genauer skizziert.

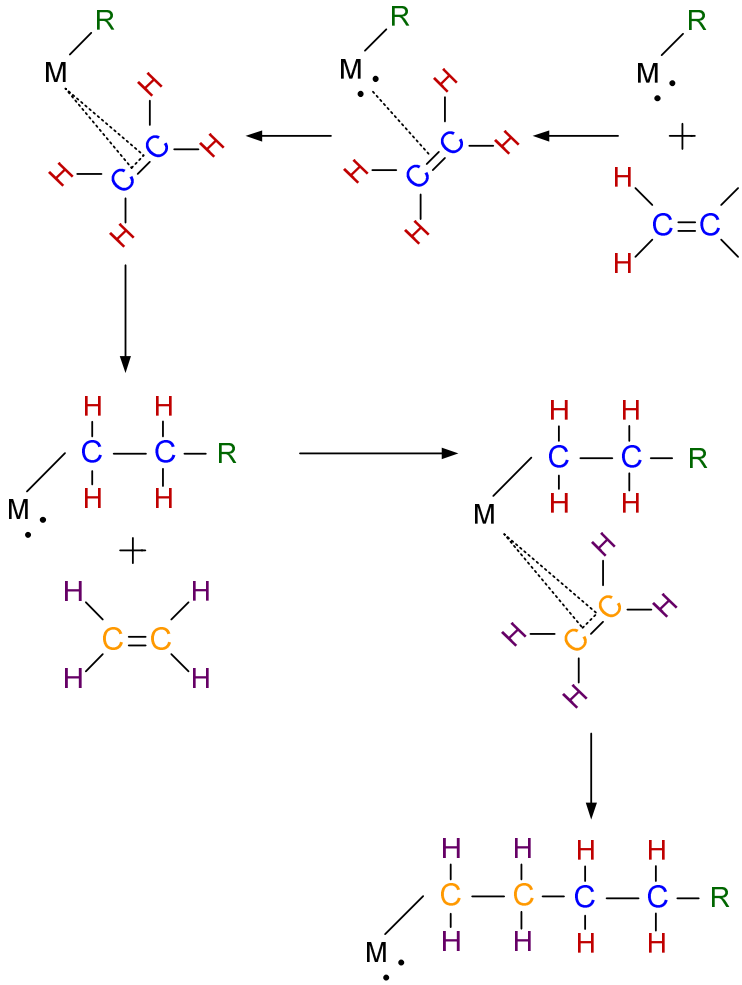

Abbildung 9: Ziegler-Natter Polymerisation

Der Katalysator besteht aus einem Metallkomplex und wird mit M bezeichnet. Durch Annäherung des Ethylengases an den Katalysator wird die Kohlenstoff Doppelbindung gelockert und schlussendlich gelöst. Das Monomer wird zwischen dem Katalysator M und einer organischen Verbindung R bzw. der wachsenden Polymerkette eingelagert [1].

Laut Jones und Armoush [14] werden für die Polymerisation von UHMWPE klassische ZN Katalysatoren oder Metallocene verwendet. ZN Katalysatoren führen zu einer breiteren Verteilung des Molekulargewichtes der Polymerketten. Mit Metallocene initiierte Polymerisation führt zu einer einheitlichen und schmalen Molekulargewichtsverteilung [2].

Ultrahochmolekulares Polyethylen-Pulver wird in der Gasphase (Wirbelschicht) polymerisiert. Folgende UHMWPE-Pulver Typen werden zurzeit für die Herstellung von orthopädischen Implantaten verwendet:

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten UHMWPE Pulver für orthopädische Implantate (Molmasse in g/mol, * Produktion 2002 eingestellt) [3]

Pulver Bezeichnung	Produzent	durchschn. Molmasse
GUR 1020	Ticona	$3{,}5 \cdot 10^6$
GUR 1050	Ticona	$5{,}5\text{-}6 \cdot 10^6$
1900 H*	Basell	$> 4{,}9 \cdot 10^6$

Die Anforderungen an UHMWPE für Gelenksimplantate sind durch ISO 5824 [15], ASTM F2759-09 [16] und ASTM F2565-06 [17] geregelt. Daraus resultiert, dass UHMWPE für medizinische Anwendungen keine Additive zugesetzt werden dürfen. Im menschlichen Körper ist Vitamin E ein effektiver Stabilisator gegen oxidative Degradation. Vitamin E ist eine natürliche Verbindung, dessen Abbauprodukte Biokompatibel sind [18]. Derzeit wird ein vernetztes UHMWPE mit Vitamin E Stabilisierung entwickelt [19]. Vitamin E Stabilisierung ist durch eine neue Norm, ASTM F2695-07 [20], geregelt.

2.8.3 Teilkristalliner Zustand

UHMWPE ist ein Kunststoff, der bei Raumtemperatur in teilkristalliner Form vorliegt. Das heißt, ein Makromolekül hat sowohl amorphe (ungeordnete) und kristalline (geordnete) Bereiche. Diese kristallinen Strukturen können durch Zuführen von thermischer Energie wieder aufgebrochen werden. Wird die Schmelze abgekühlt, kommt es zu Rotationen an den Kohlenstoffbindungen, die Polymerkette faltet sich zusammen und bildet teilweise geordnete Strukturen, sogenannte Lamellen. Jedes Makromolekül kann mehrere kristalline und amorphe Bereiche durchlaufen. Jene Polymerketten, die zwei Kristallblöcke verbinden werden Tie-Moleküle genannt. Auch Verschlaufungen von Polymerketten sind möglich (siehe Abbildung 10) [2, 3].

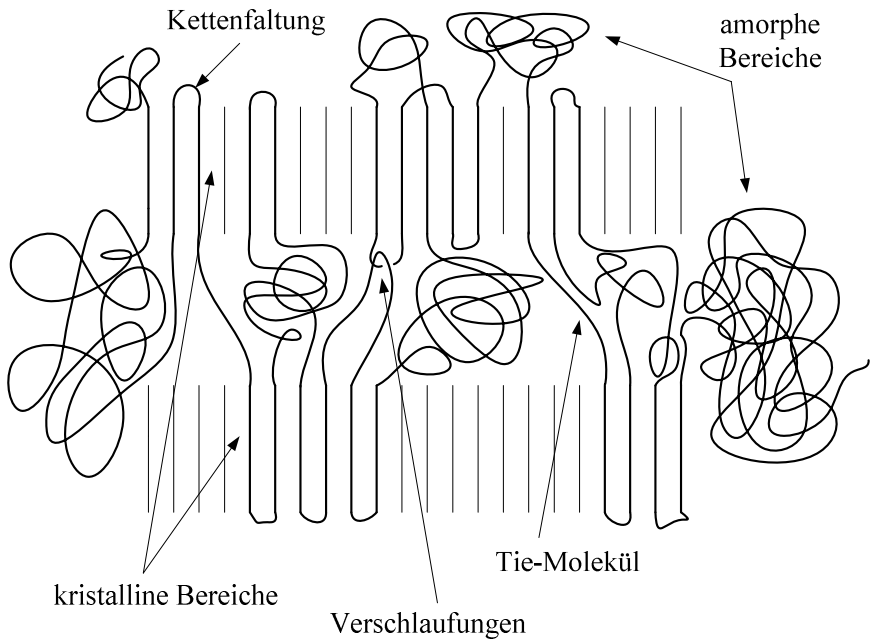

Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Makromoleküls in mehreren amorphen und kristallinen Bereichen

2.8.4 Werkstoffeigenschaften von UHMWPE

In der folgenden Tabelle 3 werden chemische und mechanische Eigenschaften von Low Density Polyethylen (LDPE), High Density Polyethylen (HDPE) und Ultra high molecular weight Polyethylene (UHMWPE) verglichen.

Tabelle 3: Durchschnittliche Eigenschaften von LDPE, HDPE und UHMWPE [COSTA, Cost 533 Training School, Biotribology – ECP, May 2009]

Eigenschaften	ASTM Standard	LDPE	HDPE	UHMWPE
Molmasse [g/mol]		50.000-200.000	50.000-300.000	>2.000.000
Kristallinitätsgrad [%]	Dichtemessung	44-55	60-75	50-60
Dichte [g/cm³]	D 792	0,910-0,930	0,945-0,965	0,927-0,944
Schmelzpunkt [°C]		105-115	128-137	125-145
Streckgrenze [MPa]	D 638	6-11	15-35	19-23
Elastizitätsmodul [MPa]	D 638	100-500	400-1500	*
Bruchfestigkeit [MPa]	D 638	7-16	18-40	>27
Bruchdehnung	D 638	50-800	40-1000	>300
Härte nach Shore	D 2240	*	60-70	60

* keine Daten vorhanden

2.8.5 Verarbeitung von Pulver zu fester Form

Aufgrund der hohen Viskosität von UHMWPE (bedingt durch die hohe Molmasse) oberhalb seines Schmelzpunktes, können herkömmliche Verarbeitungsverfahren von Thermoplasten wie z.B. Extrudieren oder Spritzgießen nicht angewendet werden. Stattdessen werden zwei Verfahren (Ramextrusion, Presssintern) angewendet, um Halbzeuge wie z.B. Stangen oder Platten herzustellen. Die für die Verarbeitungsverfahren relevanten Größen sind Druck, Temperatur und Zeit.

Abbildung 11: Verarbeitungsstadien von UHMWPE; links: UHMWPE in Pulverform, rechts: verfestigtes, kolbenstranggepresstes UHMWPE, [3]

Kolbenstrangpressen (Ramextrusion) von UHMWPE

Bei diesem Fertigungsverfahren wird UHMWPE Pulver mit einem Kolben verdichtet und durch eine beheizte Form gedrückt. Die Form kann variiert werden wie z.B. komplexe Profile, Rohre oder Rundmaterial.

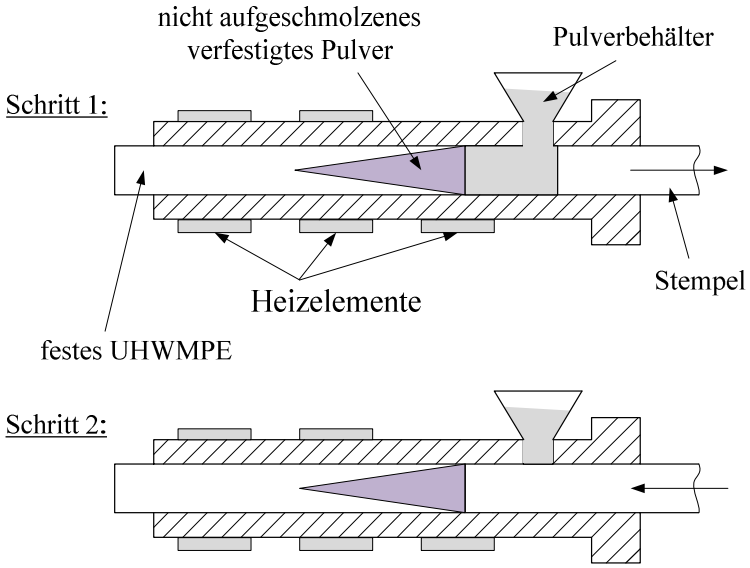

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Ramextrusionsprozesses

Der Fertigungsprozess wird in Abbildung 12 skizziert. Als erster Schritt wird die Form mit Pulver gefüllt (zurück gezogener Kolben) und im zweiten Schritt durch den hydraulischen Kolben verdichtet und durch die beheizte Form geschoben. Dabei schmilzt das verdichtete Pulver, wird aus der Form gepresst und dort langsam nach einem geregelten Temperaturprogramm abgekühlt. Durch die hohe Wandreibung zwischen Pulver, Schmelze und Form sowie der Ausdehnung des geschmolzenen Polymers wird genügend Gegendruck erzeugt, um das UHMWPE Pulver in der Form ausreichend zu verdichten.

Der Axialdruck in der Form beträgt während der Verdichtung ca. 45 MPa. Für orthopädische Anwendungen werden meist Stangendurchmesser von 20 bis 80 mm hergestellt.

Presssintern (Compression Molding) von UHMWPE

UHMWPE Pulver wird bei diesem Verfahren in eine durch Öl beheizte Pressform aus Stahl oder Aluminium gefüllt, in Form gepresst und langsam aufgeschmolzen. Das Schmelzen des Pulvers und Abkühlen der Schmelze muss langsam und gleichmäßig im gesamten Block geschehen. Die Plastifizierung erfolgt bei 180-220 °C bei einem Druck von 3-6 N/mm². Dadurch kann dieser Prozess, in Abhängigkeit der Plattengröße, bis zu 24 Stunden dauern. Hergestellt werden Platten oder Blöcke mit Abmessungen von bis zu 2 x 4 m und 30-80 mm Dicke.

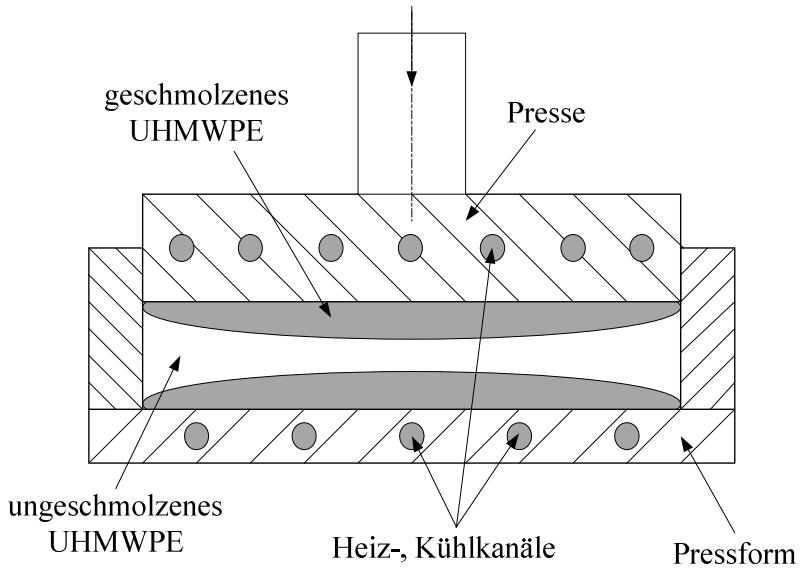

Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Presssinter Maschine

Beide Herstellungsprozesse, Kolbenstrangpressen sowie Presssintern, werden in Reinraumatmosphäre durchgeführt, um Einschlüsse von nicht gewünschten Stoffen zu verhindern [1, 2, 3].

2.8.6 Vernetzungsreaktionen

In Anbetracht der Tatsache, dass partikelinduzierte Osteolyse die häufigste Versagensursache bei Hüftimplantaten ist (siehe Kapitel 2.6), war es nötig die Verschleißfestigkeit von UHMWPE zu erhöhen. Verbesserte Verschleißfestigkeit kann beispielsweise durch Vernetzung der Polymerketten erreicht werden. Eine Vernetzungsreaktion kann durch ionisierende Strahlung, chemisch oder durch Silicane induziert sein [21]. In dieser Arbeit wird nur strahleninduzierte Vernetzung genauer betrachtet, da nur diese Methode in orthopädischen Implantaten zur Anwendung kommt.

Eine Vernetzung führt nicht nur zu besseren Verschleißeigenschaften, sondern wirkt sich auch negativ, in Form von Verringerung der mechanischen Eigenschaften wie z. B. die Bruchdehnung, Zähigkeit und Resistenz gegen Ermüdungsrissausbreitung, aus [11, 22, 24]. Der optimale Vernetzungsgrad, um gute Verschleißfestigkeit bei geringem Verlust von mechanischen Eigenschaften zu gewährleisten, wird durch eine Strahlendosis im Bereich von 50-100 kGy und einer Optimierung der thermischen Nachbehandlung erreicht [11].

Laut [21] hat strahleninduzierte Vernetzung zwei Nachteile. Wird die Vernetzung im festen Zustand des Werkstoffes durchgeführt, entsteht ein hoch inhomogenes Gefüge und weiters ist der Vernetzungsprozess nicht zu 100% effizient. Es bleiben freie Radikale im Polymer übrig.

Die entstehende Inhomogenität ist darauf zurückzuführen, dass die strahleninduzierte Radikalbildung zwar in der kristallinen sowie amorphen Phase stattfindet, jedoch nur die Polymerketten in amorphen Teilbereichen genügend Mobilität aufweisen, um eine Vernetzungsreaktion einzugehen. Radikale, die bei der Vernetzung aufgrund ihrer eingeschränkten Bewegungsfreiheit im kristallinen Bereich nicht reagiert haben, können dort über Jahre bestehen und zu Oxidation führen [23]. Diese Nachteile der Inhomogenität können durch „Melting“ (Aufschmelzen über der Schmelztemperatur) oder „Annealing“ (Tempern unterhalb der Schmelztemperatur) beseitigt werden. Die verbleibenden Radikale reagieren und werden dadurch teilweise oder auf ein nicht detektierbares Niveau reduziert.

- **Melting**: Dabei wird das UHMWPE nach dem Vernetzen über die Schmelztemperatur erhitzt und somit die kristallinen Strukturen vollkommen aufgeschmolzen. Die in der kristallinen Phase noch bestehenden Makroradikale führen eine weitere Vernetzung durch, mit dem Resultat einer effektiven Radikalvernichtung. Beim Kristallisieren wird die Lamellenbildung durch die Vernetzungen behindert und somit ist der Kristallinitätsgrad nach dem Vernetzen niedriger.
- **Annealing**: Bei diesem Verarbeitungsschritt wird das Polyethylen auf einen Level unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt, was dazu führt, dass die Verringerung des Kristallinitätsgrades vermieden wird. Die Radikal-vernichtung ist jedoch nicht so effektiv wie bei „Melting". Verbleibende Makroradikale führen langfristig zu oxidativer Degradation [23, 11].

Strahleninduzierte Vernetzungsmethoden für UHMWPE in der Orthopädie:
Es wurden verschiedene Prozesse für die Vernetzung von UHMWPE entwickelt. Die wichtigsten sind hier zusammengefasst [21]:

- CIMS (Cold Irradiation and Subsequent Meltannealing)
  Mit Elektronenstrahlung (15 Mrad) bei Raumtemperatur und in Luft bestrahlt, im geschmolzenen Zustand tempern, bei 150 °C für 2 h, in Vakuum.
- WIAM (Warm Irradiation and Subsequent Meltannealing)
  Bei 90-150 °C wird die Probe mit Elektronenstrahlung in Luft bestrahlt, und in Vakuum bei 150 °C für 2 h getempert.
- ISM (Irradiation in the Molten State)
  Das Polymer wird im geschmolzenen Stadium mit Elektronenstrahlung bestrahlt (20 Mrad).
- Elektronenbestrahlung und Tempern bei 130 °C in nicht geschmolzenem Zustand.

Vernetzungsreaktion im Detail [3, 22]

Hochenergetische Strahlung führt bei UHMWPE zum Aufbrechen von C-C und C-H Bindungen. Dadurch entstehen Wasserstoffradikale sowie primäre und sekundäre Makroradikale (Schritt 1, Reaktion 1, 3). Im festen Zustand von UHMWPE rekombinieren die primären Makroradikale wieder (Schritt1, Reaktion 2).

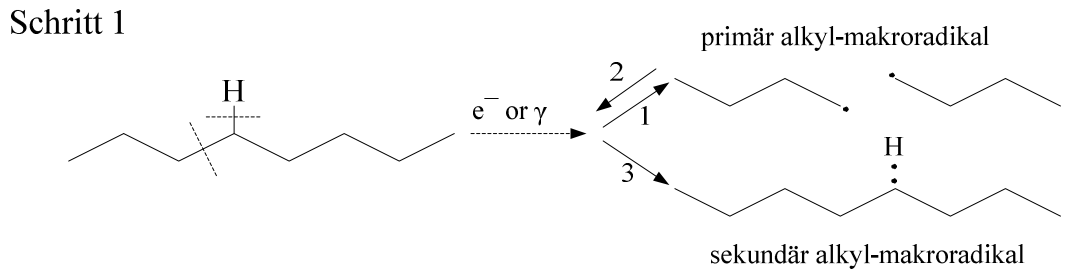

Abbildung 14: Strahleninduzierte Kettenspaltung

Wasserstoffradikale (entstanden in Schritt 1, Reaktion 3) können sich aufgrund ihrer Größe sowohl in der amorphen als auch in der kristallinen Phase gut bewegen und inter- oder intramolekular Wasserstoff von sekundären alkyl-Makroradikalen oder UHMWPE Molekülen extrahieren. Bei der intramolekularen Reaktion (Schritt 2, Reaktion 4) entsteht eine trans-vinylene Doppelbindung und Wasserstoff. Bei der intermolekularen Reaktion (Schritt 2, Reaktion 5) entstehen zwei sekundäre alkyl-Makroradikale und ebenfalls Wasserstoff. Beide Reaktionen können sowohl in der amorphen sowie in der kristallinen Phase stattfinden.

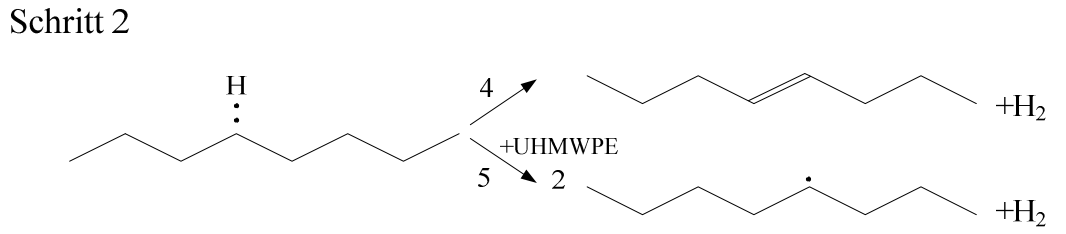

Abbildung 15: Intermolekulare und intramolekulare Radikalreaktion mit Wasserstoffradikal

H-Vernetzung ist eine Möglichkeit der Reaktion von zwei sekundären Makroradikalen (Schritt 3a, Reaktion 6). Im festen Zustand, bei Raumtemperatur ist die Bildung von H-Vernetzungen aufgrund sterischer Behinderung der Moleküle in den kristallinen Bereichen ausgeschlossen.

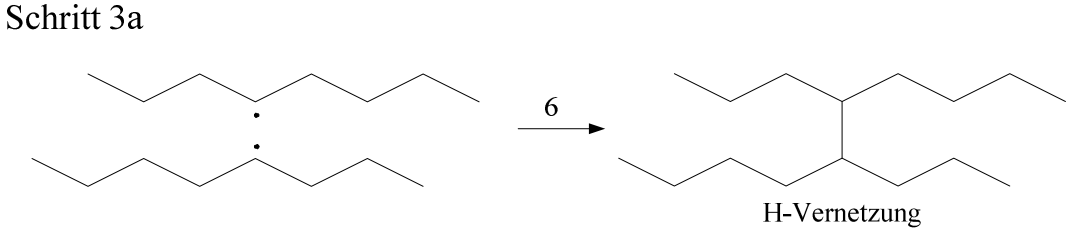

Abbildung 16: Schematische Darstellung der H-Vernetzung

Terminale vinyl-Doppelbindungen werden während der Bestrahlung aufgebraucht indem sie mit einem sekundären Makroradikal zu einer Y-Vernetzung (Schritt 3b, Reaktion 7) führen. Diese Vernetzungen bzw. Verzweigungen treten vorwiegend bei Vernetzungsreaktionen in festem Zustand des Polymers auf und sind proportional zur aufgenommenen Strahlendosis.

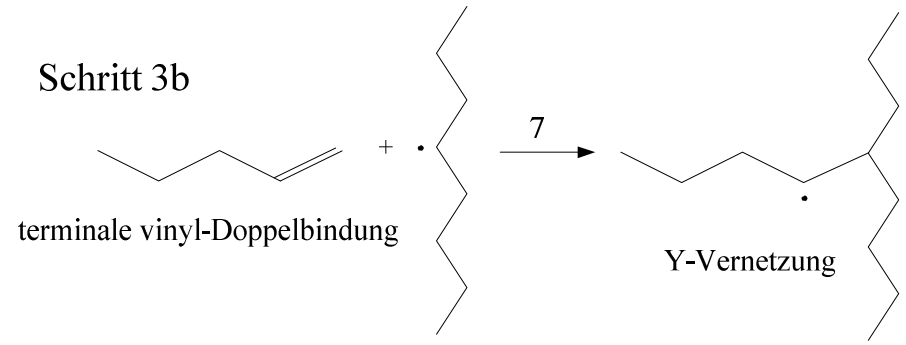

Abbildung 17: Schematische Darstellung der Y-Vernetzung

Radikale mit terminalen vinyl-Doppelbindungen entstehen durch Aufspalten der β C-C Bindungen in einem sekundären alkyl-Makroradikal (Reaktion 8).

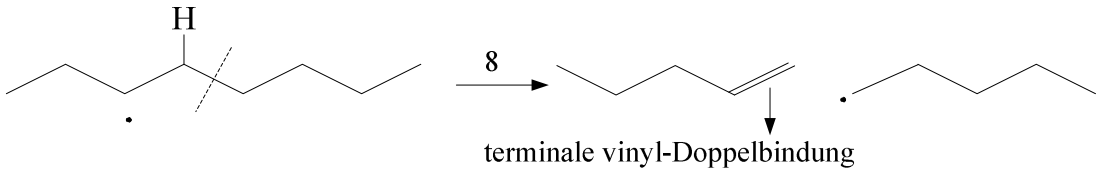

Abbildung 18: Bildung eines Radikales mit terminaler vinyl-Doppelbindung

2.8.7 Übersicht von vernetztem UHMWPE

Der grundsätzliche Prozessschrittverlauf bei UHMWPE vom Pulver bis hin zu einer für die Implantation fertigen Gelenkspfanne sieht folgendermaßen aus:

Abbildung 19: Typische Prozessschritte bei der Herstellung von Implantaten; A: UHMWPE Pulver, B: ramextrudierte Stange, C: Formgebung durch mechanische Bearbeitung [3]

Je nach Hersteller unterscheiden sich die einzelnen Prozesse und ihre Prozessgrößen. Eine Zusammenstellung darüber zeigt Abbildung 20:

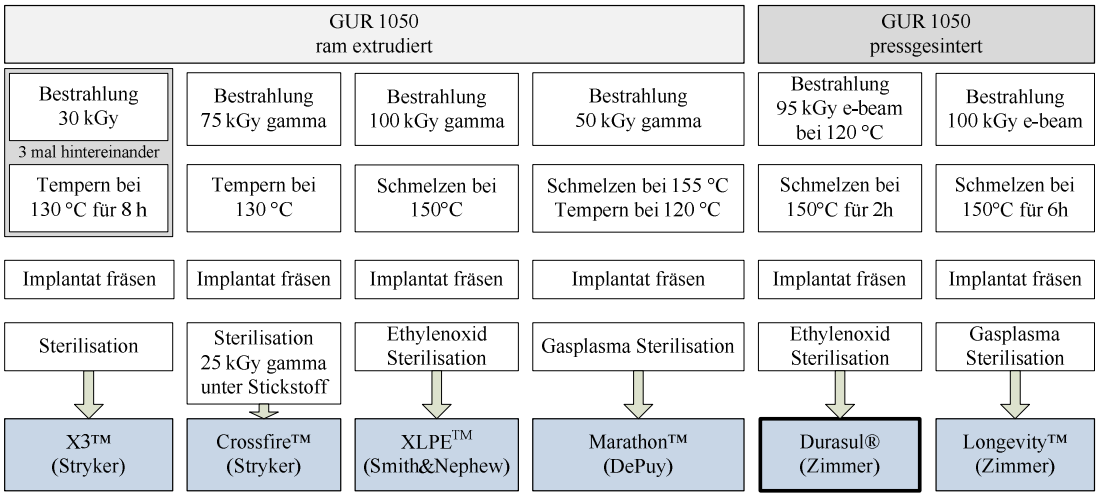

Abbildung 20: Zusammenfassung von vernetztem UHMWPE

2.8.8 Oxidation von UHMWPE

Grundsätzlich betrachtet, kann die Oxidation von UHMWPE darauf zurück geführt werden, dass es beim Fertigungsprozess (vorwiegend durch hochenergetische Strahlung beim Vernetzten und Sterilisieren) und während des Gebrauchs zu Kettenspaltungen und somit zur Bildung von Makroradikalen (R·) kommt. Unter Anwesenheit von Sauerstoff während der Prozesse und der Lagerung, sowie gelöst in Körperflüssigkeiten werden Oxidationsprodukte und weitere Makroradikale gebildet, die dem Oxidationskreislauf zur Verfügung stehen.

Strahleninduzierte Oxidation

Strahleninduzierte Oxidation findet während der Vernetzung oder Sterilisation unter Anwesenheit von Sauerstoff statt. Werden diese Methoden unter Sauerstoffausschluss durchgeführt, dominiert die Vernetzungsreaktion (siehe 2.8.6). Ist dabei Sauerstoff vorhanden, kommt es zu einem rasanten Abfall der Vernetzungsreaktion und die Oxidation dominiert [25]. Es entsteht ein heterogenes Oxidationstiefenprofil, bedingt durch die Anwesenheit von Sauerstoff. Aufgrund der Sauerstoffdiffusion während des Fertigungsprozesses in dem Bauteil tritt Oxidation auch bei, in inerter Atmosphäre bestrahlten Bauteilen auf. Nach dem Sterilisieren tritt Oxidation nur dann auf, wenn Sauerstoff in die amorphe Phase des Bauteils diffundiert und mit den vorhandenen Radikalen reagiert. Langlebige Radikale in der

kristallinen Phase können über Jahre hinweg, durch Wandern des ungepaarten Elektrons entlang der Polymerkette an die Grenzfläche zwischen amorpher und kristalliner Phase, zu Oxidation führen [9]. Typische Oxidationsprodukte bei strahleninduzierter Oxidation sind Ketone, Hydroperoxide und in geringen Mengen Ester bzw. Säuren (siehe Oxidationsmechanismus im Detail) und sind mittels Infrarot Spektroskopie nachweisbar (siehe Kapitel 3.5). Das Oxidationsprofil (definiert durch die Kennzahl des Oxidationsindexes, siehe Kapitel 3.5.4) weist ca. 1,5 mm unter der Oberfläche ein Maximum auf (siehe Abbildung 21) und der Peak verbreitert und erhöht sich mit zunehmender Oxidationszeit. Diese Region wird durch das weiße Erscheinungsbild „White Bands“ genannt. Der Werkstoff ist dort extrem spröde und bricht z.B. bei der Probenpräparation mit dem Mikrotom.

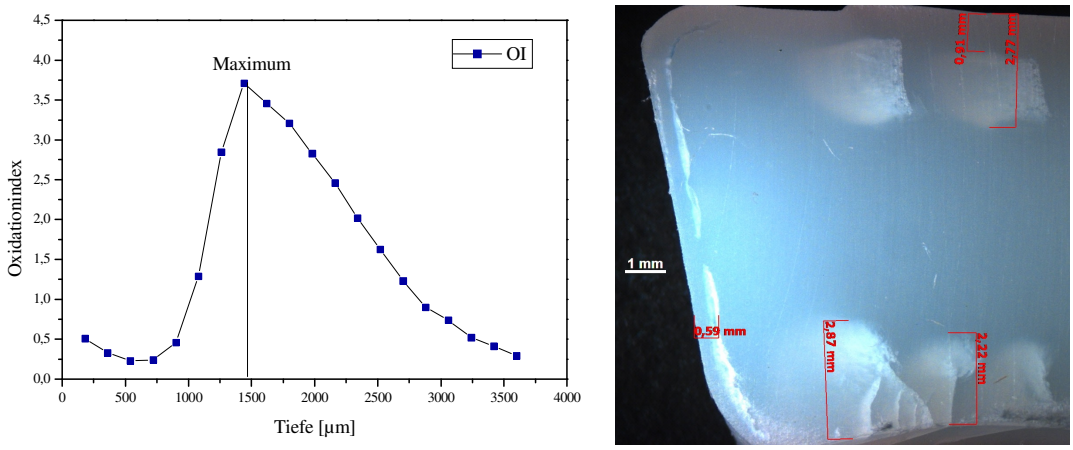

Abbildung 21: Oxidationsprofil, reopH001, Teil 4, IO, strahlensterilisiert, 17 Jahre in vivo; links: Tiefenprofil mit Maximum in 1,5 mm Tiefe; rechts: „White bands“; (Ergebnis aus Kapitel 4.1 und 4.2)

Durch die Kettenspaltung im oxidierten Bereich erhöhen sich der Kristallinitätsgrad und die Dichte, die Molmasse verringert sich, woraus geringere Verschleißfestigkeit resultiert [3, 25].

Oxidationsmechanismus im Detail

Sekundäre alkyl Makroradikale (R·) entstehen unmittelbar bei der Bestrahlung des Polyethylens durch energetische Strahlung (siehe Abbildung 14). Vorhandene reaktive Radikale führen zu Wasserstoffabstraktion an Polymerketten und erzeugen ebenfalls sekundäre alkyl Makroradikale (siehe Abbildung 15).

Peroxy Makroradikale (ROO·) werden unmittelbar nach der Bestrahlung, in der amorphen Phase unter der Anwesenheit von Sauerstoff gebildet (Abbildung 22,

Reaktion 19). Peroxy Makroradikale können über Wochen hinweg, bei Lagerung in Luft und Raumtemperatur, nachgewiesen werden.

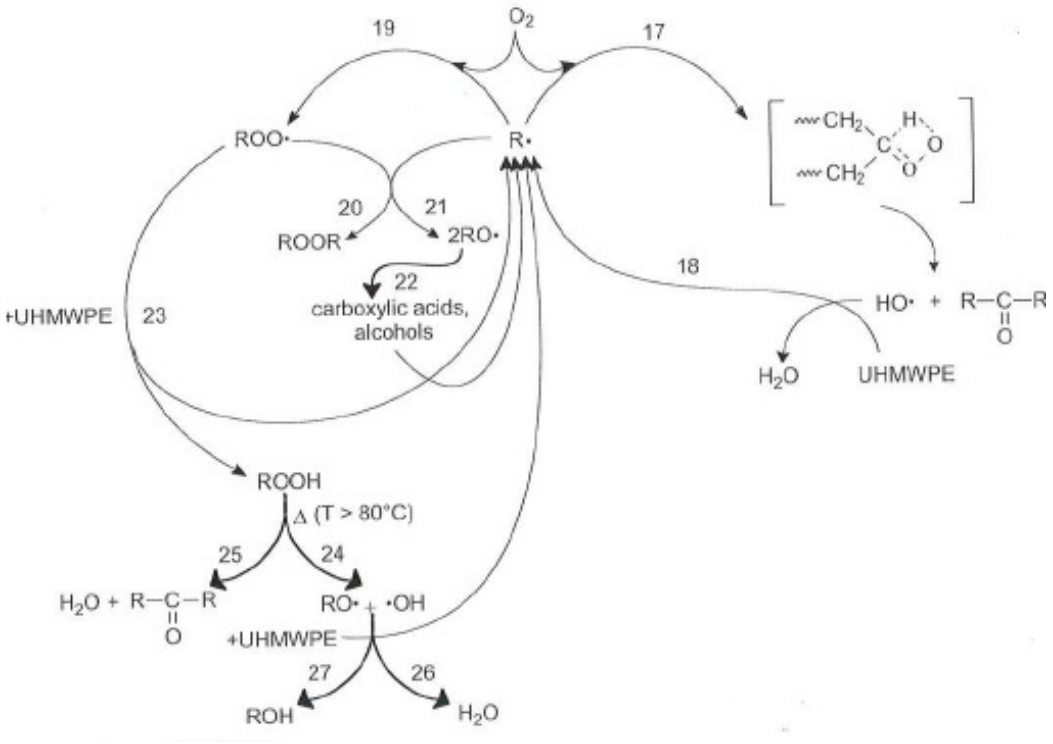

Abbildung 22: Oxidationsmechanismus [3]

Peroxy Makroradikale bilden durch Wasserstoffabstraktion von einem UHMWPE Molekül Hydroperoxid (ROOH) und erzeugen dabei ein weiteres sekundäres alkyl Makroradikal (R·). Die Sauerstoffbindung (O-O) von Hydroperoxid ist im Temperaturbereich von 70-80 °C (relevant bei strahleninduzierter Vernetzung, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wird) nicht stabil und es kommt zu thermisch induziertem Zerfall. Dabei entstehen einerseits (Abbildung 22, Reaktion 24) sehr reaktive hydroxyl Radikale (HO·) und alkoxy Makroradikale (RO·). Anderseits (Abbildung 22, Reaktion 25) werden Ketone (R_2CO) und Wasser gebildet. Das in Reaktion 24 entstandene hydroxyl Radikal (HO·) reagiert (Abbildung 22, Reaktion 26) zu Wasser und alkoxy Makroradikale (RO·) zu Alkohol (ROH), jeweils durch Wasserstoffabstraktion von einem UHMWPE Molekül.

Ketone (R_2CO) werden auch bei Raumtemperatur gebildet (Abbildung 22, Reaktion 17). Aus der über eine Zwischenstufe ablaufenden Reaktion entstehen unmittelbar Ketone (R_2CO) und hydroxyl Radikale (HO·). Durch Wasserstoffabstraktion der hydroxyl Radikale (HO·) von UHMWPE Molekülen (Abbildung 22, Reaktion 18) werden sekundär alkyl Makroradikale (R·) sowie Wassermoleküle (H_2O) gebildet.

Kommt es zu einer Reaktion zwischen sekundären alkyl Makroradikalen (R·) und peroxy Makroradikalen (ROO·), entstehen durch Reaktion 20 (Abbildung 22) Peroxid (R_2OO) und durch Reaktion 21 alkoxy Makroradikale (RO·). Aus alkoxy Makroradikalen wird durch die von [26] beschriebene Reaktion Karbonsäure (RCOOH) gebildet.
Von besonderer Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften sind jene Reaktionen, bei denen es zur Spaltung der Polymerkette kommt wie z. B. bei Bildung von Karbonsäuren.

Oxidation von EtO sterilisiertem UHMWPE

Bei nicht implantierten EtO sterilisierten Implantaten ist eine Oxidation im Inneren des Implantats mittels Infrarotspektroskopie in sehr geringem Ausmaß nachzuweisen und beruht auf mechanischer Degradation während der Probenpräparation. Vorhandene Oxidation an der Oberfläche resultiert aus der mechanischen Belastung durch spanabhebende Fertigungsverfahren. Untersuchungen an Explantaten zeigen, dass das IR Spektrum eine Hydroperoxid (ROOH) und eine Ester Bande bis in eine Tiefe von 2 mm, mit einem Maximum an der Oberfläche, je nach Implantationsdauer unterschiedlich aufweisen [46].

Zusammenfassend kann man sagen, dass Ketone (siehe Abbildung 23, Kurve 1), Alkohole, Säuren und Ester durch thermo-, photo- und strahleninduzierte Oxidation entstehen. Bei EtO sterilisierten Implantaten werden Ester hauptsächlich durch Oxidation nach mechanischer Degradation erzeugt (siehe Abbildung 23, Kurve 2). Die Ester Bande ist an den Stellen ausgeprägter, die ständig mit Synovialflüssigkeit umgeben sind, da diese bis in einer Tiefe von 2000 µm in das Polymer eindiffundieren können.

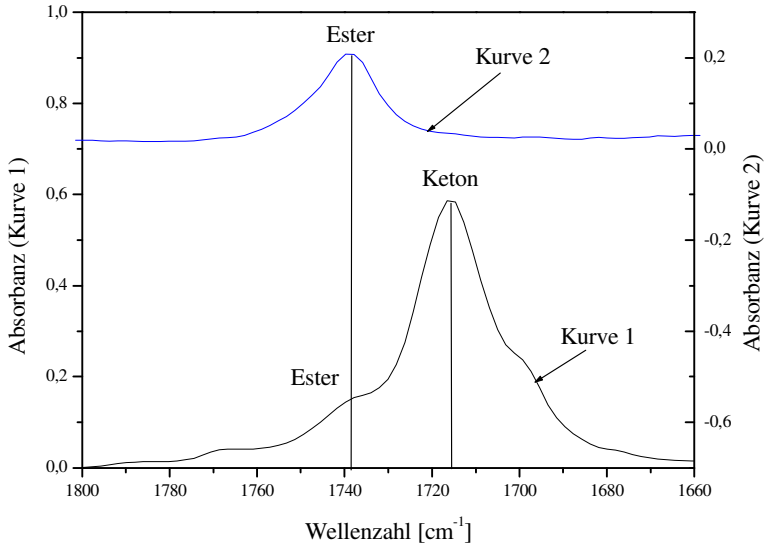

Abbildung 23: IR-Spekrum; Kurve 1: reopH001, Teil 4, IO, strahlensterilisiert, 17 Jahre in vivo; Kurve 2: GAN, Teil B, IO, EtO sterilisiert, 1 Jahr in-vivo

3. Werkstoffe und Methoden

3.1 Werkstoffe

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden drei explantierte Hüftgelenkspfannen und ein original verpacktes Hüftimplantat aus UHMWPE, mit den in Kapitel 3.3-3.6 beschriebenen Methoden untersucht. Vor der Probenentnahme, welche eine Zerstörung des Implantats bedeutete, wurden die explantierten Hüftgelenkspfannen einer schadensanalytischen Begutachtung unterzogen.

Folgende Hüftgelenkspfannen wurden untersucht.

- Ein unvernetztes UHMWPE Hüftgelenksimplantat; Hersteller SULZER®, Design: Allo Pro®, strahlensterilisiert. Eine Revisionsoperation wurde nach 17 Jahren in vivo Einsatzdauer nötig, da das Implantat exzentrisch wurde. Patient: männlich; Alter: unbekannt.
- Ein vernetztes UHMWPE (XL-UHMWPE); Hersteller Zimmer®, Design: Alloclassic®, Werkstoff; Durasul®, Ethylenoxid (EtO) sterilisiert. Aufgrund einer Infektion wurde das Implantat nach 365 Tagen in vivo Einsatzdauer entnommen. Patientin: weiblich; Alter: 85 Jahre.
- Probe drei ist ebenfalls ein Implantat aus XL-UHMWPE; Hersteller: Zimmer®, Design: Alloclassic®, Werkstoff: Durasul®, EtO sterilisiert. Aufgrund einer, nach fünf Tagen postoperativ, aufgetretenen Beckenfraktur war eine Revisionsoperation nötig. Patientin: weiblich; Alter: 63 Jahre.
- Als Referenzprobe wurde ein original verpacktes Implantat, aus XL-UHMWPE herangezogen; Hersteller Zimmer®, Design: Alpha Insert®, Werkstoff: Durasul®, ebenfalls EtO-sterilisiert, Haltbarkeit bis 2012-03.

Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Proben

Probenbezeichnung	Probenmaterial	in vivo Zeit	Revisionsgrund
reopH001	UHMWPE	17 Jahre	Exzentrizität
GAN	XL-UHMWPE	365 Tage	Infektion
TSCH	XL-UHMWPE	5 Tage	Beckenfraktur
SA3	XL-UHMWPE	-	-

3.2 Probenentnahme

Im experimentellen Teil dieser Diplomarbeit wurden Untersuchungen an Proben aus der belasteten Zone, der unbelasteten Zone, sowie aus dem Randbereich über der belasteten Zone (Rim-Area), durchgeführt (siehe Abbildung 26).

Um für alle Untersuchungsmethoden die geforderten Proben aus dem Implantat zu präparieren, wurde ein Probenentnahmeplan entwickelt. Dieser Entnahmeplan wird anhand des Hüftimplantats GAN erläutert.

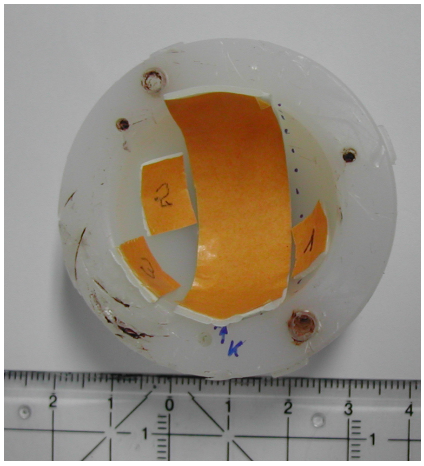

Abbildung 24: Vorbereitung für die Probenentnahme am Implantat GAN

Um die Oberfläche durch das Sägen nicht zu beschädigen, wurden Bereiche, welche bei der schadensanalytischen Untersuchung Auffälligkeiten aufwiesen, abgeklebt um die Oberfläche mit einem konvokalen Laserscanning Mikroskop abzubilden. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Diplomarbeit war als erster Schritt die Entnahme des zentralen Teiles des Implantats notwendig (siehe Abbildung 25).

In der schadensanalytischen Begutachtung wurde bereits die belastete Stelle im Implantat, jene Stelle an der die Belastung von der Kugel auf die Pfanne übertragen wird, identifiziert. Der zentrale Teil konnte nun so entnommen werden, dass dieser alle drei relevanten Probenbereiche (belastete Zone, unbelastete Zone, Rim-Area) enthielt.

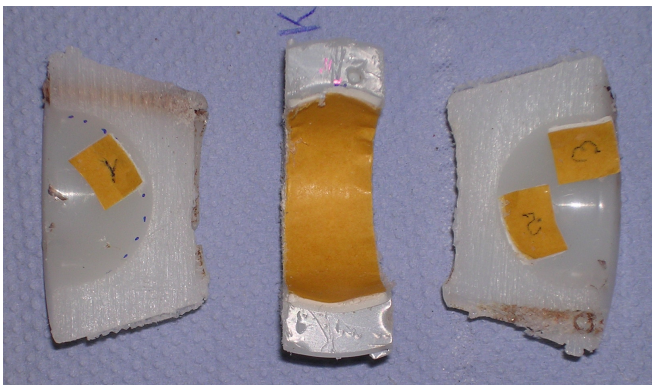

Abbildung 25: Entnahme des zentralen Implantatteiles aus dem Implantat GAN (Numerierungen 1, 2, 3 sind für Untersuchungen dieser Diplomarbeit nicht relevant)

Der zentrale Teil wurde in die geforderten Bereiche zersägt, wobei es sich wie in Abbildung 26 skizziert, bei Teil A um die Rim-Area, oberhalb der belasteten Zone handelt. Teil B ist der belastete Teilbereich und Teil D der unbelastete Bereich (befindet sich gegenüber). Aus jedem dieser Implantatteile wurden nun die Proben für die in Kapitel 3.3-3.6 beschriebenen Methoden, nach dem in Abbildung 27 beschriebenen Probenentnahmeplan, entnommen.

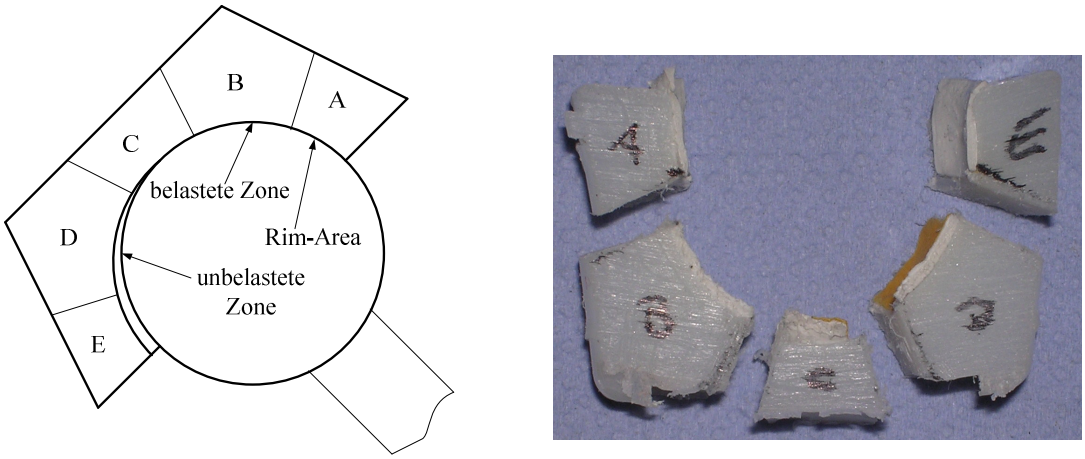

Abbildung 26: In entsprechende Zonen zerteilter zentraler Teil

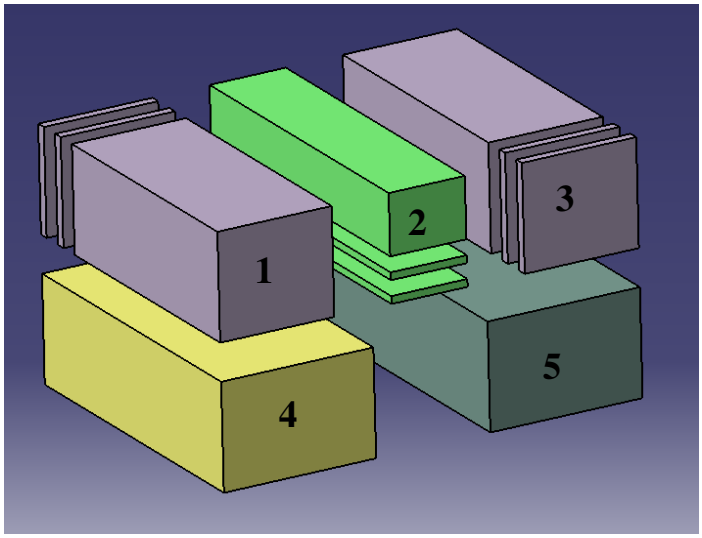

Abbildung 27: Probenentnahmeplan

Der in Abbildung 27 gezeigte Probenentnahmeplan ist folgendermaßen zu verstehen: Die Stirnflächen der einzelnen Quader stellt die künstliche Gelenksfläche, also die innere Oberfläche des Implantats dar. Aus Teil 1 und 3 werden Proben für DSC Untersuchungen entnommen (von der äußeren bzw. inneren Oberfläche her). Die DSC Probenentnahme machte somit die Messung eines Tiefenprofils senkrecht zur Oberfläche möglich. Es wurden von der äußeren wie der inneren Oberfläche 180µm dicke Mikrotomschnitte abgenommen. Von jedem dieser Schnitte wurde nach dem

Schneiden die Dicke durch Messen mit einer Micrometerschraube eruiert und der Oxidationszustand mit Hilfe von FTIR bestimmt (siehe Kapitel 3.5). Die am Teil 2 angedeuteten Mikrotomschnitte wurden für das FTIR-Mapping verwendet. Teil 4 wurde für den Swell-Ratio Test (siehe Kapitel 3.4) verwendet und Teil 5 für Instrumentierte Eindringprüfung (siehe Kapitel 3.6).

3.3 Dynamische Differenz Thermoanalyse, DSC

Die Dynamische Differenz Thermoanalyse (DSC) erlaubt die Bestimmung der für einen Kunststoff charakterisierenden Temperaturen (wie z.B. Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur), sowie von kalorischen Größen (wie z.B. Wärmekapazität, spezifische Wärme). Dazu werden kleine Proben in Aluminium Tiegel eingepresst, einem definierten Temperaturprogramm unterzogen und der Wärmestrom auf die Probe, als Differenz zu dem Wärmestrom auf einem leeren Aluminium Tiegel gemessen. Darüber hinaus lassen sich morphologische Größen wie z. B. der Kristallisationsgrad sowie die Lamellendickenverteilung bestimmen [27].

3.3.1 Messgerät und Messprinzip

Für alle Messungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Arbeitsgerät der Marke TA Instruments, Q2000 verwendet. Diese DSC arbeitet nach dem Leistungskompensationsprinzip, welches eines der beiden möglichen Messprinzipien, neben dem Wärmestromprinzip ist. Bei dieser Bauweise werden ein Referenztiegel (inertes Referenzmaterial: Aluminium) und ein Tiegel mit Probenmaterial simultan von zwei Heizelementen, in einer abgeschlossenen Ofenkammer, erwärmt.

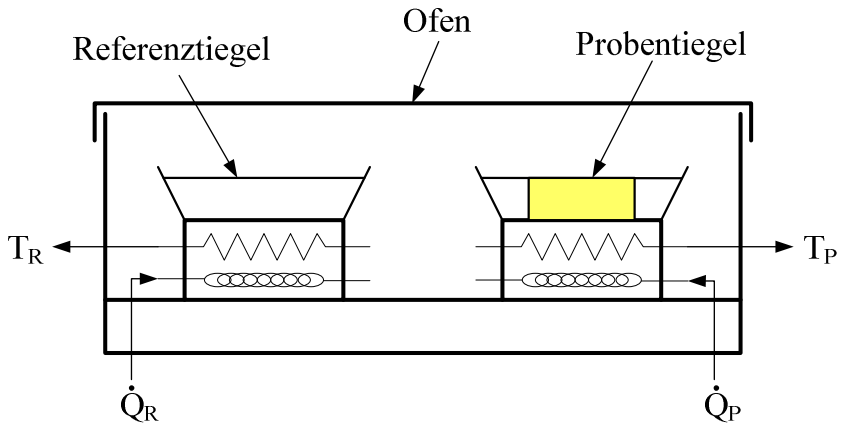

Abbildung 28: Aufbau einer DSC nach dem Leistungskompensationsprinzip

Sobald sich die spezifische Wärmekapazität c_p der Probe ändert, ist es nötig der Probe mehr oder weniger elektrische Energie zuzuführen, welche dem Wärmestrom Q äquivalent ist, und damit keine Temperaturdifferenz auftritt. Enthalpie ΔH und die spezifische Wärmekapazität c_p lassen sich aus der zugeführten Wärmemenge Q berechnen [27, 28].

Q_R und Q_P sind die zugeführten Wärmemengen und T_R bzw. T_P die gemessenen Temperaturen der Referenz und der Probe.

$$\dot{Q} = m.\int_{T_1}^{T_2} c_p.dT \tag{3.1}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p.dT \tag{3.2}$$

Wobei m die Probenmasse, und T die Temperatur (bzw. und eine infinitesimal kleine Temperaturdifferenz dT) beschreibt. Kommt es in der Probe zu Phasenübergängen (z. B. Schmelzen der kristallinen Bereiche) wird der Probe die dafür nötige Energie zugeführt. Die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz wird über die Temperatur aufgetragen und ergibt den DSC-Kurvenverlauf.

3.3.2 Probenpräparation

Aus jedem Mikrotomschnitt wurden zwei Proben mit ca. 1-2 mg so entnommen, dass möglichst keine durch Sägen oder Schneiden geschädigten Randzonen mit verwendet werden. Die Masse dieser Proben und des Tiegels mit Deckel wurde auf einer Analysenfeinwaage ermittelt. Jede Probe wurde in einen Aluminium Standard Tiegel gelegt, mit dem Deckel verschlossen und zusammengepresst um einen möglichst guten Wärmeübergang zwischen Heizplatte, Tiegel und Probe zu gewährleisten.

3.3.3 Methode

In Anlehnung an die Norm ASTM 2625 [29] wurde folgendes Temperaturprogramm für die Durchführung aller Messungen gewählt.

- 0 °C – 220 °C Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K / min
- Isothermes Halten bei 220 °C für 5 min
- 220 °C – 0 °C Abkühlen mit einer Abkühlrate von 10 K / min

- Isothermes Halten bei 0 °C für 5 min
- 0 °C – 200°C Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K / min

In diesem Temperaturbereich können bei UHMWPE in beiden Heizläufen der endotherme Schmelzpeak sowie der exotherme Kristallisationspeak im Kühllauf bestimmt werden. Die Untersuchung der Glasübergangstemperatur der amorphen Phase war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

3.3.4 Auswertung

Zur Auswertung der DSC- Kurven wurde die Software TA Analysis 2000 verwendet. Damit wurden im 1. und 2. Heizlauf die Temperatur im Schmelzpeak Maximum Tm_1 und Tm_2 bestimmt. Weiters wurden auch die Enthalpie $\Delta H_{1.HL}$ und $\Delta H_{2.HL}$ der beiden Heizläufe, welche der Fläche unter den endothermen Schmelzpeaks entsprechen, ausgewertet. Die gewählten Integrationsgrenzen lagen bei 60 °C und bei 180 °C (siehe Abbildung 29).

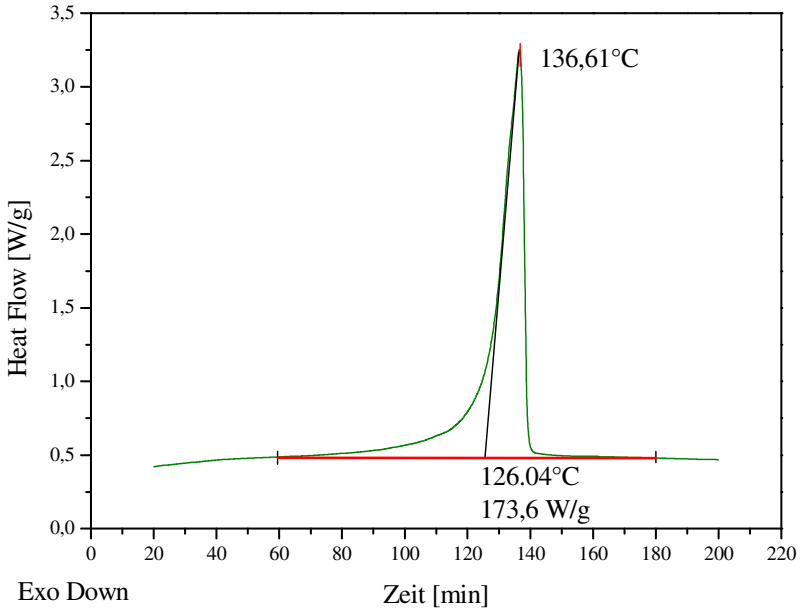

Abbildung 29: Auswertung DSC, 1. und 2. Heizlauf

Das Abkühlverhalten wie z.B. die Kristallisationstemperatur T_k und die Enthalpie ΔH_K des Kristallisationspeaks, wird in dieser Diplomarbeit nicht diskutiert (Abbildung 30). Die Temperatur bei Beginn der Kristallisation T_{onset} sind die Auswertergrenzen wie in Abbildung 30 zu wählen: Einerseits am höchsten Punkt der

Kurve vor Beginn des Peaks (Punkt 1), anderseits kurz vor dem Minimum des Kristallisationspeaks (Punkt 2).

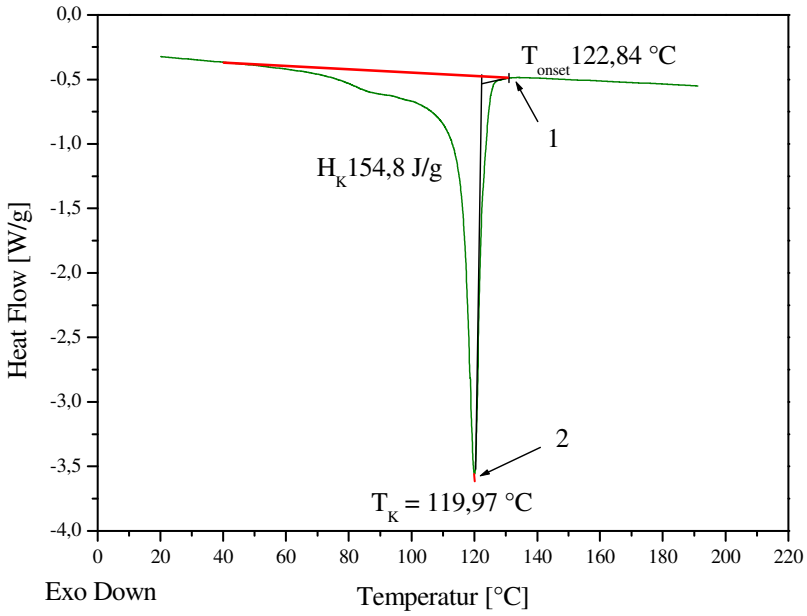

Abbildung 30: Auswertung DSC, Abkühlverhalten

3.3.5 Berechnung des Kristallinitätsgrades

Da es sich bei UHMWPE um einen teilkristallinen Kunststoff handelt, kann mit Hilfe der DSC der Kristallinitätsgrad berechnet werden. Unter der Annahme eines Zweiphasenmodells (kristalline und amorphe Phase) kann dieser durch das Verhältnis der Schmelzenthalpien der Probe, zu der eines (theoretisch) vollständig kristallinen Polymeres, berechnet werden.

Die Schmelzenthalpie ΔH_f von einem 100% kristallinen UHMWPE kann der Literatur entnommen werden, wird jedoch dort je nach Quelle unterschiedlich angegeben (in dieser Diplomarbeit aus dem Standardwerk für UHMWPE [3] entnommen) [30].

$$\Delta H_f = 291 \ \frac{J}{g} \qquad [3] \tag{3.3}$$

Der Kristallinitätsgrad X berechnet sich somit

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_f}.100 \tag{3.4}$$

und wird in % angegeben.

3.3.6 Berechnung der Lamellendickenverteilung mittels DSC

Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, dass die Form der DSC-Kurve einen Zusammenhang mit der Lamellendickenverteilung aufweist. Die Temperatur beeinflusst die Kristallisationskinetik, die dadurch entstehenden Lamellen weisen unterschiedliche Dicken und somit unterschiedliche Schmelztemperaturen auf. Der Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und (durchschnittlicher) Lamellendicke kann mittels der Thomson-Gibbs Gleichung (3.5) beschrieben werden.

$$T_m = T_m^0 . \left(1 - \frac{2.\sigma_e}{l.\Delta H_f \rho_c} \right) \tag{3.5}$$

mit:

T_m = Schmelztemperatur [K]

T_m^0 = 418,15 K, Gleichgewichts-Schmelztemperatur [31]

l = Lamellendicke [nm]

ΔH_f = 291 J/g, Schmelzenthalpie eines zu 100% kristallinen UHMWPE [3]

σ_e = 90 mJ/m², freie Oberflächenenergie an der Basal Fläche [32]

ρ_c = 1,005 g/cm², Dichte der kristallinen Phase [31]

Für die Berechnung der Lamellendickenverteilung wurden der 1. und 2. Heizlauf einer DSC-Kurve (ΔH [W/g] = f(T)), zwischen 40°C und 145°C, verwendet.
Die Verteilungsfunktion der Lamellendicke kann wie folgt berechnet werden [33]:

$$\frac{1}{M}\frac{dM}{dl} = \frac{\frac{dE}{dT}\left(T_m^0 - T\right)^2 \rho_c}{2\sigma_e T_m^0} \tag{3.6}$$

Wobei, dM die Masse der kristallinen Phase ist, welche eine Lamellendicke zwischen L und L+dL hat, deren Schmelztemperatur zwischen T und T+dT liegt und dE/dT die Energie ist (durch DSC ermittelt), die notwendig ist um die Masse dM der kristallinen Phase zu schmelzen.

$\frac{1}{M}\frac{dM}{dl}$ ist die Verteilungsfunktion der Lamellendicke und wird als Funktion der Lamellendicke l aufgetragen [31-33].

3.4 Quellversuche

Um den Vernetzungsgrad von strahlenvernetztem XL-UHMWPE festzustellen (dieser kann nicht direkt ermittelt werden), wurde die indirekte Berechnung über die sogenannte Swell-Ratio herangezogen. Vernetztes Polyethylen kann sich in einem Lösungsmittel nicht auflösen, aber bis zu einem gewissen Grad aufquellen. Aus der auftretenden Gewichtszunahme konnten in Anlehnung an ASTM D2765-01 [34] die Volumina des Polyethylens und des Lösungsmittels Xylol in der gequollenen Probe ermittelt werden. Damit wurde die Swell-Ratio und der Vernetzungsgrad berechnet [3].

3.4.1 Proben Präparation

Aus allen drei relevanten Bereichen (siehe Kapitel 3.2) aller Explantate, wurden Proben für die Bestimmung des Vernetzungsgrades präpariert. Es wurden jeweils mindestens fünf Proben aus jedem Bereich untersucht.
Bei den Proben handelte es sich um Würfel mit den Abmaßen von ca. 2,5 mm x 2,5 mm x 2,5 mm und einer Masse von ca. 15 mg.

3.4.2 Methode

- Jede Probe wurde in ein mit Probenname versehenes Vial gegeben, und verschlossen. Der Deckel verfügt über eine PTFE Dichtung, da diese lösungsmittelresistent ist. Es wurde die Maße des leeren Vials und des Vials mit Probe mittels Analysefeinwaage bestimmt und notiert.
- Als zweiter Schritt wurden die gewogenen Proben aus dem Vial entnommen, in eine beschriftete Eprouvette gegeben und mit 2,5 ml einer 0,8 %igen Lösung von 2,2'-Methylen-Bis (4-methyl-6-tertiary butyl phenol) (einem Antioxidant, Handelsname Irganox 1010, Fa. Ciba) in Xylol, aufgefüllt.
- Die in einen Korb geschlichteten Eprouvetten wurden in ein auf 135 °C vorgeheiztes Thermostat (Ölbad, mit inkludierter Umlaufpumpe) gehängt und bei dieser Temperatur für 2 Stunden gequollen. Nach [3] ist der Gleichgewichtszustand nach ca. 1 Stunde erreicht. Daher wurde der Gleichgewichtszustand im Rahmen der Diplomarbeit nicht überprüft.
- Die gequollenen Proben wurden aus der Eprouvette in eine Schale gegossen, die Probe mit der Pinzette vorsichtig, ohne sie zu quetschen, auf saugfähigem

Papier rundherum abgetupft, in das jeweilige Vial gegeben und dicht verschlossen um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern.

- Darauf folgend wurden die Vials samt gequollener Probe gewogen und die Massen notiert.
- Aus der Differenz von der Masse der gequollenen Probe und der ungequollenen Probe konnte die Masse des in der Probe vorhandenen Lösungsmittels errechnet werden.
- Unter Verwendung folgender Werte für die Dichten von UHMWPE und Xylol wurden die Volumina beider Bestandteile der gequollenen Probe ermittelt.

$$V = \frac{m + m_x}{\rho + \rho_x} \tag{3.7}$$

Dichte von Xylol bei 130°C ρ_x = 0,75 g/cm³

Dichte von UHMWPE ρ = 0,99 g/cm³

- Die Swell-Ratio q errechnet sich aus dem Verhältnis der Summe vom Volumen der ungequollenen Probe V_i und dem Volumen der gequollenen Probe V_q, zum Volumen der ungequollenen Probe V_i

$$q = \frac{(V_i + V_q)}{V_i} \tag{3.8}$$

- Aus der Swell-Ratio wurde mit Formel (3.9) die Vernetzungsdichte bestimmt. ν_d wird in mol/dm³ angegeben und ist laut [35] folgendermaßen definiert:

$$\nu_d = \left[\frac{-\ln\left(1 - \frac{1}{q}\right) + \frac{1}{q} + \left[\frac{\frac{1}{3} + \frac{5}{(9.q)}}{q^2} \right]}{\frac{136}{q^{\frac{1}{3}}}} \right].1000 \tag{3.9}$$

3.5 Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie, FTIR

Bei der Infrarot Spektroskopie werden ganze Moleküle oder funktionelle Gruppen, durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich, zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Durch die auftretenden Absorptionsbanden im Infrarotspektrum können solche funktionelle Gruppen und Moleküle identifiziert werden. Die Absorptionsbanden werden bei charakteristischen Wellenzahlen ν, mit der Einheit cm^{-1}, angegeben, welche dem reziproken Wert der Wellenlänge λ entspricht.

$$\nu\left[cm^{-1}\right] = \frac{10^4}{\lambda[\mu m]} \tag{3.10}$$

Der Wellenzahlbereich der infraroten Strahlung liegt zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} [27, 36].

3.5.1 Messprinzip

Zur Erfassung des Absorptionsspektrums wurden 180 µm dicke Mikrotomschnitte des UHMWPE, deren genaue Dicke nach dem Schneiden mittels Mikrometerschraube eruiert wurde, herangezogen. Einerseits um die Probenqualität für die DSC Untersuchungen zu gewährleisten, anderseits um mittels „Mapping“ ein Tiefenprofil des Oxidationsindexes (Kapitel 3.5.4) zu erstellen. Die FTIR Messungen wurden mit einem Gerät der Marke Brucker, Modell Tensor 27, durchgeführt. Für jede Messung wurde ein Hintergrundspektrum aufgenommen (selbe Lochblende wie für die Messung der Probe verwenden), da dieses als Referenz für die Erstellung des Absorptionsspektrums der Probe benötigt wird.

Das Messprinzip beruht auf dem Lambert Beer’schen Prinzip,

$$\Phi_{ex} = \Phi_{in} . e^{(-\kappa_n . d . c)} . \tag{3.11}$$

Wobei Φ_{ex} der austretende Strahlenfluss ist, Φ_{in} der eintretende Strahlenfluss ist, κ_n den molaren Absorptionskoeffizienten darstellt, c die Konzentration und d die Schichtdicke ist (siehe Abbildung 31).

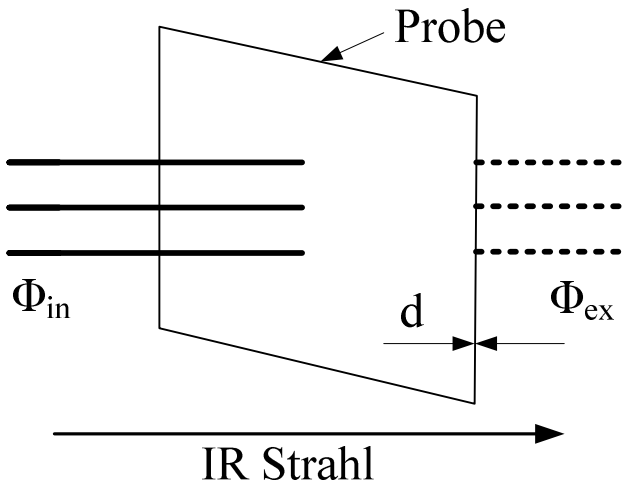

Abbildung 31: Funktionsprinzip einer FTIR Messung (in Transmission)

Aus dem Verhältnis des austretenden Strahlenflusses Φ_{ex} zum eintretenden Strahlenfluss Φ_{in} (welcher vor der Messung, durch Aufnahme des Hintergrundspektrums bestimmt wurde) wird das Transmissionsspektrum T der Probe bestimmt.

$$T = \frac{\Phi_{ex}}{\Phi_{in}} \qquad [27] \qquad (3.12)$$

Daraus lässt sich das Absorbanz-Spektrum A errechnen, wobei T das oben definierte Transmissionsspektrum ist.

$$A = \log\frac{1}{T} \qquad [27] \qquad (3.13)$$

3.5.2 FTIR-Mapping

Aus den in Kapitel 3.2, Abbildung 26 und Abbildung 27 beschriebenen Teilen wurden ca. 200 µm dicke Mikrotomschnitte abgenommen und ein Tiefenprofil der IR-Spektren senkrecht zur Oberfläche erstellt. Dazu wurde ein FTIR-Mikroskop der Firma Brucker vom Typ Hyperion 2000 verwendet. Nach einem gröberen Abrastern über die gesamte Implantatdicke (180 µm Schritte), wurden jene Bereiche, die Veränderungen zeigten, genauer untersucht (50 µm Schritte). Die Spektren des Tiefenprofils der einzelnen Proben wurden auf die maximale Höhe des Peaks normiert. Die Tiefenprofile der einzelnen Proben sind jedoch quantitativ nicht vergleichbar.

3.5.3 Auswertung

Die FTIR Spektren wurden für die Bestimmung des Oxidationsindexes OI, des Trans Vinyl Indexes TVI, sowie für die Ermittlung des Kristallisationsgrades herangezogen und mit der Software OPUS 6.0 ausgewertet. Da die Absorption von der Probendicke abhängig ist, müssen die Flächen unter den relevanten Peaks auf eine Referenzfläche bezogen werden, um die jeweiligen Indizes untereinander vergleichbar zu machen.

- Berechung des Oxidationsindex OI

Der Oxidationsindex ist das Verhältnis von der Peakfläche unter den Banden 1718/1738 cm^{-1} zu der Fläche unter dem Referenzpeak bei der Bande 1370 cm^{-1}. Der Oxidationsindex ist ein dimensionsloser Kennwert [37].

$$OI = \frac{A_{1718/1738}}{A_{1370}} \tag{3.14}$$

- Berechnung des Trans Vinyl Index TVI

Zur Berechnung des TVI werden die Peakfläche unter der Bande bei 965 cm^{-1} sowie die Peakfläche unter der Bande bei 1370 cm^{-1} herangezogen. Der TVI ist ebenfalls eine dimensionslose Kennzahl [38].

$$TVI = \frac{A_{965}}{A_{1370}} \tag{3.15}$$

- Berechnung des Kristallisationsgrad X_{FTIR}

Der Kristallisationsgrad X_{FTIR} wird aus den Peakflächen bei der Bande 1896 cm^{-1}, welche ein Maß für kristalline Bereiche darstellt, und der amorphen Bande bei 1305 cm^{-1} berechnet. Der Kristallisationsgrad wird in Prozent angegeben [39].

$$X_{FTIR} = \left[\frac{\frac{A_{1896}}{A_{1305}}}{\left(\frac{A_{1896}}{A_{1305}} \right) + 0{,}25} \right] .100 \tag{3.16}$$

Relevante Absorptionsbanden von UHMWPE, wie von [39] beschrieben, sind in Abbildung 32 dargestellt, wobei die Bande der trans Doppelbindungen bei 695 cm^{-1} [40] in Abbildung 32 nicht dargestellt ist.

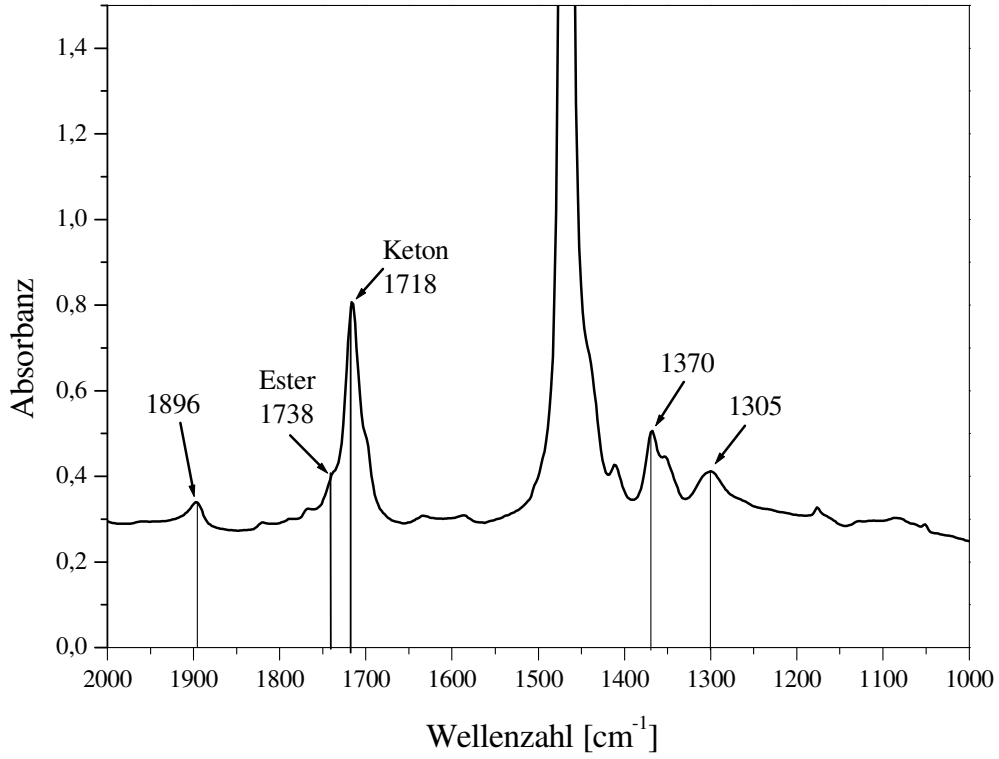

Abbildung 32: Absorptionsbanden von UHMWPE

Für die Ermittlung der Peakflächen wurden folgende Integrationsgrenzen verwendet:

Tabelle 5: Integrationsgrenzen der IR Banden

	Bande [cm^{-1}]	obere Integrations-grenze [cm^{-1}]	untere Integrations-grenze [cm^{-1}]
Fläche OI	1718 1738	1780	1680
Fläche TVI	965	986	952
Fläche X	1896	1939	1877
Ref. OI, TVI	1370	1390	1330
Ref. X	1305	1330	1273

3.6 Instrumentierte Eindringprüfung

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein Mikrohärteprüfverfahren, welches örtlich hochaufgelöste Ergebnisse liefert. Eine Vermessung der Eindrücke ist nicht erforderlich, da bei dieser Methode die Kraft und der Weg gemessen werden, während die Probe durch den Eindringkörper elastisch und plastisch verformt wird. Damit ist eine mechanische Charakterisierung von dünnen Schichten, Oberflächen und Mikrostrukturen, bezüglich Eindringmodul und Eindringhärte, möglich [41].

3.6.1 Messmethode

Mit einer ansteigenden Kraft von 120 mN/min, wird ein Berkovich-Prüfkörper (dreiseitige Pyramide aus Diamant) in die Probe eingedrückt, bis die eingestellte Tiefe von 5 µm, erreicht wird. Nach einer Halteperiode von 30 s bei der Maximalkraft, wird die Kraft mit einer Rate von 120 mN/min auf Null reduziert. Beim Eindringvorgang tritt als erstes eine elastische Verformung auf, auf die eine plastische Verformung folgt. Die elastische Verformung bildet sich bei Entlastung zurück.

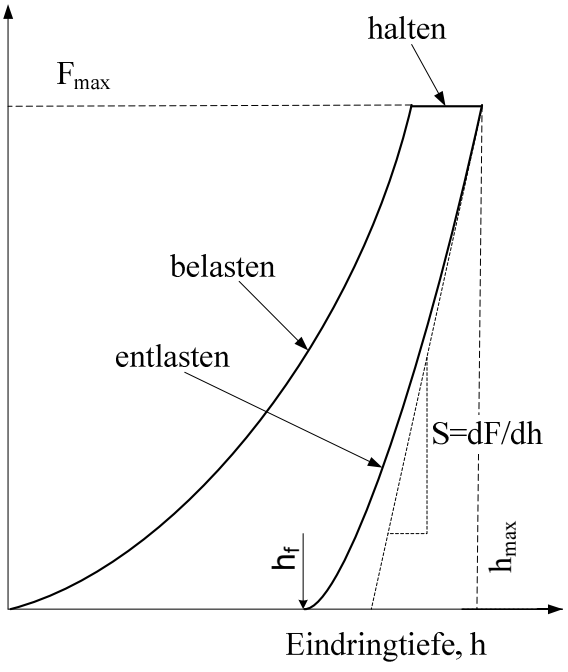

Abbildung 33: Darstellung einer Kraft – Eindringkurve

Für die Auswertung wird die Kontaktsteifigkeit S herangezogen, welche der Steigung der Entlastungskurve bei F_{max} entspricht (siehe Abbildung 33) und kann somit wie folgt berechnet werden:

$$S = \left.\frac{dF}{dh}\right|_{F\max} \tag{3.17}$$

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}}.E_{eff}.\sqrt{A} \tag{3.18}$$

E_{eff} ist der effektive Modul (siehe Gleichung 3.18) und A die projizierende Fläche des Eindrucks an der Kontakthöhe h_c (siehe Abbildung 34)

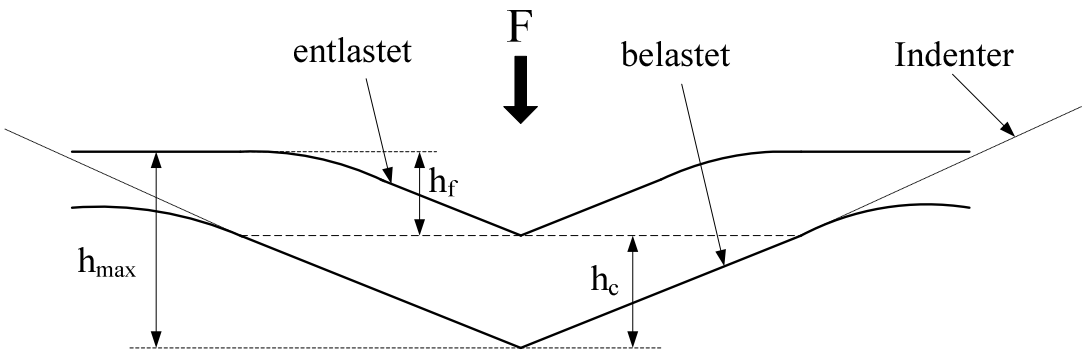

Abbildung 34: Schematische Darstellung des Eindringvorganges

Der Eindringmodul setzt sich zusammen aus der Poisson Zahl der Probe ν und der des Eindringkörpers ν_i, sowie der Elastizitätsmuduli der Probe E und dem des Eindringkörpers E_i. Die Poisson Zahl ν für UHMWPE wird mit 0,43 [3] angenommen.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{3.19}$$

Weisen die Moduli des Eindringkörpers und jener der Probe große Unterschiede auf, kann Gleichung 3.19 vereinfacht und der Eindringmodul wie folgt angegeben werden

$$E = \frac{\left(1-\nu^2\right).\sqrt{\pi}}{2.\sqrt{A}} \left.\frac{dF}{dh}\right|_{F\max} \tag{3.20}$$

Die Eindringhärte H der Probe ist das Verhältnis von der maximalen Kraft F_{max} [N] zu der projizierenden Fläche A [mm²] des Eindrucks an der Kontakthöhe h_c.

$$H = \frac{F_{max}}{A} \tag{3.21}$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon . \frac{F_{max}}{\frac{\partial F}{\partial h}} \tag{3.22}$$

Für die Bestimmung der Kontakthöhe h_c werden die maximale Eindringtiefe h_{max}, die dabei auftretende maximale Kraft F_{max}, die Kontaktsteifigkeit S (siehe Gleichung 3.17) und ein Korrekturfaktor ε herangezogen. Der Faktor ε ist 0,75 [42] für einen Berkovich-Eindringkörper [3, 41].

3.6.2 Instrumentierte Eindringprüfung-Mapping

Das Tiefenprofil von Eindringhärte und Eindringmodul wurde senkrecht zur Oberfläche, im Randbereich von 0 mm bis 2-3,5 mm von der inneren bzw. der äußeren Implantatsfläche, erstellt (Abbildung 35, links). Dazu wurde das Gerät Nano Hardnes Tester der Firma CMS mit der Software Indentation 4.12 verwendet. Die Probekörper wurden in Epoxydharz eingebettet, die Oberfläche geschliffen und anschließend poliert.

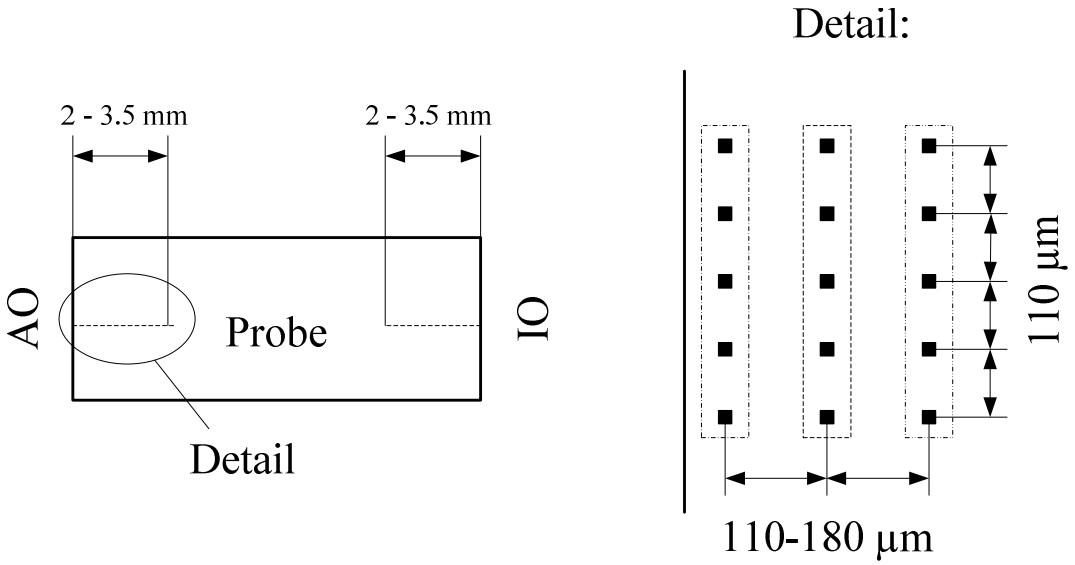

Abbildung 35 : Instrumentierte Eindringprüfung - Mapping, links: Messplan der Probe; rechts: Mappingparameter

Der Abstand zwischen den Messreihen, die das Tiefenprofil erzeugen, wurde zwischen 110 µm und 180 µm festgelegt, je nachdem ob bereits Veränderungen im FTIR-Mapping zu erkennen waren. Dazu wurde jeweils der Mittelwert jeder Messreihe, bestehend aus fünf Messungen mit dem Abstand von ca. 110 µm, gebildet (siehe Abbildung 35, rechts).

4. Ergebnisse

4.1 Dynamische Differenz Thermoanalyse, FTIR-Mapping

Abbildung 36 zeigt, welche Bereiche des jeweiligen Implantats mittels Dynamischer Differenz Thermoanalyse (DSC) untersucht wurden. Aufgrund von starken Beschädigungen während der Revisionsoperation am Implantat TSCH, konnten vom belasteten Bereich an der äußeren Oberfläche keine Proben entnommen werden.

DSC						
	RIM		BELASTET		UNBELASTET	
	IO	AO	IO	AO	IO	AO
SA3	X	X			X	X
	Rim				Center	
GAN	X	X	X	X	X	X
	Teil A		Teil B		Teil D	
TSCH	X	X	X		X	X
	Teil O		Teil P		Teil R	
reopH			X	X	X	X
			Teil 2		Teil 4	

Abbildung 36: Untersuchungsplan DSC

Klinische Daten der jeweiligen Implantate (SA3, GAN, TSCH, reopH001) sind in Kapitel 3 beschrieben. Die Diagramme und Tabellen im folgenden Kapitel sind immer mit der Teilebezeichnung versehen, welche die Lage des untersuchten Bereichs im Implantat beschreibt (belasteter, unbelasteter Bereich oder Randzone). Entnahmeorte an der inneren Oberfläche sind mit IO gekennzeichnet und jene an der äußeren Oberfläche mit AO.

In Abbildung 37 und Abbildung 38 werden die DSC-Kurven aus dem belasteten Bereich aller Implantate gegenübergestellt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen dem vernetzten UHMWPE der Implantate SA3, GAN, TSCH und dem nichtvernetzten Implantat reopH001.

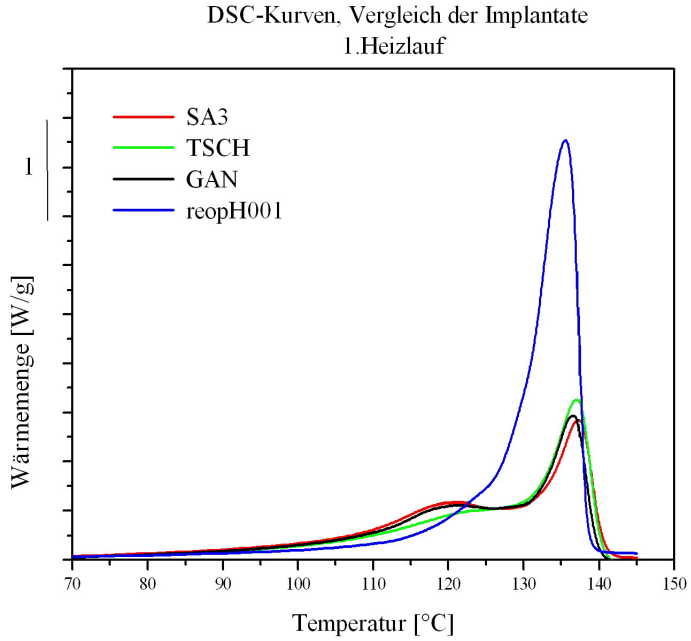

Abbildung 37: DSC-Kurven der Implantate, 1. Heizlauf

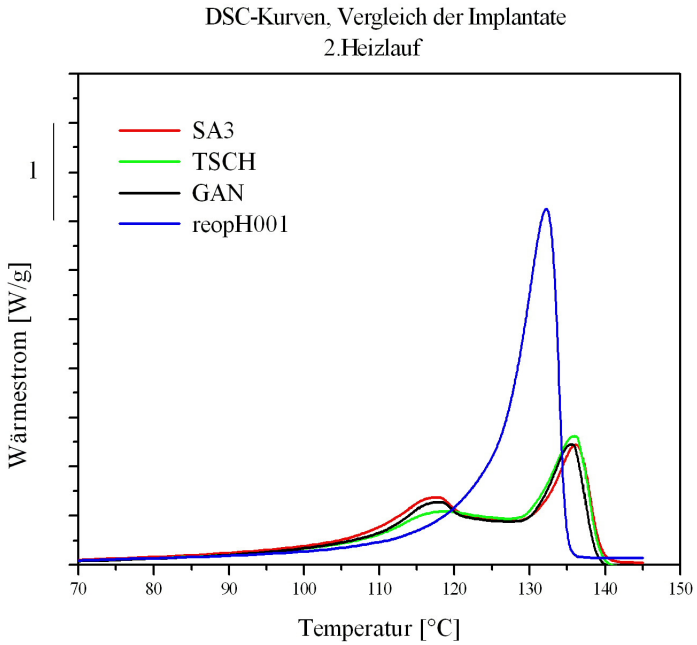

Abbildung 38: DSC-Kurven der Implantate, 2. Heizlauf

In Abbildung 39, Abbildung 40 und Abbildung 41 sind die Ergebnisse der DSC und FTIR Untersuchungen von der Probe SA3 in den Positionen Center IO und AO dargestellt. Da diese Probe als Referenzprobe untersucht wurde, ist die Differenzierung zwischen „belasteter“ und „unbelasteter“ Stelle nicht relevant.

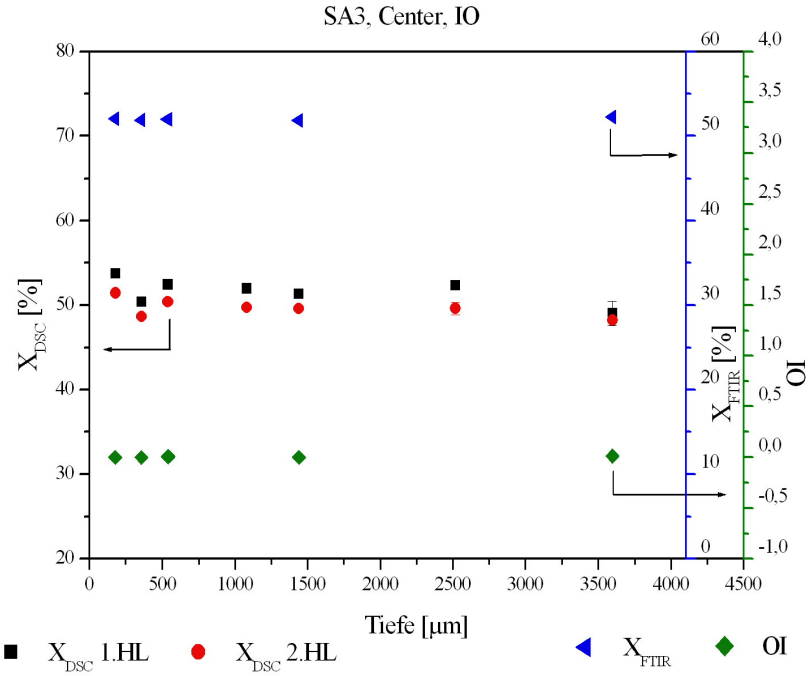

Abbildung 39: Diagramm: SA3, Center, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

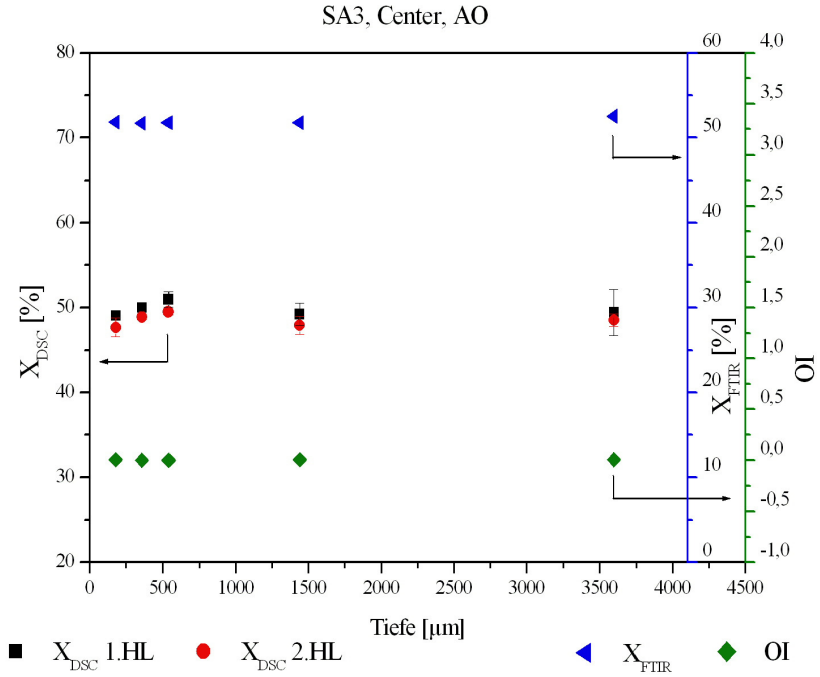

Abbildung 40: Diagramm: SA3, Center, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Der Kristallinitätsgrad weist keine Veränderungen in Abhängigkeit von der Tiefe auf. Der im 1. Heizlauf der DSC ermittelte Kristallinitätsgrad korreliert sehr gut mit dem Kristalititätsgrad, der durch FTIR Daten berechnet wurde. Beide sind etwas höher als die im 2. Heizlauf ermittelten Werte.

Die Schmelztemperatur des ersten Heizlaufes der DSC liegt knapp über 137 °C, ist geringfügig höher als jene des zweiten Heizlaufes bei ca. 136 °C (siehe Tabelle 11, Tabelle 12, Tabelle 13, Tabelle 14 im Anhang).

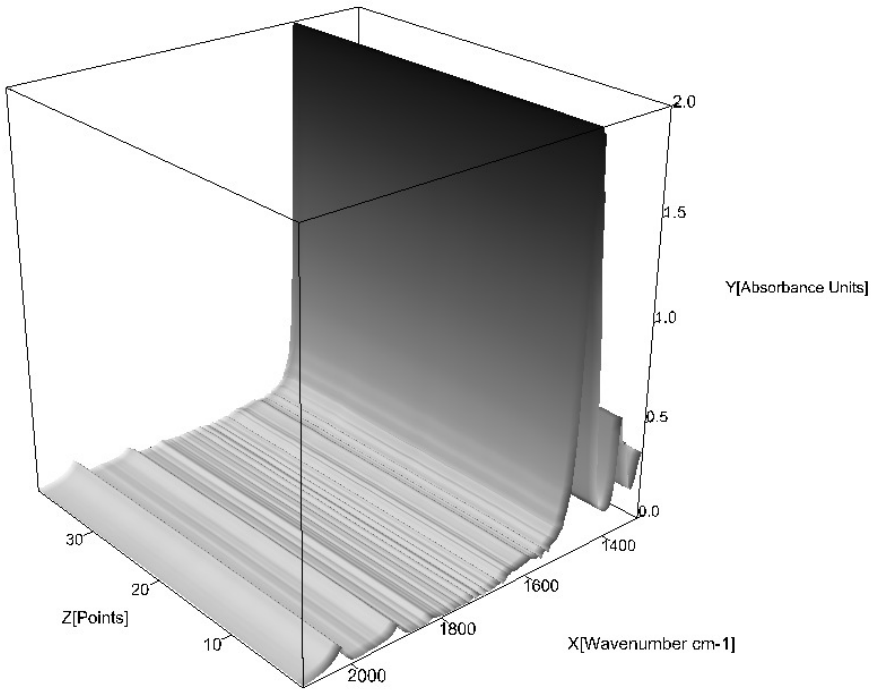

Abbildung 41: FTIR-Mapping: SA3, Center, Z-Achse von IO nach AO

Das FTIR-Mapping (siehe Abbildung 41) zeigt keine oxidativen Veränderungen über die gesamte Implantatdicke. Ein Trans Vinyl Index von ca. 0,05 wurde ermittelt (siehe Tabelle 11, Tabelle 12, Tabelle 13, Tabelle 14 im Anhang).

Da in diesem Implantat keine Veränderungen festegestellt werden konnten, sind die Diagramme des untersuchten Randbereiches (SA3, Rim, IO; SA3, Rim, AO) und die Ergebnisstabellen, sowie die Ergebnisse des FTIR-Mapping im Anhang zu finden.

In den Abbildung 42, Abbildung 43 und Abbildung 44 sind die Ergebnisse der DSC und FTIR Untersuchungen der Probe TSCH an den Bereichen O (Rim) und P (belastet), also von jenen Bereichen wo eine Veränderung zu erwarten wäre, dargestellt.

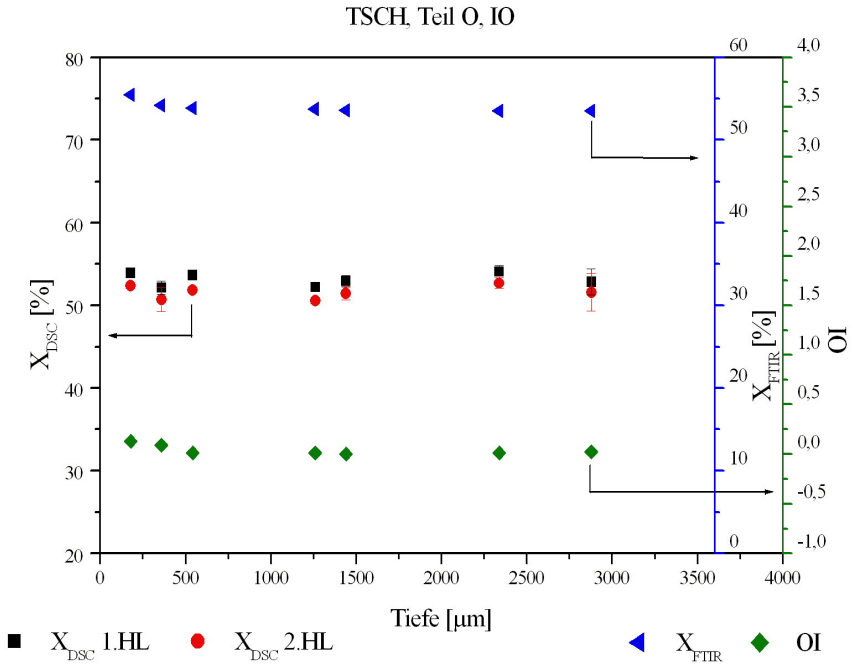

Abbildung 42: Diagramm: TSCH, Teil O, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Ein leicht erhöhter Oxidationsindex von 0,13 an der Oberfläche wurde an der inneren Oberfläche des Randbereiches ermittelt, der in einer Tiefe von ca. 500 µm auf Null absinkt (siehe Abbildung 42, Tabelle 15 in Anhang).

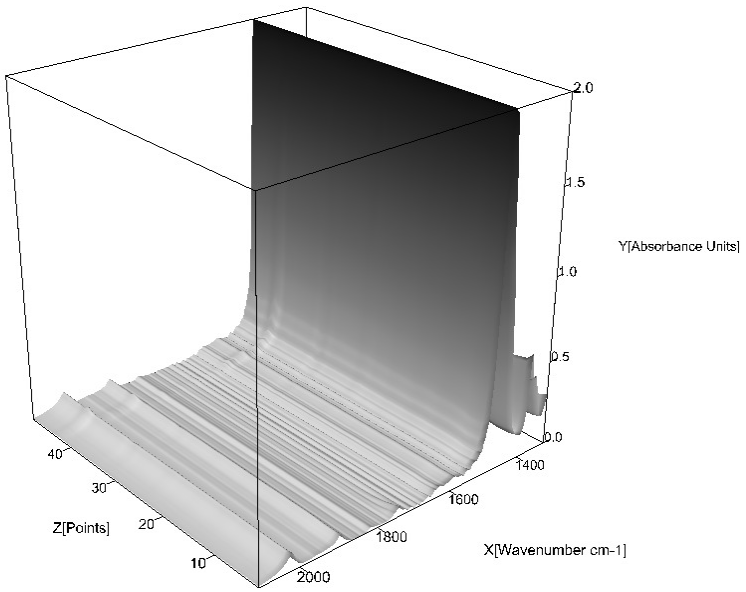

Abbildung 43: FTIR-Mapping: TSCH, Teil P, IO; z-Achse von innerer Oberfläche zur äußeren

Die Ergebnisse des FTIR-Mappings an dem Bereich P (belastet) zeigt nur eine kaum nennenswerte oxidative Veränderung an der inneren Oberfläche. Veränderungen im Tiefenprofil sind nicht zu erkennen.

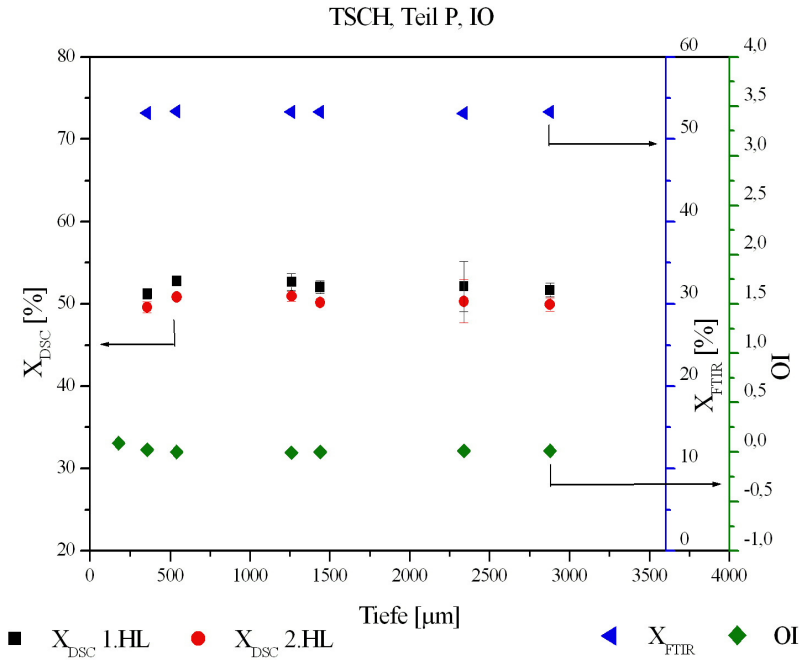

Abbildung 44: Diagramm: TSCH, Teil P, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Im Randbereich des belasteten Teiles wurde ebenfalls an der inneren Oberfläche (siehe Abbildung 44) ein leicht erhöhter Oxidationsindex von 0,09 ermittelt. Der Kristallinitätsgrad ist über die Tiefe konstant.

Es treten keine signifikanten Unterschiede des Kristallisationsgrades, der Schmelztemperaturen sowie der Onset-Temperatur innerhalb der untersuchten Bereiche des Implantat TSCH auf.

Der TVI liegt knapp unter 0,05 (siehe Tabelle 15 bis Tabelle 19 im Anhang) etwas niedriger als beim Implantat SA3, weist jedoch in allen Bereichen des Implantats keine Unterschiede auf. Datentabellen, Diagramme und die Ergebnisse des FTIR-Mappings der übrigen Bereiche befinden sich in Anhang.

Die Abbildung 45 und die Tabelle 6 stellen die Ergebnisse der DSC und FTIR-Untersuchungen an der Rim-Area des Explantates GAN dar.

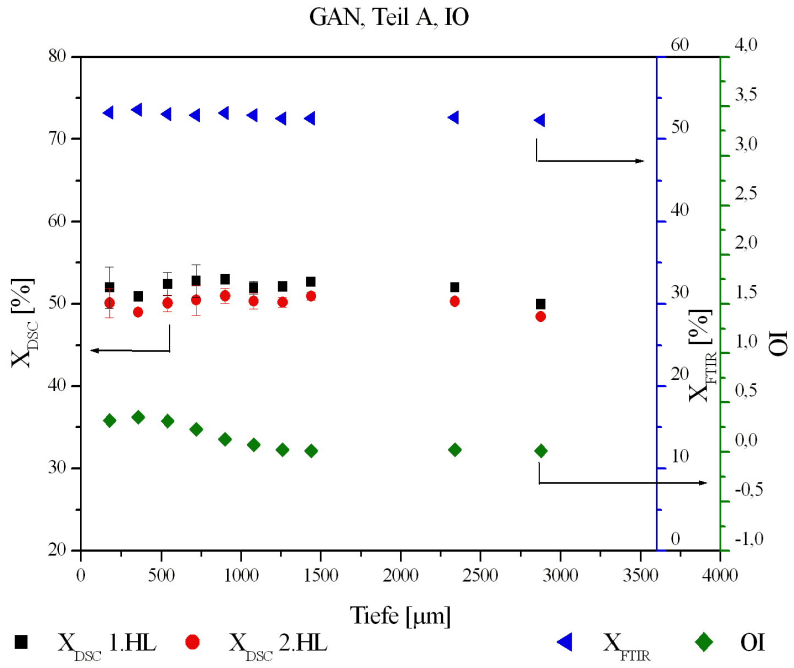

Abbildung 45: Diagramm: GAN, Teil A, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Der Oxidationsindex beträgt im Bereich der Oberfläche 0,3 und sinkt kontinuierlich bis auf beinahe null, in einer Tiefe von ca. 1200 µm, ab (Abbildung 45, Tabelle 6).

Tabelle 6: Datenübersicht GAN, Teil A, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil A, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,6	135,7	130,7	52,0 ±2,53	50,1 ±1,80	0,32	0,0437	53,2
360	136,9	136,0	130,8	50,9	49,0	0,35	0,0453	53,6
540	136,9	136,0	130,9	52,4 ±1,39	50,1 ±1,02	0,31	0,0448	53,0
720	136,9	136,0	130,9	52,8 ±2,02	50,5 ±1,85	0,23	0,0463	52,9
900	136,9	135,9	131,0	53,0 ±0,36	51,0 ±0,92	0,13	0,0491	53,2
1080	137,0	136,0	131,0	52,0 ±0,75	50,4 ±1,00	0,07	0,0425	52,9
1260	137,0	136,1	131,1	52,1 ±0,53	50,2 ±0,61	0,02	0,0480	52,5
1440	136,8	136,0	131,0	52,7 ±0,41	50,9 ±0,49	0,01	0,0475	52,5
2340	137,2	136,2	131,0	52,0	50,3	0,02	0,0508	52,6
2880	137,1	136,2	131,0	50,0	48,5	0,01	0,0473	52,3

Der Oxidationsindex von Teil B weist an der inneren Oberfläche ein Maximum von ca. 0,3 auf und sinkt bis in einer Tiefe von ca. 2000 µm auf null (siehe Abbildung 46, Abbildung 47). An allen weiteren untersuchten Parametern von Teil B, an der inneren und äußeren Oberfläche, sind keine Veränderungen über die Tiefe zu erkennen.

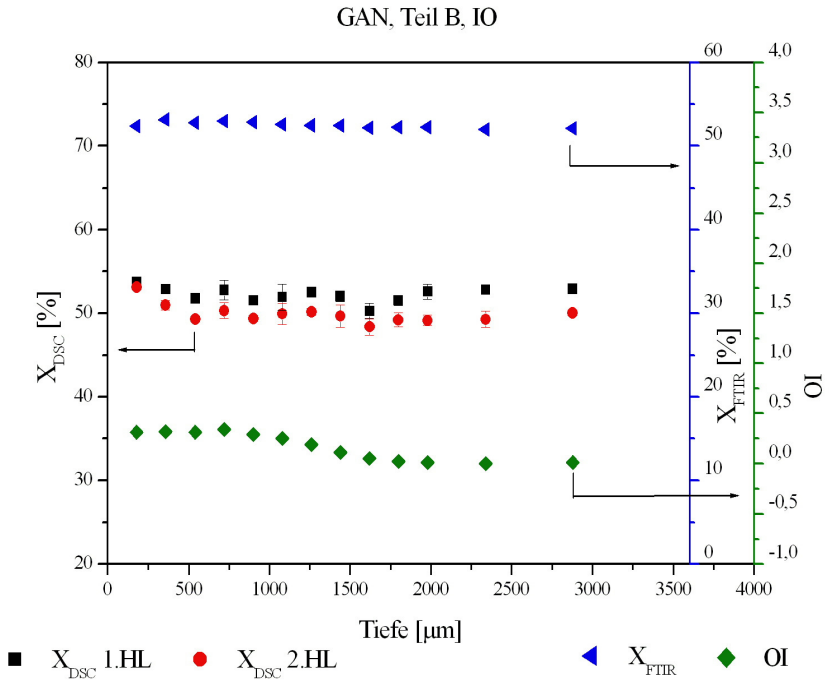

Abbildung 46: Diagramm: GAN, Teil B, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Die FTIR-Mapping Untersuchungen verdeutlichen den in Abbildung 47 gezeigten Verlauf des Oxidationsindexes. Der mit der Tiefe abnehmende Peak, bei der Bande 1738 cm^{-1} weist auf Biomoleküle, eindiffundiert aus der Synovialflüssigkeit, hin.

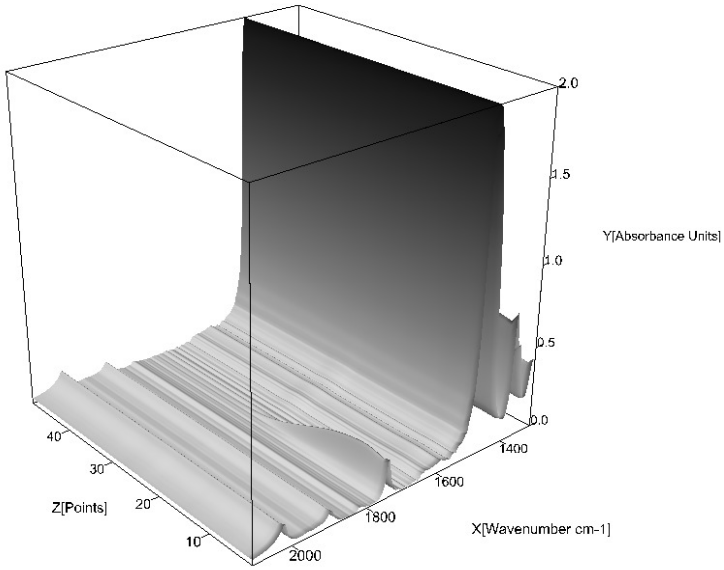

Abbildung 47: FTIR-Mapping: GAN, Teil B, IO

In der unbelasteten Zone Teil D liegt der Oxidationsindex an der inneren Oberfläche bei einem Wert um ca. 0,3 und sinkt mit der Tiefe auf null ab. Veränderungen des Kristallisationsgrades sind nicht aufgetreten (siehe Abbildung 48).

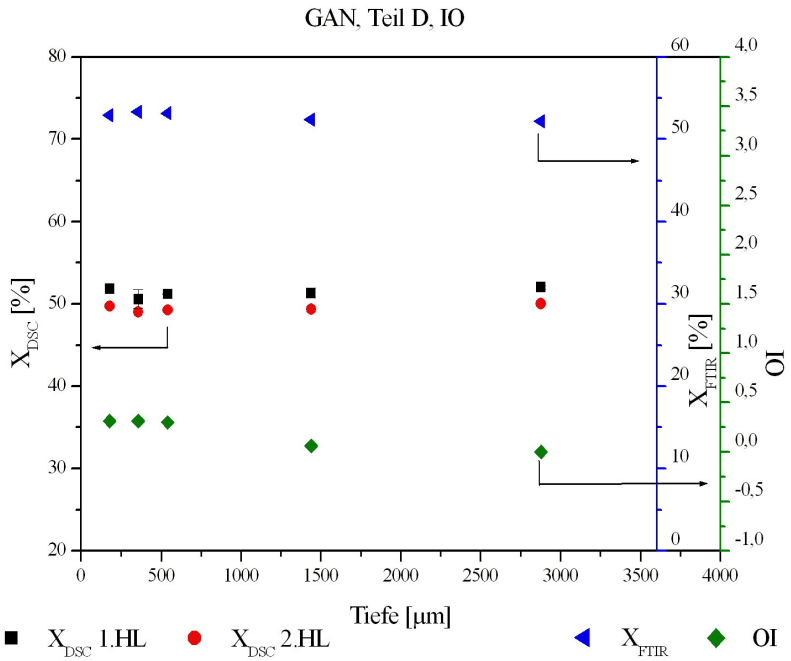

Abbildung 48: Diagramm: GAN, Teil D, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Die Ergebnisse des FTIR-Mapping des unbelasteten Bereiches bestätigen die örtliche Verteilung der Ester Bande bei 1738cm^{-1}, mit einem Maximum an der inneren Oberfläche und mit der Tiefe abnehmend.

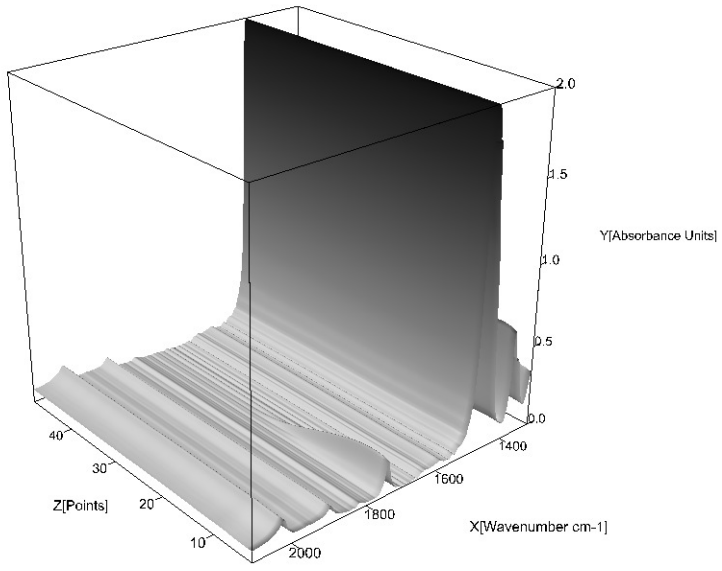

Abbildung 49: FTIR-Mapping, GAN, Teil D, IO

An den äußeren Oberflächen von Teil B und Teil D sind keinerlei Veränderungen aufgetreten. Die Diagramme dazu und sämtliche Datentabellen sind im Anhang dargestellt. Betrachtet man die Schmelztemperaturen, die Onset-Temperatur bzw. den Kristallisationsgrad des gesamten Implantats, so sind keine signifikanten Unterschiede bemerkbar. Der TVI weißt ebenfalls an allen untersuchten Bereichen keine Unterschiede auf und liegt knapp unter 0,05 (Tabelle 20 bis Tabelle 24 im Anhang).

Betrachtet man die Ergebnisse der DSC und FTIR Untersuchungen an dem Explantat reopH001 (Position „belastet“) in Abbildung 50 und Abbildung 51, so wird deutlich, dass sich das Maximum des Oxidationsindexes von 3,5 direkt an der inneren Oberfläche befindet und sich bis in eine Tiefe von 2000 µm auf Null verringert, bei.

Die Kristallisationsgrade des 1. und 2. Heizlaufes weisen ein Maximum direkt an der Implantatsoberfläche auf und gehen ab einer Tiefe von ca. 2000 µm in einen konstanten Bereich über. Die Differenz zwischen dem Maximum, bei ca. 81%, und dem konstanten Bereich, bei ca. 67%, des Kristallisationsgrades beträgt im 1. Heizlauf ca. 14%. Der Unterschied des Kristallinitätsgrades zwischen den Heizläufen liegt im Bereich von 10-13% (siehe Abbildung 50).

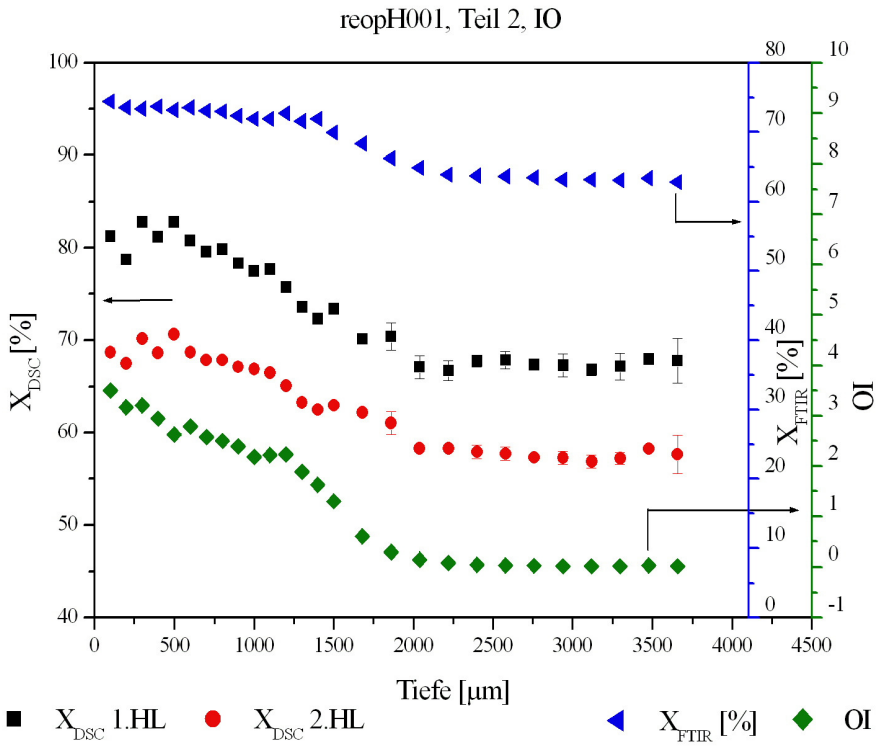

Abbildung 50: Diagramm: reopH001, Teil 2, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Die Ergebnisse des FTIR-Mappings verdeutlichen, dass das Oxidationsmaximum des belasteten Bereiches direkt an der inneren Implantatoberfläche liegt (Abbildung 51).

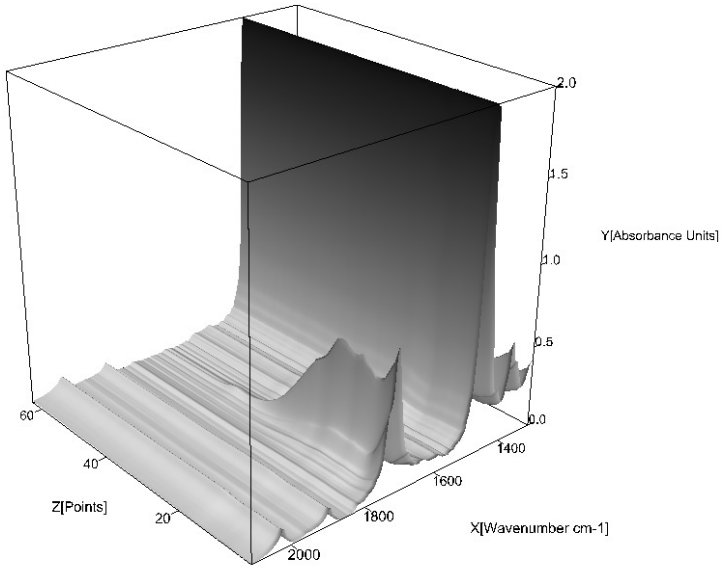

Abbildung 51: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 2, IO

An den äußeren Oberflächen der belasteten bzw. unbelasteten Zonen waren nur Veränderungen am Oxidationsindex, gemessen über FTIR, festzustellen. Der Kristallinitätsgrad ist in beiden Fällen im 1. und 2. Heizlauf konstant und die Differenz der beiden Heizläufe liegt bei ca. 10% (siehe Abbildung 52 und Abbildung 100 im Anhang). Die Ergebnisse der Untersuchungen, vom FTIR-Mapping der äußeren Oberflächen, befinden sich im Anhang.

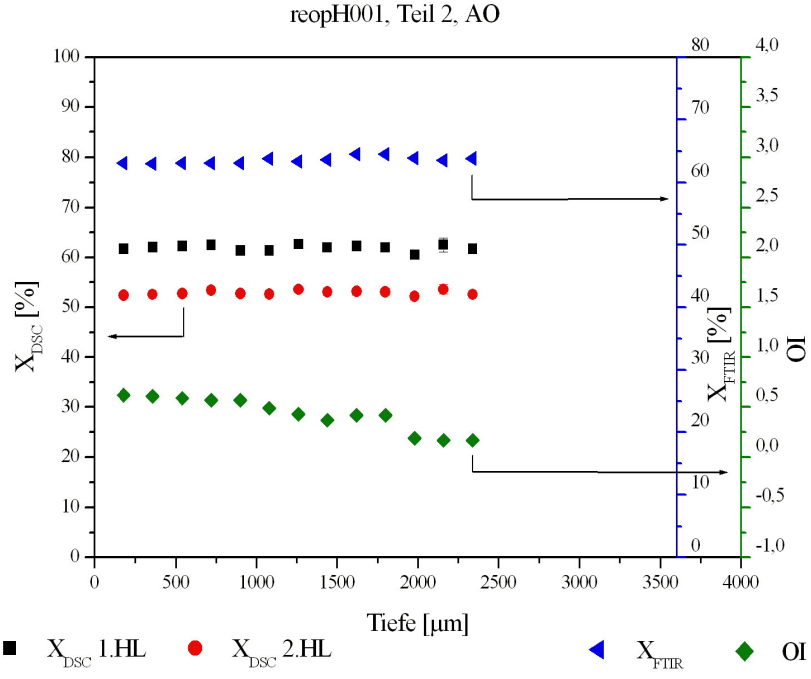

Abbildung 52: Diagramm: reopH001, Teil 2, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Im unbelasteten Bereich des Implantats reopH001 weisen Kristallinitätsgrad sowie Oxidationsindex in einer Tiefe von ca. 1500 µm ein Maximum auf (siehe Abbildung 53, Abbildung 54). Das Maximum des Oxidationsindexes beträgt ungefähr 3,7 und in einer Tiefe von 3600 µm liegt dieser noch bei 0,3. Der maximale Kristallinitätsgrad im 1.Heizlauf beträgt 83% (in einer Tiefe von 1500 µm), an der Oberfläche ca. 60% und in einer Tiefe von 3600 µm ca. 64%.

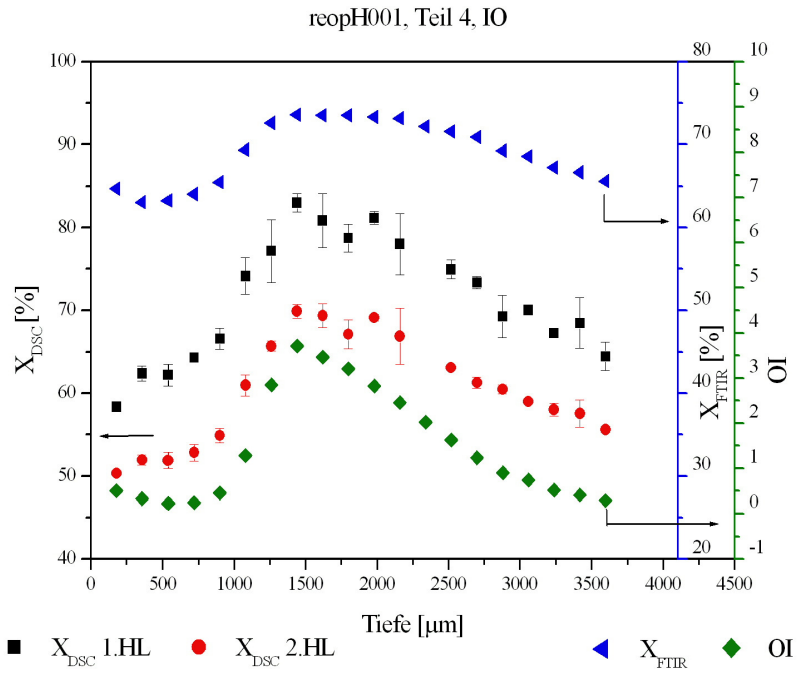

Abbildung 53: Diagramm: reopH001, Teil 4, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Das Oxidationsmaximum, in einer Tiefe von 1500 µm ist in Abbildung 54 deutlich zu sehen. Stark ausgeprägt ist die Carbonyl-Bande bei 1718 cm^{-1}.

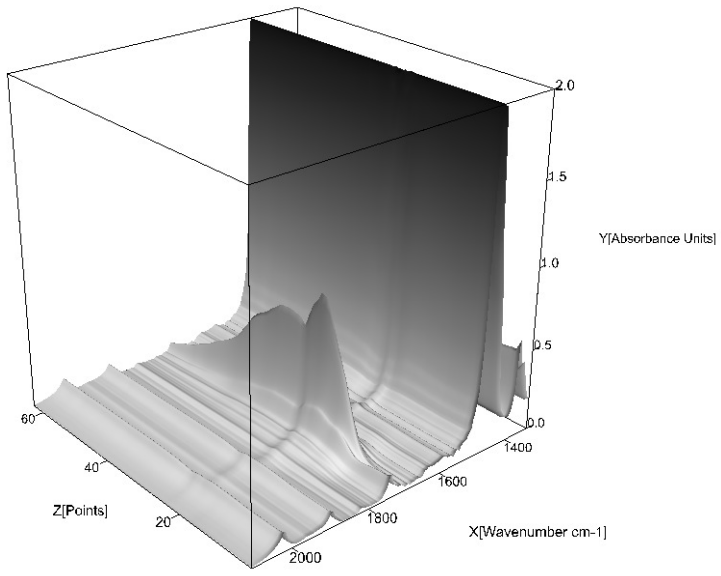

Abbildung 54: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 4, IO

Die Schmelztemperaturen der belasteten und unbelasteten Bereiche (siehe Abbildung 55) ändern sich im Tiefenprofil der inneren Oberfläche. Teil 4 (unbelastet) weist im 1. Heizlauf bei einer Tiefe von ca. 1500 µm ein Minimum auf und im 2. Heizlauf ein Maximum mit einer Schmelztemperatur von ca. 133 °C.

In Teil 2 (belastet) tritt ebenfalls eine Änderung der Schmelztemperaturen auf und zwar jeweils in dem Bereich wo der Oxidationsindex stark absinkt. Analog zu Teil 4 treten Extremwerte der Schmelztemperaturen an Stellen auf, an denen auch die Oxidation ein Maximum aufweist.

Datentabellen und alle Diagramme des Implantats reopH001 befinden sich in Anhang.

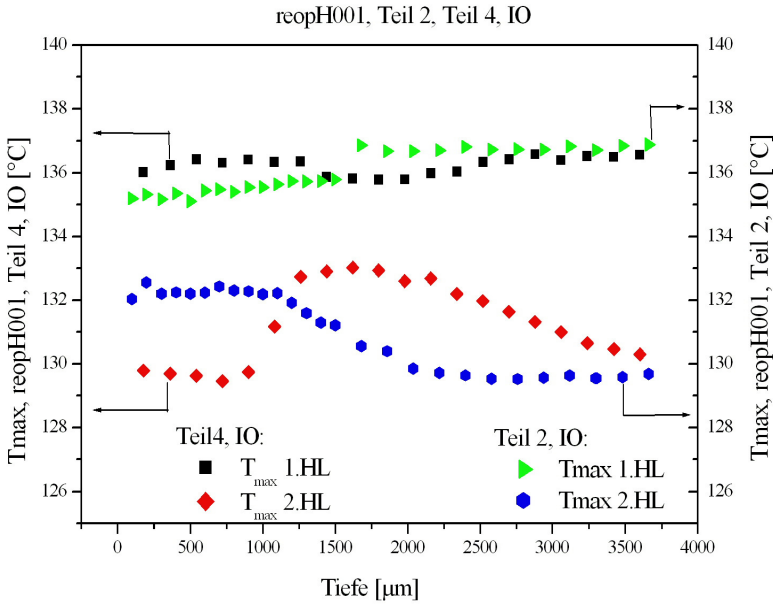

Abbildung 55: Schmelztemperaturen, reopH001; T_{max} des 1. und 2. Heizlaufes; rechts: Teil 4, IO; links: Teil 2, IO

Dynamische Differenz Thermoanalyse: Zusammenfassung der Ergebnisse

- Bei allen Implantaten liegt der Kristallinitätsgrad im 1. Heizlauf höher als jener im 2. Heizlauf. Diese Unterschiede an den Kristallinitätsagraden sind vorwiegend auf die Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen. Nach dem ersten Heizlauf und anschließender Abkühlung, mit einer Rate von 10 K/min, ist die thermische Vorgeschichte der Probe genau definiert. Erfolgt die Abkühlung langsam resultiert daraus ein höherer Kristallinitätsgrad, bei schneller Abkühlung niedrigere Kristallinität. Der Werkstoff dürfte somit bei der Produktion mit einer niedrigeren Rate als 10 K/min abgekühlt worden sein [43].

Die große Differenz der Kristallinität zwischen den Heizläufen beim Implantat reopH001 kann dadurch verstärkt worden sein, dass dieses Implantat als letzten Fertigungsschritt strahlensterilisiert und dadurch leicht vernetzt wurde. Werden Polymere nach dem Vernetzen über die Schmelztemperatur erwärmt, sinkt der Kristallinitätsgrad. Dass dieses Implantat mit einer Strahlendosis von 25-30 kGy sterilisiert wurde zeigt der ermittelte TVI von knapp über 0,01, wie auch in [40] berichtet wird.

- In den Implantaten SA3 und TSCH konnten weder im Kristallinitätsgrad noch bei den untersuchten Temperatur-Maxima sowie beim Oxidationsindex Unterschiede gemessen werden. Der etwas niedrigere TVI im Implantat TSCH weist auf eine geringere Strahlendosis beim Vernetzen des Implantatswerkstoffes hin. Eine in vivo Zeit von 5 Tagen führt nach den DSC und FTIR Untersuchungen zu keinen Veränderungen im Implantat.
- Im Implantat GAN konnten Variationen des Oxidationsindexes im Tiefenprofil des FTIR-Mappings festgestellt werden, ohne Auswirkungen auf Kristallinitätsgrad bzw. Temperaturen. Das bedeutet, dass der erhöhte Oxidationsindex auf in die amorphe Phase eindiffundierte Biomoleküle und nicht auf Kettenspaltungsreaktionen beruht, die eine Veränderung des Kristallinitätsgrades wiederspiegeln würden. Die FTIR-Mapping Ergebnisse zeigen einen Peak in der Carbonylregion bei der Bande 1738 cm^{-1}, bis in eine Tiefe von 2000 µm. Laut Costa et al. [44, 46] ist das Auftreten einer solchen Ester-Bande bei gleichzeitiger Abwesenheit der Keton-Bande (1718 cm^{-1}) ein Indiz für aus dem biologischen Umgebungsmedium in das Implantat eindiffundierte Biomoleküle.
- Nach 17 Jahren in vivo weist das Implantat reopH001 intensive Peaks in der Carbonylregion auf. Das Überwiegen der Keton-Bande bei 1718 cm^{-1} deutet auf oxidative Alterung des Polymers hin [44, 46]. In diesen Bereichen kann aufgrund der kürzeren Polymerketten die höhere Kristallisation erleichtert werden, dies führt zu einem Maximum des Kristallisationsgrades. Die Verschiebung des Maximums von Oxidationsindex und Kristallinitätsgrad, an die innere Oberfläche des belasteten Bereichs Teil 2 (siehe Abbildung 50) ist auf starken Verschleiß zurückzuführen. Jener Bereich des Tiefenprofils in Teil 4, in dem der Oxidationsindex sowie der Kristallisationsgrad ansteigen

ist in Teil 2 (belastet) durch Verschleiß abgetragen worden. Dies wurde auch von Costa et al. [46] an gammasterilisierten Implantaten beobachtet.

- Das Kristallisationsverhalten wird in Kapitel 4.2 in Zusammenhang mit der Lamellendickenverteilung diskutiert.
- Die Variation der Kurvenverläufe im 2. Heizlauf, vor allem im Bereich von 110-120 °C zeigen, dass definitiv Unterschiede im Aufschmelzverhalten (Abbildung 56) existieren, welche auf Unterschiede im chemischen Aufbau des Polymers zurückgeführt werden können. Mögliche Gründe dafür sind:
    - Variationen beim Vernetzungsprozess (unterschiedliche Bestrahlungsdosis, Temperaturinhomogenitäten im Werkstoff beim WIAM-Prozess)
    - Chargenvariationen

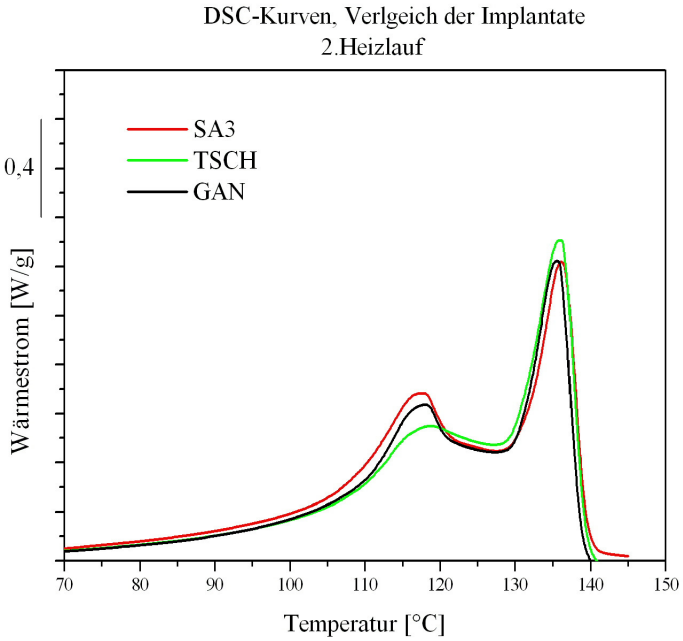

Abbildung 56: DSC-Kurven des 2. Heizlauf

4.2 Lamellendickenverteilung

Eine Übersicht der berechneten Lamellendickenverteilungen gibt Abbildung 57. Zur Berechnung der Lamellendickenverteilung wurden nur jene Bereiche der Implantate herangezogen, an denen Veränderungen zu erwarten waren.

LDV						
	RIM		BELASTET		UNBELASTET	
	IO	AO	IO	AO	IO	AO
SA3	X					
	Rim				Center	
GAN	X		X			
	Teil A		Teil B		Teil D	
TSCH	X		X			
	Teil O		Teil P		Teil R	
reopH			X		X	
			Teil 2		Teil 4	

Abbildung 57: Übersicht der berechneten Lamellendickenverteilungen

Veränderungen der Lamellendickenverteilung, in Abhängigkeit der Tiefe des Probenentnahmeortes, sind in den Implantaten SA3, TSCH und GAN nicht aufgetreten.

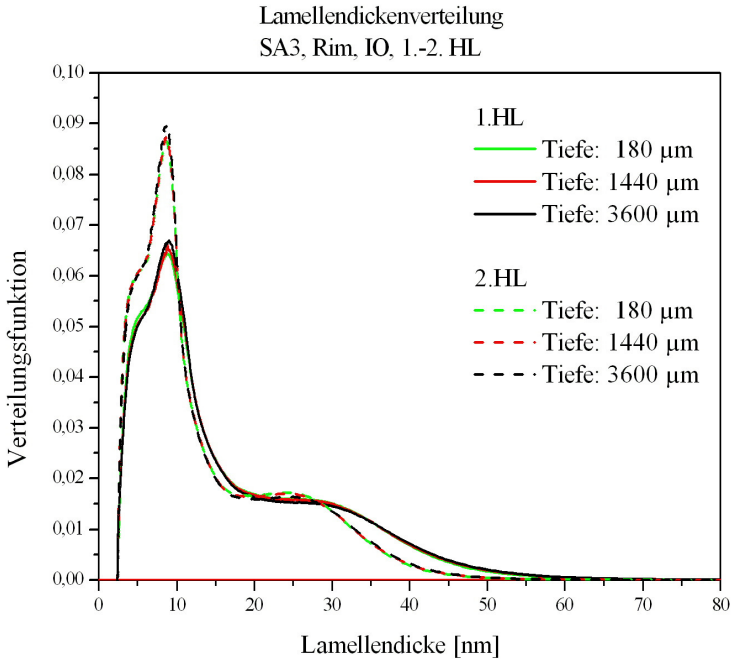

Abbildung 58: Lamellendickenverteilung; SA3, Rim, IO

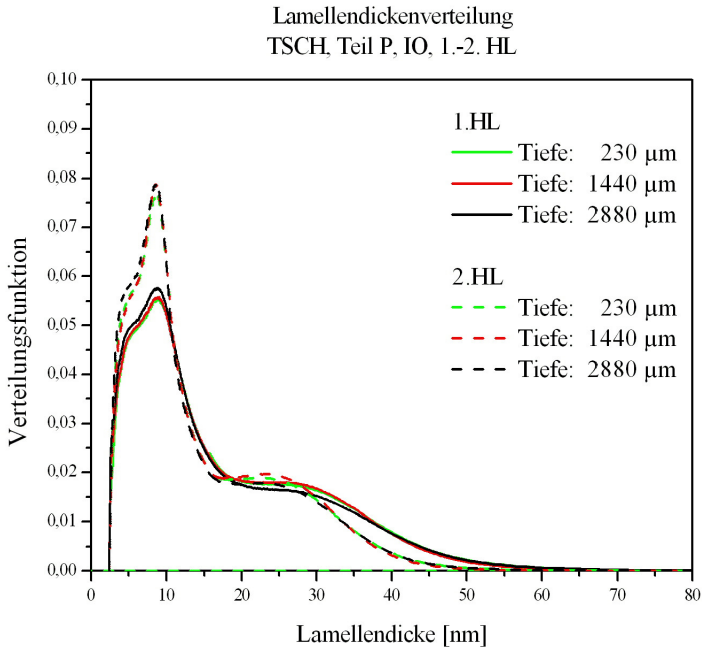

Abbildung 59: Lamellendickenverteilung; TSCH, Teil P, IO

Betrachtet man die Lamellendickenverteilungen aus verschiedenen Bereichen derselben Implantate (siehe Abbildung 59 und Abbildung 107 im Anhang bzw. Abbildung 60 und Abbildung 108 im Anhang) sind auch hier kaum Unterschiede zu sehen. Lediglich Unterschiede zwischen Lamellendickenverteilungen nach dem

1. und 2. Heizlauf sind bei allen Implantaten feststellbar (siehe Abbildung 58 bis Abbildung 63). Vergleicht man hingegen die DSC-Kurvenverläufe der Implantate (Abbildung 37 und Abbildung 38) an den gleichen Stellen, so führen diese Unterschiede zu Variationen der Verteilungsfunktionen der einzelnen Implantate (hier nicht bildlich dargestellt).

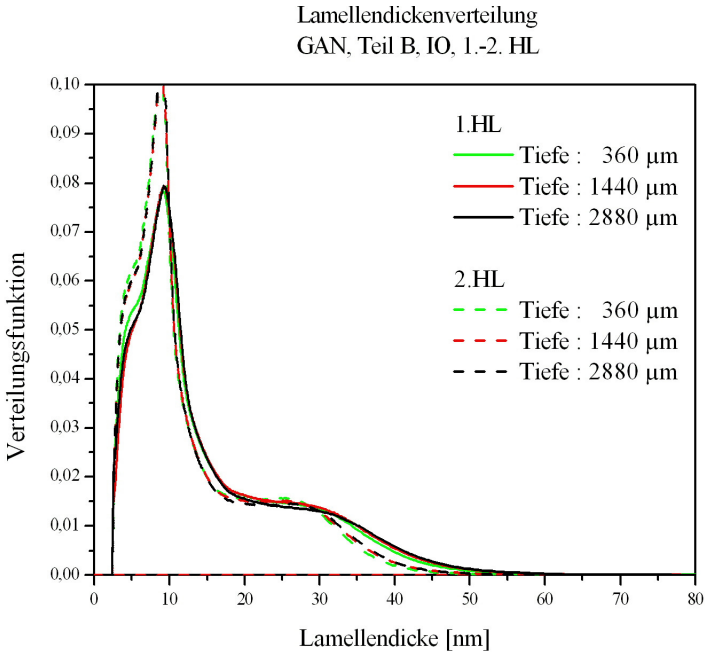

Abbildung 60: Lamellendickenverteilung; GAN, Teil B, IO

Wie bei den vorangegangenen Ergebnissen des Implantats reopH001, zeigt auch die Lamellendickenverteilung deutliche Strukturveränderungen auf. Im belasteten Bereich Teil 2 (siehe Abbildung 61) werden diese Veränderungen dadurch deutlich, dass es im ersten Heizlauf im Tiefenbereich von 100 µm und 1100 µm zu einer Verschiebung der Lamellendickenverteilung in Richtung „dickeren“ Lamellen kommt. In diesem Tiefenbereich ist die oxidative Degradation stark ausgeprägt. Daher wird die Veränderung der Lamellendickenverteilung in diesem Bereich auf Re-Kristallisationsvorgänge der abgebauten Polymerketten während des in vivo Gebrauchs zurückgeführt. Diese Verschiebung des Maximums in Richtung höherer Lamellendicke, im Tiefenbereichen von 100-1100 µm, ist auch im 2. Heizlauf zu beobachten und hier auf unterschiedliches Kristallisationsverhalten (Temperatur bzw. Kristallisationskinetik zu Beginn der Kristallisation, siehe Abbildung 62) im kontrollierten DSC-Kühllauf zurückzuführen. Dies deutet darauf hin, dass die oxidativ abgebauten Polymerketten (Tiefe von 100-1100 µm) eine homogenere

Schmelze bilden und ein größerer Grad an Unterkühlung nötig ist um die Kristallisation in Gang zu setzen. Dies führt zu Veränderungen der Lamellendickenverteilungen, berechnet aus dem 2. DSC-Heizlauf.

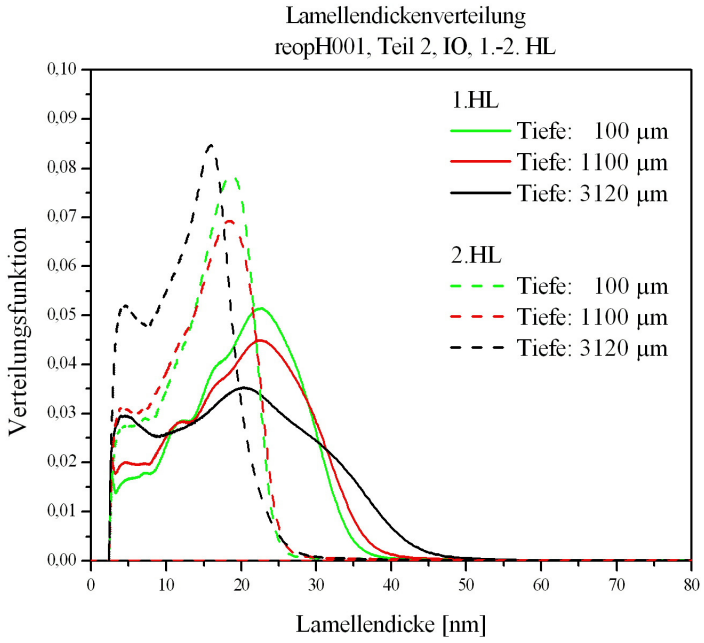

Abbildung 61: Lamellendickenverteilung; reophH001, Teil 2, IO

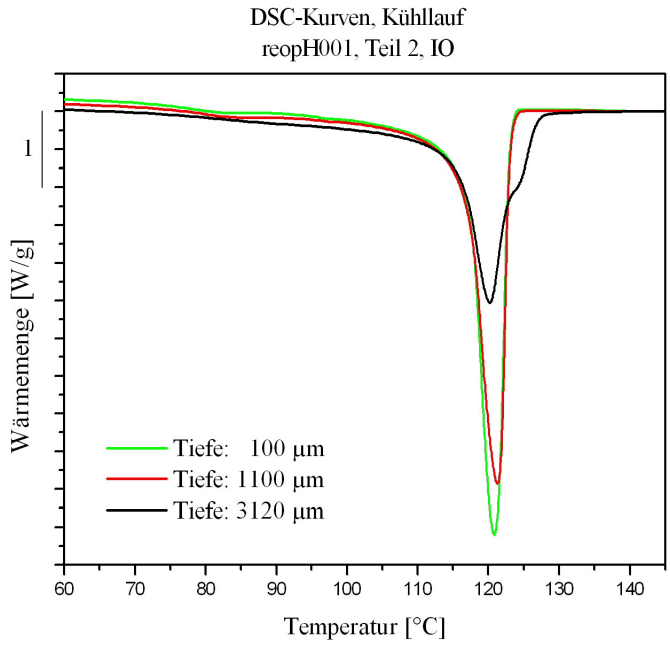

Abbildung 62: DSC-Kurven, Kühllauf, reopH001, Teil 2, IO

Unterschiede der Lamellendickenverteilung im 1. und 2. Heizlauf sind sowohl im belasteten als auch im unbelasteten Bereich zu erkennen (siehe Abbildung 61, Abbildung 63). Strukturveränderungen im unbelasteten Bereich Teil 4 (siehe Abbildung 63) werden dadurch deutlich, dass es im stark oxidierten Bereich zu einer

Verschiebung in Richtung „dickeren“ Lamellen kommt. Das Oxidationsmaximum befindet sich in einer Tiefe von ca. 1500 µm und in diesem Bereich treten größere Lamellendicken auf. Diese ist wieder auf Re-Kristallisationsvorgänge in vivo zurückzuführen. Im 2. Heizlauf ist wieder eine Verschiebung des Maximums der Lamellendickenverteilung zu größeren Lamellendicken im oxidierten Bereich zuerkennen (siehe Abbildung 63). Die Unterschiede im Kristallisationsverhalten der Proben im DSC-Kühllauf (siehe Abbildung 64) sind jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei Teil 2, belasteter Bereich.

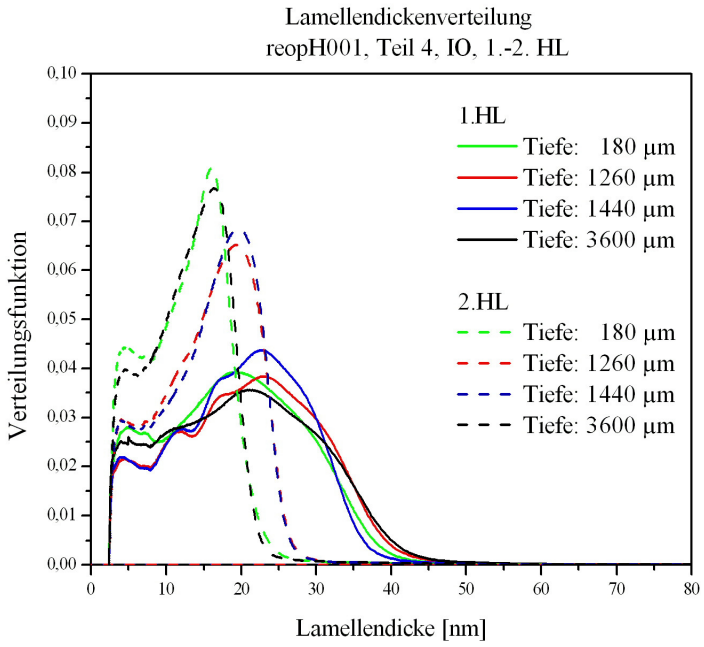

Abbildung 63: Lamellendickenverteilung; reopH001, Teil 4, IO

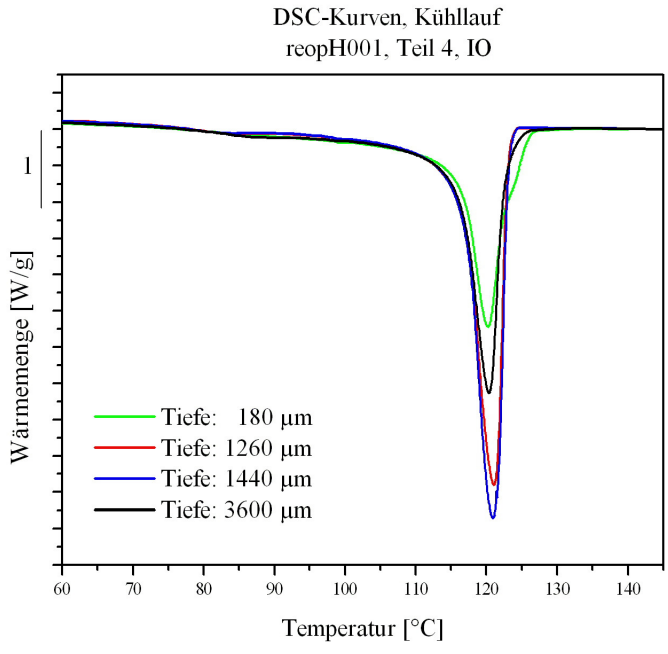

Abbildung 64: DSC-Kurven, Kühllauf, reopH001, Teil 4, IO

Lamellendickenverteilung: Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die Lamellendickenverteilung der Implantate SA3, TSCH und GAN weisen keine Veränderungen im Tiefenprofil im 1. und auch im 2. Heizlauf auf. Veränderungen im Kristallisationsverhalten konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Variationen der Lamellendickenverteilung zwischen den Implantaten verweisen auf Unterschiede in den DSC-Kurvenverläufen wie auch in Abbildung 37 und Abbildung 38 zu sehen ist. Die Unterschiede in den DSC-Kurven beruhen auf ungleichen Lamellendicken des Polymers.
- Im belasteten Bereich Teil 2, sowie im unbelasteten Bereich Teil 4 treten Verschiebungen zu „dickeren" Lamellendicken in jenen Tiefenbereichen auf, wo die oxidative Degradation stark ausgeprägt ist. Aus DSC-, Instrumentierter Eindringprüfung- und FTIR-Untersuchungen ist bekannt, dass im Teil 2 Oxidation bis in einer Tiefe von ca. 2000 µm auftritt und in Teil 4 im Tiefenbereich von 1500 µm das Oxidationsmaximum liegt. Kürzere Polymerketten (hervorgerufen durch oxidativen Abbau, der zu Kettenspaltung führt) führen zu einem Re-Kristallisationsvorgang in vivo und somit in diesen Bereichen zu größeren Lamellendicken.

  Die Verschiebung des Maximums zu höheren Lamellendicken ist auch im 2. Heizlauf im oxidierten Bereich zu beobachten und kann auf ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten (Temperatur bzw. Kristallisationskinetik zu Beginn der Kristallisation) im DSC-Kühllauf zurückgeführt werden.

  Die oxidierten Bereiche weisen im 2. Heizlauf einen (siehe Abbildung 55) ausgeprägten Anstieg der Schmelztemperaturen auf, was durch die größeren Lamellendicken, die erst bei höheren Temperaturen schmelzen, zurückzuführen ist.

4.3 Instrumentierte Eindringprüfung

Eine Aufstellung, an welchen Bereichen des jeweiligen Implantats Untersuchungen mittels Instrumentierter Eindringprüfung durchgeführt wurden, zeigt Abbildung 65.

Nanoindentation						
	RIM		BELASTET		UNBELASTET	
	IO	AO	IO	AO	IO	AO
SA3	X					X
	Rim				Center	
GAN			X	X	X	
	Teil A		Teil B		Teil D	
TSCH	X		X		X	
	Teil O		Teil P		Teil R	
reopH			X	X	X	
			Teil 2		Teil 4	

Abbildung 65: Untersuchungsplan Instrumentierte Eindringprüfung

Wie auch aus den vorangegangenen DSC und FTIR Ergebnissen ersichtlich, zeigen die Implantate SA3 und TSCH keine Veränderungen im Tiefenprofil der Eindringhärte und des Eindringmoduls (siehe Abbildung 66 und Abbildung 67). Die Härte liegt etwa im Mittelwert bei 40 MPa und der Modul ca. bei 0,7 GPa. Im Bereich SA3, Center, AO, sowie den übrigen untersuchten Bereichen von TSCH sind ebenfalls keine Veränderungen aufgetreten, die Ergebnisse dazu befinden sich im Anhang.

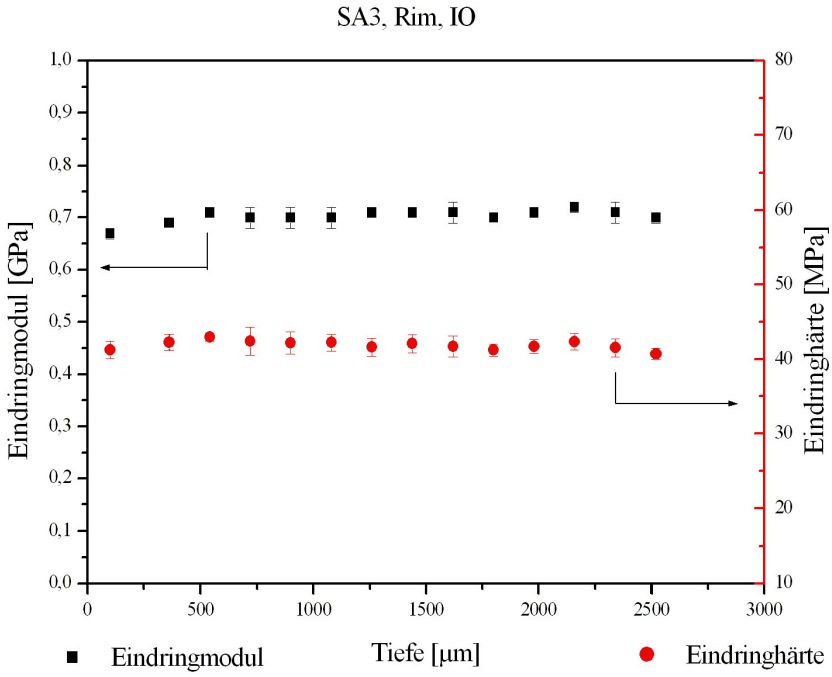

Abbildung 66: SA3, Rim, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

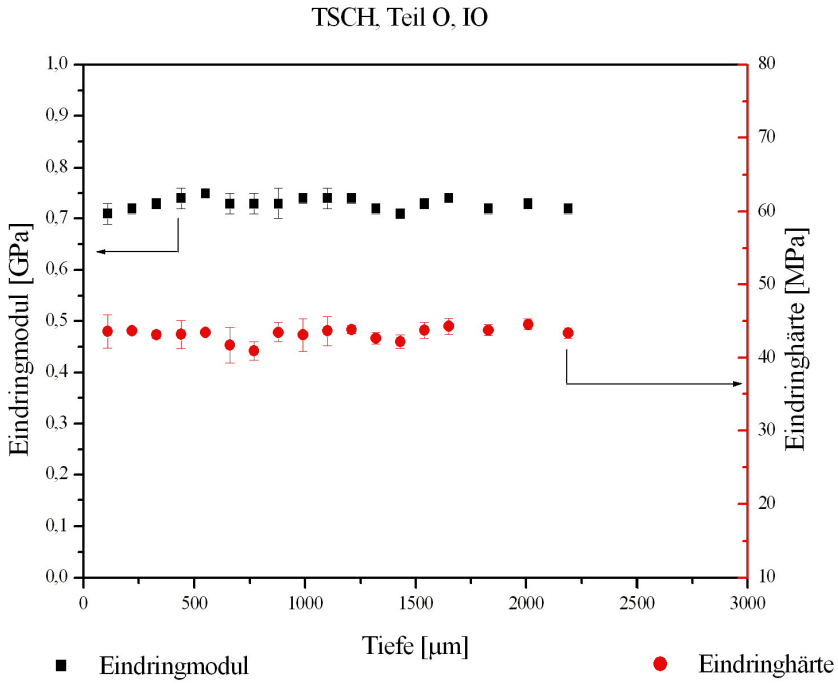

Abbildung 67: TSCH, Teil O, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

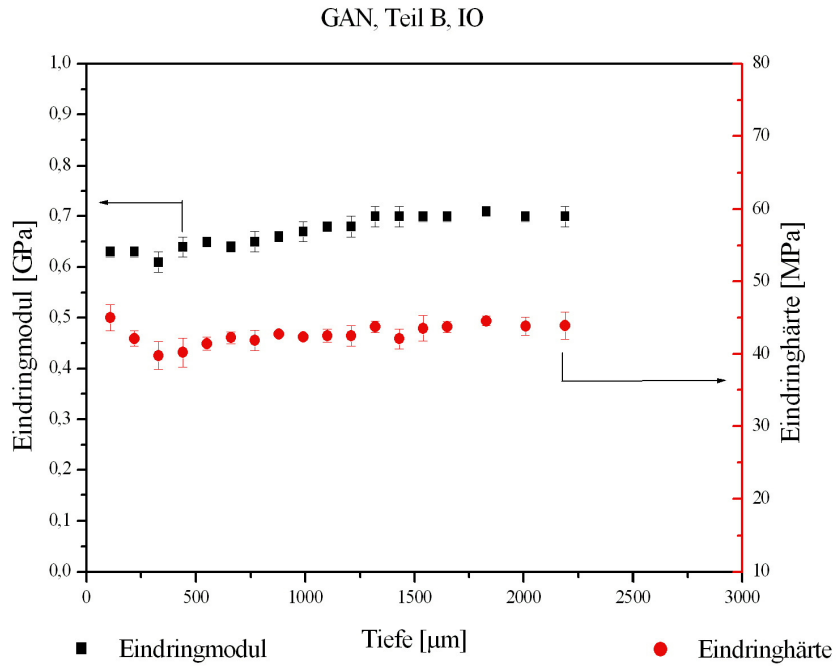

Abbildung 68: GAN, Teil B, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

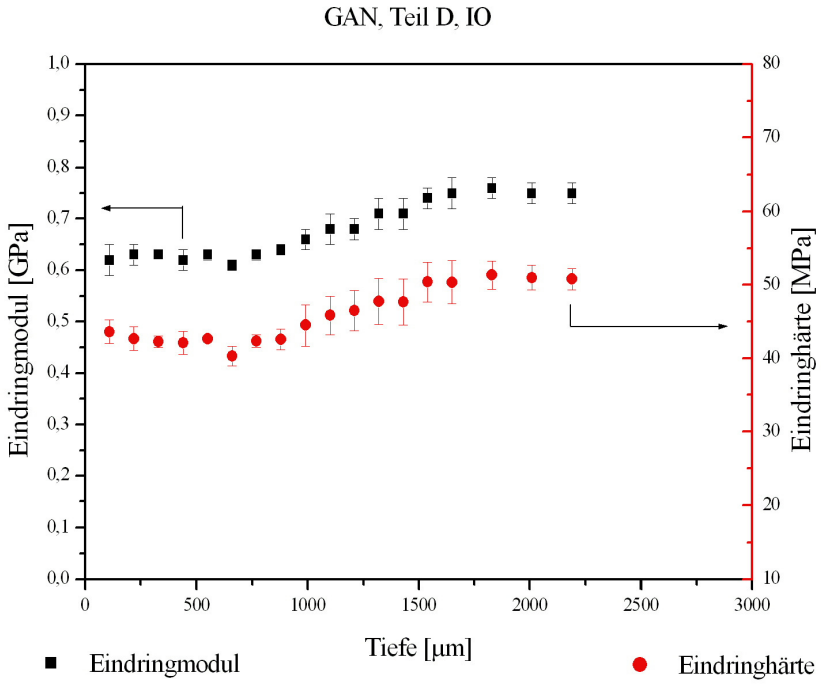

Abbildung 69: GAN, Teil D, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

Das Implantat GAN zeigt an den inneren Oberflächen eine Verringerung der Härte sowie des Moduls, beide Werte steigen dann in einer Tiefe von ca. 1500 µm auf ein konstantes Niveau an (Abbildung 69). In Teil B ist die Tendenz zu niedrigerer Härte und Modul an der inneren Oberfläche weniger ausgeprägt (Abbildung 68). Die Kurvenverläufe korrelieren sehr gut mit dem Verlauf des Oxidationsindexes aus den FTIR-Messungen. Die restlichen Untersuchungen des Eindringmoduls und der Härte am Implantat GAN befinden sich im Anhang.

Wie bereits bei den DSC und FTIR Untersuchungen diskutiert, zeigen sich im Tiefenprofil des Explantats reopH001 deutliche Veränderungen des Oxidations- und Kristallisationszustand. Auch der Eindringmodul und die Eindringhärte reagieren sehr sensibel auf diese Veränderungen.

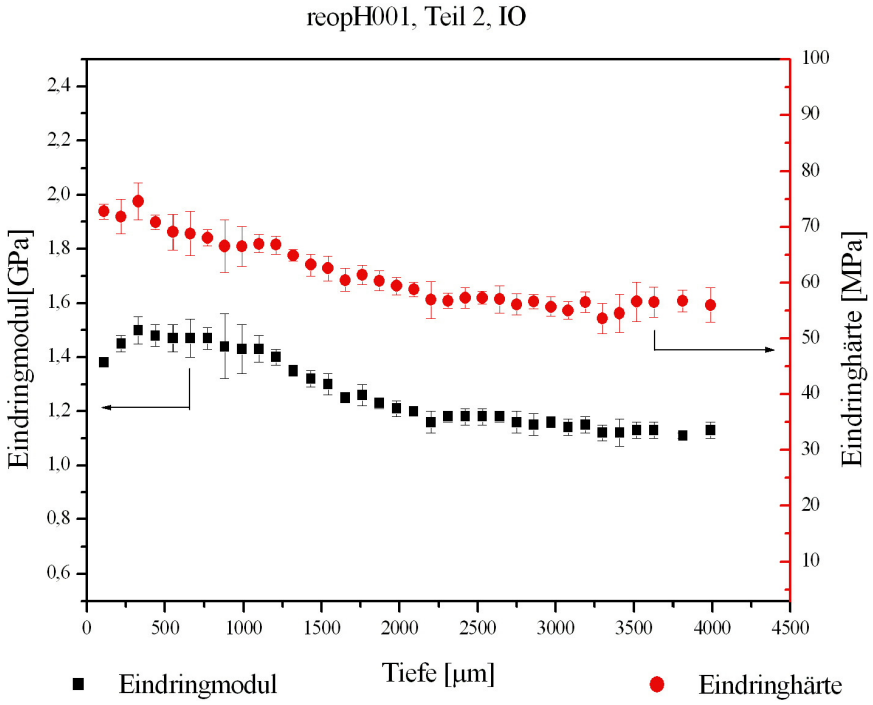

Abbildung 70: reopH001, Teil 2, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

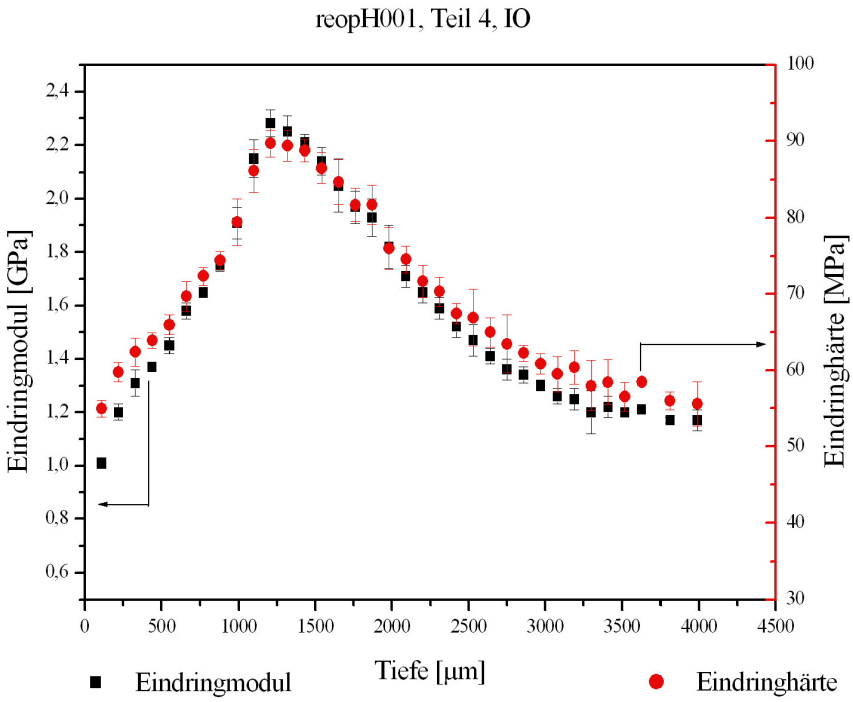

Abbildung 71: reopH001, Teil4, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

Die Härte- und Modulverläufe vom belasteten Teil 2, IO (Abbildung 70) und unbelasteten Teil 4, IO (Abbildung 71) des Implantat reopH001 korrelieren sehr gut mit jenen des Kristallisationsgrades und des Oxidationsindexes (siehe Abbildung 50, Abbildung 53).

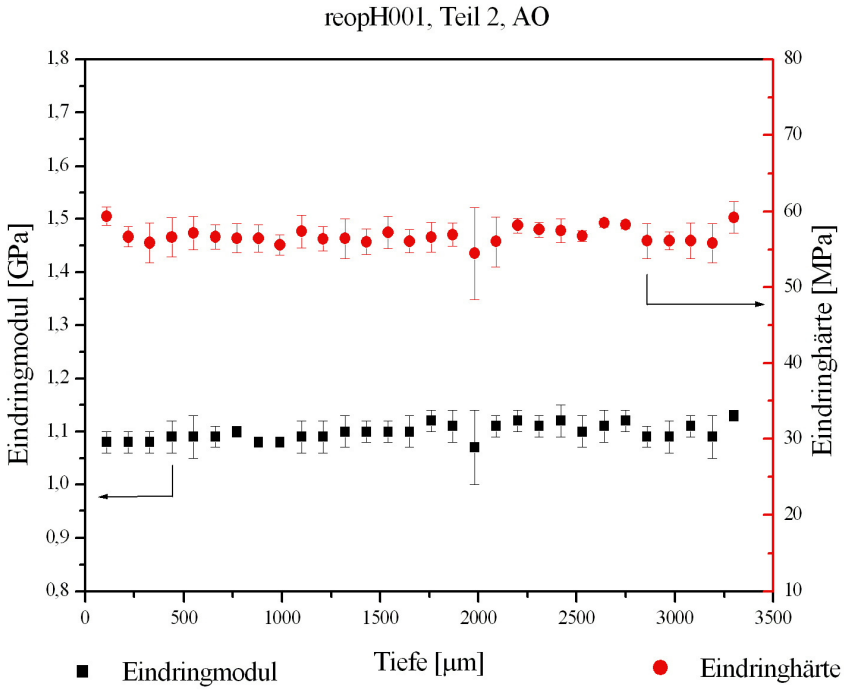

Abbildung 72: reopH001, Teil2, AO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

An der äußeren Oberfläche des belasteten Bereichs sind hingegen keine Veränderungen in Abhängigkeit von der Tiefe aufgetreten (Abbildung 72).

Instrumentierte Eindringprüfung: Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Bereich des Oxidationsmaximums treten sogenannte „White Bands“ auf, welche eine sehr poröse Struktur aufweisen. In diesen Bereichen ist der Kristallisationsgrad aufgrund der durch Oxidation verursachten Kettenspaltung und der damit verbundenen besseren Kristallisation, höher.

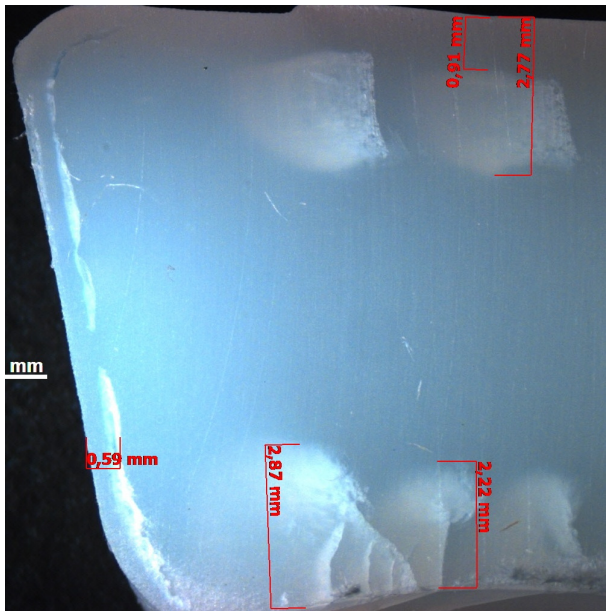

Abbildung 73: White Bands; reopH001, Teil 4

Somit lassen sich auch die Tiefenprofile der untersuchten Bereiche an der inneren Oberfläche (siehe Abbildung 74), die sehr gut mit dem Kristallinitätsgradverläufen korrelieren, erklären.

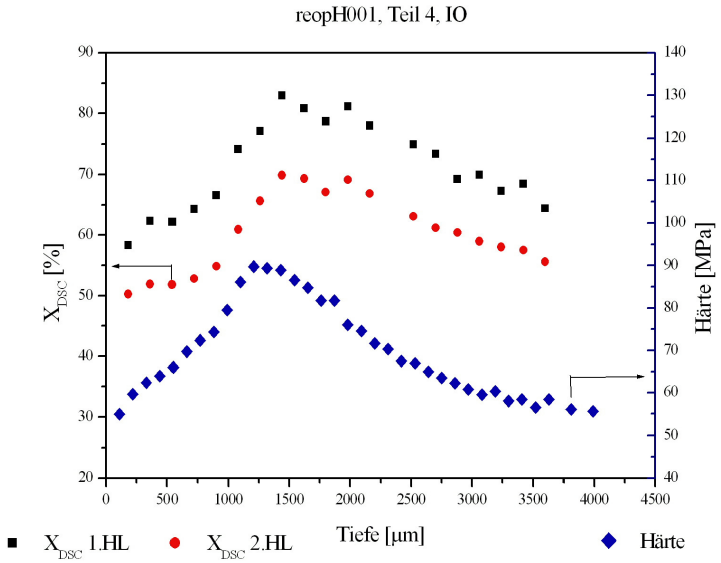

Abbildung 74: Vergleich Kristallinitätsgrad-Eindringhärte; reopH001, Teil 4, IO

Die Ergebnisse zeigen, dass ebenfalls Eindringhärte und Eindringmodul sehr gut mit dem Oxidationsindex korrelieren (siehe Abbildung 75).

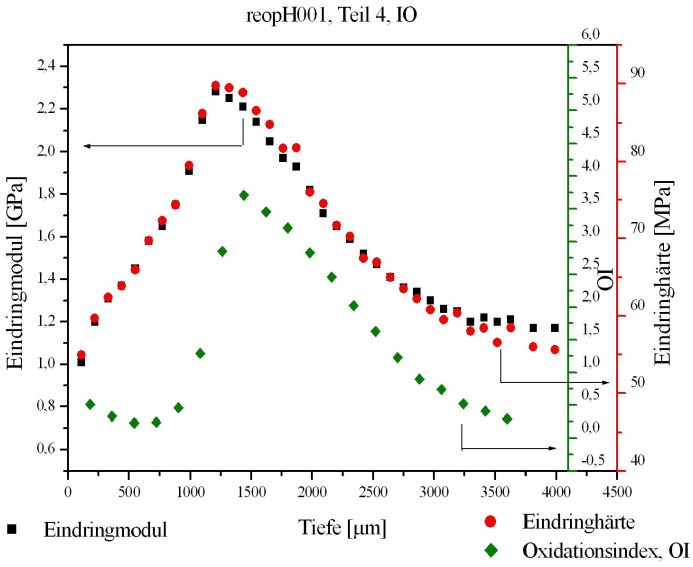

Abbildung 75: Oxidationsindex, Eindringhärte, Eindringmodul; reopH001, Teil 4, IO

Das Oxidationsmaximum, von Knie-Explantaten aus nicht vernetztem UHMWPE in einer Tiefe von ca. 1500 µm wurde auch von J.D. Wernlè und J.L Gilbert [47] gezeigt, sowie auf die Korrelation von mikromechanischen Eigenschaften und Oxidationsindex verwiesen.

Es konnten keine Variationen in den erstellten Tiefenprofilen von Härte und Modul in den Implantaten SA3 und TSCH festgestellt werden. Die höheren Absolutwerte von Härte und Modul des Implantats reopH001 im Vergleich zu den Implantaten SA3, TSCH und GAN aus dem Werkstoff Durasul, sind auf den höheren Kristallisationsgrad des nicht vernetzten Werkstoffes zurückzuführen. Vernetztes und thermisch nachbehandeltes UHMWPE hat nicht die Fähigkeit den gleichen Kristallisationslevel zu erreichen wie unvernetztes UHMWPE [23]. Dieser höhere Kristallinitätsgrad wirkt sich direkt auf Eindringhärte und Eindringmodul des Werkstoffes aus.

Eine Korrelation zwischen Eindringhärte bzw. Eindringmodul und Kristallisationsgrad tritt in diesem Fall nicht auf. Biomoleküle, welche primär in die amorphe Phase des UHMWPE eindiffundieren haben keine Auswirkung auf die kristalline Phase (siehe Abbildung 76), somit verändert sich der Kristallisationsgrad nicht.

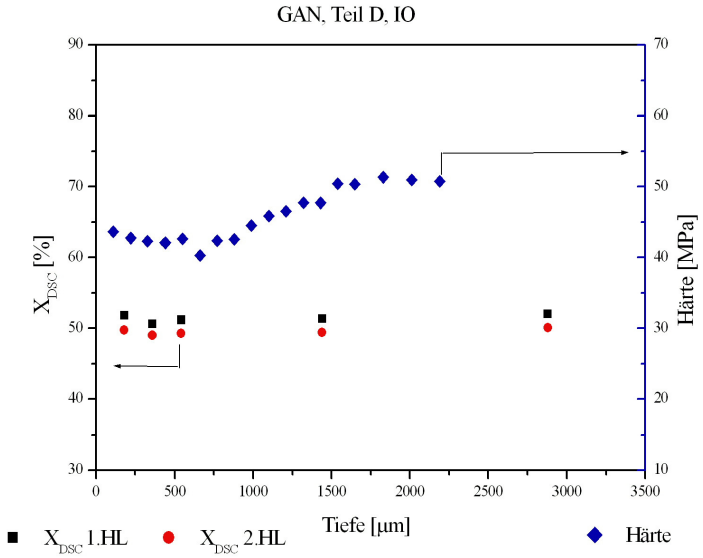

Abbildung 76: Vergleich Kristallinitätsgrad-Eindringhärte; GAN, Teil D, IO

Die Verringerung von Eindringhärte und Eindringmodul an den untersuchten Bereichen des Implantats GAN, korrelieren mit dem Verlauf der eindiffundierten Biomoleküle. Dadurch kann mit dieser Messung ein Weichmachungseffekt durch Biomoleküle belegt werden (siehe Abbildung 77).

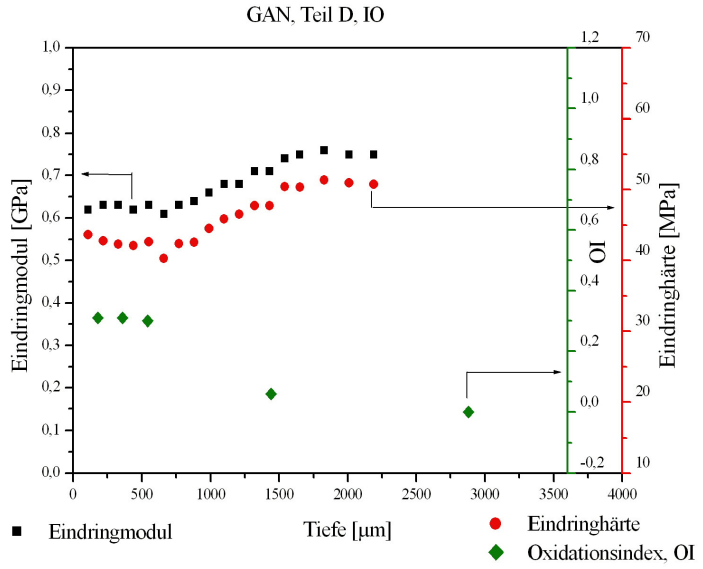

Abbildung 77: Oxidationsindex, Eindringhärte, Eindringmodul; GAN, Teil D, IO

4.4 Quellversuche

Tabelle 7: Swell-Ratio, Vernetzungsdichte

Impantat	Swell-Ratio		Vernetzungsdichte mol/dm³	
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
GAN	2,43	±0,29	10,45	±1,39
TSCH	2,26	±0,39	10,45	±2,03
SA3	2,27	±0,30	11,16	±1,38

Signifikante Unterschiede innerhalb und zwischen den Implantaten konnten bezüglich der Vernetzungsdichte nicht festgestellt werden. Die Methode zur Bestimmung der Swell-Ratio ist sehr sensibel betreffend Oxidation bzw. Kettenabbruch. Ergebnisse der Untersuchungen am Implantat reopH001 sind dadurch nicht Aussagekräftig, da sich die Proben teilweise aufgelöst haben.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Kristallinitätsgrade aus den DSC-Untersuchungen zeigen, dass die Implantate SA3, TSCH und GAN keine Unterschiede diesbezüglich aufweisen. Das Implantat reopH001 weist einen signifikant höheren Kristallinitätsgrad auf, was darauf zurückzuführen ist, dass es sich bei diesem Implantat um nichtvernetztes UHMWPE handelt. Nichtvernetzte Polymere weisen allgemein einen höheren Kristallinitätsgrad auf. Die große Standardabweichung in Tabelle 8 resultiert aus ortsaufgelösten Variationen des Kristallinitätsgrades im Implantat.

Tabelle 8: Mittelwert der Kristallinitätsgrade des 1. und 2. Heizlaufes der DSC

Implantat	Kristallinitätsgrad 1.HL [%]	Kristallinitätsgrad 2.HL [%]
SA3	51,0 ±1,26	49,2 ±0,91
TSCH	52,8 ±1,04	50,9 ±0,88
GAN	52,0 ±0,84	49,8 ±0,91
reopH001	68,5 ±7,50	58,2 ±6,61

Abbildung 78 zeigt die Unterschiede der DSC Kurven des belasteten Bereichs Teil 2 aufgrund von oxidativer Degradation, woraus die ortsaufgelösten Variationen des Kristallinitätsgrades resultieren.

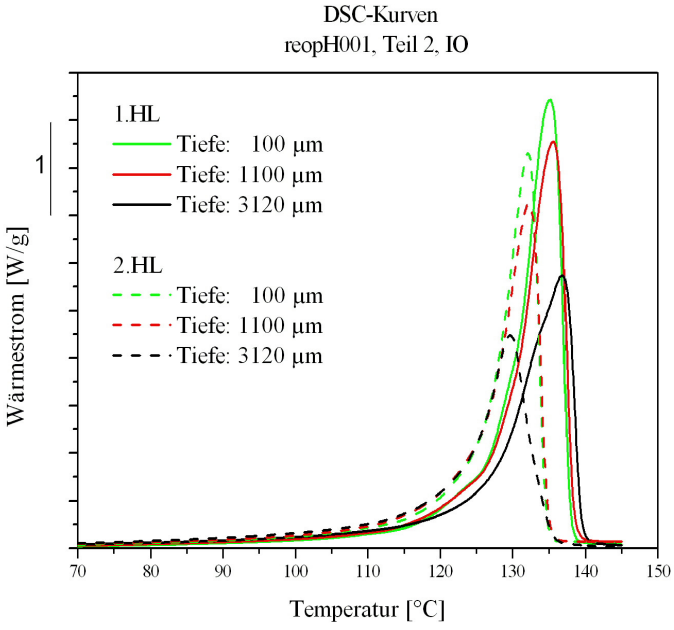

Abbildung 78: DSC-Kurven, reopH001, Teil 2, IO

Eine lineare Abhängigkeit von Kristallinitätsgrad und Oxidationsindex an den stark oxidierten Bereichen des Implantats reopH001 verdeutlicht Abbildung 79.

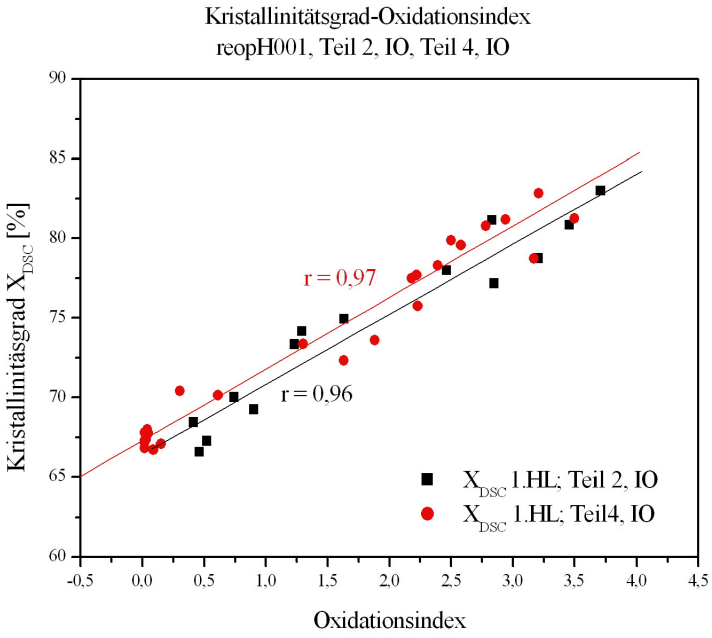

Abbildung 79: Kristallinitätsgrad über Oxidationsindex aufgetragen; Teil 2, IO; Teil 4, IO r durch lineare Regression berechnet

Betrachtet man die Ergebnisse der FTIR und DSC Untersuchungen des unbelasteten (Teil 2) und des belasteten (Teil 4) Bereiches an der inneren Oberfläche, so wird deutlich, dass mit steigendem Oxidationsindex auch der Kristallinitätsgrad zunimmt. Die kürzeren Polymerketten, hervorgerufen durch Kettenspaltung aufgrund von oxidativer Degradation, führen zu einem höheren Kristallinitätsgrad.

Diese nachhaltige Veränderung der kristallinen Struktur des Implantats reopH001 wird auch durch die Berechnung der Lamellendickenverteilung deutlich. Oxidierte Bereiche im Implantat weisen höhere Lamellendicken auf als nichtoxidierte Bereiche. Kürzere Polymerketten (hervorgerufen durch oxidativen Abbau, der zu Kettenspaltung führt) führen zu Rekristallisation und somit in diesen Bereichen zu größeren Lamellendicken. (siehe Abbildung 61, Abbildung 63). Ein geändertes Kristallisationsverhalten führt auch zur Verschiebung der Lamellendickenverteilung berechnet aus dem 2. Heizlauf. Vernetztes UHMWPE weist eine biomodale Lamellendickenverteilung mit einem größeren Anteil an dünneren Lamellenpaketen auf. Unterschiede zwischen den Lamellendickenverteilungen der vernetzten Implantate SA3, TSCH und GAN verweisen auf den Unterschied in den DSC-Kurvenverläufen im ersten sowie zweiten Heizlauf (siehe Abbildung 80). Die Variationen der Kurvenverläufe im 2. Heizlauf, vor allem im Bereich von 115 °C

zeigen, dass definitiv Unterschiede im Werkstoff dieser Implantate existieren, die durch Variationen der Produktionsparameter bei der Herstellung erklärbar sind.

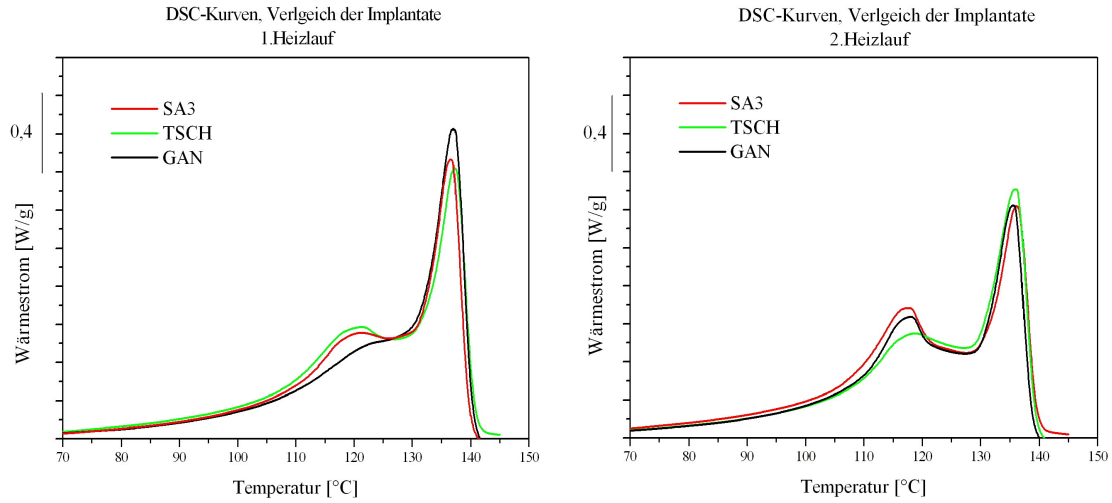

Abbildung 80: DSC-Kurven, Vergleich der Implantate

Einflüsse auf das mechanische Verhalten der Implantate sind dadurch nicht gegeben, da sich die Mittelwerte von Eindringmodul und Eindringhärte nicht signifikant voneinander Unterscheiden.

Tabelle 9: Mittelwerte von Eindringmodul und Eindringhärte

Implantat	Eindringmodul [MPa]	Eindringhärte [MPa]
SA3	703,15 ±45,43	40,52 ±1,72
TSCH	733,70 ±27,85	41,60 ±2,91
GAN	680,43 ±16,00	40,01 ±5,12
reopH001	1318,46 ±314,60	62,58 ±11,00

Eine deutliche Korrelation zwischen Eindringmodul bzw. Eindringhärte und Kristallinitätsgrad ist zu erkennen (siehe Abbildung 82). Ein signifikanter Unterschied zwischen den Implantaten SA3, TSCH und GAN ist weder im Kristallinitätsgrad noch bei Eindringhärte bzw. Eindringmodul zu erkennen. Das Implantat reopH001, welches aus nicht vernetztem UHMWPE besteht und somit einen höheren Kristallisationsgrad aufweist, zeigt auch eine höhere Eindringhärte und einen höheren Eindringmodul. In Abbildung 81 ist der Mittelwert der Eindringhärte über den Mittelwert des Kristallinitätsgrades für alle untersuchten Implantate aufgetragen und zeigt einen Gesamtüberblick des mechanischen Verhaltens in Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades.

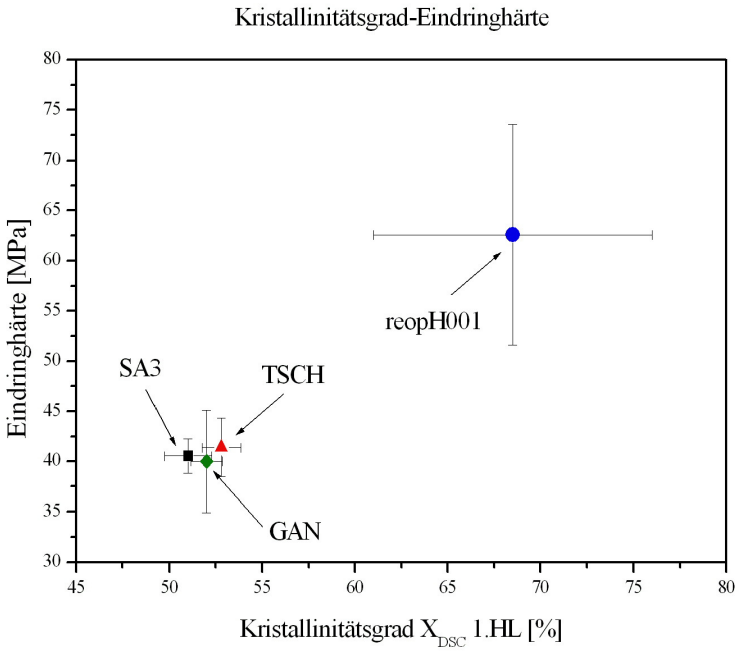

Abbildung 81: Kristallinitätsgrad-Eindringhärte

Abbildung 82 verdeutlicht eine lineare Abhängigkeit zwischen Kristallinitätsgrad und Eindringhärte sowie zwischen Kristallinitätsgrad und Eindringmodul. Die innere Oberfläche des Implantats reopH001, zeigt eine starke oxidative Degradation und eine damit zusammenhängende Steigerung des Kristallinitätsgrades (siehe Abbildung 79). Eindringmodul und Eindringhärte verlaufen in allen untersuchten Bereichen annähernd parallel (siehe Abbildung 66 bis Abbildung 72).

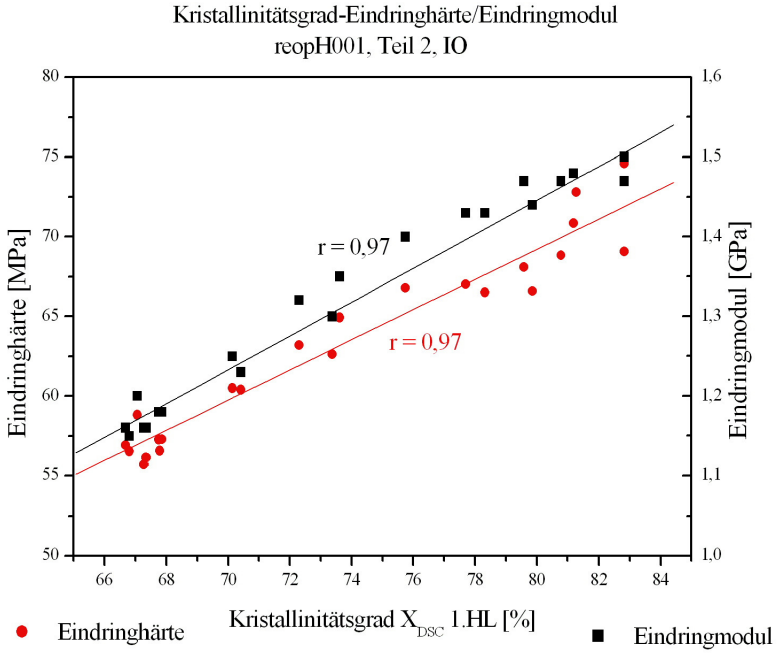

Abbildung 82: Korrelation Eindringhärte/Eindringmodul-Kristallinitätsgrad r durch lineare Regression berechnet

Veränderungen im Verlauf des Oxidationsindex aus FTIR-Messungen wobei jedoch keine Veränderungen in den vergleichbaren DSC-Messungen zu sehen sind, sind ein Nachweis für eindiffundierte Biomoleküle, welche großteils in die amorphe Phase das Polymers eindiffundieren und somit keine Änderungen des Kristallinitätsgrades bewirken (siehe Abbildung 83).

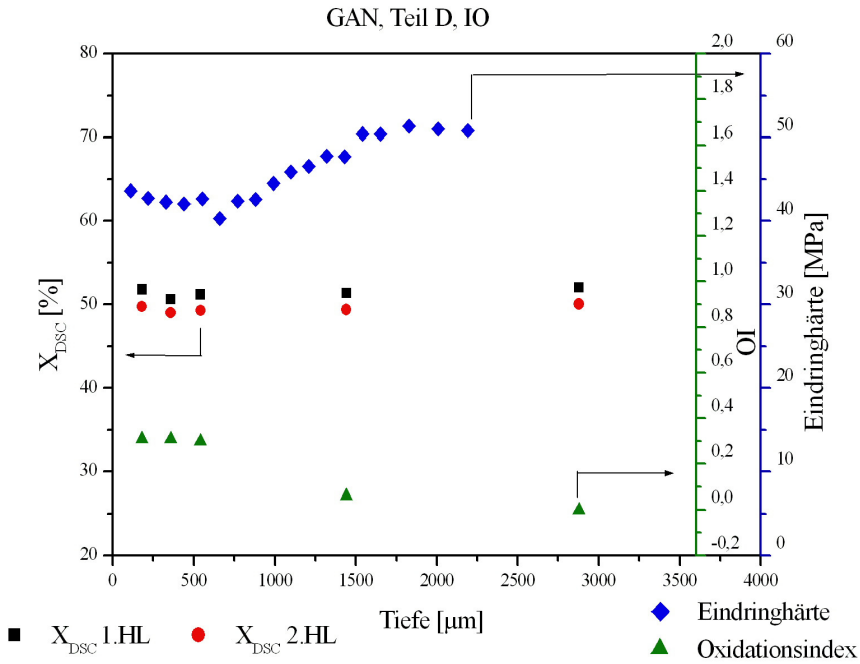

Abbildung 83: Eindringhärte, Kristallinitätsgrad, Oxidationsindex; GAN, Teil D, IO

Wie bereits diskutiert, korrelieren die mechanischen Eigenschaften wie z. B. die Eindringhärte mit Änderungen im Kristallinitätsgrad. Der unbelastete Bereich des Implantats GAN zeigt einen Effekt, dass die Verringerung der mechanischen Eigenschaften nicht mit dem Kristallinitätsgrad korreliert, sondern mit dem Oxidationsindex, der in diesem Fall auf eindiffundierte Biomoleküle zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Erkenntnis wird nachgewiesen, dass eine Diffusion von Biomolekülen in die amorphe Phase des Polymers einen Weichmachungseffekt bewirkt d.h. die mechanischen Eigenschaften herab setzt. In weiteren Versuchen ist dieses Verhalten auch an anderen Proben nachzuweisen.

Der Trans Vinyl Index TVI der Implantate GAN und TSCH unterscheidet sich signifikant von dem des Implantats SA3 (siehe Tabelle 10). Dies weist auf eine höhere Strahlendosis bei der Vernetzung des Implantats SA3 hin, da der TVI und die absorbierte Strahlendosis einen linearen Zusammenhang aufweisen [45]. Beim Implantat reopH001 weist der TVI darauf hin, dass es sich um ein nichtvernetztes Implantat handelt, das jedoch strahlensterilisiert wurde [40].

Tabelle 10: Mittelwerte des Trans Vinyl Index (TVI) der Implantate

Implantat	TVI
SA3	0,0528 ±0,0017
TSCH	0,0482 ±0,0026
GAN	0,0478 ±0,0027
reopH001	0,0139 ±0,0069

Die Ergebnisse der Swell-Ratio (Kapitel 4.4) und der Vernetzungsdichte Untersuchungen (siehe Tabelle 7) konnten die Unterschiede der absorbierten Strahlendosen und die Auswirkungen auf die Vernetzungsdichte, bei den vernetzten UHMWPE Implantaten, nicht sichtbar machen. Diese Methode reagiert sehr sensibel auf Oxidation bzw. Kettenabbruch, und ist eine eher träge Methode. Die ist daher nicht dafür geeignet, kleine Abweichungen in der Vernetzungsdichte festzustellen bzw. erlaubt keine Bestimmung der Vernetzungsdichte bei in vivo oxidierten Explantaten.

Vergleicht man nun die Ergebnisse aller Untersuchungsmethoden mit den klinischen Daten, so wird deutlich, dass im Explantat TSCH nach fünf Tagen in vivo keine Veränderungen in der kristallinen Struktur und bei den mechanischen Eigenschaften aufgetreten sind.

Nach einer Implantationsdauer von ca. einem Jahr sind im Explantat GAN eindiffundierte Biomoleküle bis in eine Tiefe von mehr als 1000 µm eindeutig nachweisbar, ohne signifikanten Änderungen der Morphologie des Polymers. Ein Weichmachnungseffekt im Polymer durch Biomoleküle konnte in dieser Arbeit gezeigt werden. Untersuchungen an anderen Proben z.B. nach längerer Implantationsdauer, andere Werkstofftypen, sollen folgen.

Betrachtet man das Explantat reopH001 aus unvernetztem UHMWPE, treten nach 17 Jahren in vivo Einsatzdauer eindeutig Veränderungen auf. Dieser Veränderungen betreffen sowohl die Morphologie als auch die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes.

6. Verzeichnisse

6.1 Literatur

[1] John M. Kelly. “Ultra high molekular weight Polyethylene.“ Polymere Revies, 42:3, 355-371.

[2] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth. Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen. Berlin, Heidelberg: Springer; 2008

[3] Steven M. Kurtz. UHMWPE Biomaterial Handbook. Elsevier Inc.; 2009

[4] Dieter C. Writz, Christof Rader, Heiko Reichel. Revisionsendoprothetik der Hüftpfanne. Heidelberg: Springer; 2008

[5] Erich Wintermantel, Suk-Woo Ha. Medizintechnik, Life Science Engineering. Berlin,Heidelberg: Springer; 2009

[6] Werner Platzer. Taschenatlas Anatomie: Bewegungsapparat. Stuttgart: Thieme; 2005

[7] Sabine Seidler. Skriptum für Biokompatible Werkstoffe. TU Wien: 2008

[8] N. Naheed, M.S. Jahan, M. Ridley. “Measurements of free radicals over a period of 4.5 years in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene.” Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B 208 (2003) 204–209.

[9] T. Seguchi, N. Tamura. “Mechanism of Decay of Alkyl Radicals in Irradiated Polyethylene on Exposure to Air as Studied by Electron Spin Resonance.” J. Phys. Chem. *Vol.* 77, *No.* 1, (1973) 40-44.

[10] The Swedish National Hiparthroplasty Register, Annual Report, 2002. Internet: http://www.jru.orthop.gu.se/. (Zugriff: 05. Mai 2010)

[11] C.A. Jacobs, C.P. Christensen, A.S. Greenwald, H. Mc Kellop. “Clinical Performance of Highly Cross-Linked Polyethylene in Total Hip Arthroplasty.”
J Bone Joint Surg Am. 2007; 89: 2779-2786.

[12] European Arthroplasty Register, Quality of Datasets for Outcome Measurement, Market Monitoring and Assessment of Artificial Joint Implants. Internet:http://www.ear.efort.org/getdoc/b9c91f8a-4deb-4bf1-a0cf-dafafe58a85a/EBOOKQualityofDatasetsfinal.aspx. (Zugriff: 11. April 2010)

[13] Thieme Römpp Online. Stand: 13. Dezember 2009. Internet: http://www.roempp.com/prod/index1.html. (Zugriff: 13. Aprill 2010)

[14] R.L. Jones, M. Armoush. "Catalysts for UHMWPE" Macormol. Symp. 2009, 283-284, 88-95.

[15] DIN ISO 5834: 2005; "Implants for surgery – Ultra-high molecular weight polyethylene" Part 1-Part 5

[16] ASTM F2759 – 09; "Standard guide for assessment of the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) used in orthopaedic and spinal devices."

[17] ASTM F2565 – 06; "Standard guide for extensively irradiation-crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene fabricated forms for surgical implants applications."

[18] F.Renò, P. Bracco, F.Lombardi, F. Boccafoschi, L.Costa, M.Cannas. "The induction of MMP-9 release from granulocytes by Vitamin E in UHMWPE." Biomaterials 25 (2004) 995-1001.

[19] E.Oral, O.K. Muratoglu. "Radiation cross-linking in ultra-high molecular weight polyethylene for orthopaedic applications." Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 265 (2007) 18-22.

[20] ASTM F2695 - 07 "Standard Specification for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Powder Blended With Alpha-Tocopherol (Vitamin E) and Fabricated Forms for Surgical Implant Applications."

[21] G.Lewis. "Properties of crosslinked ultra-high-moleclar-weight polyethylene." Biomaterials 22 (2001) 371-401.

[22] P. Bracco, V. Brunella, M.P. Luda, M. Zanetti, L. Costa. “Radioation-induced crosslinking of UHMWPE in the presence of co-agents: chemical and mechanical characterisation.“ Polymer 46 (2005) 10648-10657.

[23] E.Oral, A.S. Malhi, O.K. Muratoglu. “Mechanism of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHMWPE.” Biomaterials 27 (2006) 917-925.

[24] Lisa A. Pruitt. “Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene.” Biomaterials 26 (2005) 905-915.

[25] V. Premnath, W.H. Harris, M. Jasty, E.W. Merrill. “Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem.” Biomaterials 17 (1996) 1741-1753.

[26] L. Costa, M. P. Luda & L. Trossarelli. “Ultra high molecular weight polyethylene – II. Thermal- and photo-oxidation.” Polym Degr Stab 58 (1997) 41 – 56.

[27] Günther Kämpf. Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung: Eigenschaften polymerer Werkstoffe; physikalische Analyseverfahren. Wien: Hanser; 1996

[28] Heinz Schmidel. Handbuch der Kunststoffprüfung. Wien: Hanser; 1992

[29] ASTM F2625 - 07 Standard Test Method for Measurement of Enthalpy of Fusion, Percent Crystallinity, and Melting Point of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene by Means of Differential Scanning Calorimetry

[30] T. Hatakeyama, F.X. Quinn. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. Chichester: Wiley; 1999

[31] F.-W. Shen, H.A. McKellop, R. Salovey. “Morphology of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene.” Inc. J. Biomed Mater Res, 41, 71-78, (1998).

[32] C.P. Stephens, R.S. Benson, Ma. Esther Marinez-Pardo, E. D. Barker, J.B. Walker, T.P. Stephens. “The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE.” Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res, B 236, 540-545 (2005).

[33] A. Romankiewicz, T. Sterzynski. „The Lamellar Distribution in Isotactic Polypropylene Modified by Nucleation and Processing.” Macromol. Symp. 180, 241-256 (2002).

[34] ASTM D2765-01 “Standard Test Methode for Determination of Gel Content ans Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.”

[35] O.K. Muratoglu, C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, M.Jasty, W.H. Harris, R. Gul, F. McGarry. “Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE).” Biomaterials 20 (1999) 1463-1470.

[36] M.Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart; New York: Thieme; 1991

[37] ASTM F2102-06 “Standard Guide for Evaluating the Extent of Oxidation in Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants.”

[38] ASTM F2381-04 “Standard Test Method for Evaluating Trans-Vinylene Yield in Irradiated Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants by Infrared Spectroscopy.”

[39] L. Costa, K. Jacobson, P. Bracco, E.M. Brach del Prever. “Oxidation of orthopaedic UHMWPE.” Biomaterials 23, (2002), 1613-1624.

[40] P. Bracco, E.M. Brach del Prever, M. Cannas, M.P. Luda, L.Costa. “Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high energy radiation in a low oxygen environment.” Polym Degr Stab 91 (2006) 2030-2038.

[41] W. C. Oliver, G. M. Pharr. “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.” J. Mater. Res., Vol. 19, No.1, (2003), 2-20.

[42] W. Grellmann, S. Seidler. Kunststoffprüfung. München; Wien: Hanser; 2005

[43] Ingo John, Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. Berlin:Universitäts-bibliothek, Abt. Publikationen; 2003

[44] L. Costa, M.P. Luda, L. Trossarelli, E.M. Brach del Prever, M.Crova, P. Gallinaro. "Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide." Biomaterials 19 (1998) 659-668.

[45] O.K. Muratoglu, J. Delaney, D.O. O'Connor, W.H. Harris. "The use of trans-vinylene formation in quantifying the spatial distribution of electron beam penetration in polyethylene. Single-side, double-side and shielded irradiation." Biomaterials 24 (2003) 2021-2029.

[46] L. Costa, M.P. Luda, L. Trossarelli, E.M. Brach del Prever, M. Corva, P. Gallinaro. "In vivo UHMWPE biodegradation of retrieved prosthesis." Biomaterials 19 (1996) 1371-1385.

[47] James D. Wernlè, Jeremy L. Gilbert. „Micromechanics of Shelf-Aged and Retrieved UHMWPE Tibial Inserts: Indentation Testing, Oxidative Profiling, and Thickness Effects" Biomaterials 75 (2005) 113-121.

[48] Finsbury Orthopaedics. Stand: 2009.
Internet: http://deltamotion.info/patient.html. (Zugriff: 12. Mai 2010)

[49] Dr. med. Alexander Metzdorf. Stand: 2008. Internet: http://www.metzdorf.ch/de/arthrose_hueft_de.html. (Zugriff: 20. April 2010)

[50] Maja Langsdorff. Stand: 6. 3. 2010.
Internet: http://www.maja-langsdorff.de/huefte.jpg. (Zugriff: 20. April 2010)

[51] Ana Nova. Stand: - . Internet: http://www.ananova-hueftgelenke.com/hueftpfanne.html. (Zugriff: 01. Juni 2010)

6.2 Abbildungen

Abbildung 1: Probenentnahmeorte in Hüftimplantatteilen aus UHMWPE - 8 -
Abbildung 2: Anatomie des Hüftgelenks - 10 -
Abbildung 3: Prothesenschäfte - 14 -
Abbildung 4: Schaft mit Hüftgelenkskugel - 15 -
Abbildung 5: Verschiedene Ausführungen von Hüftimplantaten - 15 -
Abbildung 6: Pfanneneinsätze - 16 -
Abbildung 7: Modularer Aufbau einer Hüftprothese - 17 -
Abbildung 8: Chemischer Aufbau - 23 -
Abbildung 9: Ziegler-Natter Polymerisation - 24 -
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Makromoleküls - 26 -
Abbildung 11:Verarbeitungsstadien von UHMWPE - 27 -
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Ramextrusionsprozesses - 27 -
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Presssinter Maschine - 28 -
Abbildung 14: Strahleninduzierte Kettenspaltung - 31 -
Abbildung 15: Intermolekulare und intramolekulare Radikalreaktionl - 31 -
Abbildung 16: Schematische Darstellung der H-Vernetzung - 31 -
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Y-Vernetzung - 32 -
Abbildung 18: Bildung eines Radikales mit terminaler vinyl-Doppelbindung - 32 -
Abbildung 19: Prozessschritte bei der Herstellung von Implantaten - 32 -
Abbildung 20: Zusammenfassung von vernetztem UHMWPE - 33 -
Abbildung 21: Oxidationsprofil - 34 -
Abbildung 22: Oxidationsmechanismus - 35 -
Abbildung 23: IR-Spekrum - 37 -
Abbildung 24: Vorbereitung für die Probenentnahme - 39 -
Abbildung 25: Entnahme des zentralen Implantatteiles - 39 -
Abbildung 26: In entsprechende Zonen zerteilter zentraler Teil - 40 -
Abbildung 27: Probenentnahmeplan - 40 -
Abbildung 28: Aufbau einer DSC nach dem Leistungskompensationsprinzip - 41 -
Abbildung 29: Auswertung DSC, 1. und 2. Heizlauf - 43 -
Abbildung 30: Auswertung DSC, Abkühlverhalten - 44 -
Abbildung 31: Funktionsprinzip einer FTIR Messung (in Transmission) - 49 -
Abbildung 32: Absorptionsbanden von UHMWPE - 51 -
Abbildung 33: Darstellung einer Kraft – Eindringkurve - 52 -

Abbildung 34: Schematische Darstellung des Eindringvorganges - 53 -
Abbildung 35: Instrumentierte Eindringprüfung - Mapping - 54 -
Abbildung 36: Untersuchungsplan DSC - 55 -
Abbildung 37: DSC-Kurven der Implantate, 1. Heizlauf - 56 -
Abbildung 38: DSC-Kurven der Implantate, 2. Heizlauf - 56 -
Abbildung 39: Diagramm: SA3, Center, IO - 57 -
Abbildung 40: Diagramm: SA3, Center, AO - 57 -
Abbildung 41: FTIR-Mapping: SA3, Center - 58 -
Abbildung 42: Diagramm: TSCH, Teil O, IO - 59 -
Abbildung 43: FTIR-Mapping: TSCH, Teil P, IO - 59 -
Abbildung 44: Diagramm: TSCH, Teil P, IO - 60 -
Abbildung 45: Diagramm: GAN, Teil A, IO - 61 -
Abbildung 46: Diagramm: GAN, Teil B, IO - 62 -
Abbildung 47: FTIR-Mapping: GAN, Teil B, IO - 62 -
Abbildung 48: Diagramm: GAN, Teil D, IO - 63 -
Abbildung 49: FTIR-Mapping, GAN, Teil D, IO - 63 -
Abbildung 50: Diagramm: reopH001, Teil 2, IO - 64 -
Abbildung 51: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 2, IO - 65 -
Abbildung 52: Diagramm: reopH001, Teil 2, AO - 65 -
Abbildung 53: Diagramm: reopH001, Teil 4, IO - 66 -
Abbildung 54: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 4, IO - 66 -
Abbildung 55: Schmelztemperaturen, reopH001 - 67 -
Abbildung 56: DSC-Kurvenven des 2. Heizlauf - 69 -
Abbildung 57: Übersicht der berechneten Lamellendickenverteilungen - 70 -
Abbildung 58: Lamellendickenverteilung; SA3, Rim, IO - 71 -
Abbildung 59: Lamellendickenverteilung; TSCH, Teil P, IO - 71 -
Abbildung 60: Lamellendickenverteilung; GAN, Teil B, IO - 72 -
Abbildung 61: Lamellendickenverteilung; reophH001, Teil 2, IO - 73 -
Abbildung 62: DSC-Kurven, Kühllauf, reopH001, Teil 2, IO - 73 -
Abbildung 63: Lamellendickenverteilung; reopH001, Teil 4, IO - 74 -
Abbildung 64: DSC-Kurven, Kühllauf, reopH001, Teil 4, IO - 74 -
Abbildung 65: Untersuchungsplan Instrumentierte Eindringprüfung - 76 -
Abbildung 66: SA3, Rim, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 77 -
Abbildung 67: TSCH, Teil O, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 77 -

Abbildung 68: GAN, Teil B, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 78 -
Abbildung 69: GAN, Teil D, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 78 -
Abbildung 70: reopH001, Teil 2, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 79 -
Abbildung 71: reopH001, Teil 4, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 79 -
Abbildung 72: reopH001, Teil 2, AO; Eindringmodul und Eindringhärte - 80 -
Abbildung 73: White Bands; reopH001, Teil 4 - 81 -
Abbildung 74: Vergleich Kristallinitätsgrad-Eindringhärte - 81 -
Abbildung 75: Oxidationsindex, Eindringhärte, Eindringmodul - 82 -
Abbildung 76: Vergleich Kristallinitätsgrad-Eindringhärte - 83 -
Abbildung 77: Oxidationsindex, Eindringhärte, Eindringmodul - 83 -
Abbildung 78: DSC-Kurven, reopH001, Teil 2, IO - 85 -
Abbildung 79: Kristallinitätsgrad über Oxidationsindex aufgetragen - 86 -
Abbildung 80: DSC-Kurven, Vergleich der Implantate - 87 -
Abbildung 81: Kristallinitätsgrad-Eindringhärte - 88 -
Abbildung 82: Korrelation Eindringhärte/Eindringmodul-Kristallinitätsgrad - 88 -
Abbildung 83: Eindringhärte, Kristallinitätsgrad, Oxidationsindex - 89 -
Abbildung 84: Diagramm: SA3, Rim, IO - 102 -
Abbildung 85: Diagramm: SA3, Rim, AO - 103 -
Abbildung 86: FTIR-Mapping, SA3, Rim - 104 -
Abbildung 87: FTIR-Mapping, SA3, Rim - 104 -
Abbildung 88: FTIR-Mapping, SA3, Center - 104 -
Abbildung 89: Diagramm: TSCH, Teil O, AO - 106 -
Abbildung 90: Diagramm: TSCH, Teil R, IO - 107 -
Abbildung 91: Diagramm: TSCH, Teil R, AO - 108 -
Abbildung 92: FTIR-Mapping; rechts: Teil P - 109 -
Abbildung 93: FTIR-Mapping: TSCH, Teil R - 109 -
Abbildung 94: Diagramm: TSCH, Teil A, AO - 110 -
Abbildung 95: Diagramm: GAN, Teil B, AO - 112 -
Abbildung 96: FTIR-Mapping, GAN, Teil B - 112 -
Abbildung 97: Diagramm: GAN, Teil D, AO - 114 -
Abbildung 98: FTIR-Mapping, GAN, Teil D - 114 -
Abbildung 99: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 2 - 116 -
Abbildung 100: Diagramm: reopH001, Teil 4, AO - 118 -
Abbildung 101: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 4 - 119 -

Abbildung 102: SA3, Center, AO; Eindringmodul und Eindringhärte - 120 -
Abbildung 103: TSCH, Teil O, AO; Eindringmodul und Eindringhärte - 121 -
Abbildung 104: TSCH, Teil P, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 122 -
Abbildung 105: TSCH, Teil R, IO; Eindringmodul und Eindringhärte - 123 -
Abbildung 106: GAN, Teil B, AO; Eindringmodul und Eindringhärte - 123 -
Abbildung 107: Lamellendickenverteilung, TSCH, Teil O, IO - 126 -
Abbildung 108: Lamellendickenverteilung, TSCH Teil A, IO - 126 -

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Reibungskoeffizienten unterschiedlicher Werkstoffpaarungen - 18 -
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten UHMWPE Pulver - 25 -
Tabelle 3: Durchschnittliche Eigenschaften von LDPE, HDPE und UHMWPE - 26 -
Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Proben - 38 -
Tabelle 5: Integrationsgrenzen der IR Banden - 51 -
Tabelle 6: Datenübersicht GAN, Teil A, IO - 61 -
Tabelle 7: "Swell-ratio", Vernetzungsdichte - 84 -
Tabelle 8: Mittelwert der Kristallinitätsgrade des 1. und 2. Heizlaufes der DSC - 85 -
Tabelle 9: Mittelwerte von Eindringmodul und Eindringhärte - 87 -
Tabelle 10: Mittelwerte des Trans-Vinylen - 90 -
Tabelle 11: Datenübersicht SA3, Center, IO - 101 -
Tabelle 12: Datenübersicht SA3, Center, AO - 101 -
Tabelle 13: Datenübersicht SA3, Rim, IO - 102 -
Tabelle 14: Datenübersicht SA3, Rim, AO - 103 -
Tabelle 15: Datenübersicht TSCH, Teil O, IO - 105 -
Tabelle 16: Datenübersicht TSCH, Teil O, AO - 105 -
Tabelle 17: Datenübersicht TSCH, Teil P, IO - 106 -
Tabelle 18: Datenübersicht TSCH, Teil R, IO - 107 -
Tabelle 19: Datenübersicht TSCH, Teil R, AO - 108 -
Tabelle 20: Datenübersicht GAN, Teil A, AO - 110 -
Tabelle 21: Datenübersicht GAN, Teil B, IO - 111 -
Tabelle 22: Datenübersicht GAN, Teil B, AO - 111 -
Tabelle 23: Datenübersicht GAN, Teil D, IO - 113 -
Tabelle 24: Datenübersicht GAN, Teil D, AO - 113 -

Tabelle 25: Datenübersicht reopH001, Teil 2, IO - 115 -
Tabelle 26: Datenübersicht reopH001, Teil 2, AO - 116 -
Tabelle 27: Datenübersicht reopH001, Teil 4, IO - 117 -
Tabelle 28: Datenübersicht reopH001, Teil 4, AO - 118 -
Tabelle 29: Datentabelle Nanoindentation SA 3 - 120 -
Tabelle 30: Datentabelle Nanoindentation TSCH - 121 -
Tabelle 31: Datentabelle Nanoindentation TSCH - 122 -
Tabelle 32: Datentabelle Nanoindentation GAN - 124 -
Tabelle 33: Datentabelle Nanoindentation reopH001 - 125 -

A. Anhang

A.1 Dynamische Differenz Thermoanalyse, FTIR-Mapping

Tabelle 11: Datenübersicht SA3, Center, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

SA3, Center, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,4	136,3	131,5	53,8	51,4	0,00	0,0513	52,1
360	137,4	136,4	131,6	50,4	48,7	0,00	0,0517	51,9
540	137,5	136,4	131,5	52,5	50,4	0,00	0,0528	52,0
1080	137,2	136,2	131,6	52,0	49,7	0,00	0,0519	519
1440	137,5	136,4	131,6	51,4 ±0,07	49,6 ±0,27	0,00	0,0516	51,8
2520	137,1	136,0	131,8	52,3 ±0,29	49,6 ±0,75	0,00	0,0524	52,0
3600	137,6	136,5	131,6	49,0 ±1,46	48,2 ±0,05	0,01	0,0531	52,3

Tabelle 12: Datenübersicht SA3, Center, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

SA3, Center, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,7	136,6	131,6	49,1 ±0,29	47,7 ±1,09	0,00	0,0548	51,9
360	137,5	136,6	131,8	50,0 ±0,39	48,9 ±0,05	0,00	0,0554	51,7
540	137,6	136,6	131,9	51,0 ±0,90	49,5 ±0,39	0,00	0,0549	51,8
1440	137,7	136,6	132,0	49,2 ±1,34	47,9 ±1,07	0,00	0,0547	51,8
3600	137,7	136,6	131,8	49,5 ±2,72	48,5 ±0,75	0,00	0,0559	52,5

Tabelle 13: Datenübersicht SA3, Rim, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

SA3, Rim, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,2	136,2	131,2	50,4	49,3	0,00	0,0519	52,4
360	137,3	136,2	131,2	52,4 ±1,53	50,6 ±2,50	0,02	0,0501	53,4
540	137,2	136,1	131,3	52,0 ±0,83	50,1 ±1,24	0,01	0,0498	53,1
1440	137,3	136,2	131,5	51,0 ±0,85	49,2 ±0,95	0,00	0,0500	52,7
3600	137,5	136,3	131,6	50,6 ±0,10	48,9 ±0,24	0,00	0,0537	53,0

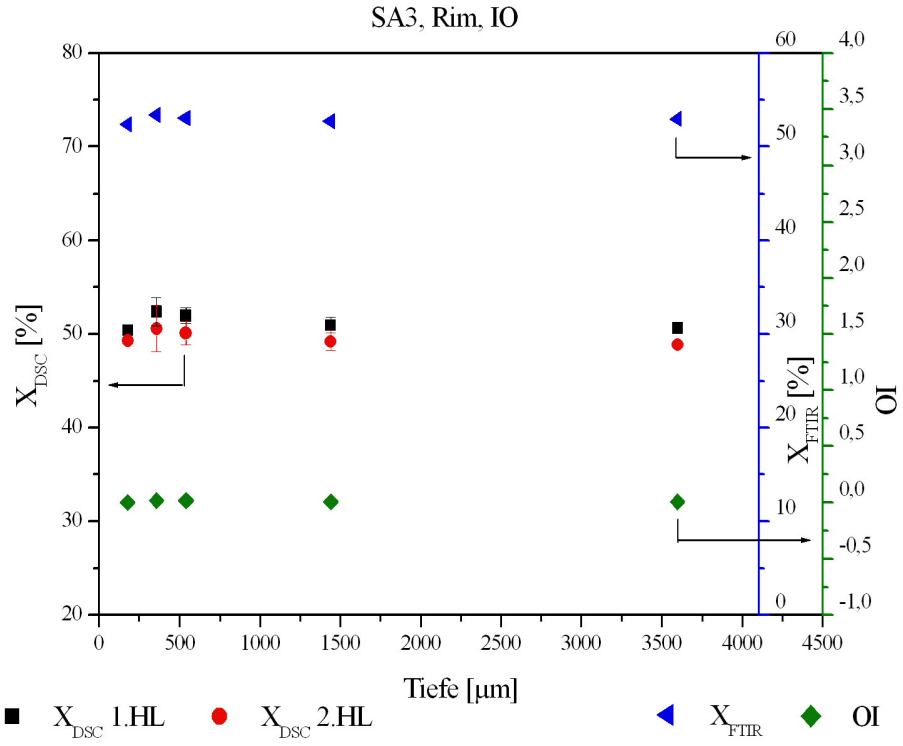

Abbildung 84: Diagramm: SA3, Rim, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 14: Datenübersicht SA3, Rim, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

SA3, Rim, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,3	136,3	131,1	51,4 ±0,56	48,7 ±0,63	0,01	0,0545	52,7
360	137,1	136,0	131,1	51,1 ±0,24	49,5 ±0,39	0,01	0,0535	52,9
540	137,1	136,1	131,2	52,0 ±0,73	49,5 ±0,75	0,01	0,0532	52,6
1440	137,2	136,0	131,1	50,3 ±0,73	48,4 ±0,58	0,01	0,0521	52,6
3600	137,2	136,1	131,1	49,9 ±0,15	48,6 ±1,17	0,00	0,0529	52,1

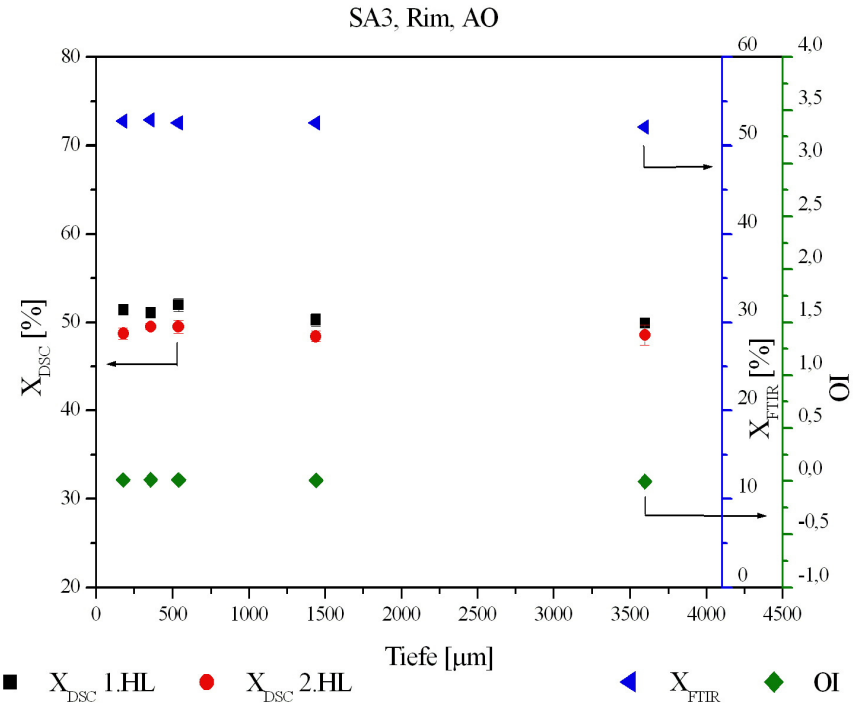

Abbildung 85: Diagramm: SA3, Rim, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

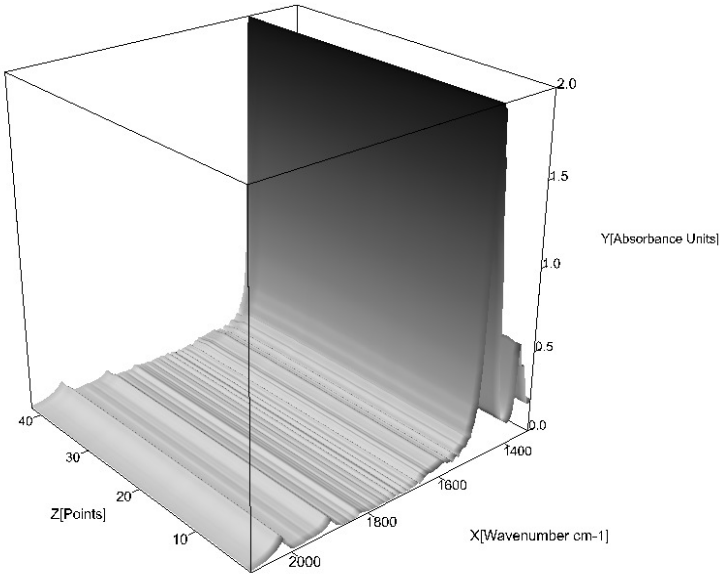

Abbildung 86: FTIR-Mapping, SA3, Rim; Z-Achse von innerer Oberfläche zur äußeren

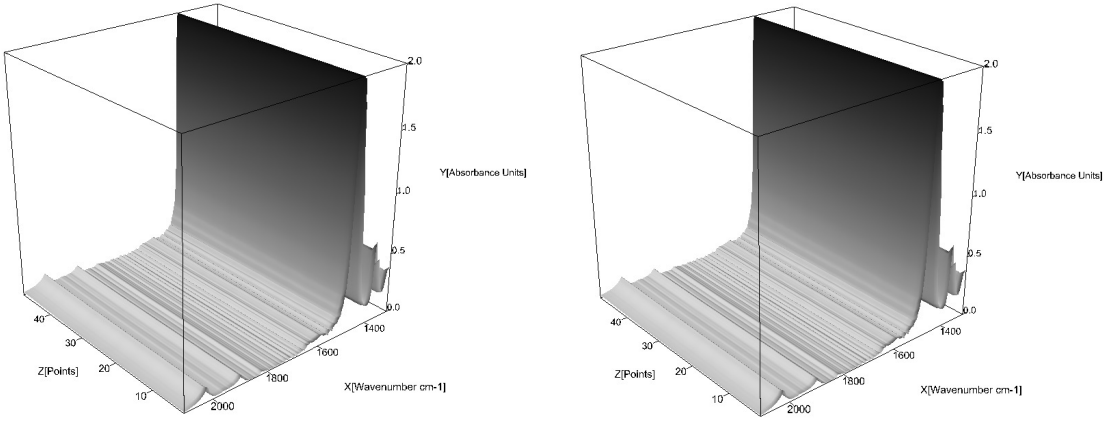

Abbildung 87: FTIR-Mapping, SA3, Rim; links: innere Oberfläche, rechts: äußere Oberfläche

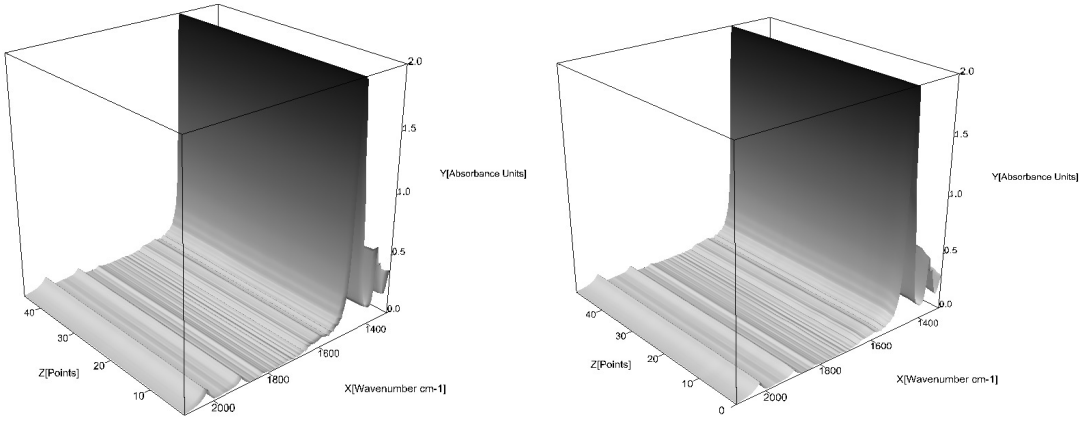

Abbildung 88: FTIR-Mapping, SA3, Center; links: innere Oberfläche, rechts: äußere Oberfläche

Tabelle 15: Datenübersicht TSCH, Teil O, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

TSCH, Teil O, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,1	136,0	131,3	54,0	52,4	0,13	0,0477	55,5
360	137,3	136,1	131,3	52,1 ±0,83	50,7 ±1,46	0,09	0,0468	54,2
540	137,1	135,9	131,4	53,7 ±0,44	51,8 ±0,15	0,01	0,0472	53,9
1260	137,2	135,9	131,3	52,2 ±0,02	50,6 ±0,39	0,01	0,0438	53,7
1440	137,0	135,9	131,4	53,0 ±0,63	51,5 ±0,75	0,00	0,0499	53,6
2340	137,1	135,9	131,4	54,1 ±0,73	52,7 ±0,63	0,01	0,0482	53,5
2880	137,1	136,0	131,3	52,9 ±1,58	51,6 ±2,28	0,02	0,0461	53,5

Tabelle 16: Datenübersicht TSCH, Teil O, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

TSCH, Teil O, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,1	135,8	131,0	51,6	49,7	0,04	0,0463	53,8
360	137,0	135,8	131,1	51,6 ±0,19	50,3 ±0,02	0,04	0,0458	53,8
540	136,9	135,7	131,2	52,2 ±0,46	50,6 ±0,58	0,05	0,0445	53,8
1260	136,8	135,7	131,1	52,0 ±1,04	50,7 ±1,09	0,03	0,0444	53,1
1440	136,8	135,7	131,1	51,6 ±0,07	50,1 ±0,34	0,05	0,0460	53,7
2340	137,0	135,9	131,1	50,1	48,7	0,06	0,0437	53,6
2880	136,9	135,8	131,1	53,7	52,4	0,05	0,0462	53,8

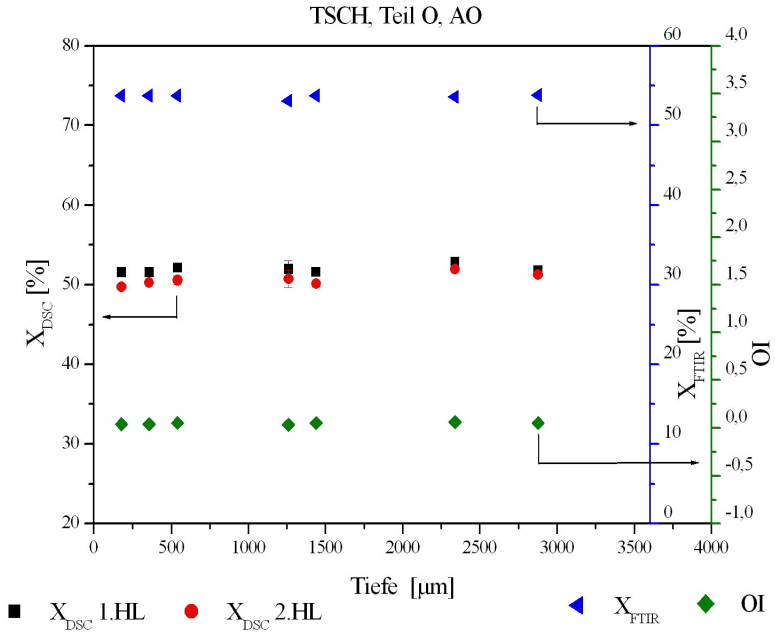

Abbildung 89: Diagramm: TSCH, Teil O, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 17: Datenübersicht TSCH, Teil P, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

TSCH, Teil P, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,3	136,3	131,4			0,09	0,0480	53,9
360	137,4	136,2	131,6	51,2 ±0,63	49,6 ±0,66	0,02	0,0491	53,2
540	137,3	136,2	131,7	52,8 ±0,15	50,8 ±0,05	0,00	0,0464	53,4
1260	137,3	136,2	131,7	52,7 ±0,97	50,9 ±0,61	0,01	0,0514	53,3
1440	137,3	136,2	131,6	52,0 ±0,78	50,2 ±0,12	0,00	0,0520	53,3
2340	137,4	136,3	131,6	52,1 ±3,06	50,3 ±2,65	0,01	0,0555	53,2
2880	137,5	136,4	131,6	51,7 ±0,83	49,9 ±0,8	0,01	0,0483	53,3

Tabelle 18: Datenübersicht TSCH, Teil R, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

TSCH, Teil R, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,0	135,8	131,5	53,1 ±1,04	51,0 ±1,07	0,01	0,0486	52,8
360	136,8	135,7	131,5	53,2 ±0,75	50,7 ±0,75	0,00	0,0481	52,7
540	136,9	135,7	131,6	53,4 ±0,58	51,5 ±0,29	0,03	0,0481	52,9
1440	136,9	135,8	131,6	53,7 ±0,80	51,4 ±0,41	0,00	0,0483	52,7
2880	136,9	135,8	131,7	54,0 ±0,00	51,4 ±0,19	0,01	0,0483	52,8

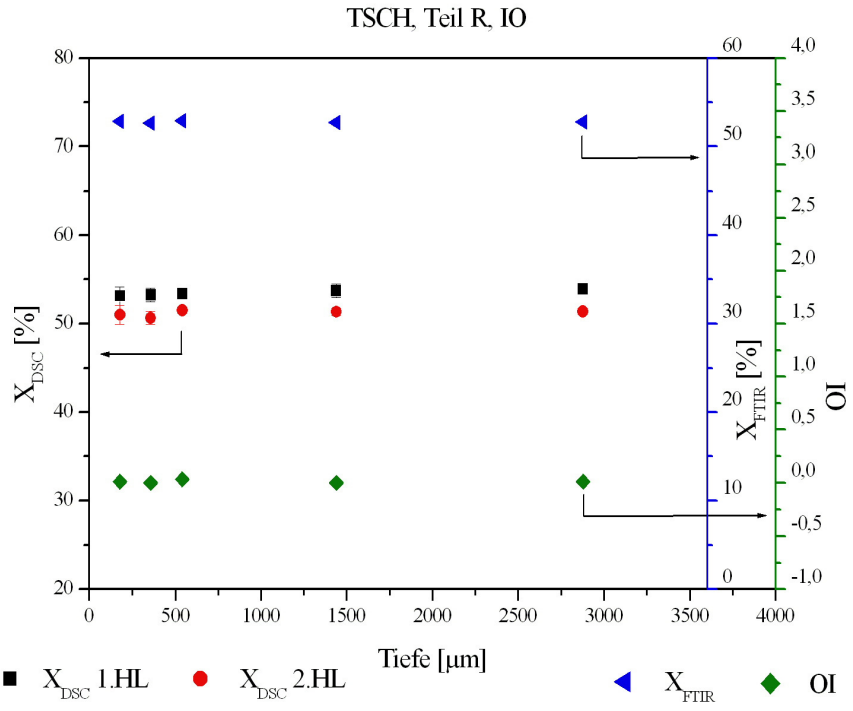

Abbildung 90: Diagramm: TSCH, Teil R, IO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 19: Datenübersicht TSCH, Teil R, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

TSCH, Teil R, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,1	136,0	131,8	54,7 ±1,60	52,1 ±1,46	0,02	0,0490	53,1
360	137,2	136,1	131,9	54,1 ±1,48	51,3 ±1,68	0,00	0,0490	52,9
540	137,1	136,1	132,0	53,5 ±0,80	51,3 ±0,63	0,01	0,0473	53,2
1260	137,1	136,2	131,8	54,0 ±0,39	50,3 ±0,44	0,01	0,0502	53,2
1440	137,1	136,1	132,0	52,9 ±0,56	50,3 ±0,51	0,01	0,0516	53,1
2340	137,1	136,1	131,8	53,5 ±0,85	51,0 ±1,29	0,01	0,0493	53,2
2880	137,1	136,1	131,9	53,4 ±0,83	50,8 ±1,04	0,01	0,0516	53,0

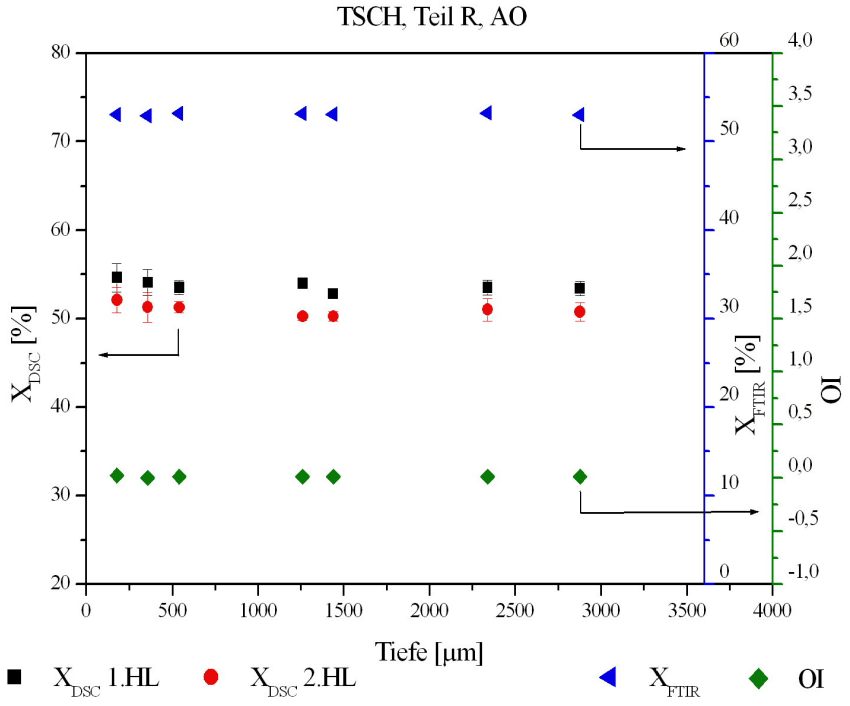

Abbildung 91: Diagramm: TSCH, Teil R, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

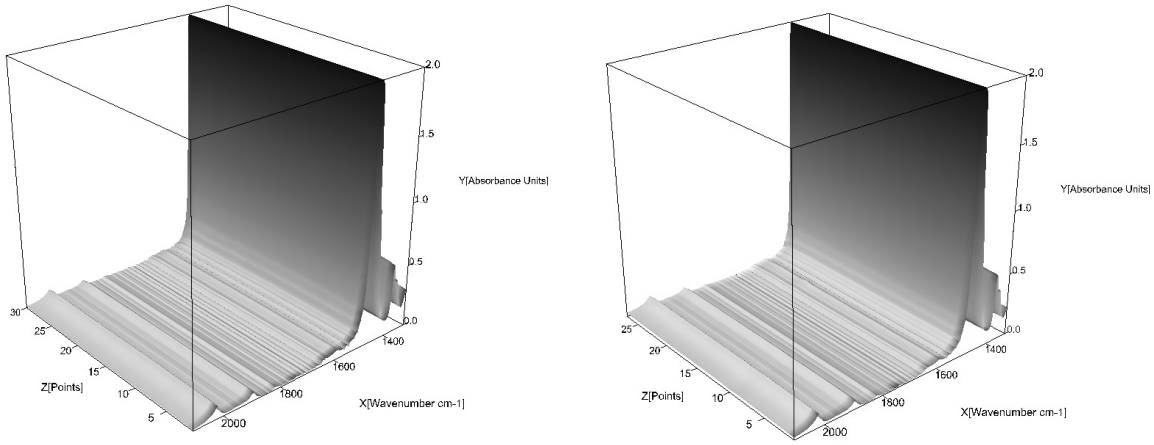

Abbildung 92: FTIR-Mapping; rechts: Teil P, z-Achse von IO nach AO; links: Teil R, z-Achse von IO nach AO

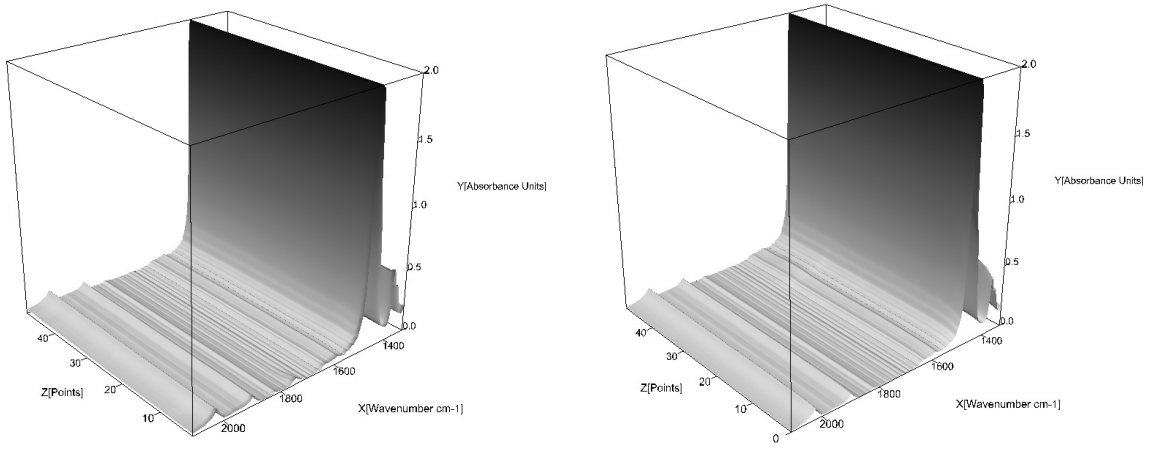

Abbildung 93: FTIR-Mapping: TSCH, Teil R; links: innere Oberfläche, rechts: äußere Oberfläche

Tabelle 20: Datenübersicht GAN, Teil A, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil A, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,2	136,1	131,2	52,0	49,6	0,20	0,0476	52,8
360	137,3	136,3	131,2	51,3	49,1	0,15	0,0479	52,5
540	137,2	136,3	131,3	51,8 ±0,15	50,0 ±0,12	0,12	0,0518	52,7
720	137,3	136,3	131,3	52,7 ±2,38	51,0 ±1,65	0,06	0,0454	52,4
900	137,2	136,4	131,3	53,9 ±0,12	52,0 ±0,02	0,01	0,0501	52,4
1800	137,3	136,4	131,3	53,6 ±0,78	51,2 ±0,27	0,00	0,0468	52,4
2880	137,3	136,4	131,3	51,3 ±2,02	49,3 ±2,24	0,00	0,0502	52,7

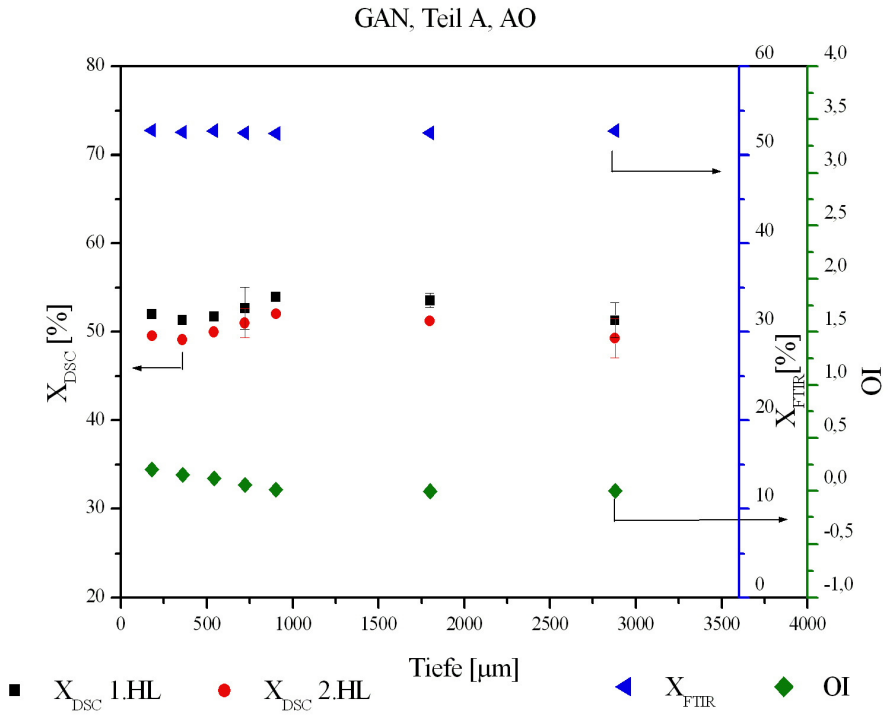

Abbildung 94: Diagramm: TSCH, Teil A, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 21: Datenübersicht GAN, Teil B, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil B, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,8	136,0	131,5	53,7	53,1	0,31	0,0412	52,4
360	136,8	135,9	131,2	52,9 ±0,22	51,0 ±0,58	0,32	0,0447	53,1
540	136,9	136,0	131,4	51,8	49,3	0,31	0,0444	52,8
720	137,1	136,2	131,4	52,8 ±1,17	50,3 ±0,92	0,34	0,0451	53,0
900	137,0	136,2	131,6	51,6	49,3	0,29	0,0452	52,8
1080	137,0	136,0	131,5	51,9 ±1,60	49,9 ±1,26	0,25	0,0473	52,6
1260	137,0	136,2	131,7	52,5 ±0,46	50,2 ±0,41	0,19	0,0454	52,5
1440	137,1	136,3	131,7	52,0 ±0,63	49,7 ±1,34	0,11	0,0475	52,4
1620	137,3	136,4	131,6	50,3 ±0,90	48,4 ±0,97	0,05	0,0495	52,2
1800	137,3	136,4	131,6	51,5 ±0,56	49,2 ±0,85	0,02	0,0500	52,3
1980	137,3	136,4	131,7	52,6 ±0,92	49,2 ±0,66	0,01	0,0499	52,3
2340	137,3	136,4	131,8	52,8 ±0,02	49,3 ±0,97	0,00	0,0505	52,0
2880	137,3	136,4	131,6	52,9 ±0,39	50,0 ±0,32	0,01	0,0489	52,1

Tabelle 22: Datenübersicht GAN, Teil B, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil B, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,5	136,6	131,6	51,7 ±1,12	50,8 ±0,80	0,09	0,0501	52,8
360	137,3	136,5	131,6	51,3 ±2,26	49,2 ±2,04	0,05	0,0485	52,3
540	137,5	136,6	131,9	52,5 ±1,48	49,8 ±1,14	0,04	0,0490	52,4
720	137,4	136,5	131,9	50,7 ±0,32	48,8 ±0,51	0,03	0,0497	51,8
900	137,4	136,5	131,8	52,1 ±0,80	49,6 ±0,63	0,00	0,0500	51,9
1080	137,4	136,6	131,9	51,5 ±2,31	48,8 ±1,94	0,00	0,0508	52,0
1800	137,3	136,4	131,7	51,2 ±2,09	49,3 ±0,95	0,00	0,0493	52,0
2700	137,3	136,5	131,8	52,4 ±0,83	50,3 ±0,73	0,00	0,0478	52,0

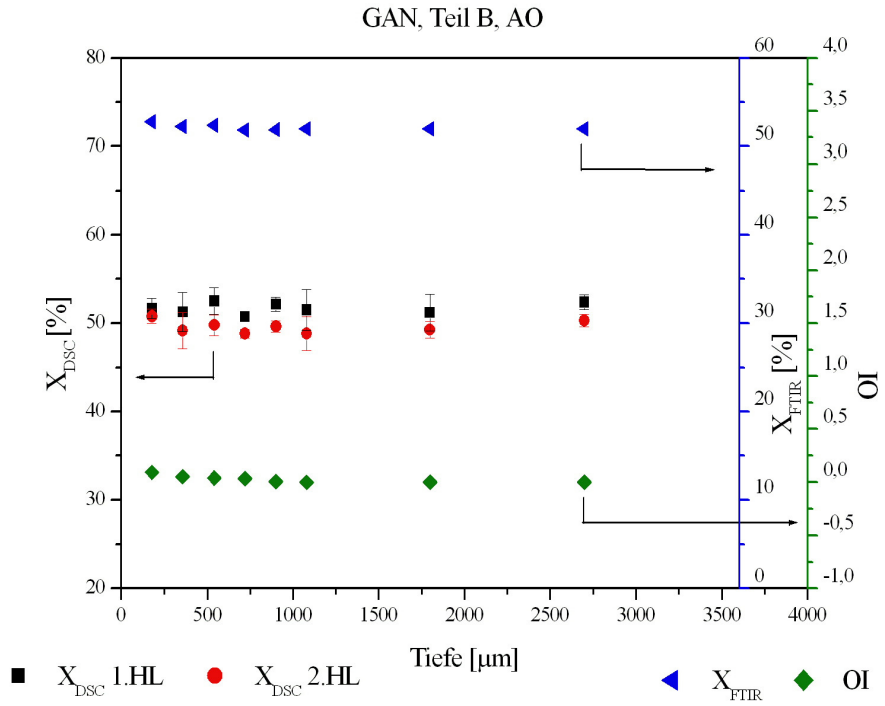

Abbildung 95: Diagramm: GAN, Teil B, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

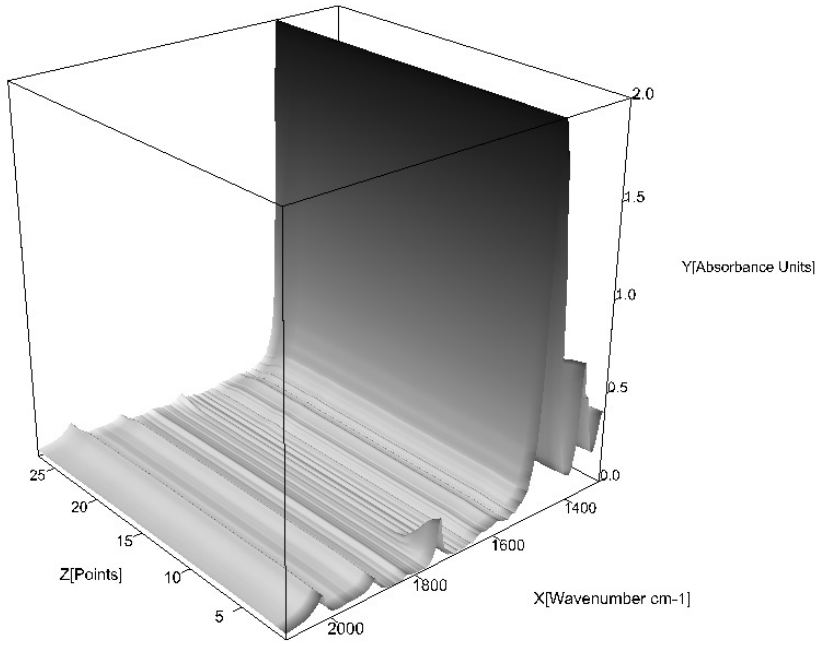

Abbildung 96: FTIR-Mapping, GAN, Teil B; z-Achso von innerer Oberfläche zur äußeren

Tabelle 23: Datenübersicht GAN, Teil D, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil D, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,9	135,8	131,2	51,8	49,7	0,31	0,0440	52,9
360	136,7	135,8	131,2	50,6 ±1,14	49,0 ±0,12	0,31	0,0439	53,3
540	136,7	135,8	131,4	51,2 ±0,05	49,3 ±0,17	0,30	0,0453	53,1
1440	136,9	136,1	131,6	51,3 ±0,61	49,4 ±0,32	0,06	0,0502	52,4
2880	136,9	136,0	131,4	52,0 ±0,19	50,0 ±0,10	0,00	0,0530	52,2

Tabelle 24: Datenübersicht GAN, Teil D, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

GAN, Teil D, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	137,4	136,4	131,4	50,9	48,5	0,04	0,0499	52,3
360	137,0	136,2	131,7	52,2 ±1,34	49,9 ±0,10	0,02	0,0496	52,4
540	137,1	136,2	131,6	51,7 ±1,34	49,6 ±1,29	0,01	0,0510	52,1
1260	137,3	136,5	131,9	52,5 ±0,58	49,0 ±0,53	0,00	0,0436	52,3
1440	137,1	136,2	131,7	51,8 ±0,22	49,8 ±0,15	0,00	0,0496	52,3
2160	137,4	136,4	131,9	51,9 ±0,05	48,9 ±0,05	0,00	0,0493	51,8
2880	137,0	136,1	131,6	50,9 ±0,36	49,6 ±0,83	0,00	0,0496	51,7

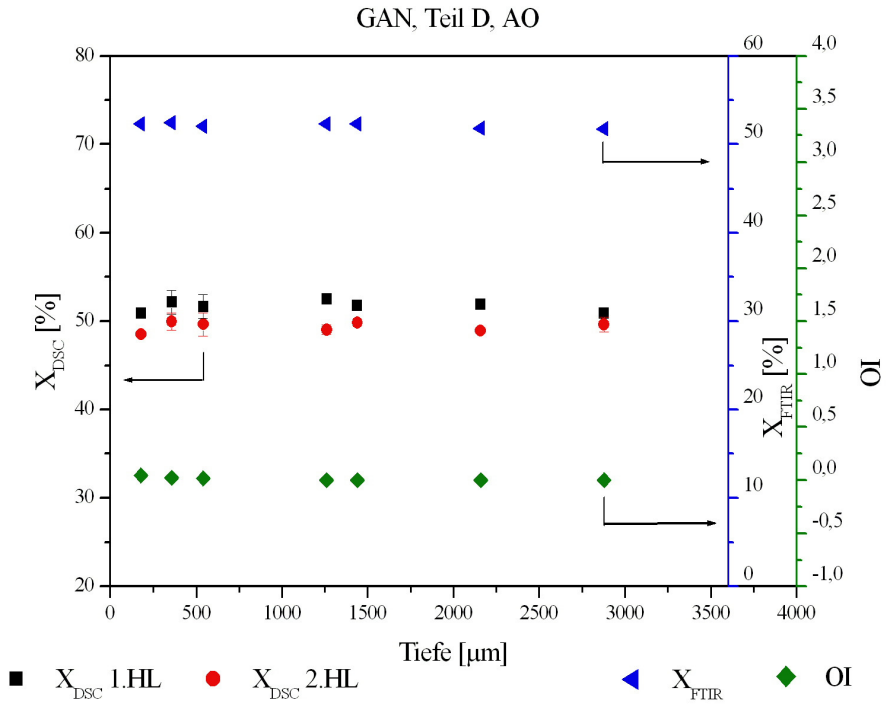

Abbildung 97: Diagramm: GAN, Teil D, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

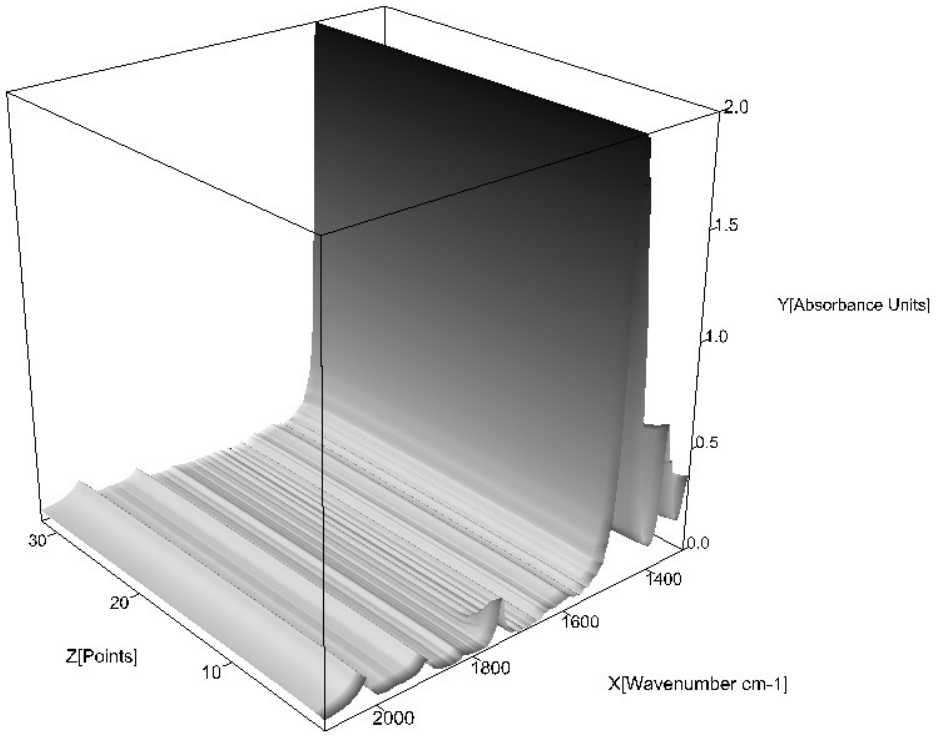

Abbildung 98: FTIR-Mapping, GAN, Teil D; z-Achse von innerer Oberfläche zur äußeren

Tabelle 25: Datenübersicht reopH001, Teil 2, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

reopH001, Teil 2, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
100	135,2	132,0	122,9	81,3	68,7	3,50	0,0135	74,4
200	135,3	132,6	122,9	78,7	67,5	3,17	0,0171	73,5
300	135,2	132,2	123,0	82,8	70,2	3,21	0,0183	73,4
400	135,4	132,3	122,9	81,2	68,6	2,94	0,0196	73,7
500	135,1	132,2	123,0	82,8	70,7	2,63	0,0161	73,2
600	135,5	132,2	123,0	80,8	68,7	2,78	0,0172	73,6
700	135,5	132,4	123,0	79,6	67,9	2,58	0,0141	73,1
800	135,4	132,3	123,0	79,9	67,9	2,50	0,0281	73,0
900	135,6	132,3	123,0	78,3	67,1	2,39	0,0262	72,4
1000	135,6	132,2	123,0	77,5	66,9	2,18	0,0343	71,9
1100	135,6	132,2	123,0	77,7	66,5	2,22	0,0261	71,9
1200	135,7	131,9	122,9	75,7	65,1	2,23	0,0142	72,7
1300	135,7	131,6	122,9	73,6	63,3	1,88	0,0350	71,6
1400	135,7	131,3	123,0	72,3	62,5	1,63	0,0225	71,9
1500	135,8	131,2	122,9	73,4	63,0	1,30	0,0328	69,9
1680	136,9	130,6	122,5	70,1 ±0,24	62,2 ±0,27	0,61	0,0080	68,3
1860	136,7	130,4	122,6	70,4 ±1,51	61,0 ±1,26	0,30	0,0208	66,2
2040	136,7	129,9	122,7	67,1 ±1,21	58,3 ±0,19	0,15	0,0138	64,9
2220	136,7	129,7	123,0	66,7 ±1,07	58,3 ±0,07	0,09	-0,0010	63,9
2400	136,8	129,6	123,3	67,8 ±0,61	57,9 ±0,73	0,05	0,0067	63,8
2580	136,7	129,5	123,5	67,8 ±0,92	57,7 ±0,75	0,04	0,0063	63,7
2760	136,7	129,5	123,8	67,4 ±0,24	57,3 ±0,27	0,03	0,0080	63,5
2940	136,7	129,6	124,0	67,3 ±1,24	57,2 ±0,70	0,02	0,0214	63,2
3120	136,8	129,6	124,1	66,8 ±0,61	56,9 ±0,68	0,02	0,0101	63,2
3300	136,7	129,6	124,2	67,2 ±1,46	57,2 ±0,63	0,02	0,0018	63,1
3480	136,9	129,6	124,2	68,0	58,3	0,04	0,0028	63,4
3660	136,9	129,7	124,2	67,8 ±2,41	57,6 ±2,09	0,02	0,0204	62,9

Tabelle 26: Datenübersicht reopH001, Teil 2, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

reopH001, Teil 2, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,2	129,6	123,1	61,7	52,4	0,62	0,0139	63,1
360	136,1	129,5	122,9	62,0 ±0,22	52,6 ±0,51	0,61	0,0170	63,0
540	136,1	129,5	123,1	62,3 ±0,17	52,8 ±0,36	0,59	0,0136	63,1
720	136,0	129,4	122,9	62,5 ±1,00	53,4 ±0,56	0,57	0,0052	63,1
900	136,1	129,6	122,8	61,4 ±0,17	52,8 ±0,19	0,57	0,0121	63,1
1080	136,1	129,5	122,8	61,3 ±0,8	52,7 ±0,39	0,49	0,0125	63,8
1260	136,1	129,6	122,7	62,7 ±0,19	53,6 ±0,31	0,43	0,0105	63,4
1440	136,2	129,5	123,0	62,0 ±0,10	53,0 ±0,31	0,37	0,0158	63,7
1620	136,1	129,5	123,1	62,3 ±0,66	53,2 ±0,70	0,42	0,0139	64,6
1800	136,1	129,3	123,3	62,0 ±0,51	53,1 ±0,73	0,42	0,0139	64,6
1980	136,2	130,1	122,6	60,5	52,2	0,19	0,0155	63,9
2160	136,1	129,5	123,1	62,5 ±1,41	53,6 ±0,95	0,17	0,0105	63,5
2340	136,2	129,5	124,1	61,7	52,6	0,17	0,0098	63,9

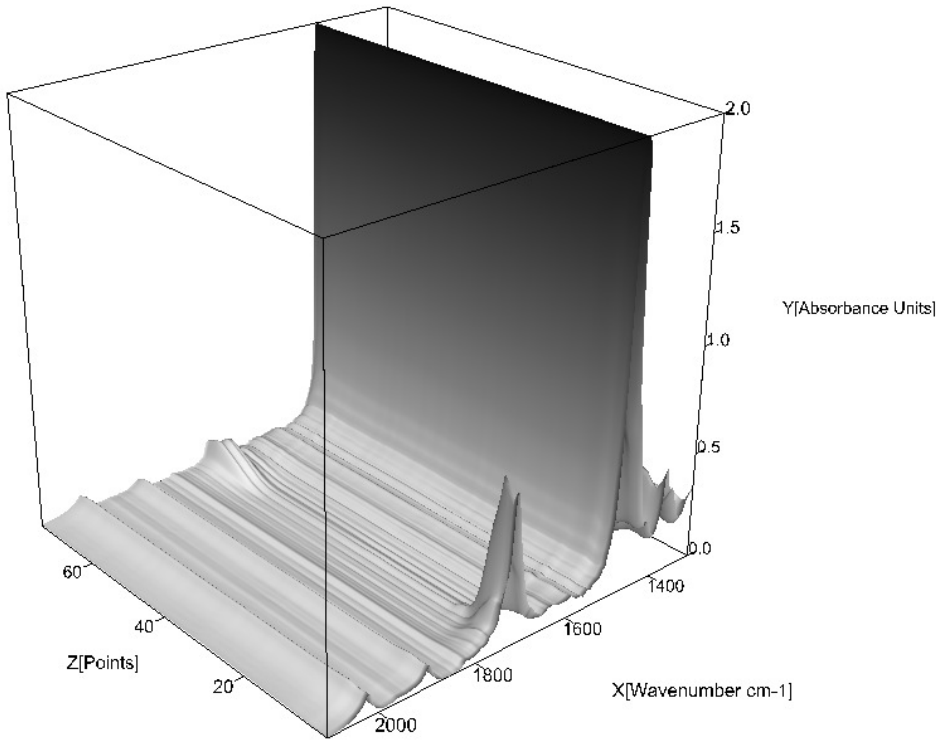

Abbildung 99: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 2; ; z-Achse von innerer Oberfläche zur äußeren

Tabelle 27: Datenübersicht reopH001, Teil 4, IO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

reopH001, Teil 4, IO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,0	129,8	123,5	58,4 ±0,19	50,3 ±0,24	0,51	0,0060	64,7
360	136,2	129,7	123,5	62,4 ±0,92	51,9 ±0,61	0,33	0,0103	63,1
540	136,4	129,6	123,4	62,2 ±1,29	51,9 ±1,00	0,23	0,0110	63,3
720	136,3	129,5	123,0	64,3 ±0,36	52,8 ±1,02	0,24	0,0096	64,1
900	136,4	129,7	122,7	66,6 ±1,29	54,9 ±0,65	0,46	0,0218	65,5
1080	136,3	131,2	122,7	74,2 ±2,19	61,0 ±1,29	1,29	0,0134	69,4
1260	136,4	132,7	123,0	77,2 ±3,79	65,7 ±0,61	2,85	0,0170	72,6
1440	135,9	132,9	123,1	83,0 ±1,09	69,9 ±0,83	3,71	0,0167	73,6
1620	135,8	133,0	123,0	80,9 ±3,26	69,4 ±1,46	3,46	0,0163	73,6
1800	135,8	132,9	123,1	78,8 ±1,98	67,1 ±1,73	3,21	0,0149	73,5
1980	135,8	132,6	123,1	81,2 ±0,78	69,1 ±0,41	2,83	0,0147	73,3
2160	136,0	132,7	123,0	78,0 ±3,69	66,9 ±3,38	2,46	0,0153	73,1
2340	136,0	132,2	123,3			2,02	0,0114	72,2
2520	136,3	132,0	123,1	75,0 ±1,12	63,1 ±0,12	1,63	0,0165	71,6
2700	136,4	131,6	122,6	73,4 ±0,75	61,3 ±0,66	1,23	0,0192	70,9
2880	136,6	131,3	122,6	69,3 ±2,55	60,5 ±0,51	0,90	0,0102	69,3
3060	136,4	131,0	122,6	70,0 ±0,36	59,0 ±0,05	0,74	0,0134	68,6
3240	136,5	130,7	122,6	67,3 ±0,49	58,0 ±0,78	0,52	0,0131	67,2
3420	136,5	130,5	122,7	68,5 ±3,06	57,5 ±1,65	0,41	0,0151	66,7
3600	136,6	130,3	122,9	64,5 ±1,73	55,6 ±0,15	0,29	0,0115	65,6

Tabelle 28: Datenübersicht reopH001, Teil 4, AO; T_{max} 1.HL bzw. T_{max} 2.HL: Schmelztemperaturen im 1. und 2. Heizlauf, Tonset: Temperatur am Beginn des Kritallisationspeaks, X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL: Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC, OI: Oxidationsindexes, TVI: Trans Vinyl Index, X_{FTIR}: Kristallisationgrad mittels FTIR ermittelt.

reopH001, Teil 4, AO								
	DSC					FTIR		
Tiefe [µm]	T_{max} 1.HL [°C]	T_{max} 2.HL [°C]	T_{onset} [°C]	X_{DSC} 1.HL [%]	X_{DSC} 2.HL [%]	OI	TVI	X_{FTIR} [%]
180	136,5	129,8	123,4	60,1 ±0,12	50,3 ±1,02	0,13	0,0102	63,1
360	136,4	129,7	123,7	58,9 ±0,29	50,0 ±0,58	0,13	0,0085	62,9
540	136,4	129,5	123,5	62,4 ±0,24	52,0 ±0,05	0,14	0,0120	63,7
720	129,7	127,8	123,6	62,7 ±1,92	51,4 ±1,12	0,14	0,0135	63,6
900	136,5	129,5	123,4	62,8 ±0,22	52,1 ±0,05	0,13	0,0100	63,7
1080	136,6	129,7	123,5	62,2 ±1,19	51,7 ±1,02	0,13	0,0104	63,9
1260	136,5	129,5	123,9	62,1 ±0,61	51,6 ±0,17	0,11	0,0107	63,9
1440	136,6	129,7	123,7	60,9 ±1,02	50,6 ±1,19	0,10	0,0136	63,7
1620	136,7	129,7	123,8	59,8 ±0,19	50,4 ±0,00	0,09	0,0122	63,5
1800	136,6	129,6	123,8	61,1 ±0,07	51,0 ±0,19	0,08	0,0115	63,2
1980	136,6	129,7	123,9	60,8 ±0,95	51,1 ±0,51	0,05	0,0051	63,1
2160	136,6	129,5	123,9	62,8	52,3	0,06	0,0078	63,1
2340	136,6	129,7	123,8	61,0 ±0,17	51,0 ±0,22	0,04	0,0032	63,1
2520	136,6	129,6	124,1	62,2	52,1	0,03	0,0077	62,9
2700	136,6	129,6	124,1	61,4 ±0,36	51,4 ±0,1	0,04	0,0078	62,8

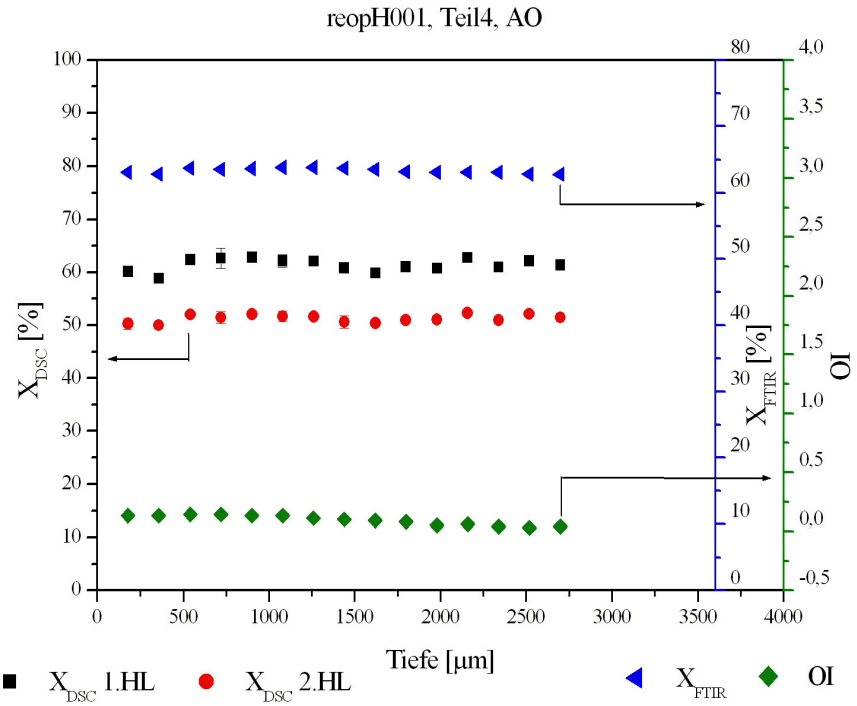

Abbildung 100: Diagramm: reopH001, Teil 4, AO; Kristallisationsgrad 1. und 2. Heizlauf der DSC (X_{DSC} 1.HL, X_{DSC} 2.HL), Oxidationsindex OI und Kristallinitätsgrad X_{FTIR} mittels FTIR ermittelt, über die Tiefe aufgetragen

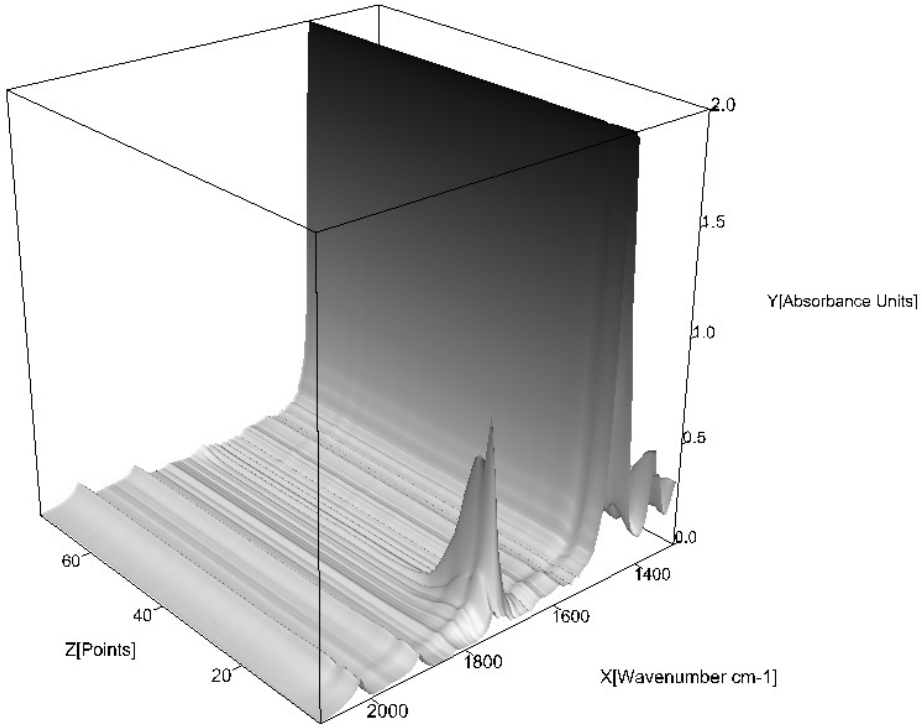

Abbildung 101: FTIR-Mapping, reopH001, Teil 4; z-Achse von innerer Oberfläche zur äußeren

A.2 Instrumentierte Eindringprüfung

Tabelle 29: Datentabelle SA 3, Instrumentierte Eindringprüfung; E_{IT}: Eindringmodul, H_{IT}: Eindringhärte

SA3				
Tiefe	Rim, IO		Center, AO	
[µm]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]
100	0,67 ±0,01	41,24 ±1,18	0,71 ±0,01	38,83 ±0,48
360	0,69 ±0,00	42,27 ±1,10	0,70 ±0,01	38,86 ±0,52
540	0,71 ±0,01	42,98 ±0,57	0,70 ±0,02	39,37 ±0,70
720	0,70 ±0,02	42,38 ±1,87	0,70 ±0,01	39,28 ±0,73
900	0,70 ±0,02	42,19 ±1,51	0,70 ±0,01	39,21 ±0,62
1080	0,70 ±0,02	42,26 ±1,11	0,72 ±0,01	39,84 ±0,74
1260	0,71 ±0,01	41,61 ±1,20	0,70 ±0,02	39,07 ±1,02
1440	0,71 ±0,01	42,08 ±1,23	0,69 ±0,01	38,15 ±0,59
1620	0,71 ±0,02	41,73 ±1,37	0,70 ±0,01	39,00 ±0,73
1800	0,70 ±0,00	41,24 ±0,81	0,70 ±0,01	39,06 ±0,83
1980	0,71 ±0,01	41,72 ±0,97	0,71 ±0,02	39,51 ±0,83
2160	0,72 ±0,01	42,32 ±1,08	0,69 ±0,01	38,51 ±0,56
2340	0,71 ±0,02	41,53 ±1,26	0,73 ±0,01	40,90 ±0,93
2520	0,70 ±0,01	40,72 ±0,75	0,70 ±0,02	39,32 ±1,07

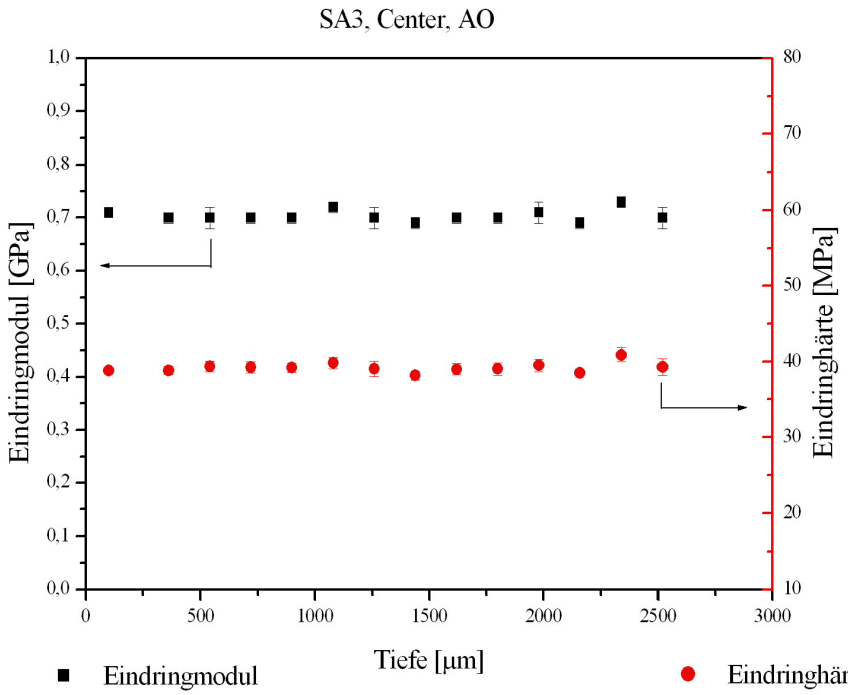

Abbildung 102: SA3, Center, AO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 30: Datentabelle TSCH, Instrumentierte Eindringprüfung; E_{IT}: Eindringmodul, H_{IT}: Eindringhärte

TSCH				
Tiefe	Teil O, IO		Teil O, AO	
[µm]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]
110	0,71 ±0,02	43,62 ±2,29		
220	0,72 ±0,01	43,68 ±0,44	0,74 ±0,01	40,84 ±0,89
330	0,73 ±0,01	43,15 ±0,48	0,75 ±0,02	41,17 ±0,97
440	0,74 ±0,02	43,20 ±1,95	0,75 ±0,01	40,84 ±1,22
550	0,75 ±0,00	43,49 ±0,39	0,75 ±0,01	40,52 ±0,66
660	0,73 ±0,02	41,72 ±2,42	0,75 ±0,00	40,61 ±0,31
770	0,73 ±0,02	40,93 ±1,22	0,74 ±0,01	39,44 ±0,61
880	0,73 ±0,03	43,51 ±1,34	0,75 ±0,01	40,25 ±0,73
990	0,74 ±0,01	43,11 ±2,27	0,76 ±0,01	40,63 ±0,72
1100	0,74 ±0,02	43,67 ±2,02	0,76 ±0,01	40,67 ±0,65
1210	0,74 ±0,01	43,85 ±0,56	0,74 ±0,01	40,21 ±0,33
1320	0,72 ±0,01	42,68 ±0,80	0,75 ±0,01	40,56 ±0,75
1430	0,71 ±0,01	42,21 ±0,94	0,75 ±0,01	40,71 ±0,45
1540	0,73 ±0,01	43,80 ±1,07	0,75 ±0,01	40,65 ±0,53
1650	0,74 ±0,00	44,33 ±1,09	0,75 ±0,02	40,53 ±1,27
1830	0,72 ±0,01	43,79 ±0,71	0,74 ±0,01	39,95 ±0,53
2010	0,73 ±0,01	44,58 ±0,75	0,74 ±0,01	39,79 ±0,43
2190	0,72 ±0,01	43,39 ±0,73	0,75 ±0,01	40,01 ±0,93

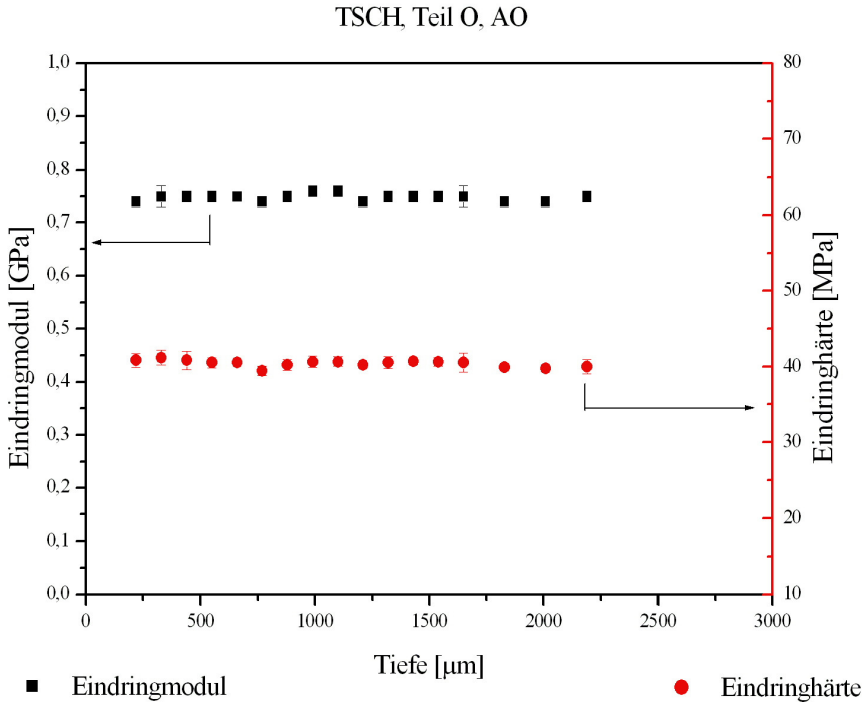

Abbildung 103: TSCH, Teil O, AO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 31: Datentabelle TSCH, Instrumentierte Eindringprüfung; E_{IT}: Eindringmodul, H_{IT}: Eindringhärte

TSCH				
Tiefe	Teil P, IO		Teil R, IO	
[µm]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]
110	0,72 ±0,01	40,99 ±1,16	0,68 ±0,04	40,72 ±1,97
220	0,72 ±0,02	40,66 ±0,95	0,69 ±0,02	40,07 ±1,71
330	0,73 ±0,02	41,04 ±0,91	0,71 ±0,03	42,55 ±1,37
440	0,75 ±0,01	41,92 ±0,78	0,72 ±0,02	41,60 ±1,88
550	0,76 ±0,01	42,85 ±1,42	0,71 ±0,02	41,96 ±2,06
660	0,74 ±0,01	41,34 ±1,10	0,70 ±0,01	41,52 ±1,25
770	0,74 ±0,03	41,51 ±1,51	0,70 ±0,01	40,84 ±2,18
880	0,74 ±0,02	40,87 ±1,58	0,71 ±0,02	41,92 ±1,58
990	0,74 ±0,01	40,64 ±1,20	0,71 ±0,02	42,84 ±1,02
1100	0,74 ±0,01	40,40 ±1,31	0,70 ±0,01	42,53 ±0,70
1210	0,75 ±0,02	40,85 ±1,47	0,72 ±0,01	43,95 ±0,87
1320	0,75 ±0,01	41,55 ±1,21	0,71 ±0,01	43,12 ±1,11
1430	0,74 ±0,01	41,32 ±0,74	0,72 ±0,02	43,93 ±1,03
1540	0,75 ±0,01	41,88 ±0,91	0,72 ±0,01	43,20 ±0,55
1650	0,74 ±0,01	41,18 ±0,93	0,71 ±0,01	42,81 ±0,41
1830	0,74 ±0,02	41,09 ±1,23	0,73 ±0,01	44,16 ±0,32
2010	0,75 ±0,02	41,39 ±1,13	0,70 ±0,01	43,69 ±0,95
2190	0,75 ±0,02	41,68 ±1,54	0,71 ±0,02	43,38 ±2,19

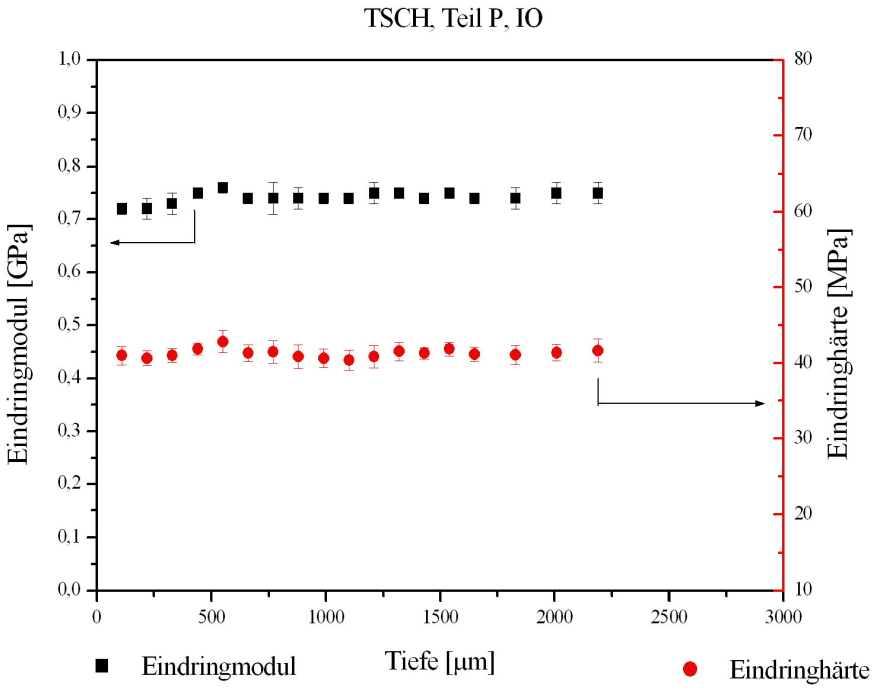

Abbildung 104: TSCH, Teil P, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

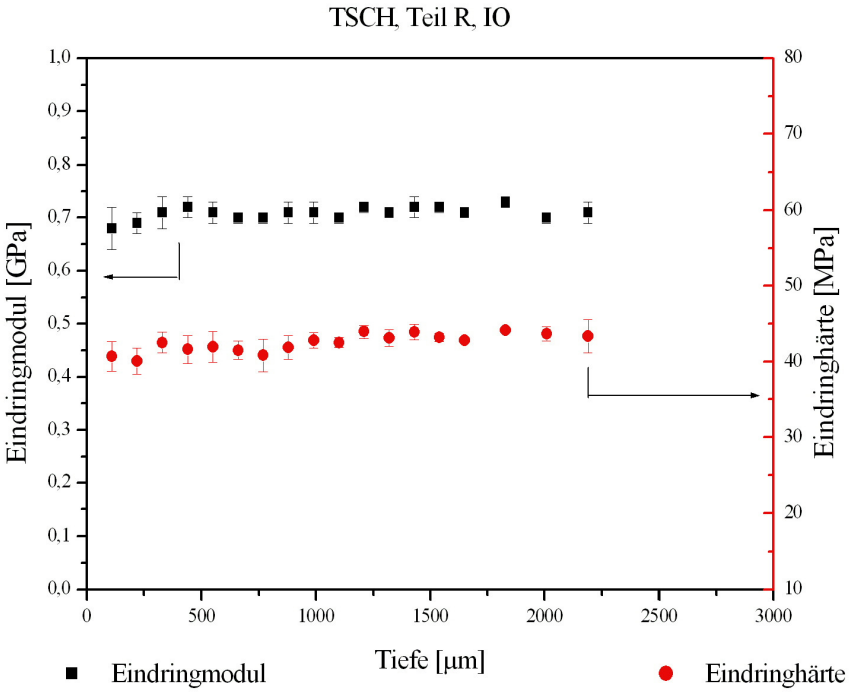

Abbildung 105: TSCH, Teil R, IO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

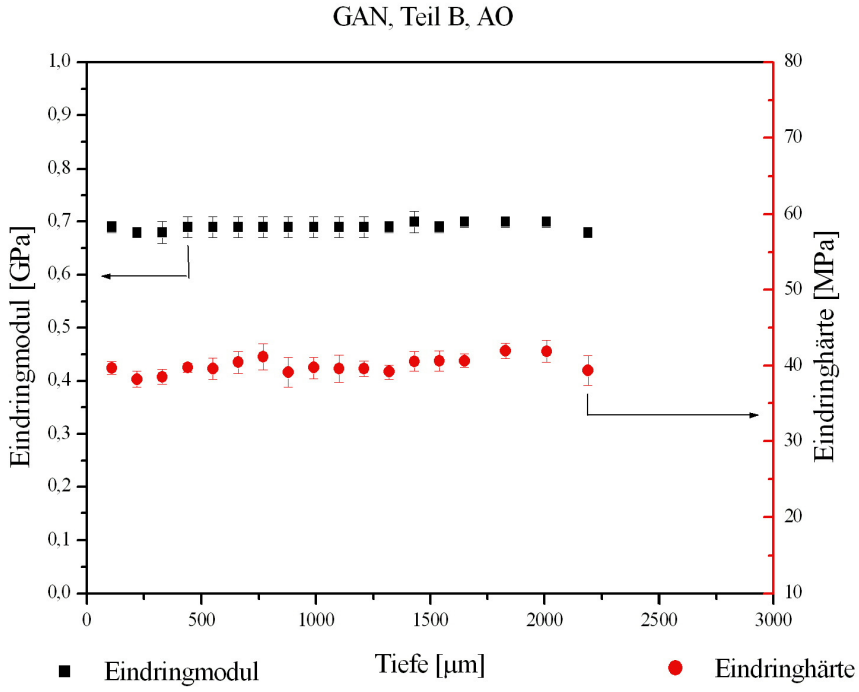

Abbildung 106: GAN, Teil B, AO; Eindringmodul und Eindringhärte über die Tiefe aufgetragen

Tabelle 32: Datentabelle GAN, Instrumentierte Eindringprüfung; E_{IT}: Eindringmodul, H_{IT}: Eindringhärte

GAN						
Tiefe	Teil B, IO		Teil D, IO		Teil B, AO	
[µm]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]
110	0,63 ±0,01	45,03 ±1,78	0,62 ±0,03	43,63 ±1,61	0,69 ±0,01	39,68 ±0,87
220	0,63 ±0,01	42,12 ±1,06	0,63 ±0,02	42,73 ±1,62	0,68 ±0,01	38,21 ±1,05
330	0,61 ±0,02	39,79 ±1,95	0,63 ±0,00	42,26 ±0,78	0,68 ±0,02	38,55 ±0,99
440	0,64 ±0,02	40,20 ±2,04	0,62 ±0,02	42,09 ±1,59	0,69 ±0,02	39,72 ±0,58
550	0,65 ±0,01	41,44 ±0,88	0,63 ±0,01	42,66 ±0,48	0,69 ±0,02	39,62 ±1,42
660	0,64 ±0,01	42,26 ±0,83	0,61 ±0,01	40,33 ±1,30	0,69 ±0,02	40,45 ±1,48
770	0,65 ±0,02	41,90 ±1,42	0,63 ±0,01	42,37 ±0,89	0,69 ±0,02	41,18 ±1,73
880	0,66 ±0,01	42,77 ±0,33	0,64 ±0,01	42,60 ±1,40	0,69 ±0,02	39,14 ±1,94
990	0,67 ±0,02	42,35 ±0,43	0,66 ±0,02	44,49 ±2,83	0,69 ±0,02	39,72 ±1,40
1100	0,68 ±0,01	42,54 ±0,88	0,68 ±0,03	45,83 ±2,64	0,69 ±0,02	39,60 ±1,78
1210	0,68 ±0,02	42,54 ±1,38	0,68 ±0,02	46,51 ±2,71	0,69 ±0,02	39,61 ±1,01
1320	0,70 ±0,02	43,79 ±0,78	0,71 ±0,03	47,78 ±3,14	0,69 ±0,01	39,17 ±0,92
1430	0,70 ±0,02	42,10 ±1,38	0,71 ±0,03	47,70 ±3,11	0,70 ±0,02	40,56 ±1,33
1540	0,70 ±0,01	43,57 ±1,78	0,74 ±0,02	50,42 ±2,67	0,69 ±0,01	40,64 ±1,34
1650	0,70 ±0,01	43,74 ±0,74	0,75 ±0,03	50,38 ±2,99	0,70 ±0,01	40,67 ±0,91
1830	0,71 ±0,01	44,59 ±0,68	0,76 ±0,02	51,34 ±1,93	0,70 ±0,01	41,95 ±1,02
2010	0,70 ±0,01	43,84 ±1,27	0,75 ±0,02	51,00 ±1,71	0,70 ±0,01	41,91 ±1,47
2190	0,70 ±0,02	43,91 ±1,86	0,75 ±0,02	50,79 ±1,49	0,68 ±0,01	39,36 ±1,93

Tabelle 33: Datentabelle reopH001, Instrumentierte Eindringprüfung; E_{IT}: Eindringmodul, H_{IT}: Eindringhärte

reopH001						
Tiefe	Teil 2, IO		Teil 4, IO		Teil 2, AO	
[µm]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]	E_{IT} [GPa]	H_{IT} [MPa]
110	1,38 ±0,01	72,81 ±1,34	1,01 ±0,02	54,96 ±1,09	1,08 ±0,02	59,39 ±1,22
220	1,45 ±0,03	71,87 ±3,09	1,20 ±0,03	59,72 ±1,27	1,08 ±0,02	56,69 ±1,35
330	1,50 ±0,05	74,59 ±3,31	1,31 ±0,05	62,40 ±1,80	1,08 ±0,02	55,86 ±2,62
440	1,48 ±0,04	70,86 ±1,33	1,37 ±0,01	63,91 ±1,01	1,09 ±0,03	56,62 ±2,59
550	1,47 ±0,05	69,06 ±3,21	1,45 ±0,03	65,98 ±1,29	1,09 ±0,04	57,17 ±2,21
660	1,47 ±0,07	68,84 ±3,92	1,58 ±0,03	69,73 ±1,96	1,09 ±0,02	56,65 ±1,60
770	1,47 ±0,04	68,10 ±1,41	1,65 ±0,02	72,35 ±1,18	1,10 ±0,01	56,49 ±1,95
880	1,44 ±0,12	66,59 ±4,80	1,75 ±0,02	74,41 ±1,17	1,08 ±0,01	56,47 ±1,78
990	1,43 ±0,09	66,51 ±3,59	1,91 ±0,06	79,45 ±3,10	1,08 ±0,01	55,63 ±1,31
1100	1,43 ±0,05	67,01 ±1,64	2,15 ±0,07	86,13 ±2,78	1,09 ±0,03	57,37 ±2,14
1210	1,40 ±0,03	66,79 ±1,60	2,28 ±0,05	89,73 ±1,77	1,09 ±0,03	56,44 ±1,60
1320	1,35 ±0,02	64,93 ±1,02	2,25 ±0,06	89,42 ±2,00	1,10 ±0,03	56,46 ±2,65
1430	1,32 ±0,03	63,19 ±1,96	2,21 ±0,03	88,84 ±1,45	1,10 ±0,02	56,03 ±1,65
1540	1,30 ±0,04	62,62 ±2,23	2,14 ±0,05	86,51 ±1,98	1,10 ±0,02	57,27 ±2,09
1650	1,25 ±0,02	60,49 ±2,04	2,05 ±0,10	84,72 ±2,92	1,10 ±0,03	56,09 ±1,55
1760	1,26 ±0,04	61,43 ±1,70	1,97 ±0,06	81,69 ±2,21	1,12 ±0,02	56,63 ±1,96
1870	1,23 ±0,02	60,40 ±1,83	1,93 ±0,07	81,74 ±2,61	1,11 ±0,03	56,96 ±1,49
1980	1,21 ±0,03	59,43 ±1,54	1,82 ±0,08	76,00 ±2,75	1,07 ±0,07	54,47 ±6,08
2090	1,20 ±0,01	58,82 ±1,29	1,71 ±0,04	74,55 ±1,76	1,11 ±0,02	56,04 ±3,28
2200	1,16 ±0,04	56,92 ±3,33	1,65 ±0,04	71,68 ±2,09	1,12 ±0,02	58,15 ±0,98
2310	1,18 ±0,02	56,77 ±1,35	1,59 ±0,04	70,30 ±1,94	1,11 ±0,02	57,62 ±1,01
2420	1,18 ±0,03	57,26 ±1,85	1,52 ±0,04	67,44 ±1,35	1,12 ±0,03	57,50 ±1,54
2530	1,18 ±0,03	57,29 ±1,13	1,47 ±0,06	66,93 ±3,73	1,10 ±0,03	56,77 ±0,72
2640	1,18 ±0,02	57,02 ±2,42	1,41 ±0,03	64,98 ±1,92	1,11 ±0,03	58,49 ±0,54
2750	1,16 ±0,04	56,14 ±1,86	1,36 ±0,04	63,49 ±3,78	1,12 ±0,02	58,25 ±0,53
2860	1,15 ±0,04	56,65 ±1,28	1,34 ±0,03	62,25 ±1,05	1,09 ±0,02	56,10 ±2,31
2970	1,16 ±0,02	55,71 ±1,72	1,30 ±0,02	60,82 ±1,34	1,09 ±0,03	56,15 ±1,19
3080	1,14 ±0,03	55,01 ±1,58	1,26 ±0,03	59,51 ±2,30	1,11 ±0,02	56,14 ±2,39
3190	1,15 ±0,03	56,52 ±1,86	1,25 ±0,04	60,39 ±2,21	1,09 ±0,04	55,81 ±2,59
3300	1,12 ±0,03	53,60 ±2,67	1,20 ±0,08	58,01 ±3,30	1,13 ±0,01	59,23 ±2,09
3410	1,12 ±0,05	54,50 ±3,43	1,22 ±0,04	58,44 ±2,91		
3520	1,13 ±0,03	56,61 ±3,53	1,20 ±0,01	56,53 ±1,91		
3630	1,13 ±0,03	56,55 ±2,74	1,21 ±0,01	58,49 ±0,16		
3810	1,11 ±0,01	56,73 ±1,99	1,17 ±0,01	56,02 ±1,16		
3990	1,13 ±0,03	56,00 ±3,10	1,17 ±0,04	55,61 ±2,91		

A.3 Lamellendickenverteilung

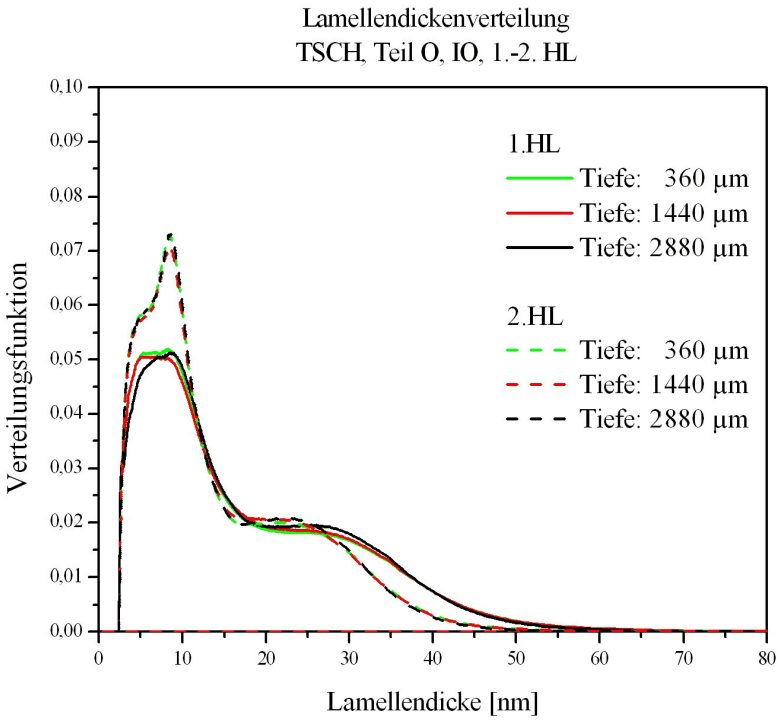

Abbildung 107: Lamellendickenverteilung, TSCH, Teil O, IO

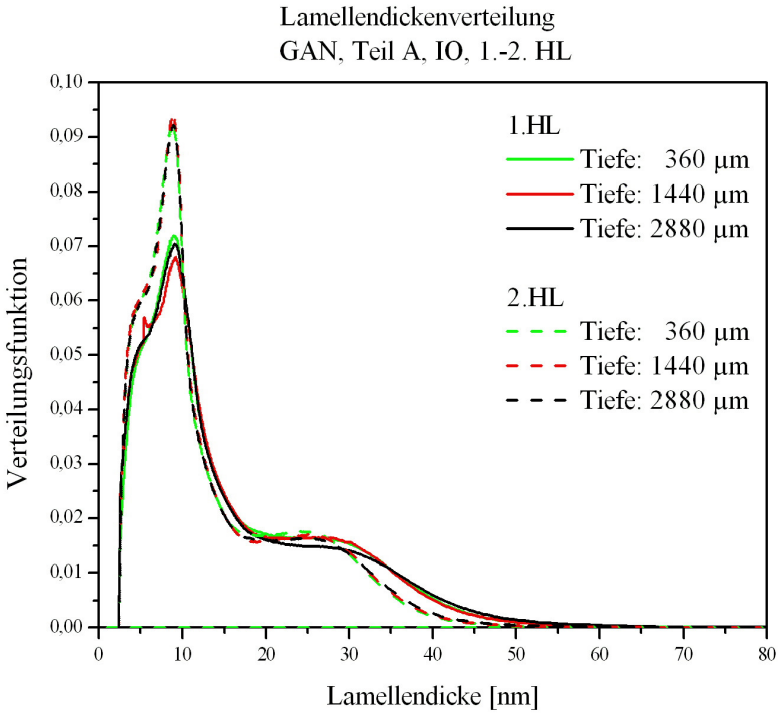

Abbildung 108: Lamellendickenverteilung, TSCH Teil A, IO