Aus der Orthopädischen Universitätsklinik Tübingen Abteilung Allgemeine Orthopädie mit Poliklinik Ärztlicher Direktor: Prof. Dr. N. Wülker

Verschleiß und Materialeigenschaften von OXINIUMeinem neuen Werkstoff in der Knieendoprothetik

> Inaugural- Dissertation Zur Erlangung des Doktorgrades der Medizin

der Medizinischen Fakultät der Eberhard Karls Universität zu Tübingen

> vorgelegt von Claudia Martina Kraft aus Stuttgart

> > 2010

Dekan:

Professor. Dr. I. B. Autenrieth

Berichterstatter:
Berichterstatter:

Professor Dr. N. Wülker Professor Dr. K. Weise

Für meine Eltern

Marianne und Wolfgang Kraft

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1	Das Kniegelenk	. 10
1.1	Anatomische Grundlagen	. 10
1.2	Biomechanische Grundlagen	. 13
1.2.1	Gonarthrose	. 14
2	Endoprothetik am Kniegelenk	. 16
2.1	Geschichte der Endoprothetik	. 16
2.2	Prothesenmodelle	. 20
2.2.1	Unikompartimentelle Endoprothesen	. 21
2.2.2	Bi-/ Trikompartimentelle Oberflächenendoprothesen	. 21
2.2.3	Achsgeführte Totalendoprothesen	. 22
2.3	Materialien	. 23
2.3.1	Polyethylen (PE)	. 23
2.3.2	Kobalt Chrom (CoCr)	. 24
2.3.3	Oxinium, ein neuer Werkstoff	. 24
2.4	Ungelöste Probleme der Endoprothetik	. 25
2.4.1	Aseptische Lockerung der Implantate	. 25
2.4.2	Infektionen	. 25
2.4.3	Materialverschleiß und Abrieb in der Knieendorothetik	. 26
2.4.3.1	Abrasiver Abrieb	. 26
2.4.3.2	Adhäsiver Abrieb	. 26
2.4.3.3	Oberflächenermüdung	. 27
2.4.3.4	Dreikörperabrieb	. 27
2.4.4	Nickelallergie	. 27
2.4.5	Patientenalter	. 28
2.5	Peri- und postoperativer Verlauf	. 28
3	Ziel der Arbeit	. 30

Material und Methoden

1	Fertigung der Prüfkörper	. 32
2	Bestimmung der Benetzbarkeit	. 32
2.1	Arten der Benetzbarkeitsmessung	. 34
2.2	Sessile- Drop- Methode (statischer Kontaktwinkel)	. 35
2.2.1	Versuchsaufbau Drop- Shape- Analyses- System (DSA)	. 36
2.2.2	Messprotokoll und Durchführung	. 37
2.2.3	Analyse	. 37
2.3	Wilhelmy- Methode (dynamischer Kontaktwinkel)	. 37
2.3.1	Versuchsaufbau Wilhelmy- Methode	. 40
2.3.2	Messprotokoll und Durchführung	. 41
2.3.3	Analyse	. 41
3	Bestimmung des volumetrischen Abriebs	. 42
3.1	Aufbau der Materialprüfmaschine	. 42
3.2	Versuchsanordnung	. 43
3.3	Untersuchungsprotokoll	. 44
3.4	Untersuchung des Abriebs in Versuch 1 in Synovialflüssigkeit	. 45
3.4.1	Vorbereitung der Synovialflüssigkeit	. 45
3.4.2	Durchführung	. 46
3.5	Untersuchung des Abriebs in Versuch 2 in 0,9% NaCI- Lösung	. 47
3.5.1	Vorbereitung der 0,9% NaCl- Lösung	. 47
3.5.2	Durchführung	. 47
3.6	Lichtmikroskopische Analysen	. 49
3.7	Elektronenmikroskopische Analysen	. 50
3.7.1	Rasterelektronenmikroskopische Analyse	. 50
3.7.2	Analyse der Plättchen und Stempel	. 51
3.7.3	Durchführung	. 52
3.8	Rauhigkeitsmessungen	. 53
3.8.1	Perthometer	. 53
3.8.2	Perthometrische Analyse des Abriebs	. 54

3.8.3	Messung des volumetrischen Abriebs mittels Perthometer5	56
4	Korrosionsmessung mittels ICP- OES5	57

Ergebnisse

1	Benetzbarkeit	60
1.1	Sessile Drop Methode	60
1.2	Wilhelmy- Methode	62
2	Verschleißmessungen	64
2.1	Makroskopische Analyse	64
2.1.1	Makroskopische Analyse der Plättchen	65
2.1.2	Erfassung der Topographie	65
2.1.2.1	Volumenabrieb auf den Polyethylen- Plättchen	68
2.1.2.2	Pt und Ra aus den Einzelprofilen der Topographie	69
2.1.2.3	Darstellung der Profilgröße	69
2.1.2.4	Darstellung des Mittelrauhwerts Ra	73
2.1.2.5	Vergleichende Darstellung der beiden Versuche	75
2.1.3	Makroskopische Analyse der Stempel	77
2.2	Mikroskopische Analyse	77
2.2.1	Mikroskopische Analyse der Polyethylen- Plättchen	77
2.2.1.1	Vermessung der Spur auf den Polyethylen- Plättchen	78
2.2.2	Mikroskopische Analyse der Metallplättchen	81
2.2.3	Mikroskopische Analyse der Stempel	83
2.3	Rasterelektronenmikroskopische Analyse	86
2.3.1	Analyse der Metallplättchen	86
2.3.2	Analyse der Stempel	86
2.3.2.1	Volumenabrieb der Polyethylen- Stempel	88
3	Korrosionsmessungen	89
4	Zusammenfassung der Ergebnisse	92
4.1	Ergebnisse der Benetzbarkeitsmessung	92

4.2	Ergebnisse der Verschleißmessung	92
4.2.1	Ergebnisse der Verschleißmessung an Polyethylenproben	93
4.2.2	Ergebnisse der Verschleißmessung an Metallproben	93
4.3	Ergebnisse der Korrosionsmessung	94

Diskussion

1	Einleitung	96
2	Benetzbarkeitseigenschaften	101
3	Verschleißeigenschaften	106
4	Korrosionseigenschaften	112
5	Ausblick	115

Zusammenfassung

Abbildungsverzeichnis	118
Tabellenverzeichnis	122
Abkürzungsverzeichnis	123
Literaturverzeichnis	124
Danksagung	130
Lebenslauf	131

Einleitung

Mit der steigenden Lebenserwartung in den Industrieländern nimmt die Zahl der in Deutschland eingesetzten Endoprothesen jährlich zu. So wurden im Jahre 1989 annährend 15.000 Knie- und 65.000 Hüftgelenksoperationen in Deutschland durchgeführt und im Jahre 1998 wurden bereits über 50.000 Patienten deutschlandweit mit einer Knieendoprothese versorgt. Weitere fünf Jahre später stiegen diese Zahlen auf rund 80.000 Knie- und 180.000 Hüftendoprothesen.

In Deutschland wurde im Jahre 2005 durch die Bundesgeschäftsstelle für Qualitätssicherung eine Bundesauswertung durchgeführt. Laut dieser Auswertung wurden im Jahre 2005 118.922 Kniegelenks- Totalendoprothesen implantiert.

Es wird damit gerechnet, dass bis im Jahre 2010 Hüft- und Knieendoprothesen bereits im Verhältnis 1:1 hierzulande implantiert werden. Somit wird die Anzahl der Implantationen von Kunstgelenken im Bereich des Kniegelenkes weiter deutlich ansteigen (Jerosch und Heisel 1999).

In den USA werden jährlich an die 250.000 Knieendoprothesen eingesetzt.

Aufgrund der verschiedenen, im Folgenden diskutierten Probleme im Bereich der Endoprothetik, hat die Revisionsarthroplastik dort bereits ein Ausmaß von 15.000 Fällen pro Jahr erreicht (Jerosch und Heisel 1999).

Die Zuwachsrate für Wechseloperationen beträgt in den USA 14,1 Prozent pro Jahr, Tendenz steigend (Saleh 2002).

Auch in Deutschland wird die Anzahl der Revisionsarthroplastiken in den kommenden Jahren zunehmen (Jerosch und Heisel 1999).

Es ist daher sehr wichtig, sich trotz der stetigen Verbesserungen ausführlich mit den Problemen im Bereich der Endoprothetik zu befassen.

1 Das Kniegelenk

1.1 Anatomische Grundlagen

Voraussetzung für das Verständnis der Knieendoprothetik ist das anatomische Wissen über den Aufbau und die Funktion des Kniegelenks (Abbildung 1, 2).



Abbildung 1 Kniegelenk des Menschen von vorne, leicht seitlich

Das Kniegelenk ist das Verbindungsgelenk zwischen Femur und Tibia. Es stellt eine Sonderform eines Drehscharniergelenks mit zwei Freiheitsgraden dar: Flexion/ Extension und Rotation. Die Rotation ist allerdings nur in flektiertem Zustand möglich.

Aufgrund der fehlenden Paarschlüssigkeit der Gelenkkörper existiert kein lokales Bewegungszentrum, vielmehr kommt es bei einer Flexion und Extension zu einer Kombination von Rollen und Gleiten der Gelenkkörper. Bei maximaler Extension kommt es darüber hinaus bei intaktem Bandapparat zu einer Nebenbewegung, der so genannten Schlussrotation, bei der der Unterschenkel um einige Grade nach außen rotiert wird.

Das Kniegelenk ist ein zusammengesetztes Gelenk. Man unterteilt es in das Kniescheibengelenk (Articulatio femoropatellaris) und das Kniekehlgelenk (Articulatio femorotibialis).



Abbildung 2 Seitliches Röntgenbild eines Kniegelenks

Das Kniescheibengelenk ist das Gelenk zwischen Femur und Patella. Die Kniescheibe gleitet in einer von zwei Kämmen flankierten Furche des Femurs (Trochlea ossis femoris). Diese Gelenkform wird auch als "Schlittengelenk' (Articulatio delabens) bezeichnet. Bei flektiertem Knie liegt die Patella fest in dieser Furche des Femurs, kurz oberhalb des Gelenkspaltes zwischen Femur und Tibia, bei gestrecktem Bein weiter oberhalb.

Die Patella ist als Sesambein in die Ansatzsehne des Musculus quadriceps femoris eingelagert. Diese Sehne setzt sich unterhalb der Patella in das Ligamentum patellae fort, das direkt unterhalb des Kniegelenks an der Tuberositas tibiae ansetzt.

Hauptaufgabe der Patella ist die Verlängerung des Hebelarms und somit des Drehmoments des Musculus quadriceps, da sie den Abstand der Kraftwirkungslinie des Quadrizeps vom Bewegungszentrum des Kniegelenks erhöht. Zudem dient sie der Führung der Sehne und verringert den Widerstand der Gleitbewegung der Sehne über den Knochen.

Das Kniekehlgelenk ist das zentrale Gelenk für die Flexion des Kniegelenks. Es muss großen Belastungen standhalten und ausreichend Beweglichkeit ermöglichen. Der Femur endet mit zwei Kondylen zwischen denen die Fossa intercondylaris liegt.



Abbildung 3 Aufsicht auf die Tibiakondylen mit Menisken (modifiziert aus Gray, H.: Anatomy of the Human Body., 1918

Das obere Ende der Tibia wird ebenfalls durch zwei Kondylen gebildet (Abbildung 3).

Da die Gelenkflächen nicht genau aufeinander passen, sind zwei Menisken eingelagert (Abbildung 3). Diese halbmondförmigen Faserknorpelbildungen sind auf dem Tibiaplateau mit jeweils einem vorderen und einem hinteren Band befestigt. Mit ihrer Basis sitzen die Menisken direkt der Gelenkkapsel auf und gestatten so im äußeren Drittel einen kapselseitigen Zugang für Gefäße und Nerven. Zusätzlich zu diesen vier Haltebändern an der Tibia ist der äußere Meniskus an seiner Hinterseite mit dem Femur verbunden (Ligamentum meniscofemorale).

Das Kniegelenk wird auf beiden Seiten durch Bänder stabilisiert, dem Ligamentum collaterale mediale bzw. tibiale und dem Ligamentum collaterale laterale bzw. fibulare. Diese Seitenbänder stabilisieren im gestreckten Zustand das Kniegelenk.

Auch die Kreuzbänder stabilisieren das Kniegelenk und verhindern zusätzlich ein Abgleiten der Gelenkflächen nach vorne oder hinten. Weiterhin hemmen sie die Rotation, vor allem die Innenrotation. Die durch Punktion eines gesunden Kniegelenks gewonnene Synovialflüssigkeit erscheint als visköse, klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit thixotropen Eigenschaften. Der pH-Wert liegt zwischen 7 und 7,8.

Die Synovialflüssigkeit ist ein Dialysat des Blutplasmas und hat in etwa die gleiche Elektrolytzusammensetzung. In ihr finden sich zahlreiche Plasmaproteine bzw. Plasmaenzyme mit einem Molekulargewicht von weniger als 100.000 Dalton, wie die saure Phosphatase und Laktatdehydrogenase. Sie enthält zusätzlich von den Zellen der Membrana synovialis sezernierte Muzine, allen voran Hyaluronsäure. Letztere ist für die Viskosität der Synovia verantwortlich.

Der Anteil zellulärer Elemente ist in der normalen Synovialflüssigkeit sehr gering und schwankt zwischen null und einigen hundert Zellen pro mm³. Zum überwiegenden Teil handelt es sich um Lymphozyten. Die Aufgaben der Synovia sind die Ernährung des Gelenkknorpels, die Schmierung der Gelenkflächen und die Stoßdämpfung.

Diese Schmierung des Gelenkes ist auch nötig für ein künstliches Gelenk.

Bei Gelenkveränderungen durch Verletzung, entzündliche Erkrankung oder durch Verschleißvorgänge, reagiert der Körper durch Bildung eines Gelenkhydrops. Wird die Synovia im Überschuss produziert, ändert sich ihre Zusammensetzung. Die normalerweise visköse, klare, gelbe Flüssigkeit wird wässerig, durch Zellabrieb trübe oder durch Einblutung dunkel gefärbt. Ihre Funktionen kann sie nicht mehr ausüben.

1.2 Biomechanische Grundlagen

Die Funktionseinheit Muskel- Gelenk kann durch die unterschiedlichsten Faktoren gestört werden. Wenn auch die infektiösen, degenerativen und metabolischen Gelenkserkrankungen von den Gelenksverletzungen abgegrenzt werden müssen, so sind doch die zu einem Gelenkschaden führenden Mechanismen insgesamt vergleichbar.

Im Mittelpunkt aller Gelenkerkrankungen steht die Knorpeldestruktion.

Aus pathogenetischer Sicht lassen sich vorwiegend mechanisch und biologisch bedingte Faktoren bei der Entstehung des Knorpelschadens voneinander abgrenzen. Für die Störung der Gelenksbiologie können Ernährungsstörungen im Knorpel oder enzymatische Faktoren verantwortlich gemacht werden.

Zur primär mechanischen Schädigung des Gelenkknorpels kommt es bei allen Traumen, bei akuten und chronischen Überbelastungen des Gewebes infolge einer angeborenen oder erworbenen Deformität und durch Immobilisation in Zwangsstellung des Gelenkes.

Ein geeignetes Maß für die Stellung des Beines ist die Angabe der Traglinie, die die Kraftübertragung der Gelenkpartner verdeutlicht. Diese als "Mikulicz-Linie" bezeichnete Traglinie verläuft vom Hüftkopfmittelpunkt zur Mitte der Talusrolle und tritt dabei idealerweise durch das Zentrum des Kniegelenkes hindurch (Abbildung 4). Bei einer Varusstellung ist dabei die Traglinie medial des Kniezentrums zu finden, bei einer Valgusstellung entsprechend lateralseitig.



Abbildung 4 Überblick über verschiedene Ausprägungen der Beinachse (modifiziert aus Niethard und Pfeil 1989)

Andauernde Überlastungen bei Fehlstellungen führen unter anderem zu Knorpelschädigung und Arthrose.

1.2.1 Gonarthrose

Unter Gonarthrose sind alle degenerativen Erkrankungen des Kniegelenkes zu verstehen, die durch eine progressive Zerstörung des Gelenkknorpel unter Mitbeteiligung der Gelenkstrukturen wie Knochen, synovialer und fibröser Gelenkkapsel sowie periartikulärer Muskulatur gekennzeichnet sind (Deutsche Gesellschaft für Orthopädie/ Traumatologie und Berufsverband der Ärzte für Orthopädie 1999).

Die degenerativen Gelenkerkrankungen sind von großer sozialmedizinischer Bedeutung. Aufgrund ihrer Häufigkeit nehmen die Arthrosen und ihre Behandlung eine zentrale Stellung ein. Jeder Mensch entwickelt Arthrosen- sofern er sie erlebt. Im 65. Lebensjahr gibt es praktisch keinen Menschen mehr ohne degenerative Veränderungen.

5 Millionen Menschen leiden in Deutschland an Arthroseschmerzen. Jeder Zehnte über 55 Jahre hat Knieschmerzen (Peat 2001). Die Erwerbsunfähigkeit durch Gonarthrose ist vergleichbar mit der durch Herzerkrankungen (Guccione 1994).

Man unterscheidet eine primäre von einer sekundären Arthrose. Bei der primären oder idiopathischen Arthose liegt eine Minderwertigkeit des Knorpelgewebes vor. Die Ursache dafür ist im Einzelnen unbekannt.

In jüngerer Zeit werden Veränderungen der Chondrozyten im Sinne einer Aktivierung und Differenzierung mit Produktion eines "minderwertigen" Kollagens sowie eine Aktivierung von matrixdegradierenden Proteinasen mit folglich weniger stabiler Knorpelgrundsubstanz als Ursache der Arthrose diskutiert (Pullig 2001).

Ursachen für die sekundäre Arthrose sind Überlastung, Traumen, entzündliche Gelenksprozesse oder metabolische und endokrine Erkrankungen.

Die Pathogenese der Arthrose entwickelt sich in 3 radiologischen Stadien:

In Stadium 1 kommt es zu Gelenkspaltverschmälerung mit daraus resultierenden Schmerzen bei Belastung und Muskelverspannungen.

Die subchondrale Sklerosierung der Gelenkflächen in Stadium 2 führen zu Bewegungsschmerz und Kontrakturen.

Stadium 3 ist gekennzeichnet durch die Bildung von Zysten und Osteophyten. Es kommt zu einem Knorpelaufbruch und Knochenanschliff. Im Endstadium kann das Gelenk sogar vollständig verknöchern. Die klinischen Symptome sind Ruheschmerz und Gelenkeinsteifung. All diese Veränderungen führen zu einem Verlust an Mobilität und Lebensqualität.

Der Prozess kann durch verschiedene konservative Maßnahmen wie Schmerzmittel, Krankengymnastik, orthopädische Hilfsmittel zur Gelenksstabilisierung, Bäder, Massagen oder dergleichen zwar nicht verzögert werden, jedoch können die Symptome gelindert werden. Eine dauerhafte Schmerzreduktion verbunden mit einer Verbesserung der Gelenkfunktion ist aber letztendlich häufig nur durch das Einsetzen eines künstlichen Kniegelenks zu erzielen.

2 Endoprothetik am Kniegelenk

2.1 Geschichte der Endoprothetik

Auf einer Konferenz der Europäischen Gesellschaft für Biomaterialien wurde 1986 der Begriff "Implantat" europaweit folgendermaßen definiert:

Ein Implantat ist ein jenseits der Haut- oder Schleimbarriere des Körpers eingebrachtes Werkstoff- oder Bauteilsystem aus einem oder mehreren Materialien. Dies schließt die Verankerung auf oder die Belegung von äußeren und inneren Oberflächen des Körpers ein. Je nach Implantationsdauer unterscheidet man Ultrakurzzeit-, Kurzzeit-, oder Langzeitimplantate:

- <u>Ultrakurzimplantate</u>: chirurgische Instrumente, die während einer Operation im Körper eingesetzt werden
- <u>Kurzzeitimplantate</u>: Schrauben, Platten und Nägel, die nach Verheilen wieder entfernt werden
- <u>Langzeitimplantate</u>: zum dauerhaften Ersatz von Körperteilen konzipierte Bauteile.

Die ersten einfachen Prothesen für Gliedmaßen gab es schon 2000 v. Chr. in Ägypten. Um das Jahr 1000 v. Chr. wurde einer Frau, die ihren großen Ze-

hen eventuell durch ein Gangrän verloren hatte, eine hölzerne Prothese verpflanzt, um ihren verstümmelten Zehen zu ersetzen (Nerlich 2000). Diese Frau gilt heutzutage als die erste Patientin, die zum Zeitpunkt des Einsetzens der Prothese am Leben war, denn es war zu dieser Zeit auch üblich Körper mit Prothesen zu versehen, die mumifiziert werden sollten.

Aus der alten indischen Literatur gibt es Hinweise darauf, dass bereits in der vedischen Periode Indiens (1800 bis 1500 v. Chr.) künstliche Beine, Augen und Zähne verpflanzt wurden (Puschmann, bearbeitet von Arndt et al. 1902).

Ab dem Mittelalter verwendete man Prothesen aus Holz oder Eisen.

Im Jahre 1885 trug Themistokes Gluck (1853-1942) vor der Berliner Medizinischen Gesellschaft seine Idee über die Verpflanzung von künstlichen Gelenken, gewonnen durch Amputation von frischen Leichen oder von Elfenbeigelenken vor. Diese Ideen konnte er experimentell und durch erfolgte klinische Anwendung untermauern (Abbildung 5):

Die Verankerung einer einfachen Scharnierprothese aus Elfenbein im Knochen eines Patienten mit Kniegelenkstuberkulose erfolgte mittels Kolophonium. Diesen Versuchen war jedoch durch nicht zu beherrschende Infektionen kein dauerhafter Erfolg beschieden - die Implantate wurden abgestoßen und eine Amputation war die Folge (Gluck 1890).

Für viele gilt Gluck jedoch trotzdem als der Erfinder des künstlichen Gelenkersatzes.



Abbildung 5 Prinzipskizze der ersten Kniegelenksprothese von Themistocles Gluck, 1890 (Früh 1996)

Seine Idee wurde in den sechziger Jahren erneut aufgegriffen. Wallidus konstruierte eine einachsige Scharnierprothese zunächst aus Elfenbein, später aus Metall (Abbildung 6).



Abbildung 6 Scharnier- Knieprothese aus Elfenbein nach Walldius

Gunston entwickelte 1966 eines der ersten achslosen Kniegelenke mit einer Metall- auf- Kunststoffartikulation, wobei die wichtigsten Knieligamente erhalten blieben, um sich dem physiologischem Bewegungsablauf so weit als möglich anzunähern.

Eine weitere Entwicklung war die "Variable – axis - Prothese" im Jahre 1974. Durch austauschbare Kunststoffonlays auf einer metallischen Tibiakomponente konnte das Kniegelenk individuell angepasst werden und die verschlissenen Kunststoffonlays unproblematisch ausgetauscht werden.

Der erste Prothesentyp, der sich an dem anatomisch vorgegebenen Bandapparat des Kniegelenkes orientierte, war die Doppelschlittenprothese nach Goodfellow, die beide Kompartimente des Femorotibialgelenkes isoliert ersetzte und auf einen intakten Bandapparat angewiesen war (Goodfellow und O'Connor 1978).

Ein Durchbruch im Bereich der Knieendoprothetik gelang im Zwanzigsten Jahrhundert mit dem "total- condylar- knee" (Insall et al 1985). Die Femurkondylen waren anatomisch geformt und artikulierten mit einem leicht konkaven Kunststofftibiaplateau, das zusätzlich mit einem Schaft verankert wurde (Abbildung 7,8).





Abbildung 7 Bestandteile eines Knie –Implantates

Abbildung 8 Darstellung eines modifizierten "Total- condylar knee"

Trotz vielfacher Modifikation durch verschiedene Hersteller hat sich dieses Konzept gerade für den primären Gelenkersatz sehr gut bewährt.

Der heute üblicherweise zur Primärversorgung gebräuchliche Typ des Oberflächenersatzes wurde etwa ab Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts durch die Entwicklung eines als "Knochenzement" bekannten Kunststoffes ermöglicht.

Bei diesen heute gängigen Prothesentypen werden lediglich die zerstörten Gelenkflächen des Knies ersetzt. Dabei handelt es sich in der Regel um so genannte "modulare Systeme", die durch Kombination unterschiedlicher Prothesenteile dem Zerstörungsgrad des Kniegelenkes angepasst werden können.

Eine Sonderstellung unter den Oberflächenersatzprothesen nehmen die unikondylären Schlittenprothesen ein, die isoliert das mediale oder seltener das laterale Kompartiment ersetzen (z. B. Modell St. Georg oder Oxford). Eine Koppelung der Prothesenteile untereinander besteht in der Regel nicht – vielmehr wird das Kniegelenk durch seine Bandstrukturen in Position gehalten. Allerdings finden gekoppelte Prothesen, z.B. nach Blauth seit 1972, unter anderem bei Revisionseingriffen und starken Achsabweichungen weiter Anwendung (Zichner et al 2000) (Böhm 2003).

2.2 Prothesenmodelle

Eine Knieprothese besteht aus zwei bis drei Komponenten (Abbildung 9): Einer Femurkomponente aus Metall, einer Tibiakomponente und, zwecks eventuellen Ersatzes der Kniescheibenrückfläche, einer fakultativen Patellakomponente.

Die Tibiakomponente setzt sich wiederum in der Regel aus einem Kunststoffteil (Inlay) und einem Metallteil mit zentralem Zapfen (Tibiametallverstärkung) zusammen.



Abbildung 9 konventionelle Knieprothese

Es werden im Wesentlichen uni-, bi- und trikompartimentelle Prothesenmodelle unterschieden.

2.2.1 Unikompartimentelle Endoprothesen

Eine sogenannte unikompartimentelle Schlittenprothese wird bei mittelgradigen Arthrosen eingesetzt, die vorwiegend auf ein femorotibiales Kompartiment beschränkt sind. Das andere Kompartiment und das Patellofemoralgelenk sollten klinisch und röntgenologisch arthrosefrei sein.

Die Vorteile dieses Prothesentyps liegen darin, dass die übrigen gesunden Gelenkstrukturen erhalten bleiben können und die Operation insgesamt weniger belastend für den Betroffenen ist. Die Beweglichkeit im Kniegelenk ist im Allgemeinen kaum eingeschränkt.

Der Anteil des Unikompartimentersatzes betrug 1994 in Deutschland etwa ein Fünftel der gesamten Knieendoprothetik (Jerosch und Heisel 1999) und ist derzeit, insbesondere nach Einführung minimal- invasiver Implantationstechniken, wieder weltweit am ansteigen.

2.2.2 Bi-/ trikompartimentelle Oberflächenendoprothesen

Es handelt sich um einen kompletten Gelenkersatz, bei dem alle Gelenkstrukturen, in einigen Fällen auch die Rückfläche der Kniescheibe, künstlich ersetzt werden. Die Bandstrukturen, die die Achsführung des Kniegelenks sicherstellen, wie das hintere Kreuzband, die Seitenbänder und die Gelenkkapsel, bleiben erhalten.

Dieser Prothesentyp wird bisher am häufigsten eingesetzt.

Neben den ungekoppelten Prothesen gibt es so genannte teilgekoppelte Prothesen. Diese werden wiederum unterteilt in Posterior stabilisierende Prothesen, die bei Verlust des hinteren Kreuzbandes auf dem Tibiaplateau einen Zapfen oder einen First aufweisen, der das Gelenk zentriert und in Beugestellung eine dorsale Subluxation der Tibia gegenüber dem Femur verhindert, und interkondylär stabilisierende Prothesen, die nötig werden, wenn eine deutliche mediolaterale Instabilität vorliegt.

In Deutschland machten ungekoppelte Oberflächensysteme etwa zwei Drittel der 1994 implantierten Knieendoprothesen aus (Jerosch und Heisel 1999).

2.2.3 Achsgeführte Totalendoprothesen

Ist die Zerstörung des Kniegelenks so weit vorangeschritten, dass neben den Knochen- und Knorpelstrukturen auch die Bänder zerstört bzw. in ihrer Funktion stark beeinträchtigt sind, muss auch die Achsführung, also die Stabilisierung des Kniegelenks in der Längsachse des Beins, die eine seitliche Verschiebung verhindert, durch die Gelenkprothese sichergestellt werden. Die achsgeführten Prothesen verfügen über eine Scharniervorrichtung in der Mitte, die eine seitliche Bewegung des Unterschenkelknochens gegenüber dem Oberschenkelknochen verhindert. Der komplette Gelenkersatz mit Achsführung ist der komplizierteste Prothesentyp, der bislang die kürzeste Funktionsdauer besitzt.

Nachteilig sind häufigere Patellaprobleme (Dobny et al. 1995), höhere Infektionsraten und größere Knochensubstanzdefekte.

Achsgeführte Totalendoprothesen haben heute nur noch einen eng umschriebenen Indikationsbereich in der primären Knieendoprothetik, der sich im Wesentlichen auf Rheumatiker und Patienten mit ausgeprägter Achsabweichung und Gelenkdestruktion beschränkt.

Die einzelnen Bestandteile des künstlichen Kniegelenks müssen mit dem körpereigenen Knochen verbunden werden. Nach der Art und Weise der Verankerung der Prothesenteile im Knochen werden zementfreie und zementierte Prothesen unterschieden. Bei der zementfreien Prothese werden die künstlichen Gelenkstrukturen im Knochen verklemmt oder mit dem Knochen verschraubt. Langfristig wächst der Knochen an der Prothesenoberfläche an, sodass eine dauerhafte Fixierung erreicht wird. Bei der zementierten Prothese wird ein spezieller, besonders schnell aushärtender Kunststoff verwendet. Der wesentliche Vorteil der zementierten Prothese ist die hohe Primärstabilität und die Möglichkeit zur direkten postoperativen Mobilisation unter Vollbelastung.

2.3 Materialien

2.3.1 Polyethylen (PE)

Durch die Polymerisation von Äthylen bei hohen Umgebungsdrücken und hohen Temperaturen mit der Anwesenheit von Sauerstoff als Katalysator gelang es den Imperial Chemical Industies (ICI) in Großbritannien Ende der 30iger Jahre des 20. Jahrhunderts erstmals Polyethylen kommerziell herzustellen.

Einsatz in der prothetischen Chirurgie fand Polyethylen dann 1962 durch Sir John Charnley.

Er hatte seit dem Ende der fünfziger Jahre Polytetraflouroethylen (PTFE, besser bekannt unter dem Namen Teflon) als Acetabulumkomponente für einen künstlichen Hüftgelenksersatz genutzt.

Die Biokompatibilität des PTFE untersuchte er an sich selbst, indem er sich ein Stück PTFE in seinen Oberschenkel einsetzte und die Reaktion beobachtete. Bereits 1962 zeigte das implantierte PTFE jedoch einen massiven Verschleiß und dadurch bedingte Osteolysen. Durch Zufall kam ein Vertreter von metallischen Komponenten an Charnleys Krankenhaus vorbei und schlug den Einsatz von Polyethylen, im speziellen von HDPE vor, ohne überhaupt einen Idee zu haben, wie man dieses benutzen konnte. Das Material wurde daraufhin getestet und erbrachte derart erfreuliche Ergebnisse, dass das Polyethylen Einzug in die orthopädische Prothetik erhielt.

Heute unterscheidet man verschiedene Arten von Polyethylen:

- <u>PE- HD (HDPE):</u> ("HD" steht für "high density") schwach verzweigte Polymerketten, daher hohe Dichte zwischen 0,94 g/cm³ und 0,97 g/cm³ und ein Molekulargewicht von > 450.000g/ cm².
- <u>PE- LD (LDPE)</u>: ("LD" steht für "low density") stark verzweigte Polymerketten, daher geringe Dichte zwischen 0,915 g/cm³ und 0,935 g/cm³ und ein Molekulargewicht von 20.000- 600.000g/cm².
- <u>PE-LLD (LLDPE)</u>: lineares Polyethylen niederer Dichte, dessen Polymermolekül nur kurze Verzweigungen aufweist. Diese Verzweigungen werden

durch Kopolymerisation von Ethen und höheren α-Olefinen (typischerweise Buten, Hexen oder Okten) hergestellt.

- <u>PE- HMW:</u> hochmolekulares Polyethylen. Die Polymerketten sind länger als bei PE- HD, PE- LD oder PE- LLD, die mittlere Molmasse liegt bei 500 bis 1000 kg/mol.
- <u>PE- UHMW</u>: orthopädisches ultrahochmolekulares Polyethylen mit einer mittleren Molmasse von bis zu 6000 kg/mol, einer Dichte von 0,93 bis 0,94 g/cm (Weißbach 2007) und einem Molekulargewicht von 2-10 Mio. g/cm² (Bahadir et al. 2000).

Die Inlays im Bereich der Knieendoprothetik sind in der Regel aus UHMWPE (ultra hochmolekulares Polyethylen) nach ISO 5834-2 hergestellt.

2.3.2 Kobalt Chrom (CoCr)

Der am häufigsten in der Endoprothetik verwendete Werkstoff ist die Kobalt-Chrom- Gußlegierung CoCr29Mo nach ISO 5832-4 für die Femur- und Tibia-Implantatkomponenten.

Für Augmentationskeile und Platten wird häufig eine Kobalt- Chrom- Legierung nach ISO 5832-12 verwendet (Holzwarth et al. 2002).

2.3.3 Oxinium, ein neuer Werkstoff

Oxinium ist eine metallische Legierung aus Zirkonium und Niob mit einer dünnen rein keramischen Oberfläche (Davidson et al. 1992).

Die keramische Oberfläche ist keine Beschichtung, sondern das durch einen Oxidations- und Wärmebehandlungsprozess in Keramik umgewandelte Zirkonium.

Das Grundmaterial ist Zr 2.5Nb, eine metallische Legierung aus Zirkonium, dem 2,5% Niob zur Festigkeitssteigerung hinzugefügt wurde.

Oxinium wurden folgende Eigenschaften zugeschrieben (Hunter und Long 2000):

- Oxinium soll eine bessere Benetzbarkeit besitzen als Kobalt Chrom, was eine verbesserte Oberflächenschmierung zur Folge hat
- Oxinium soll mehr als 4.900-mal weniger volumetrischen Abrieb aufweisen als Kobalt Chrom
- Abriebsspuren auf den Oxinium- Proben waren nach 6 Millionen Zyklen 640mal flacher als auf den Kobalt Chrom- Prüfkörpern
- Die Oberfläche von Oxinium- Proben war nach Verschleißtestung mehr als 160-mal glatter als die Oberflächen der Proben aus Kobalt Chrom.

2.4 Ungelöste Probleme der Endoprothetik

Um eine ungestörte, schmerzfreie und dauerhafte Funktion zu gewährleisten, werden an die Materialien eines künstlichen Kniegelenks hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen korrosionsbeständig sein, dürfen zu keinen Unverträglichkeitsreaktionen führen, müssen den im Körper auftretenden Druck- und Biegebelastungen widerstehen und dürfen beim Aneinanderreiben der Gelenkpartner möglichst keinen Abrieb entstehen lassen.

Im Folgenden sind die fünf Hauptprobleme der Endoprothetik zusammenfassend erläutert:

2.4.1 Aseptische Lockerung der Implantate

Unter einer aseptischen Lockerung versteht man eine Lockerung der Prothese bedingt durch Knochenum- und Abbau um die Prothesenkomponenten. Bei den Ursachen für eine Wechseloperation liegt diese mit 70% an der Spitze.

2.4.2 Infektionen

Infektionen führen häufig zu einer Lockerung des Implantats. Bei 0,5 Prozent aller Hüftgelenks- und zwei bis vier Prozent aller Kniegelenksimplantate kommt es zu Infektionen mit nachfolgender Lockerung der Prothese (Knutson et al. 1994)

2.4.3 Materialverschleiß und Abrieb in der Knieendoprothetik

Durch Materialverschleiß kommt es zu Komplikationen wie Inlayabrieb, Lockerung, Instabilität oder sogar Implantatbrüche (Sharkey et al. 2002). In der Folge muss die Prothese häufig teilweise oder ganz ausgewechselt werden.

Insbesondere der Abrieb spielt im Bezug auf die vorliegende Arbeit eine entscheidende Rolle.

Dabei unterscheidet man vier verschiede Abriebmechanismen im Bereich der Endoprothetik (Abbildung 10) (McKellop 2007).



Abbildung 10 Abbriebmechanismen

2.4.3.1 Abrasiver Abrieb

Abrasiver Abrieb wird verursacht durch zwei aufeinander artikulierende Oberflächen, deren Unebenheiten sich ineinander verhaken. Dadurch kann es zum Herausbrechen von Werkstoffpartikeln kommen.

2.4.3.2 Adhäsiver Abrieb

Adhäsiver Abrieb wird überall dort zum Problem, wo zwei glatte Oberflächen übereinander gleiten und durch Adhäsion Oberflächenpartikel aus dem Verbund gelöst werden. Entweder werden diese Partikel nun wieder reintegriert, oder sie gelangen als Verschleißpartikel zwischen die artikulierenden Oberflächen und es entsteht, im Fall der Knieprothese, ein Polyethylenfilm.

Dieser Polyethylenfilm verändert schließlich die Tribologie der Gleitpaarung ungünstig und kann somit den Reibungskoeffizienten erhöhen, was wiederum zu einem vermehrten Polyethylenabrieb führt.

2.4.3.3 Oberflächenermüdung

Bei andauernden Roll- und Gleitbewegungen über einer verschlissenen Oberfläche kommt es zu Oberflächenermüdung. Es entstehen oberflächennahe und tiefere Mikrorisse innerhalb des Materials durch die wiederholten Belastungsund Entlastungsvorgänge. Nach einiger Zeit kommt es dann zur Freisetzung von Mikropartikeln, die den Verschleiß weiter induzieren.

2.4.3.4 Dreikörperabrieb

Dreikörperabrieb, auch tribochemische Reaktion genannt, entsteht, je nach mechanischer Belastung, aus der kontinuierlichen Auflösung und erneuten Bildung chemischer Reaktionsprodukte an der Materialoberfläche.

Durch den Dreikörperabrieb wird einerseits das weiche Polyethylen der Knieendoprothese abgenutzt und andererseits kommt es zur Beschädigung der Implantatoberfläche.

Ein einziger Kratzer von 2µm Tiefe auf einer metallischen Oberfläche kann bereits eine enorme Zunahme des Polyethylen- Abriebs zur Folge haben (Fisher et al. 1995).

2.4.4 Nickelallergie

Ein weiteres viel und kontrovers diskutiertes Problem stellt die Nickelallergie dar.

Etwa 3 bis 8% der Bevölkerung leiden an einer Nickelsensitivität (Hallab et al. 2001).

Hypersensitive Reaktionen, speziell auf Nickel, werden in der Endoprothetik als mögliche postoperative Komplikationen diskutiert.

Der maximale Nickelgehalt von Kobalt Chrom- Legierungen kann bei bis zu 1% liegen.

Diesbezüglich werden neue Werkstoffe erprobt und klinisch eingeführt.

Der erfolgsversprechende neue Werkstoff OXINIUM weist hierbei weniger als 0,0035% Nickelanteil auf, was unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

2.4.5 Patientenalter

Unter der Berücksichtigung der insgesamt guten klinischen Ergebnisse wird das Patientenklientel, welches eine Knieendoprothese bedarf, immer jünger. Dies erfordert die weitere Optimierung der Materialien im Hinblick auf die Standzeiten. Insgesamt sind die klinischen Ergebnisse für die ersten 20 Jahre nach Einsatz der Prothese sehr erfolgsversprechend. So haben 91,9% der Knie- Totalendoprothesen heutzutage eine Standzeit von 20 Jahren (Ma et al. 2005) und 95,9% bedürfen 15 Jahre lang keiner Auswechslung (Vessely et al. 2006). Für optimale Standzeiten ist es jedoch von großer Wichtigkeit, den am besten geeigneten Werkstoff zu finden und einzusetzen.

2.5 Peri- und postoperativer Verlauf

Da die Implantation eines künstlichen Kniegelenks keine Notfalloperation ist, kann sie mit der nötigen Sorgfalt vorbereitet werden, um die Gefahr von Komplikationen so gering wie möglich zu halten.

Als Risikofaktoren für mögliche Komplikationen gelten:

- Alter (in der 8. Dekade besteht ein dreifach erhöhtes Risiko im Vergleich zur 7. Dekade) (Kreder 2005)
- Adipositas
- Diabetes mellitus
- Nikotin

Nach einem Aufklärungsgespräch wird eine Operation in Vollnarkose oder mit Spinalanästhesie durchgeführt.

Nach dem Eingriff ist in der Regel ein stationärer Aufenthalt von ca. acht Tagen nötig. Bereits am ersten Tag nach dem Eingriff beginnt die Mobilisierung unter Anleitung eines Physiotherapeuten. Es dauert in der Regel sechs Wochen bis ein normales Gehen mit der Prothese möglich ist. Durch das Einsetzen eines künstlichen Kniegelenks können bei ca. 90 % der Betroffenen gute bis sehr gute Langzeitergebnisse hinsichtlich einer deutlichen Schmerzlinderung sowie einer Zunahme der Beweglichkeit erreicht werden. Die Lebensqualität verbessert sich meist deutlich.

2.6 Ziel der Arbeit

Das primäre Ziel dieser Arbeit im Bereich der Knieendoprothetik war die Evaluation der chemischen und biomechanischen Eigenschaften des vielversprechenden neuen Materials Oxinium (Firma Smith and Nephew, Memphis, Tennessee, USA) im Vergleich zum herkömmlich verwendeten Werkstoff Kobalt Chrom.

Es wurden hierbei folgende Fragen eruiert:

1. Ist Oxinium besser benetzbar als das herkömmliche Kobalt Chrom?

Eine gute Benetzbarkeit bedeutet verbesserte Oberflächenschmierung und ist im Bereich der Endoprothetik ein anzustrebendes Ziel.

Mit der Sessile Drop- und der Wilhelmy- Methode standen zwei verschiedene Methoden sowohl zur statischen als auch dynamischen Kontaktwinkelmessung zur Verfügung. Je kleiner hierbei der gemessene Kontaktwinkel auf dem Material ist, desto größer ist seine Benetzbarkeit.

2. Weist Oxinium weniger volumetrischen Abrieb auf als Kobalt Chrom?

An den Probematerialien aus Oxinium, Kobalt Chrom und Polyethylen wurden Abrieb und Verschleiß an einer Materialprüfmaschine mittels eines Pin- on – disk- Tests gemessen.

Es wurde dabei im ersten Durchlauf, entsprechend der physiologischen Bedingungen im Kniegelenk, menschliche Synovialflüssigkeit als Testmedium zugefügt. Im zweiten Durchlauf waren die Probematerialien von einer neutralen 0,9% Kochsalzlösung umgeben. Die Innentemperatur der Maschine wurde bei beiden Testreihen auf physiologische 37 Grad Körpertemperatur erwärmt.

Die Oberflächen der verschiedenen Proben wurden anschließend licht- und rastermikroskopisch analysiert und die Abriebsspuren verglichen.

3. Setzt Oxinium im Korrosionsversuch weniger Nickel frei?

Mit Hilfe des Emissionsspektrometers ICP-OES (Optima 4300, Perkin Elmer) wurden sowohl die im ersten Versuch verwendete Synovialflüssigkeit als auch die isotone Kochsalzlösung aus Durchgang 2 auf freigesetzte Metallionen untersucht. Gesucht wurde nach Nickel, Molybdän, Kobalt, Chrom, Mangan, Niob, Zirkonium und Eisen. Aufgrund der häufigen Nickelallergie war der Nachweis von freigesetzten Nickelspuren in den Flüssigkeiten von großem Interesse.

Material und Methoden

1 Fertigung der Prüfkörper

Für die Modellversuche wurden Prüfkörper aus den drei zu untersuchenden Materialien Kobalt Chrom, Oxinium und Polyethylen benötigt.

Diese wurden von der Firma *Smith and Nephrew* speziell, entsprechend der Fertigung von Originalprothesen, für diese Arbeit angefertigt.

Es handelte es sich zum einen um kreisrunde Plättchen mit einem Durchmesser von zwei Zentimeter und einer Höhe von 0,5 Zentimeter aus den Materialien Oxinium-, Kobalt Chrom und Polyethylen.

Darüber hinaus wurden so genannte Stempel aus denselben drei Materialien gefertigt, die in den Versuchen als Antagonisten zu den Plättchen dienten. Die Länge der einzelnen Stempel belief sich auf 1,9 cm, die Breite auf 0,6 cm.

Abbildung 11 zeigt sechs der verwendeten Prüfkörper in Originalverpackung:



Abbildung 11 Oben Plättchen und unten Stempel aus Oxinium, Kobalt Chrom und Polyethylen

2 Bestimmung der Benetzbarkeit

Die Benetzung als Vorgang und die Benetzbarkeit als Eigenschaft beschreiben, wie sich eine Flüssigkeit auf der Oberfläche eines Festkörpers verhält, wenn sie mit diesem in Kontakt kommt.

Je nach Flüssigkeit und Material, aus dem die Oberfläche besteht und wie die Beschaffenheit der Oberfläche ist, zum Beispiel in Bezug auf die Rauhigkeit, benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche mehr oder weniger stark. Dabei ist die Benetzbarkeit von den Verhältnissen der beteiligten Oberflächenspannungen abhängig, die über die Youngsche Gleichung mit dem Kontaktwinkel in Beziehung stehen und diesen damit zum Maß für die Benetzbarkeit machen.

Die Youngsche Gleichung (nach Thomas Young) stellt eine Beziehung zwischen der freien Oberflächenenergie σ_S eines ebenen Festkörpers, der Grenzflächenenergie σ_{LS} zwischen dem Festkörper und einem darauf befindlichen Flüssigkeitstropfen, der Oberflächenspannung σ_L der Flüssigkeit und dem Kontaktwinkel Θ zwischen beiden her. Sie lautet:

$$\cos\theta = \frac{\boldsymbol{\sigma}_{S} - \boldsymbol{\sigma}_{LS}}{\boldsymbol{\sigma}_{L}}$$

Als Kontaktwinkel wird der Winkel bezeichnet, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffs zu dieser Oberfläche bildet. Die Größe des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Feststoff hängt ab von der Wechselwirkung zwischen den Stoffen an der Berührungsfläche. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer wird der Kontaktwinkel. Ein Kontaktwinkel von 0° Grad bedeutet eine vollständige Benetzung (Abbildung 12).



Abbildung 12 Kontaktwinkel

Je kleiner der Kontaktwinkel, desto größer ist die Benetzbarkeit des Feststoffes.

Die Hydrophilie eines Materials ist nun definiert und beschrieben durch die Gestalt des Tropfens auf dem Material (Abbildung 13).



Abbildung 13 Kontaktwinkel in Grad

Durch Oberflächenbehandlung kann der Kontaktwinkel verändert werden.

2.1 Arten der Benetzbarkeitsmessung

Es müssen verschiedene Möglichkeiten der Messung des Tropfens unterschieden werden:

- Ein Kontaktwinkel kann an statischen Tropfen gemessen werden. Der Tropfen wird dabei vor der Messung erzeugt und hat während der Messung ein konstantes Volumen (Methode des liegenden Tropfens, Sessile- Drop- Methode).
- Ein Kontaktwinkel kann an dynamischen Tropfen gemessen werden. Der Kontaktwinkel wird gemessen, während der Tropfen vergrößert oder verkleinert wird; die Grenzfläche wird also während der Messung ständig neu gebildet. Kontaktwinkel, die an wachsenden Tropfen gemessen werden, bezeichnet man als "Fortschreitwinkel", während der Tropfenverkleinerung gemessene Kontaktwinkel als "Rückzugswinkel".

2.2 Sessile- Drop- Methode (statischer Kontaktwinkel)

Bei der Sessile- Drop- Methode wird der Kontaktwinkel an statischen Tropfen gemessen. Der Tropfen wird dabei vor der Messung erzeugt und hat während der Messung ein konstantes Volumen.

Das bedeutet jedoch nicht, dass der Kontaktwinkel konstant bleibt; im Gegenteil: Durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche kann sich der Kontaktwinkel über die Zeit deutlich verändern. Je nach Ursache der zeitlichen Veränderungen kann der Kontaktwinkel dabei mit unterschiedlicher Kinetik abflachen (Abbildung 14).



Abbildung 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels

Diese zeitlichen Veränderungen können zum Beispiel verursacht werden durch

- Verdampfen der Tropfenflüssigkeit
- Wandern von im Tropfen gelösten Stoffen an die Grenzfläche (oder auch in die umgekehrte Richtung)
- Migration oberflächenaktiver Stoffe von der Festkörperoberfläche in die Flüssigkeitsoberfläche
- chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit
- Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Flüssigkeit.

Es kann sinnvoll sein, sich gerade für die Messung des statischen Kontaktwinkels zu entscheiden, weil man die Zeitabhängigkeit verfolgen möchte. Ein weiterer Vorteil der Messung statischer Kontaktwinkel liegt darin, dass die Spritzennadel während der Messung nicht im Tropfen verbleibt. Gerade bei kleinen Tropfen wird dadurch eine Verzerrung des Tropfens verhindert. Außerdem können zur Bestimmung des Kontaktwinkels aus dem Tropfenbild problemlos Verfahren verwendet werden, die die gesamte Tropfenkontur auswerten und nicht nur den Kontaktbereich.

Oft wirken sich die beschriebenen Zeiteffekte bei statischen Kontaktwinkeln jedoch störend auf die Messung aus. Hinzu kommt eine weitere Fehlerquelle: Da der statische Kontaktwinkel immer an einer einzigen Stelle auf der Probe gemessen wird, wirken sich lokale Unebenheiten wie Verschmutzung oder eine inhomogene Oberfläche negativ auf die Messstatistik aus. Bei der Messung von dynamischen Kontaktwinkeln kann im Gegensatz zur statischen Messung diese Fehlerquelle herausgemittelt werden.

2.2.1 Versuchsaufbau Drop- Shape- Analyses- System (DSA)

Zur Durchführung der Messungen wurde das Kontaktwinkelmessgerät DSA10-MK-2 der Firma Krüss mit der Software DSA1 (Krüss, Hamburg, Deutschland) verwendet (Abbildung 15).



Abbildung 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss, Hamburg, Deutschland))

Das Tropfenkontur- Analysesystem nutzte eine High Speed Kamera, um Veränderungen der Tropfenkontur zu erkennen und ein Software kontrolliertes Dosiersystem, um reproduzierbare Tropfengrößen zu erzeugen. Das Tropfenvo-
lumen war variierbar, hier wurde ein Volumen von 5 μ l verwendet. Die Bilderfassung betrug bis zu 25 Bilder pro Sekunde.

2.2.2 Messprotokoll und Durchführung

Die Benetzung wurde auf den Oxinium-, Kobalt-Chrom- und Polyethylen- Plättchen gemessen. Es erfolgten Messungen auf unterschiedlich gereinigten Plättchen. Es handelte sich dabei um ungereinigte, Ethanol- Ultraschall- gereinigte und um Plasma- gereinigte Plättchen.

Der Flüssigkeitstropfen wurde auf die gerade, ebene und saubere Festkörperoberfläche der Oxinuim-, Kobalt Chrom- und Polyethylen- Plättchen aufgebracht.

2.2.3 Analyse

Mit Hilfe eines Softwareprogramms konnte die Größe des Kontaktwinkels anhand der aufgenommenen Bilder berechnet werden. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto größer war die Benetzbarkeit des Plättchens.

2.3 Wilhelmy- Methode (dynamischer Kontaktwinkel)

Dynamische Kontaktwinkel beschreiben die Vorgänge an der Grenzfläche "flüssig- fest' während der Volumenvergrößerung (Fortschreitwinkel) oder Volumenverkleinerung (Rückzugswinkel) des Tropfens, also während der Vorgänge der Benetzung und der Entnetzung.

Eine Grenzfläche ist nicht spontan ausgebildet, sondern benötigt Zeit, bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Die Fließgeschwindigkeit darf bei der Messung von Fortschreit- und Rückzugswinkeln nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst der Kontaktwinkel an einer nicht fertig ausgebildeten Grenzfläche gemessen wird. Sie darf aber auch nicht zu klein sein, da sonst die beschriebenen Zeiteffekte wieder eine Rolle spielen. In der Praxis sind Fließgeschwindigkeiten keiten zwischen 5 und 15 μ l/ min zu empfehlen, nur hin und wieder werden höhere Fließgeschwindigkeiten gewählt, wenn ein dynamischer Prozess simuliert werden soll.

<u>Fortschreitwinkel:</u> Zur Messung des Fortschreitwinkels verbleibt die Spritzennadel während der gesamten Messung im Tropfen. In der Praxis wird dabei ein Tropfen von etwa 3-5 µl (bei der in dieser Untersuchung verwendeten Nadel mit einem Durchmesser von 0,5 mm) auf der Festkörperoberfläche gebildet und dann langsam vergrößert. Dabei wandert die Grenzfläche nach außen.

Im Anfangsbereich ist der gemessene Winkel noch nicht unabhängig vom Tropfenvolumen, weil der Nadelkontakt Auswirkungen auf die Tropfenform hat. Erst danach lässt sich der Fortschreitwinkel sinnvoll messen.

Der Fortschreitwinkel simuliert durch die immer wieder neue Bildung der Oberfläche den Kontaktwinkel, der sich direkt nach dem Entstehen des Kontaktes von Flüssigkeit und Oberfläche einstellt. Die Messung ist daher die am besten reproduzierbare Art, Kontaktwinkel zu messen. In der Regel werden deshalb zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines Festkörpers Fortschreitwinkel gemessen.

<u>Rückzugswinkel</u>: Bei der Messung des Rückzugswinkels wird der Kontaktwinkel während der Verkleinerung des Tropfens, also während der Entnetzung der Festkörperoberfläche erfasst. Mit Hilfe der Differenz zwischen Fortschreitwinkel und Rückzugswinkel lassen sich Aussagen über die Rauhigkeit oder über chemische Texturen des Festkörpers treffen. Zur Berechnung von Oberflächenenergien ist der Rückzugswinkel jedoch nicht geeignet.

In der Praxis wird ein relativ großer Tropfen von ca. 6 mm Durchmesser auf den Festkörper aufgebracht und dann bei Verbleiben der Spritzennadel im Tropfen mit konstantem Volumenstrom von 5 -15 µl/ min verkleinert.

Für die Richtwerte der Fließgeschwindigkeit gelten dieselben Grenzen und Bedingungen wie beim Fortschreitwinkel.

Kontaktwinkel sind bei bekannter Oberflächenspannung (γ) der Flüssigkeitsphase und bei bekanntem Probenumfang (p) prinzipiell über Kraftmessungen experimentell zugänglich:

$$\gamma = \frac{F}{p}$$

Die Oberflächenspannung (γ) ergibt sich aus der Kraft (F) und dem Probenumfang (p). Mit

$$\gamma = \cos(\theta) \cdot \frac{F}{p}$$

wobei θ der Kontaktwinkel der Flüssigkeit an einer Platte ist, kann bei bekannter Oberflächenspannung die Benetzung der Festkörperoberfläche mit θ angegeben werden.

Diese Tatsache macht sich die Wilhelmy- Methode zunutze, indem Prüfkörper, die an einem Kraftaufnehmer fixiert sind, in Flüssigkeit getaucht und wieder herausgezogen werden. Aus den aufgezeichneten Kraft- Weg- Diagrammen lassen sich durch Linearregression zur Tauchtiefe Null, was zur Eliminierung der in den Kraftwerten enthaltenen Auftriebskräfte dient, separat für die Ein- und Austauchphase die Benetzungsspannungen F/L ermitteln, die, in obige Gleichung eingesetzt, zur Bestimmung der Kontaktwinkel herangezogen werden.

Für die Eintauchphase wird so der Fortschreitkontaktwinkel, für die Austauchphase der Rückzugskontaktwinkel berechnet. Aus der Differenz beider Kontaktwinkelarten ergibt sich die Kontaktwinkelhysterese H (Rupp et al. 2001).

Die Kontaktwinkelhysterese liefert Informationen bezüglich der Homogenität von Oberflächen. Durch das Messen mehrerer Zyklen ist es möglich, die zeitabhängigen Veränderungen der Benetzbarkeit zu ermitteln.

Findet man so nun bei wiederholtem Tauchen eines Prüfkörpers in Flüssigkeit nach dem Wilhelmy- Prinzip eine Konstanz in der auftretenden Hysterese der Benetzungsspannung und damit der kalkulierten Kontaktwinkel, so liegt eine thermodynamisch verursachte, im Zeitlauf stabile Hysterese vor. Treten aber tauchzyklenabhängige Veränderungen der Hysterese auf, liegen sogenannte kinetische Hysteresen vor, deren Ursachen vielfältig sein können:

- Adsorption aus der Flüssigphase
- Quellung
- Deformation

Die Dynamik bei der Wilhelmy-Methode liegt also erstens in der Relativbewegung der Fest-/ Flüssig- Grenzfläche, wodurch primär dynamische fort- und rückschreitende Benetzungsspannungsverläufe (F/ L- Kurven) ermittelbar und sekundär daraus fort- und rückschreitende Kontaktwinkel kalkulierbar sind. Dabei lassen sich bereits bei einem einzigen Ein- und Austauchvorgang Hysteresen der Benetzungsspannung und Kontaktwinkel ermitteln.

Zweitens liegt die Dynamik in der Erscheinung kinetischer Hysteresen, die aber erst sichtbar wird, wenn Mehrzyklenmessungen durchgeführt werden. Die Zeitabhängigkeit wird hierbei durch eine qualitative und/oder quantitative Auswertung von dynamischen Verschiebungen der Eintauch –bzw. Austauchäste des Kraft- Weg- Diagramms ersichtlich.

2.3.1 Versuchsaufbau Wilhelmy Methode

Die Bestimmung des Kontaktwinkels nach der Wilhelmy- Methode beruht auf der Messung der Kraft an einem Plättchen, das in Berührung mit der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht wird.

Bei den im Versuch verwendeten Plättchen handelte es sich um Plättchen aus Kobalt Chrom, Oxinium und Polyethylen. Diese Plättchen hingen frei beweglich am Ende eines Wagebalkens. Die Plättchen wurden mit ihrer jeweils unteren Kante senkrecht auf die Oberfläche der benetzenden Flüssigkeit, in dieser Arbeit destilliertes Wasser, aufgesetzt. Durch die Benetzung der Plättchen zog sich eine dünne Flüssigkeitslamelle an den Plättchen nach oben. Durch die zusätzliche Gewichtskraft der Flüssigkeitslamelle wurden die benetzten Plättchen in die Flüssigkeit gezogen. Die damit verbundene Kraft wurde durch eine Waage registriert. Gemessen wurde die Kraft F die notwendig war, um die auf das jeweilige Plättchen senkrecht nach unten wirkende Komponente der Oberflächenkraft zu kompensieren und das Plättchen in seiner ursprünglichen Position zu halten.

2.3.2 Messprotokoll und Durchführung

Die kinetischen Hysteresen wurden mittels der dynamischen Kontaktwinkelanalytik (DCA) nach dem Wilhelmy- Prinzip qualitativ und quantitativ untersucht. Dazu wurde das Tensiometer Sigma 70 (KSV Instruments LTD., Finnland) verwendet. Das Tensiometer ist eine vollautomatische computergesteuerte Elektrowaage mit vertikal verschiebbarem Probentisch zum Ein- und Austauchen von Proben in die Benetzungsflüssigkeit.

Es wurden die oben erwähnten Plättchen verwendet. Die Benetzungsflüssigkeit war destilliertes Wasser.

2.3.3 Analyse

Mithilfe der Formel $\gamma = cos(\theta) \cdot F/p$ konnten die Kontaktwinkel auf den Kobalt-Chrom-, Oxinium- und Polyethylen- Plättchen berechnet werden.

3 Bestimmung des volumetrischen Abriebs

3.1 Aufbau der Materialprüfmaschine

Die von der Sektion für Medizinische Werkstoffkunde & Technologie des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität Tübingen zur Verfügung gestellte Materialprüfmaschine (Version 3.1.29, Willytec, München, Deutschland) bestand aus acht Kammern, in denen acht sogenannte Pin- On-Disk- Tests zeitgleich durchgeführt werden konnten (Abbildung 16,17).



Abbildung 16 Schema eines Pin- on- Disk- Tests

Es wurde jeweils ein Probenplättchen in einen Haltesockel eingeschraubt und ein Stempel in einer Vorrichtung befestigt. Das Ganze wurde mit Flüssigkeit umspült. Bei Versuch 1 handelte es sich um Synovialflüssigkeit, bei Versuch 2 um physiologische Kochsalzlösung.



Abbildung 17 Materialprüfmaschine

3.2 Versuchsanordnung

Es wurden zwei Durchläufe an der Materialprüfmaschine durchgeführt, bei welchen jeweils vier Polyethylen-, zwei Oxinium- und zwei Kobalt Chrom- Stempel mit zwei Kobalt Chrom-, zwei Oxinium- und vier Polyethylen- Plättchen kombiniert wurden (Abbildung 18).



Abbildung 18 Versuchsanordnung der Proben für die beiden Durchläufe

Insgesamt konnten so an 16 Plättchen und 16 Stempeln Verschleißmessungen vollzogen werden.

3.3 Untersuchungsprotokoll

Die benötigten Plättchen und Stempel wurden vor der Verschleißtestung in einem mit Ethanol gefüllten Behälter für jeweils fünf Minuten in den Ultraschallreiniger Bandelin Sonorex RK 52 H zur Reinigung gegeben.

Anschließend wurden die 16 Plättchen, die später für den Pin- on- Disk- Test verwendet wurden, mit dem Perthometer vermessen und auf ihre Rauhigkeit überprüft. Gewählt wurde die Nadel MFW-250. Die Taststrecke betrug 5,6 x 5,6 mm, wodurch sich 151 Einzelprofile mit dem Abstand 37,33 µm ergaben. Jedes zehnte Einzelprofil wurde herausgegriffen, um daran später die Rauhigkeitsparameter und topographischen Kenngrößen zu vermessen.

Die einzelnen Stempel wurden vor dem Einsetzen mit einer Laborwaage der Firma Sartorius gewogen.

In die Materialprüfmaschine eingesetzt wurde ein Stempel mit 24.5 N belastet und horizontal auf einem Plättchen drei Millionen Zyklen lang mit einer Geschwindigkeit von 70mm/ sec um eine Strecke von 6 mm horizontal bewegt.

Die Belastung von 24,5 N wurde analog zu den von Smith and Nephrew herausgegebenen Angaben festgesetzt, und soll die Belastung nachstellen, die auf ein menschliches Kniegelenk wirkt.

Der Versuch fand in einer Kammer statt, die bei Versuchsdurchlauf 1 mit jeweils 20 Milliliter Synovialflüssigkeit und bei Durchlauf 2 mit jeweils 20 Milliliter isotoner Kochsalzlösung gefüllt war.

3.4 Untersuchung des Abriebs in Versuch 1 in Synovialflüssigkeit

Die Testzellen waren folgendermaßen bestückt (Tabelle 1):

Kammer Nr.	Paarung	Gleit/Schmierliquid	Zyklen [Millionen]
1 und 2	PE (S) vs. CoCr (P)	Synovialflüssigkeit	3
3 und 4	PE (S) vs. OX (P)	Synovialflüssigkeit	3
5 und 6	OX (S) vs. PE (P)	Synovialflüssigkeit	3
7 und 8	CoCr (S) vs. PE (P)	Synovialflüssigkeit	3

Tabelle 1Versuch 1- Bestückung des Kausimulators, PE: Polyethylen, CoCr: Kobalt
Chrom, Ox: Oxinium, S : Stempel, P: Plättchen

3.4.1 Vorbereitung der Synovialflüssigkeit

Die für die Studie benötigte menschliche Synovialflüssigkeit wurde nach Genehmigung durch die Ethik-Kommision im Rahmen von operativen Eingriffen zur Implantation von Kniegelenkstotalendoprothesen von 20 Patienten der orthopädischen Klinik des Uniklinikums Tübingen gewonnen. Im Rahmen einer Implantation fielen insgesamt zirka 20 Milliliter Synovialflüssigkeit an. Die Patienten wurden über die geplante Studie aufgeklärt und unterschrieben eine Einwilligungserklärung zur Spende ihrer Synovalflüssigkeit.

Der bei der präoperativen Routinediagnostik durchgeführte Hepatitis- und HIV-Test des Patienten wurde überprüft.

Die gesammelte Körperflüssigkeit wurde in den jeweiligen Entnahmebehältern bis zum Beginn der Versuche tiefgefroren.

Der Lagerort war das Biomechaniklabor der Orthopädischen Klinik der Universität Tübingen, Deutschland.

Zum Beginn der Verschleißmessungen wurden die von verschiedenen Patienten entnommenen Synovialflüssigkeitsproben aufgetaut und gemischt, so dass man auf eine Gesamtmenge von 400 Milliliter Synovialflüssigkeit kam.

Um große Gewebestücke zu entfernen wurde die Körperflüssigkeit für zehn Minuten bei 3.000 U/ Minute und anschließend für dreißig Minuten bei 4.500 U/ Minute zentrifugiert. Da der Versuch bei einer simulierten Körpertemperatur von 37 Grad in der Materialprüfmaschine ablaufen sollte, wurde die benötigte Menge an Synovialflüssigkeit von 20 ml pro Kammer mit 0,1% Natriumazid versetzt, um dem Wachstum von Mikroorganismen vorzubeugen.

3.4.2 Durchführung

Die acht Kammern der Materialprüfmaschine wurden mit 20 ml Synovialflüssigkeit aufgefüllt.

Die jeweilige Kammertemperatur konnte durch Temperatursteuerung konstant bei 37 Grad Celsius Körpertemperatur gehalten werden.

Es wurden drei Millionen Zyklen durchgeführt. Nach jeweils 1500 Zyklen vollzog die Maschine eine automatische Zwischenfahrt, die zur Schmierung der Spindeln diente. Die dadurch verursachte Pause von 20 sec hatte keine Auswirkung auf die Versuchsergebnisse.

Die Dauer des Versuchs betrug bei einer Zyklenzahl von drei Millionen und einer Geschwindigkeit von 70mm/sec fünfzehn Tage.

Mehrmals täglich wurden Temperatur, Zyklenzahl und Wasserstand abgelesen und dokumentiert.

Um die Verdunstung der Synovialflüssigkeit möglichst gering zu halten, wurden von der Halterung des Stempels zu den Kammern herkömmliche Präservative der Marke Durex gespannt. Diese waren jeweils oben und unten mit Drähten an den Halterungen und Gefäßen befestigt.

Trotz der Schutzvorrichtung kam es zu Verdunstungen von Flüssigkeit und im Verlauf des ersten Versuches musste jede Probe durch jeweils zehn Milliliter destilliertes Wasser mithilfe einer Spritze durch das Präservativ nachgefüllt werden.

Nach dem Ende der Laufzeit wurden die Plättchen und Stempel aus ihren Vorrichtungen entnommen, die Abriebspur begutachtet und anschließend in Ethanol für jeweils zehn Minuten im Ultraschallreiniger Bandelin Sonorex RK 52 H gereinigt.

Um die Lage der Abriebsspur auch nach der Reinigung wiederzufinden, wurden die Plättchen mit jeweils zwei Punkten am Rand der Probe markiert.

Wie bereits vor dem Versuch wurden die Stifte auch danach mit der oben genannten Laborwaage gewogen.

Aufgrund von Klumpenbildung in der Synovialflüssigkeit bei Versuch 1 wurden die zehn Milliliter jeder Kammer in einem Blue Cap mit zehn Milliliter des 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnten Verdauungsenzyms Trypsin verdünnt. Die Proben des jeweiligen Durchlaufs wurden nach Versuchende zur Aufbewahrung tief gefroren.

3.5 Untersuchung des Abriebs in Versuch 2 in 0,9% NaCI- Lösung

Kammer Nr.	Paarung	Gleit/Schmierliquid	Zyklen [Millionen]		
1 und 2	PE (S) vs. CoCr (P)	0,9% NaCl	3		
3 und 4	PE (S) vs. OX (P)	0,9% NaCl	3		
5 und 6	OX (S) vs. PE (P)	0,9% NaCl	3		
7 und 8	CoCr (S) vs. PE (P)	0,9% NaCl	3		

Die Kammern waren folgendermaßen bestückt (Tabelle 2):

 Tabelle 2
 Versuch 2- Bestückung der Materialrpüfmaschine, PE: Polyethylen, CoCr: Kobalt Chrom, Ox: Oxinium, S : Stempel, P: Plättchen, NaCl: Natriumchlorid

3.5.1 Vorbereitung der 0,9% NaCI- Lösung

Für den zweiten Versuch wurde 0,9% NaCI- Lösung verwendet.

Diese isotone Kochsalzlösung enthält 0,9 % Natriumchlorid und entspricht mit einer Osmolarität von 308 mosmol/l annähernd der des Blutplasmas. Die Natrium- und Cloridionen sind mit 154 mmol/l deutlich konzentrierter vorhanden als im menschlichen Serum (Serumnatrium: 135– 145 mmol/l; Serumchlorid: 98– 109 mmol/l). Die Kochsalzlösung bedurfte keiner weiteren Vorbereitung.

3.5.2 Durchführung

Die acht Kammern der Materialprüfmaschine wurden mit 20 ml 0,9% NaCI- Lösung aufgefüllt. Die jeweilige Kammertemperatur konnte durch Temperatursteuerung konstant bei 37 Grad Celsius Körpertemperatur gehalten werden.

Es wurden drei Millionen Zyklen durchgeführt. Nach jeweils 1500 Zyklen vollzog die Maschine eine automatische Zwischenfahrt, die zur Schmierung der Spindeln diente. Die dadurch verursachte Pause von 20 sec hatte keine Auswirkung auf die Versuchsergebnisse.

Die Dauer des zweiten Versuches betrug bei einer Zyklenzahl von drei Millionen und einer Geschwindigkeit von 70mm/sec ebenfalls fünfzehn Tage.

Mehrmals täglich wurden Temperatur, Zyklenzahl und Wasserstand abgelesen und dokumentiert.

Um die Verdunstung der Kochsalzlösung möglichst gering zu halten und um einheitliche Bedingungen zu schaffen, wurden auch in Versuch 2 von der Halterung des Stempels zu den Kammern herkömmliche Präservative der Marke Durex gespannt.

Trotz der Schutzvorrichtung kam es jedoch auch in Versuchsdurchlauf 2 zu Verdunstungen von Flüssigkeit.

In die Gefäße der Proben 1 bis 6 und der Probe 8 mussten jeweils zehn Milliliter 0,9% Kochsalzlösung nachgefüllt werden (Tabelle 1, 2).

Aufgrund eines unerwünschten Lecks der Kammer musste in Probe 7 im Laufe des zweiten Versuches insgesamt 25 Milliliter 0,9% Kochsalzlösung zugegeben werden.

Nach dem Ende der Laufzeit wurden die Plättchen und Stempel aus ihren Vorrichtungen entnommen, die Abriebspur begutachtet und anschließend in Ethanol für jeweils zehn Minuten im Ultraschallreiniger Bandelin Sonorex RK 52 H gereinigt.

Um die Lage der Abriebsspur auch nach der Reinigung wiederzufinden, wurden die Plättchen mit jeweils zwei Punkten am Rand der Probe mit einem Mikropin markiert.

Wie bereits vor dem Versuch wurden die Stifte auch danach mit der oben genannten Laborwaage gewogen.

Die Proben des jeweiligen Durchlaufs wurden nach Versuchende zur Aufbewahrung tief gefroren.

3.6 Lichtmikroskopische Analysen

Mit dem Fotomikroskop (M400, Firma Wild, Heerbrugg) wurden sowohl die Plättchen als auch die Stempel auf Abrieb untersucht.

Die gewählten Vergrößerungen (V) durch das Objektiv betrugen 6,3fach, 10fach und 20fach.

Nach der Formel

$$V_{gesamt} = V_{Objektiv} \cdot V_{Okular}$$

lag die endgültige Vergrößerung schließlich bei 63facher, 100facher, bzw. 200facher Vergrößerung.

Mithilfe der Bildanalysesoftware Image Pro Plus, Version 4.3 konnte der Volumenabtrag der Polyethylenstempel nach der Formel zur Berechnung eines Halbkugelvolumens bestimmt werden (Abbildung 19):



Abbildung 19 Berechnung des Halbkugelvolumens

Anhand des Fotos konnte der Durchmesser 2 s der abgeriebenen Spitze berechnet werden. Da der Durchmesser des Stempels an der Basis sechs Millimeter betrug, war r= 3 mm. Nach dem Satz des Pythagoras galt:

$$r^2 = h^2 + s^2$$
.

Der Abrieb a betrug nun

Die 16 Plättchen wurden vor und nach dem Pin on Disk- Verschleißtest mikroskopiert und fotographisch dokumentiert. An den aufgenommenen Fotos wurde mithilfe der Bildanalysesoftware Image Pro Plus, Version 4.3, die Breite der Abriebsspur auf allen Polyethylen- Plättchen vermessen. Um so den Durchmesser des abradierten Stempels auf der Plättchen zu bestimmen, wurden zehn signifikante Einzelmessungen pro Plättchen durchgeführt. Dadurch war er möglich, den Durchmesser der Abriebspur mit der Breite des Stempels zu vergleichen.

Weiterhin wurde auf die gleiche Art die Profiltiefe der einzelnen Profile berechnet. Durch den Gewinn dieser Werte lässt sich die Richtigkeit der vom Computer berechneten oben beschriebenen Profiltiefe feststellen.

3.7 Elektronenmikroskopische Analysen

3.7.1 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Nach der lichtmikroskopischen Analyse wurden die Plättchen und Stempel zusätzlich rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Zur Anwendung kam ein Rasterelektronenmikroskop (LEO 1430, Zeiss, Deutschland).

Mit einem Rasterelektronenmikroskop ist es möglich eine Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der sehr fein gebündelt wird, abzutasten. Im Gegen-

satz zur Vergrößerung eines Lichtmikroskops von maximal ca. 1000fach kann mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine Vergrößerung bis zu 100000 erreicht werden. So eignet sich das Rasterelektronenmikroskop zur Darstellung von Oberflächengestalten im Millimeter- bis Nanometerbereich.

Ein Rasterelektronenmikroskop besteht aus einem *Strahlerzeugungssystem*, bestehend aus einer Wolfram-Glühkathode, aus der Elektronen geschleudert werden. Ein Steuerzylinder (Wehnelt- Zylinder) und eine Anode beschleunigen die Elektronen. *Ablenkelemente* erzeugen ein Zeilenraster.

Zur feinen Bündelung des primären Elektronenstrahls dient ein *Linsensystem*, bestehend aus zwei Kondensorlinsen und einer Endlinse.

Durch einen *Detektor* werden die Sekundärelektronen registriert, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe aus dieser herausgelöst werden.

Andere Detektoren erfassen die Rückstreuelektroden und Röntgenstrahlen.

Je nach Fragestellung werden die verschiedenen Detektoren gewählt.

Ein *Bildgebungssystem* dient der elektronischen Signalverarbeitung, welches die Helligkeit des korrespondierenden Leuchtpunktes auf den Monitor streut. Die Information für die Steuerung kommt vom Sekundärelektronendetektor. Die Signale vom Sekundärelektronendetektor werden hier verstärkt.

3.7.2 Analyse der Plättchen und Stempel

Da in der Rasterelektronenmikroskopie nur leitende Oberflächen dargestellt werden können, müssten die Plättchen und Stempel speziell präpariert werden. Durch aufdampfen eines Metallfilmes (z. B. Gold) wurden die Oberflächen der biologischen Objekte leitend gemacht. Dabei war darauf zu achten, dass die Schicht nicht zu dick aufgedampft wird, da sonst die feinen Strukturen des Objekts abgedeckt werden.

Die im Versuch verwendeten Plättchen und Stempel wurden deshalb für 60 Sekunden mit einem Gold- Palladium- Gemisch besputtert, sodass eine Schicht mit der Dicke von 17,5nm entstand. Dies geschah am Sputter coater, SCD 050 der Firma Bal- tec.

3.7.3 Durchführung

Der komplette Vorgang des Mikroskopierens findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Die Elektronen werden mit einer Wolfram-Glühkathode im Wehnelt- Zylinder erzeugt, und zu einer gesättigten Elektronenwolke konzentriert.

Durch Anlegen einer Hochspannung (1-30 KeV) zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen als Strahl aus der Elektronenwolke herausgesogen. Der so entstandene Elektronenstrahl wird anschließend mit Hilfe von Magnetspulen abgelenkt und gebündelt.

Diese Magnetspulen dienen als magnetische Linsen, d. h. der Durchmesser des Elektronenstrahls wird durch Linsen verkleinert.

Der fein gebündelte Elektronenstrahl wird über die Probenfläche gerastert. Außer der Bündelung des Strahls findet eine x- y- Ablenkung mit Hilfe von Ablenkspulen statt, mit deren Hilfe das Objekt abgerastert wird. Die Ablenkung wird über einen Rastergenerator gesteuert.

Trifft der Elektronenstrahl auf Probenfläche so werden die Elektronen abgebremst. Sie geben kinetische Energie an die Probe ab. Dadurch werden Sekundärelektronen aus der Probenfläche abgelöst. Weitere Signale sind außerdem Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlen. Die Anzahl der Signale hängt von der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Elektronenstrahl und vom Probenmaterial ab.

Es gibt verschiedene Detektoren, die je nach Fragestellung die verschiedenen Signale registrieren. Meist werden die Sekundärelektronen als Signal verwendet. Diese werden vom Sekundärelektronendetektor registriert. Das Signal wird durch einen Signalverstärker verstärkt und steuert die Intensität des Elektronenstrahls des Monitors, der mit der Rasterbewegung des primären Elektronenstrahls im Mikroskop synchronisiert ist. Dadurch entsteht ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Monitorschirm.

Werden auf der Probenoberfläche viele Sekundärelektronen herausgelöst, so erscheint der Punkt am Monitorschirm hell. Das Verhältnis der abgerasterten Zeilenlänge und Zeilenhöhe auf der Probe bestimmt die Vergrößerung des REMs. Der limitierende Faktor für die Vergrößerung eines Rasterelektronenmikroskops ist der Durchmesser des Elektronenstrahls. Mit Rasterelektronenmikroskopen sind Bildpunkte mit einem Abstand von 1 nm noch unterscheidbar (Reimer und Pfefferkorn 1977).

Es wurden nun jeweils ein Kobalt Chrom- und Oxinium- Plättchen und ein Kobalt Chrom- und Oxinium- Stempel am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

3.8 Rauhigkeitsmessungen

3.8.1 Perthometer

Unter einem Perthometer (Abbildung 20) versteht man ein Messgerät, das Oberflächen mit einer Tastspitze ertastet, Abweichungen in Form eines Oberflächenprofils erfasst, Kenngrößen berechnet und Profile aufzeichnen kann. Es dient der Charakterisierung der Rauheit von Oberflächen.



Abbildung 20 Perthometer

Die Funktionsweise eines Perthometers ähnelt der eines Schallplattenspielers. Eine Tastspitze fährt auf der Oberfläche eines Festkörpers entlang. Die Unebenheiten werden vom Tastkopf in das Gerät geleitet und dort in elektrische Signale umgewandelt. Diese Signale dienen zur Ermittlung verschiedener Kennwerte, welche die Oberflächenrauhigkeit charakterisieren (Weingraber und Abou- Aly 1989).

3.8.2 Perthometrische Analyse des Abriebs

Zum Vermessen der jeweils acht Plättchen nach den Versuchen in Synovialflüssigkeit und isotoner Kochsalzlösung wurden eine Nadel mit einem Spitzedurchmesser von 2µm und eine Taststrecke von 5,6 x 10 Millimeter gewählt. So entstanden 269 Einzelprofile mit einem jeweiligen Profilabstand von 37,31µm.

Die Messgeschwindigkeit lag bei 0,5 Millimeter/ Sekunde.

Von jedem zwanzigsten Profil wurden Rauhigkeitsparameter, die dazu entsprechenden topographischen Kenngrößen, und der Volumenabrieb bestimmt und tabellarisch dargestellt.

Die Profilkenngrößen sind nach DIN EN ISO 4287 an der Einzelmessstrecke definiert. Die Rauhigkeitskenngrößen werden zunächst auf der Basis der Einzelmessstrecke berechnet. Soweit nicht anders angegeben ergibt sich der Wert der Rauheitskenngröße durch Mittelung der Ergebnisse von direkt hintereinander liegenden Einzelmessstrecken (Volk 2005).

Es wurden im Rahmen der Arbeit verschiedene Rauhigkeitskenngrößen ausgewählt. Es handelte sich dabei um die Profiltiefe Pt, den Mittelrauwert Ra und den quadratischen Mittelrauwert Rq, die maximale Rautiefe Rmax, die gemittelte Rautiefe Rz, die mittlere Glättungstiefe Rp und die Rautiefe Rt (Tabelle 3).

	Benennung	Norm	Bemerkung
Pt	Profiltiefe	DIN EN ISO 4287	Gesamthöhe des Profils
Ra	arithmetischer Mittelrau- wert	DIN EN ISO 4287	Verschaffung eines ersten Überblicks
Rmax	maximale Rautiefe	DIN EN ISO 4768	größte Einzelrautiefe innerhalb der Messstrecke
Rz	gemittelte Rautiefe	DIN EN ISO 4287	
Rq	quadratischer Mittelrauh- wert	DIN EN ISO 4287	
Rp	mittlere Glättungstiefe	DIN EN ISO 4287	
Rt	Rautiefe	DIN EN ISO 4287	

Fabelle 3	Rauhigkeitskenngrößen
-----------	-----------------------

Im folgenden Kapitel Ergebnisse wurden die Pt- und die Ra- Werte graphisch dargestellt.

Als Profiltiefe Pt bezeichnet man den Abstand zwischen zwei parallelen Geraden, die das ungefilterte Oberflächenprofil innerhalb einer definierten Bezugstrecke kleinstmöglich einschließen (Abbildung 21).



Abbildung 21 Profiltiefe Pt

Der Parameter Ra zählt zu den ältesten Rauheitskenngrößen. Er wird bevorzugt verwendet, um allmähliche Veränderungen der Oberfläche durch Verschleiß zu überwachen. Der arithmetische Mittelrauhwert kann aber nicht zwischen Spitzen und Riefen unterscheiden, ebenso wenig kann er verschiedene Profilformen erkennen. So können unterschiedliche Profile einen fast identischen Ra- Wert haben.

Die Kenngröße Ra reagiert ebenfalls nur schwach auf einzelne Störungen, die sich bei Messungen unter ungünstigen Umgebungsverhältnissen oder mit sehr einfachen Oberflächenmessgeräten ergeben können.

Da der Definition nach eine sehr starke Mittelwertbildung zu Grunde liegt, streuen die Ergebnisse von Messstelle zu Messstelle nur wenig und sind sehr gut wiederholbar.

3.8.3 Messung des volumetrischen Abriebs mit dem Perthometer

Bestimmt wurde bei allen 16 Plättchen das absolute abgetragene Volumen und das Volumen über z= 0. Unter der Bezeichnung z= 0 versteht man die Tatsache, dass hier die Topographieebene auf die Null- Ebene gezogen wird und somit kleine Erhebungen oder Auflagerungen der Proben nicht zum Abrieb hinzugewertet werden, sondern nur der reine Abtrag gemessen wird.

Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde das Volumen über z= 0 als Bezugsgröße gewählt.



4 Korrosionsmessung mittels ICP- OES

Abbildung 22 Emissionsspektrometer ICP- OES (Optima 4300, Perkin Elmer)

Der Begriff ICP- OES steht für Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

Bei der ICP-OES handelt es sich um eine relative Methode der Elementbestimmung, d.h. das Signal der Probe wird mit dem Signal einer Referenz verglichen (Abbildung 22).

Sowohl die Messung auf der Probe als auch die Messung an der Referenz wurden im Rahmen der Arbeit im eigenen Labor durchgeführt.

Es war wichtig, dass die Zusammensetzung der Matrizes für die Referenz und Probe identisch waren. Dies hatte direkte Auswirkungen auf die Messstrategie und die Berechnung der Messunsicherheit.

Die Probenzuführung in das Spektrometer erfolgte über eine peristaltische Pumpe. In einer Sprühkammer wurde die Analysenlösung über einen Zerstäuber mit dem Trägergasstrom (Argon) zu einem Aerosol vermischt und in die Plasmafackel eingetragen.

Die groben Tröpfchen wurden von den Wandungen der Sprühkammer abgefangen und liefen in ein Abfallgefäß (ca. 98% der Analysenlösung). Die feinen Tröpfchen zirkulierten etwa zwanzigmal durch die Kammer und erreichten schließlich als Aerosol die Fackel (ca. 2% der Analysenlösung).

In dem durch induktive Kopplung erzeugten Argon-Plasma (Temperatur etwa 8000 K) wurde der Analyt atomisiert und/oder ionisiert und zur Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt.

Die Plasmafackel bestand aus konzentrisch angeordneten Rohren aus Quarzglas. Im Zentrum befand sich ein Rohr aus Aluminiumoxid, durch das das Aerosol des Analyten in die Plasmafackel eingeführt wurde.

Durch ein seitlich angeordnetes Rohr wurde radial Argon eingeblasen (Plasmastrom 12 bis 15 Liter/Minute). Der starke Argonstrom erreichte den Bereich der Hochfrequenzspule und diente einerseits zur Aufrechterhaltung des Argon-Plasmas, andererseits kühlte er die Quarzwandungen und bewahrte sie vor dem Schmelzen.

Die analytisch nutzbare Zone, in der die für die einzelnen Elemente charakteristische Emission elektromagnetischer Strahlung erfolgte, lag kurz nach der Hochfrequenzspule. Je nach Beobachtungsabstand und damit sich ändernder Temperatur überwiegten in Abhängigkeit von den jeweiligen Anregungs- und Ionisationsenergien unterschiedlich Anregungs- und Ionisationszustände des Analyten.

Das von der Fackel emittierte Licht konnte sowohl radial als auch axial beobachtet werden.

Im optischen System fiel das emittierte Licht über einen Eingangsspalt und ein Spiegelsystem auf ein Èchelle- Gitter (Reflektionsgitter), wo es durch Beugung spektral zerlegt wurde. Bei einem Èchelle- Gitter handelte es sich um ein sehr exakt gearbeitetes Gitter mit Sägezahnprofil, wobei die Reflexion an der schmalen Kante der Zahns erfolgte. Erreicht wurde eine sehr hohe Dispersion.

Das gestreute Licht fiel auf einen Reflektor, der das sichtbare Licht durchließ, den UV-Anteil aber reflektierte. Jeder der Strahlengänge wurde noch einmal in einer Ebene zerlegt, die senkrecht zur ersten Beugungsebene stand. Nach Fokussierung entstand jeweils ein zweidimensionales Bild des Spektrums (Wellenlänge und Ordnung) auf den Flächen, die mit Detektoren bestückt waren.

Letztendlich erhielt man für die analytisch wichtigen Spektrallinien elektrische Signale, die ortsabhängig und proportional der Lichtintensität waren.

Durch Tests am Emissionsspektrometer ICP- OES (Optima 4300, Perkin Elmer) wurden sowohl die Synovialflüssigkeit als auch die isotone Kochsalzlösung auf freigesetzte Metallionen untersucht.

Ergebnisse

1 Benetzbarkeit

1.1 Sessile- Drop- Methode

Mitthilfe der Sessile- Drop- Methode wurde der Kontaktwinkel am Kontaktwinkelmessgerätes DSA- 10- MK- 2 an statischen Tropfen gemessen.

Je kleiner hierbei der Kontaktwinkel, desto hydrophiler ist das Material und desto größer ist seine Benetzbarkeit.

Die Benetzung wurde auf den Oxinium-, Kobalt Chrom- und Polyethylen- Plättchen gemessen.

Sowohl die Oxinium- als auch die Kobalt Chrom- Plättchen erwiesen sich als hydrophil (Abbildung 23).

Interessanterweise ergaben sich nur geringe Unterschiede bezüglich der Größe der Kontaktwinkel der zwei verschiedenen Materialien.

Die Kontaktwinkel auf den Kobalt Chrom- Plättchen betrugen im Durchschnitt 56°, die auf den Oxinium- Plättchen 66°.



Abbildung 23 Mittelwerte und Standardabweichungen der statischen Kontaktwinkel auf Kobalt-Chrom- und Oxinium- Plättchen

Die verwendeten Plättchen waren vor Versuchsbeginn mit Ethanol und Ultraschall gereinigt worden.

Die unbehandelten Plättchen wiesen größere Kontaktwinkel auf.

Nach einer Behandlung mit RFGD- Plasma lagen die Kontaktwinkel auf den Kobalt Chrom- Plättchen bei einem Mittelwert von 67,6° und auf den Oxinium-Plättchen bei 60.5° (Tabelle 4).

 Tabelle 4
 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

	CoCr		CoCr Ox	
	Mittelw.	Stabw	Mittelw.	Stabw
Sessile Drop EtOH Wasser	56,15	8,38	65,73	5,47
Sessile Drop RFGD- Plasma	67,60	1,98	60,53	4,38

Im Gegensatz zu der Hydrophilie von Kobalt Chrom- und Oxinium- Plättchen besaßen die Polyethylen- Plättchen überraschend viel höhere Kontaktwinkel.

Die mit Ultraschall gereinigten Oberflächen der Polyethylenplättchen ergaben einen Wasserkontaktwinkel von 118°. Der Kontaktwinkel bei der Messung mit Synovialflüssigkeit betrug 120°. Die deutete auf eine unerwartet große Hydrophobie des Polyethylens hin, da Polyethylen nach Literaturangaben in der Regel Kontaktwinkel von 67° aufweißt (Merkel und Thomas 2003).

Zur weiteren Evaluation dieser unerwarteten Ergebnisse, wurden die Polyethylenplättchen rastermikroskopisch untersucht.

Die Oberflächen der gelieferten Original- Polyethylenplättchen wiesen eine raue, leicht schuppenförmige Beschaffenheit auf (Abbildungen 24, 25).

Diese Rauhigkeit stellte eine mögliche Ursache für die großen Kontaktwinkel von teilweise über 125° dar.



Abbildung 24 Original- PE- Plättchen; Mag= 100 x



Abbildung 25 Original- PE- Plättchen; Mag= 1,00 kx

Nach RFGD- Plasma- Behandlung erschienen die Oberflächen weniger rau (Abbildungen 26, 27).



Abbildung 26 PE- Plättchen nach RFGD-Plasma- Behandlung; Mag= 100 x



Abbildung 27 PE- Plättchen nach RFGD-Plasma- Behandlung; Mag= 1,00 kx

Die verwendeten Plättchen waren speziell für die Studie angefertigt und wurden im weiteren Verlauf der Arbeit im Originalzustand für die verschiedenen Versuche verwendet.

1.2 Wilhelmy- Methode

Die Methode wurde zur Messung des dynamischen Kontaktwinkels eingesetzt. Dynamische Kontaktwinkel beschreiben die Vorgänge an der Grenzfläche "flüssig- fest' während der Volumenvergrößerung (Fortschreitwinkel) oder Volumenverkleinerung (Rückzugswinkel) des Tropfens, also während der Vorgänge der Benetzung und der Entnetzung. Aus den jeweils ersten Eintauchzyklen (n=5) ergaben sich mittlere erste fortschreitende Kontaktwinkel θ_{1adv} von 63° für Oxinium- Plättchen, 47° für Kobalt Chrom- und 140° für Polyethylen- Plättchen (Abbildung 28, 29, 30).



Abbildung 28 Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Kobalt Chrom



Abbildung 29 Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Oxinium



Abbildung 30 Hysteresekurven der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Polyethylen

Die Messungen mithilfe der Wilhelmy- Waage ergaben, dass der fortschreitende Kontaktwinkel auf Kobalt Chrom- Plättchen kleiner ist als der Fortschreitwinkel auf Oxinium- Plättchen, die Benetzbarkeit von Kobalt Chrom also besser ist. Wie die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessung bereits zeigten, ergab sich nun auch bei der dynamischen Messung der größte Fortschreitwinkel für Polyethylen- Plättchen mit $\theta_{1adv} = 140^{\circ}$. Es bestätigte sich so bei beiden Versuchen, dass Polyethylen die schlechteste Benetzbarkeit unter den drei verglichenen Materialen aufwies. Der Grund hierfür könnte die oben nachgewiesene starke Rauhigkeit der Polyethylenplättchen gewesen sein. Ein wesentlicher Vorteil bezüglich Oxinium konnte bei mit Kobalt Chrom vergleichbaren Werten nicht festgestellt werden.

2 Verschleißmessungen

2.1 Makroskopische Analyse

Nach 15 Tagen Verschleißtestung an der Materialprüfmaschine wurden die sowohl die Plättchen als auch die Stempel noch vor der Reinigung makroskopisch untersucht.

2.1.1 Makroskopische Analyse der Plättchen

Versuch 1 in Synovialflüssigkeit

Nach Versuch 1 sah man durch die Anlagerungen verschiedener Synovialflüssigkeitspartikel auf allen Plättchen eine deutliche Spur. Sie stellte sich als sauberer zirka 1,6 Millimeter breiter und zirka 18 Millimeter langer Strich dar, der jedoch nach der Reinigung nicht mehr sichtbar war.

Eine echte Vertiefung der Oberflächenstruktur war nur auf den vier Polyethylenplättchen makroskopisch erkennbar.

Versuch 2 in isotoner Kochsalzlösung

Auch während des zweiten Versuchdurchlaufs, bei Verwendung reiner isotoner Kochsalzlösung, entstanden deutlich sichtbare Spuren auf allen acht Plättchen. Auf den Polyethylenplättchen handelte es sich eindeutig um Vertiefungen. Ob es sich bei den Metallen um Anlagerungen oder Abtrag handelte, war makroskopisch nicht zu differenzieren.

Um auch nach der Reinigung der Plättchen die Spur der Stempel nicht zu verlieren, wurden die Plättchen mithilfe eines Mikropins markiert.

2.1.2 Erfassung der Topographie

Die Plättchen wurden am Perthometer auf einer Fläche von 5.6 x 10 mm vermessen. Diese Fläche entsprach 269 Einzelprofilen.

In den Abbildungen 31 bis 34 sind jeweils exemplarisch ein Kobalt Chrom- und eine Oxinium- Plättchen der beiden unterschiedlichen Durchläufe in Synovialflüssigkeit und isotoner Kochsalzlösung im Vergleich graphisch dargestellt. Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Auch bei der topographischen Darstellung der Metalle war kein Abrieb erkennbar (Abbildung 31, 32).



Abbildung 31 Kobalt Chrom- Plättchen



Abbildung 32 Oxinium- Plättchen

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Die makroskopische Vermutung bezüglich des fehlenden Abriebs auf den Metallproben des zweiten Versuchdurchlaufes bestätigte sich auch bei der topographischen Darstellung. Die Kobalt Chrom- und Oxinium- Plättchen waren wie vor Versuchsbeginn homogen eben und wiesen keine Vertiefungen auf (Abbildung 33, 34).



Abbildung 33 Kobalt Chrom- Plättchen



Abbildung 34 Oxinium- Plättchen

In Gegenteil dazu war nach Versuch 1 in Synovialflüssigkeit und Versuch 2 in 0.9% NaCl- Lösung auf den Polyethylenplättchen in der Topographie eine Abriebspur eindeutig erkennbar (Abbildung 35, 36).

Die Abriebspur schien sich jedoch trotz der unterschiedlichen Stempel aus sowohl Oxinium als auch Kobalt Chrom topographisch nicht zu unterscheiden. Sowohl die Länge und der Durchmesser, als auch die Tiefe der Spur, erschienen makroskopisch bei den jeweiligen Durchläufen identisch.

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Anhand der dargestellten topographischen Graphiken unterschieden sich die deutlich sichtbare Abriebsspur des Oxinium- Stempels und die des Kobalt Chrom- Stempels auf den Polyethylenplättchen nicht (Abbildung 35, 36).



Abbildung 35 PE mit Oxinium- Stempel gepaart





Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Bei einem Plättchen erschien die Abriebsspur des Oxinium- Stempels leicht uneinheitlich (Abbildung 37). Es besteht die Möglichkeit, dass sich der Stempel während des Versuchdurchlaufs in der Halterung gelöst, sich somit etwas versetzt auf dem Plättchen bewegt und die mit rotem Pfeil gekennzeichnete Spur hinterlassen hat.

Abgesehen von diesem Artefakt erschienen die übrigen Spuren trotz unterschiedlicher Stempel wie bei Versuch 1 in Breite, Länge und Tiefe sehr ähnlich.



Abbildung 37 PE mit Oxinium- Stempel gepaart



Abbildung 38 PE mit Kobalt Chrom- Stempel gepaart

2.1.2.1 Volumenabrieb auf den Polyethylen- Plättchen

Nach dem Verschleißtest konnte der Volumenabrieb auf den Polyethylenplättchen gemessen werden (Tabelle 5, 6).

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Es zeigten sich trotz unterschiedlicher antagonistischer Stempel fast identische Ergebnisse von zirka 15 mm³ Abtrag auf dem Polyethylenplättchen (Tabelle 5). Der Abtrag auf dem Polyethylenplättchen beim Antagonist Kobalt Chrom-Stempel schien minimal höher zu sein als auf dem des mit dem Oxinium-Stempel gepaarten Plättchens (15,99 mm³ versus 14,81 mm³ Mittelwert).

 Tabelle 5
 Versuch 1: Volumen über z=0 in mm³, PE: Polyethylen, x: Mittelwert, s: Standardabweichung

PE	Antagonist Ox	Antagonist CC
Probe 1	17,82	13,50
Probe 2	11,80	18,47
х	14,81	15,99
s	4,26	3,51

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Auch der zweite Versuch erbrachte ähnliche Ergebnisse. So lagen die Mittelwerte der Plättchen 1 und 2 gepaart mit den Antagonisten Oxinium- Stempel bei 11.77 mm³ und gepaart mit Kobalt Chrom als Stempel bei 17,15 mm³.

Die Paarung Polyethylenplättchen1/ Antagonist Kobalt Chrom- Stempel wich mit einem Polyethylenabtrag von 26,4 mm³ stark von den sonstigen Werten ab (Tabelle 6).

Es ist möglich, dass die Ursache für diesen hohen Wert durch die Tatsache zustande kam, dass die Kammer des Plättchen 1 während des 15- tägigen Versuches in isotoner Kochsalzlösung aufgrund eines unbemerkten Defektes für einige Stunden trocken gelaufen war.

PE	Antagonist Ox	Antagonist CoCr	
Probe 1	14,55	26,4	
Probe 2	8,99	7,89	
x	11,77	17,145	
s	3,93	13,09	•

Tabelle 6Versuch 2: Volumen über z=0 in mm³, PE: Polyethylen, x: Mittelwert, s: Stan-
dardabweichung

Auf den Metallplättchen war bei beiden Versuchsdurchläufen der Volumenabrieb über z= 0 nicht messbar. Dies war bereits nach der Betrachtung der Abbildungen der Topographie nicht anders zu erwarten.

2.1.2.2 Pt und Ra aus den Einzelprofilen der Topographie

Aus den 269 Einzelprofilen wurde der Mittelwert der Profiltiefe und der Mittelrauwert für jedes Plättchen berechnet.

Die Erklärung der Rauhigkeitsparameter Profiltiefe Pt und arithmetische Mittelrauwert Ra sind im Kapitel Material und Methoden erläutert.

2.1.2.3 Darstellung der Profiltiefe Pt

Die Profiltiefe Pt ist definiert als die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals innerhalb einer Messstrecke.

Interessant war bei der Darstellung der Profiltiefe die Beobachtung, dass sich sowohl die Profiltiefe der Oberfläche der Kobalt Chrom- als auch der Oxinium-Plättchen nach dem Verschleißtest im Vergleich zur Polyethylen- Plättchenoberfläche in beiden Versuchsdurchläufen praktisch nicht veränderte (Abbildung 39, 40).

Die Polyethylen- Plättchen besaßen hingegen bereits im Ausgangszustand eine höhere Profiltiefe als die Metalle.

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Die Polyethylen- Profiltiefenwerte stiegen bei der Versuchsreihe in Synovialflüssigkeit von 5 Mikrometer Ausgangszustand auf bis zu 58 Mikrometer Profiltiefe nach Verschleißmessung mit Kobalt Chrom- Stempeln (Abbildung 39). Die Profiltiefe der mit Oxinium- Stempeln gepaarten Polyethylenplättchen 1 und 2 erreichten hierbei einen etwas geringeren Wert von 55 Mikrometer (Abbildung 39).



Abbildung 39 Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, Ox: Mittelwert der Oxinium-Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Die Profiltiefe der Polyethylenplättchenoberfläche stieg bei Versuch 2 mit isotoner Kochsalzlösung sogar noch drastischer von etwa 5 auf maximal 125 Mikrometer an (Abbildung 40).

Diese extrem hohen Profiltiefen ergaben sich bei der Verschleißtestung mit Kobalt Chrom- Stempeln.

Die Paarung mit Oxinium- Stempeln erreichte lediglich einen Wert von ungefähr 55 Mikrometer Profiltiefe auf der Polyethylenplättchenoberfläche.



Abbildung 40 Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, Ox: Mittelwert der Oxinium-Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel

Verglich man also die Oberflächenprofiltiefen der Polyethylenplättchen miteinander, so erkannte man, dass der Abrieb des Polyethylenplättchens mit einem Oxinium- Stempel etwas geringer ausfiel als mit einem Kobalt Chrom- Stempel. Diese Tatsache war bei Verwendung von isotoner Kochsalzlösung in Versuch 2 deutlicher ausgeprägter als bei der Verwendung von Synovialflüssigkeit in Versuch 1.

Dass sich die Polyethylenplättchen bereits vor der Verschleißtestung geringfügig in ihrer Profiltiefe unterschieden, mag an einer etwaig leicht unterschiedlichen Verarbeitung liegen oder an Verunreinigungen, die trotz der durchgeführten Reinigung nicht entfernt werden konnten.

Aber auch unter den Metallen gab es Unterschiede: so besaßen die Oxinuim-Plättchen bei beiden Durchläufen sowohl im Ausgangszustand als auch nach Verschleißtestung eine etwas höhere Profiltiefe als die Kobalt Chrom- Plättchen (Abbildung 41, 42).

Um die Kobalt Chrom- und Oxinium- Plättchen nochmals in größeren Maßstab genauer miteinander vergleichen können, wurden die beiden Metalle nun ohne Polyethylenplättchen mit geringerer Maßstabszahl in einer Graphik gegenübergestellt (Abbildung 41, 42) Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Bei den Untersuchungen in Synovialflüssigkeit besaßen die Oxiniumplättchen bereits im Ausgangszustand eine deutlich größere Profiltiefe als die Kobalt Chrom- Plättchen (Abbildung 41).



Abbildung 41 Versuch 1: Profiltiefe Pt, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium– Proben

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Auch die Ergebnisse des zweiten Durchlaufs in isotoner Kochsalzlösung bestätigten die bereits im Ausgangszustand bestehende höhere Profiltiefe des Oxinium- Plättchens im Vergleich zu Kobalt Chrom- Plättchen (Abbildung 42). Wie bei Versuch 1 in Synovialflüssigkeit fiel auch hier die Profiltiefe des Oxinium- Plättchens nach Verscheißtestung ab.


Abbildung 42 Versuch 2: Profiltiefe Pt, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium – Proben

Verglich man die Ergebnisse der beiden Versuchsdurchläufe 1 und 2 so ähnelten sich diese bezogen auf die Metalle sehr. Es schien also bei der Verschleißtestung keinen Unterschied zu machen, ob nun Synovialflüssigkeit oder isotone Kochsalzlösung als Testlösung verwendet wurde.

2.1.2.4 Darstellung des Mittelrauwertes Ra

Die Mittelrauwerte ergaben ein ähnliches Bild (Abbildung 43, 44).

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Der Mittelrauwert Ra lag bei den Polyethylenplättchen bereits im Ausgangszustand deutlich höher als bei den Metallen (Abbildung 43).

Die Steigerung der Rauheit war bei den Polyethylenplättchen eindeutig sichtbar, was jedoch nach den bisherigen Ergebnissen auch zu erwarten war.

Auch bei den Metallen stieg Ra nach der Verschleißtestung. Der Anstieg war jedoch gering verglichen mit dem Anstieg auf den Polyethylenplättchen.



Abbildung 43 Versuch 1: Ra-Werte, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium –Proben, PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel.

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Betrachtete man nun auch Versuch 2 in isotoner Kochsalzlösung, so wurde deutlich, dass die Plättchen beider Durchläufe im Ausgangszustand beinahe identische Rauheitswerte besaßen. Somit war die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

Aber auch die Werte nach Verschleiß ähnelten denen des ersten Versuches: Sowohl bei den Metallen, als auch bei den Polyethylenproben stieg der Mittelrauwert.

Auch die Verhältnisse des Anstieges entsprachen in etwa denen des ersten Durchlaufes (Abbildung 44).



Abbildung 44 Ra-Werte, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium – Proben, PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel.

2.1.2.5 Vergleichende Darstellung der beiden Versuche

Die beiden Versuchsdurchläufe wurden bezogen auf die Profiltiefe Pt vergleichend dargestellt (Abbildung 45).

Es war zu erkennen, dass sich die Ergebnisse des Durchlaufs mit Synovialflüssigkeit nicht signifikant von denen des zweiten Durchlaufs mit isotoner Kochsalzlösung unterschieden.

Der Wert der dritten Polyethylenprobe (PE 3), welche mit 0,9% Kochsalzlösung umgeben war, wich auffällig von den übrigen Werten ab. Die Begründung hierfür mag darin liegen, dass die Kammer dieser Probe aufgrund eines Defektes der Kammer für einige Stunden trocken gelaufen war. Somit fehlte kurzzeitig die schützende Flüssigkeit.



Abbildung 45 Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, OX: Mittelwert der Oxinium- Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel

Die Analyse der Proben CC1, CC2 und Ox1 legte die Vermutung nahe, dass die Synovialflüssigkeit eine besser schützende Schicht auf den Plättchen gebildet hat und somit die Profiltiefe geringer ausfällt. Im Widerspruch dazu stand die zweite Oxinium- Probe. Hierbei war die Profiltiefe des mit 0,9% NaCl durchgeführten Versuches nach Verschleißtestung um die Hälfte geringer (Abbildung 46).



Abbildung 46 Profiltiefe Pt nach Verschleiß, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, OX: Mittelwert der Oxinium– Proben

2.1.3 Makroskopische Analyse der Stempel

Makroskopisch war an den Oxinium- und Kobalt Chrom- Stempeln kein Abtrag zu erkennen. Nur an den Polyethylen-Stempeln zeigten sich makroskopische Veränderungen.

Um dies weiter verifizieren zu können, wurden auch von den Stempeln mikroskopische Bilder angefertigt.

2.2 Mikroskopische Analyse

Die Plättchen und Stempel wurden mikroskopiert. Es wurde die Abriebsspur untersucht und der Abtrag erfasst.

2.2.1 Mikroskopische Analyse der Polyethylenplättchen

Auf allen Polyethylenplättchen war eine eindeutige Abriebsspur zu erkennen. Die Abbildungen 47 bis 50 zeigen exemplarisch repräsentative mikroskopische Bilder in unterschiedlicher Vergrößerung.

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit



Abbildung 47 PE- Plättchen. Vergrößerung 6,3x



Abbildung 48 PE- Plättchen, Vergrößerung 20x



Abbildung 49 PE- Plättchen, Vergrößerung 6,3x



Abbildung 50 PE- Plättchen, Vergrößerung 20x

2.2.1.1 Vermessung der Abriebspur auf den Polyethylen- Plättchen

Die Abriebspur war mikroskopisch gut abgrenzbar, sodass es möglich war, den Durchmesser der Abriebsspur bereits bei einer zehnfachen Vergrößerung zu vermessen (Abbildung 47, 48, 49, 50).

Hierbei wurde, wie in Skizze 1 veranschaulicht, mithilfe einer Bildanalysesoftware an sechs repräsentativen Stellen die Breite der Spur bestimmt und anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung der jeweils sechs Messungen berechnet (Tabelle 7).



Skizze 1 Abriebsspurmessungen

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Die Mittelwerte x der einzelnen Plättchen bewegten sich im Bereich von 1,51 mm bis 1,61 mm Breite der Abriebsspur. Die Standardabweichung s war bei allen Plättchen sehr gering (Tabelle 7).

Tabelle 7	Mikroskopische Analyse der Abriebspur auf den Polyethylenplättchen des ersten
	Versuches in Synovialflüssigkeit; x= Mittelwert, s= Standardabweichung

	1. Mess.	2. Mess.	3. Mess.	4. Mess.	5. Mess.	6. Mess.	X	S
Pe1	1,57	1,63	1,61	1,61	1,70	1,65	1,61	0,06
Pe2	1,46	1,57	1,54	1,53	1,58	1,58	1,52	0,09
Pe3	1,58	1,68	1,74	1,57	1,65	1,65	1,61	0,05
Pe4	1,36	1,65	1,53	1,53	1,65	1,65	1,51	0,21

Um nun die Plättchen bezogen auf ihren Antagonisten miteinander vergleichen zu können, wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Plättchen mit Oxinium als Stempel (PE 1+2) und der Plättchen mit Kobalt Chrom (PE 3+4) als Stempel gebildet und tabellarisch vergleichend dargestellt (Tabelle 8).

Tabelle 8	Versuch 1: Abriebsspurmessung mit Verwendung der Mittelwerte aus Tabelle 7
I abene o	versuen 1. Abriebsspurmessung mit verwendung der Mitterwerte dus Fubene /

	Mittelwert von PE1	Mittelwert von PE2	Х	S
Pe1+2 (Ox)	1,61	1,52	1,56	0,06
	Mittelwert von PE3	Mittelwert von PE4	х	S
Pe3+4 (CoCr)	1,61	1,51	1,56	0,07

Die Ergebnisse der Versuchreihe in Synovialflüssigkeit waren mit 1,56 mm Abriebsspurbreite auf den Polyethylenplättchen trotz der unterschiedlichen Paarungen mit Kobalt Chrom- Stempel, bzw. Oxinium- Stempel, bis auf zwei Dezimalen genau identisch, die Standardabeichung variierte nur minimal.

Daraus ließ sich schließen, dass die Oxinium- und Kobalt Chrom- Stempel eine weitgehend identisch breite Abriebsspur auf den Polyethylenplättchen hinterließen.

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Die Mittelwerte der einzelnen Polyethylenplättchen variierten in der zweiten Versuchsreihe in isotoner Kochsalzlösung sehr (Tabelle 9). So war auf dem zweiten Polyethylenplättchen, das mit einem Oxinium- Stempel kombiniert war, eine durchschnittliche Spurbreite von 1,54 mm zu vermessen und im Gegensatz dazu bei Probe 3, die mit Kobalt Chrom gepaart war, eine Spurbreite von 2,9 mm. Nicht nur die Abriebsspurbreite der mit unterschiedlichen Stempeln gepaarten Plättchen unterschied sich, sondern auch zwischen den Plättchen, die dasselbe Material als Antagonisten hatten, lag eine große Differenz (Tabelle 9). Eine statistische Signifikanz konnte anhand dieser Daten jedoch nicht berech-

net werden. Die Anzahl der Proben war zu gering.

			0/	,		0		
	1. Mess.	2. Mess.	3. Mess.	4. Mess.	5. Mess.	6. Mess.	X	S
PE 1	1,78	1,86	1,79	1,82	1,78	1,77	1,80	0,03
PE 2	1,53	1,52	1,53	1,55	1,56	1,56	1,54	0,02
PE 3	2,9	2,92	2,88	2,88	2,88	2,92	2,90	0,02
PE 4	1,36	1,37	1,39	1,36	1,36	1,36	1,37	0,01

Tabelle 9Versuch 2: Abriebsspurmessung auf den PE Plättchen des zweiten Versuches in
isotoner Kochsalzlösung; x= Mittelwert, s= Standardabweichung

Verglich man, analog zu der Vorgehensweise in Versuch 1 in Synovialflüssigkeit, trotzdem die Mittelwerte und Standardabweichungen der Plättchen mit Oxinium als Stempel (PE 1+2) und der Plättchen mit Kobalt Chrom (PE 3+4) als Stempel lagen die Werte bei der Versuchsreihe in isotoner Kochsalzlösung bei 1,67mm Spurbreite auf PE 1+2 und bei 2,14 mm Spurbreite bei PE 3+4. Somit schien die Abriebsspur auf den Polyethylenplättchen des 2. Durchlaufes etwas breiter zu sein als bei Versuch 1.

Auch war es möglich anhand der Tabelle die Aussage zu stellen, dass ein Kobalt Chrom Stempel mit 0,9% NaCl als Schmierflüssigkeit eine breitere Abriebsspur von im Mittel 2,14 mm auf dem Polyethylenplättchen hinterlässt als ein Oxinium- Stempel mit 1,67 mm (Tabelle 10).

	Mittelwert von PE1	Mittelwert von PE2	Х	S
Pe1+2	1,80	1,54	1,67	0,18
	Mittelwert von PE3	Mittelwert von PE4	х	S
Pe3+4	2,90	1,37	2,14	1,08

2.2.2 Mikroskopische Analyse der Metallplättchen

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

Auf den Kobalt Chrom- Plättchen des ersten Durchlaufes in Synovialflüssigkeit war mikroskopisch eine angedeutete Spur des Stempels sichtbar (Abbildung 51, 52).



Abbildung 51 CoCr- Plättchen Vergrößerung 6,3x



Abbildung 52 CoCr- Plättchen, Vergrößerung 10x

Auf den Oxinium- Plättchen war mikroskopisch kein Abtrag erkennbar (Abbildungen 53, 54).



Abbildung 53 Ox- Plättchen, Vergrößerung 6.3x



Abbildung 54 Ox- Plättchen, Vergrößerung 10x

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Die Versuchsreihe in 0,9%- NaCl- Lösung ergab ein anderes Ergebnis. Auf den Kobalt- Chrom- Plättchen zeigte sich eine diesmal deutlich erkennbare Spur (Abbildungen 55, 56).

Es schien, als ob sich das Plättchen oder der Stift im Verlaufe des Versuches gelockert hatte und somit keine gerade Spur entstand.





Abbildung 55 CoCr- Plättchen, Vergrößerung 6,3x Abbildung 56 CoCr- Plättchen, Vergrößerung 10x

Auch auf den Oxinium- Plättchen war diesmal im Gegensatz zum Versuch mit Synovialflüssigkeit mikroskopisch schon bei 6,3facher Vergrößerung eine deutliche Spur zu erkennen (Abbildung 57, 58).



Abbildung 57 Ox- Plättchen, Vergrößerung 6.3x



Abbildung 58 Ox- Plättchen, Vergrößerung 10x

2.2.3 Mikroskopische Analyse der Stempel

Alle in Versuch 1 und 2 verwendeten Stempel wurden mikroskopisch analysiert und fotographisch erfasst.

Versuch 1: Messung in Synovialflässigkeit

An den Polyethylenstempeln war ein Abrieb mikroskopisch deutlich sichtbar (Abbildung 60), an den Kobalt Chrom- und Oxinium- Stempeln war kein Abrieb erkennbar (Abbildung 61, 62).

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 59 exemplarisch einen Polyethylenstempel in seinem Ausgangszustand.

In Abbildung 60 ist die Abriebsfläche nach Verschleißtestung auf dem Stempel mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet.



Abbildung 59 PE- Stempel Ausgangszustand, Vergrößerung 10x



Abbildung 60 PE- Stempel, nach Verschleiß, Vergrößerung 6,3x

83

Aufgrund der starken Reflexion (Abbildung 61, 62) war die mikroskopische Bewertung der Metallstempel jedoch schwierig.



Abbildung 61 Ox- Stempel nach Verschleiß, Vergrößerung 10x



Abbildung 62 CoCr- Stempel nach Verschleiß, Vergrößerung 10x

Die Oxinium- und Kobalt Chrom- Stempel wurden deshalb zusätzlich am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Auch in Versuch 2 wurde die Spitze des Polyethylenstempels während der Verschleißtestung deutlich abradiert (Abbildung 63, 64).

Auf den Stempeln waren nach 10 Minuten Reinigung noch grünbräunliche Ablagerungen zu finden, die in Abbildung 63 mit einem gelben Pfeil markiert wurden.

Ohne weiterführende Untersuchungen war es jedoch unmöglich zu sagen, ob es sich hierbei um Schmutz und Algenbildung handelte, oder ob es tatsächlich Spuren des abgetragenen Metalls waren.



Abbildung 63 PE Stempel 1 nach Verschleiß, Vergrößerung 10x



Abbildung 64 PE Stempel 4 nach Verschleiß, Vergrößerung 10x

Im Gegensatz zu Versuch 1 mit Synovialflüssigkeit waren bei Verwendung von isotoner Kochsalzlösung auf den beiden Kobalt Chrom- Stempeln mikroskopisch deutliche Abriebsspuren zu erkennen (Abbildung 65, 66).



Abbildung 65 Versuch 2 CoCr- Stempel 1, nach Verschleiß, Vergrößerung 10x



Abbildung 66 Versuch 2: CoCr- Stempel 2, nach Verschleiß, Vergrößerung 20x

Mikroskopisch schien auf den Oxinium- Stempeln kein sichtbarer Abtrag erkennbar zu sein (Abbildung 67, 68).



Abbildung 67 Versuch 2 Ox- Stempel 1, nach Verschleiß, Vergrößerung 10x



Abbildung 68 Versuch 2: Ox- Stempel 2, nach Verschleiß, Vergrößerung 20x

Wiederum erwies sich hier jedoch die Lichtreflexion auf den Metallstempeln als störend (Abbildung 67, 68).

2.3 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

2.3.1 Analyse der Metallplättchen

Um zu untersuchen, ob es sich bei der mikroskopisch angedeuteten Spur auf den Kobalt- Chrom- Plättchen in Versuch 1 in Synovialflüssigkeit und auf den Metallplättchen in Versuch 2 in isotoner Kochsalzlösung um Auflagerungen oder um einen Abrieb handelte, wurden alle Plättchen des ersten und zweiten Versuches zusätzlich mithilfe eines Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Hier erwiesen sich die Oberflächen der Oxinium- und Kobalt Chrom- Plättchen als glatt mit vermutlichen Auflagerungen durch Verschmutzung und kleinen Artefakten, wie Kratzspuren.

Somit wurde rasterelektronenmikroskopisch bewiesen, dass es sich bei den mikroskopischen Spuren auf den Kobalt Chrom- und Oxinium- Plättchen nicht um einen Abrieb, sondern lediglich um Auflagerungen handelte, wie bereits nach der topographischen Darstellung der Metallplättchen zu vermuten war.

2.3.2 Analyse der Stempel

Die Metallstempel aus Versuch 1 mit Synovialflüssigkeit wurden am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

86

Nachfolgend sind exemplarisch ein Kobalt Chrom– Stempel (Abbildung 69, 71, 73) und ein Oxinium- Stempel (Abbildung 70, 72, 74) dargestellt.



Abbildung 69 Kobalt Chrom- Stempel



Abbildung 70 Oxinium- Stempel

Der Pfeil zeigt die Stelle, an der die Spitze des Oxinium- Stempels abgeflacht wurde (Abbildung 72).



Abbildung 71 Kobalt Chrom- Stempel



Abbildung 72 vermutlich abgeriebene Spitze des Ox- Stempels



Abbildung 73 Kobalt Chrom- Stempel



Abbildung 74 Oxinium- Stempel

Die sichtbaren Striche auf dem Kobalt Chrom- Stempel in Abbildung 71 und 73 konnten als Abriebsspur gedeutet werden, waren aber weiter nicht näher quantifizierbar.

Anhand der REM- Bilder wurde von einem unterschiedlichen Verschleißverhalten der Metallstempel gegenüber der Polyethylenplättchen ausgegangen.

Auf den Kobalt Chrom- Stempeln (Abbildung 69, 71, 73) zeigte sich ein eher flächiger Abtrag mit einer Abriebsspur (Abbildung 71, 73), an den Oxinium-Stempeln dagegen konnte man einen leichten punktförmigen Abtrag der Spitze erkennen (Abbildung 72).

2.3.2.1 Volumenabrieb der Polyethylen- Stempel

Wie im Kapitel Material und Methoden beschrieben, wurde nun der Volumenabtrag an den Polyethylenstempeln nach Versuch 1 in Synovialflüssigkeit bestimmt.

Am Stempel aus Polyethylen, welcher mit einem Kobalt Chrom- Plättchen gepaart war, wurde 0.2% des Gesamtvolumens abgetragen (Tabelle 11). Bei der Paarung Polyethylenstempel auf Oxinium- Plättchen hingegen 0.21%. Diese Differenz war jedoch statistisch nicht signifikant, sodass der Volumenabrieb der Polyethylenstempel unabhängig von dem zugehörigen Plättchen, als identisch gewertet wurde.

		-	
	Volumenabtrag in [mm ³]	S	% des Gesamtvolumens
Volumen Kugel	56,52		100,00
CC mit PE	0,12	0,00	0,20
Ox mit PE	0,12	0,01	0,21

Tabelle 11	Volumenabtrag der Polvethylen-	Stempel bei Versuch 1.	s: Standardabweichung
I abene II	volumenastrag der i orgetnyten	Stemper ber versuch ig	si Standar aus verenang

3 Korrosionsmessungen

Die Korrosionsmessungen wurden, wie im Kapitel Material und Methoden beschreiben, mittels ICP- OES durchgeführt.

In Tabelle 12 ist nochmals zu Auswertungshilfe der Abbildung 75 die Bestückung der einzelnen Kammern, wie sie in der Materialprüfmaschine angeordnet waren, dargestellt.

Kammer Nummer	Paarung
1 und 2	Polyethylen- Stempel vs. Kobalt Chrom- Plättchen
3 und 4	Polyethylen- Stempel) vs. Oxinium- Plättchen
5 und 6	Oxinium- Stempel vs. Polyethylen- Plättchen
7 und 8	Kobalt Chrom- Stempel vs. Polyethylen- Plättchen

Tabelle 12Bestückung der Kammern

Versuch 1: Messung in Synovialflüssigkeit

In allen mit Synovialflüssigkeit gefüllten Kammern fanden sich hohe Werte für Eisen (Abbildung 75), welche vermutlich auf Verunreinigungen durch das sich in der Synovialflüssigkeit befindliche Blut zurückzuführen waren.

In den Kammern 3, 4, 6, 7, 8 war Nickel in der Synovialflüssigkeit nachweisbar (Abbildung 75). Da es sich dabei sowohl um mit Kobalt Chrom als auch mit Oxinium bestückte Kammern handelte, ließ sich für Nickelallergiepatienten durch die zwei Versuchsreihen kein Vorteil für eines der beiden Metalle nachweisen.

In keiner der mit Synovialflüssigkeit gefüllten Kammern war Molybdän, Kobalt, Chrom, Mangan, Niob oder Zirkonium zu finden (Abbildung 75).

Versuch 2: Messung in isotoner Kochsalzlösung

Bei den mit 0,9% NaCI- Lösung gefüllten Kammern waren nur in der Kammer 2 geringe Spuren von Eisen nachweisbar (Abbildung 75).

In allen acht Kammern der zweiten Versuchsreihe war Nickel in der Flüssigkeit in Spuren nachweisbar (Abbildung 75). Dies bestätigte die in Versuch 1 angenommene Gleichwertigkeit der Metalle Kobalt Chrom und Oxinium bezogen auf die Anwendung bei Patienten mit Nickelallergie.

In der Flüssigkeit der Kammer 2, in die ein Kobalt Chrom- Plättchen eingesetzt war, fanden sich Spuren von Chrom und Kobalt. In Kammerflüssigkeit 1 jedoch, die identisch bestückt war, konnte kein Kobalt oder Chrom nachgewiesen werden. Das Element Kobalt fand sich auch zu einem höheren Maße in der 8. Probe des 2. Versuchs.

Eine mögliche Messungenauigkeit für das Element Chrom wird deutlich am Blank-/ bzw. STD3- Wert, in welchem Chrom fälschlicherweise/ bzw. zu viel nachgewiesen wurde.



Abbildung 75 Ergebnisse der Korrosionsmessung: Zeichenerklärung: Blank: Leerwert (dest.H20); STD2:, Standard 2: 0,5mg/l der 8 Metalle; STD3: Standard 3: 1mg/l der 8 Metalle; NA 1-8: 0,9% NaCl aus den Gefäßen 1-8,Versuch 2; SF 1-8: Synovialflüssigkeit aus den Gefäßen

Um zu beweißen, dass die nachgewiesenen Elemente tatsächlich im Rahmen der Verschleißtestung entstanden, und nicht auch bei nur in Flüssigkeit gegebenen Proben ohne Verschleißtestung entstehen würden, wurden die Ergebnisse der Korrosionsmessung mittels eines weiteren Versuches überprüft. Insgesamt 12 Plättchen, bestehend aus 5 Oxinium- Plättchen, 5 Kobalt Chrom-Plättchen und weiteren 2 Edelstahl- Plättchen, aus dem Material der im Versuch benutzten Kammern, wurden in identisch zum Versuch benutzte Kammern eingesetzt und mit 0,1% Natriumazid pro Kammer versehen.

Des Weiteren wurden zwei Leerproben mit 5 ml Synovialflüssigkeit und 0,1% Natriumazid ohne enthaltende Plättchen angesetzt. Diese 14 Kammern wurden daraufhin wie bei Versuch 1 mit Synovialflüssigkeit und Versuch 2 mit 0,9%NaCl- Lösung für 15 Tage bei 37 Grad in die Materialprüfmaschine gestellt.

Die anschließend durchgeführten Korrosionsmessungen ergaben in allen Kammerflüssigkeiten lediglich nachweisbare Werte für Eisen, welche auch hier auf vermutliche Blutverunreinigungen der Synovialflüssigkeit zurückzuführen waren. Die anderen sieben Elemente (Molybdän, Kobalt, Chrom, Mangan, Niob, Nickel und Zirkonium), welche auch bei der ersten Korrosionsmessung gesucht wurden, waren in keiner der 14 Proben nachweisbar.

Dies bewies, dass die gemessenen Elemente im ersten Korrosionsversuch nicht aus den verwendeten Kammern stammten, sondern tatsächlich bei den jeweiligen Verschleißtestungen in Lösung gingen.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Benetzbarkeitsmessung

Bessere Benetzbarkeit, bzw. Hydrophilie, bedeutet in der Folge verbesserte Oberflächenschmierung und ist somit eine entscheidende Größe im Rahmen der Endoprothetik.

Die Benetzbarkeit wurde an den Oxinuim- und Kobalt Chrom- Plättchen mithilfe der Sessile Drop- Methode am statischen Tropfen und mit der Wilhelmy- Methode, der Methode des dynamischen Kontaktwinkels, gemessen.

Beide Materialien erwiesen sich als hydrophil.

Trotzdem zeigten die Ergebnisse sowohl bei der statischen Kontaktwinkelmessung, als auch bei der dynamischen Messung einen kleineren Benetzungswinkel auf den unbehandelten Kobalt Chrom- Plättchen (56°) als auf Plättchen aus Oxinium (66°). Somit erwiesen sich die untersuchten Kobalt Chrom-Plättchen sogar noch hydrophiler als Oxinium- Plättchen.

Im Gegensatz zu der Hydrophilie der beiden Metalle wurden auf den verwendeten Polyethylen- Plättchen Wasserkontaktwinkel von 118° und bei der Messung mit Synovialflüssigkeit Winkel von 120° gemessen.

Diese hohen Kontaktwinkel differierten zu den Literaturangaben (Merkel und Thomas 2008). Eine mögliche Erklärung könnte die daraufhin mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie dargestellte raue und schuppige Oberfläche der Polyethylen- Plättchen liefern.

4.2 Ergebnisse der Verschleißmessung

Die Verschleißmessungen wurden an einer Materialprüfmaschine durchgeführt. Hierbei wurde einer der oben beschriebener Stempel in jeweils einer der acht Kammern eingesetzt, mit 24.5 N belastet und horizontal auf einem der ebenfalls oben beschriebenen Plättchen drei Millionen Zyklen lang mit einer Geschwindigkeit von 70mm/ sec um eine Strecke von 6 mm horizontal bewegt. Es wurden zwei Versuchsdurchläufe mit einer Laufzeit von jeweils 15 Tagen vollzogen. Versuchsreihe 1 wurde in menschlicher Synovialflüssigkeit gemessen, bei Versuchsreihe 2 wurden die Kammern mit isotoner Kochsalzlösung gefüllt.

4.2.1 Ergebnisse der Verschleißmessung an Polyethylenproben

Sowohl in Versuch 1 mit humaner Synovialflüssigkeit als auch in Versuch 2 mit isotoner Kochsalzlösung konnte auf allen Polyethylen- Plättchen und auch an allen Polyethylen- Stempeln lichtmikroskopisch nach Verschleißtestung ein deutlicher Abrieb gefunden werden.

Das Ausmaß des Abriebs durch den Antagonist Kobalt Chrom- Plättchen, bzw. -Stempel oder den Antagonist Oxinium- Plättchen, bzw. –Stempel unterschied sich jedoch nicht wesentlich.

Auch zwischen Versuch 1 in Synovialflüssigkeit und Versuch 2 in 0,9% NaCl-Lösung ergaben sich keine erheblichen Unterschiede bezüglich des Abriebverhaltens.

4.2.2 Ergebnisse der Verschleißmessung an Metallproben

Die Oxinium- Plättchen der Versuchsreihe 1 in Synovialflüssigkeit zeigten keinen Abrieb, was sich durch Mikroskopie, Topographie und Rasterelektronenmikroskopie bestätigte.

Mikroskopisch war auf den Kobalt Chrom- Plättchen eine leichte Spur des Polyethylen- Stempels erkennbar, jedoch ohne dass topographisch oder rasterelektronenmikroskopisch ein Abrieb nachweisbar war.

Die Kobalt Chrom- und Oxinium- Stempel waren makro- und mikroskopisch unauffällig, nur mithilfe des Rasterelektronenmikroskops waren Oberflächenveränderungen erkennbar.

An den Kobalt Chrom Stempeln zeigte sich ein flächiger Abtrag mit einer Abriebspur, an dem Oxinium- Stempel wurde ein leicht punktförmiger Abtrag erkennbar. So kann von einem leicht unterschiedlichen Verschleißverhalten der Metallstempel gegenüber Polyethylen ausgegangen werden.

Auch nach Versuch 2 in isotoner Kochsalzlösung zeigten die Metallplättchen aus Kobalt Chrom und Oxinium makroskopisch, topographisch und rasterelektronenmikroskopisch keine Abriebsspuren, lediglich sichtbare Auflagerungen. Mikroskopisch waren auf den Metallplättchen Veränderungen vorhanden, die aber aufgrund der fehlenden topographischen Auffälligkeiten lediglich als Auflagerungen auf die Plättchen zu deuten waren.

Im Gegensatz zu Versuchsreihe 1 in Synovialflüssigkeit war bei Verwendung von isotoner Kochsalzlösung auf den beiden Kobalt Chrom- Stempeln mikroskopisch eine Abriebsspur sichtbar. Auf den Oxinium- Stempeln fiel es auch aufgrund der starken Lichtreflexion schwer, einen Abrieb zu erkennen.

Zur topographischen Auswertung wurden die Profiltiefe und der arithmetische Mittelrauwert der Plättchen bestimmt.

Weder die Profiltiefe der Oxinium- Plättchen, noch die Profiltiefe der Kobalt Chrom- Plättchen veränderten sich nach Verschleißtestung im Vergleich zu ihrem Ausgangswert vor Verschleißtestung.

Diese Tatsache war sowohl für Versuchsreihe 1 also auch Versuchsreihe 2 zutreffend, was bedeutet, dass kein Abrieb stattfand.

Die Profiltiefe von Oxinium war jedoch bereits im Ausgangszustand deutlich größer als die von Kobalt Chrom.

Die Profiltiefe der Polyethylenplättchen stieg, wie bereits nach der makroskopischen Ergebnissen zu erwarten war, nach Verschleißtestung stark an.

Die Werte erreichten bei dem Versuch in Synovialflüssigkeit und beim Versuch in isotoner Kochsalzlösung leicht niedrigere Werte bei der Paarung Polyethylen-Plättchen versus Oxinium- Stempel. So ließ sich herleiten, dass der Abrieb des Polyethylens durch einen Oxinium- Stempel etwas geringer ausfiel, als durch einen Kobalt Chrom- Stempel.

4.3 Ergebnisse der Korrosionsmessung

Die Korrosionsmessungen dienten dem Nachweis von durch die Verschleißtestung in Lösung gegangenen Partikeln, die im Rahmen der Knieendoprothetik die Standzeit einer Prothese negativ beeinflussen können.

Es wurde sowohl in der verwendeten Synovialflüssigkeit aus Versuch 1 als auch in der isotonen Kochsalzlösung aus Versuch 2 nach Molybdän, Kobalt, Chrom, Mangan, Niob, Eisen, Zirkonium und Nickel gesucht. Nickelfreiheit einer Prothese ist von großer Bedeutung für Patienten mit einer systemischen Nickelallergie. Jedoch sowohl in der Kammerflüssigkeit, die mit einem Kobalt Chrom- Plättchen/ Stempel bestückt war, als auch in der Kammerflüssigkeit mit Oxinium- Plättchen/ Stempel war Nickel in beiden Versuchsreihen in Spuren nachweisbar.

In allen der mit Synovialflüssigkeit gefüllten Kammern fanden sich hohe Werte für Eisen, welche vermutlich auf Verunreinigungen durch Blut in der Synovialflüssigkeit zurückzuführen waren.

Diskussion

1 Einleitung

Jährlich steigt in Deutschland die Zahl der implantierten Hüft- und Knieprothesen. Im Verlauf des vergangenen Jahrzehnts ist es zu weitreichenden Verbesserungen und Fortschritten in Material, Design, Produktionsverfahren und operativer Technik gekommen.

Trotzdem treten bei 3- 10% der Patienten im Zeitraum von 10- 15 Jahren Prothesenlockerungen auf (Günther et al. 2005).

Durch das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) werden Vorkommnismeldungen zu Medizinprodukten bundesweit zentral erfasst.

Im Verlauf der Jahre 2000 bis 2002 war neben einer Zunahme der absoluten Vorkommniszahlen eine Steigerung der Rate an Vorkommnissen in Zusammenhang mit Hüft- und Knieprothesen von 3,1% im Jahre 2000 (n= 1910) auf über 4,3% im Jahre 2001 (n= 1977) auf 6,8% im Jahre 2002 (n= 2210) zu verzeichnen. Die Angaben beziehen sich auf die Anzahl aller dem BfArM gemeldeten Vorkommnisse.

66,4% der eingegangenen Meldungen betrafen Komponenten von Hüftendoprothesen, 33,6% diejenigen von Knieendoprothesen (n= 274). In 15,0% der Fälle lag ein Rückruf oder eine andere korrektive Maßnahme eines Herstellers zugrunde, ohne dass es zuvor zu einem Vorkommnis oder zu einem Schadeneintritt im Zuständigkeitsbereich des BfArM gekommen war.

Bei den Vorkommnissen, bei denen es zu Schädigungen von Patienten kam, betrug die Liegezeit des Implantats oder der Komponente bis zum Zeitpunkt des Vorkommniseintritts in 27,0% der Fälle unter 1 Jahr, in 28,8% 1 bis 5 Jahre, in 7,3% 6 bis 10 Jahre, in 0,4% über 10 Jahre (Heinz und von Mallek 2005).

Laut dem Deutschen Endoprothesen- Register in Göttingen erlaubt die überaus große Implantatvielfalt für zahlreiche Implantat-Typen wegen der geringen Fallzahlen jedoch keine statistisch relevanten Aussagen für einen speziellen Implantattyp (Lang und Willert 2001). Ein Knieendoprothesenwechsel ist technisch anspruchsvoller als eine Erstimplantation (Saleh et al. 2002; Callaghan et al. 1995). Dies trifft sowohl auf die Auswahl des geeigneten Implantats sowie der geeigneten operativen Technik zur Wiederherstellung der regelrechten Stabilität und Bandführung zu, als auch auf das Management operativer Probleme, wie z. B. Knochensubstanzverlust. Auch aus diesem Grund ist eine möglichst lange Standzeit der Prothese von großer Bedeutung.

Heutzutage nimmt die Prävalenz adipöser Menschen in den westlichen Industrieländern mit steigendem Alter stark zu. Ein erhöhter Body Mass Index stellt einen Risikofaktor für die Entstehung von Gelenkveränderungen dar, und so kommt es häufig vor, dass Patienten mit einer Knieprothese zeitgleich auch an einer Adipositas leiden.

Der Einfluss von Adipositas auf die Standzeit einer Knieprothese ist hingegen unklar (Jiganti et al. 1993; Smith et al. 1992; Stern und Insall 1990). In einer aktuellen Studie von Orthopäden aus Indien berichteten mehr als 90%, dass ein Patient durchaus übergewichtig sein kann, um trotzdem als Kandidat für ein künstliches Kniegelenk zu gelten (Tierney et al. 1994). Früher war es die Meinung der Autoren, dass ein krankhaftes Übergewicht nicht mit einer erhöhten Häufigkeit von postoperativen Komplikationen einhergeht (Strauss und Wise 1978; Lubitz et al. 1993).

In einer neueren, prospektiven Kohortenstudie von Amin et al. (2006) wurden die Ergebnisse bei Übergewichtigen nach Einsetzen einer Knietotalendoprothese untersucht. Es zeigte sich, dass auch nach einem Beobachtungszeitraum von fünf Jahren (Messzeitpunkte 6, 18, 36 und 60 Monate) kein statistisch signifikanter Unterschied bei den funktionalen Ergebnissen und Komplikationsraten zwischen übergewichtigen und normalgewichtigen Personen bestand.

So spalten sich die Meinungen- in den einen Studien wird hervorgehoben, dass Übergewicht ein negativer Vorhersagewert für das Ergebnis einer Prothesenimplantation ist (Ahlberg und Lunden 1981; Aglietti und Rinonapoli 1984), in anderen Arbeiten heißt es, dass massives Übergewicht keinen schlechten Einfluss auf das erfolgreiche Ergebnis einer Knieprothese hat (Mont et al. 1996; Deshmukh et al. 2002).

Zunehmend wird nun auch bei jüngeren Patienten die Indikation zur Implantation einer Knieendoprothese gestellt. So wächst die Bedeutung der optimalen Gleitpaarung besonders auch beim jüngeren Endoprothesen- Patienten im Hinblick auf eine möglichst lange Standzeit.

Für Knieendoprothesen zeigte sich eine kumulative Revisionsrate nach 8,5 Jahren von 6% für Patienten unter 65 Jahren und 2,5% für Patienten über 65 Jahren (Harrysson et al. 2004). Auch in den Endoprothesenregistern anderer Länder zeigte sich ein solcher Trend (Eskelinen et al. 2006; Furnes et al. 2002; Havelin et al. 2000). Genauere Ursachen, wie zum Beispiel eine höhere körperliche Aktivität jüngerer Patienten, wurden bisher vermutet, konnten aber nicht sicher nachgewiesen werden.

Gerade im Hinblick darauf ist es wichtig, die Materialeigenschaften ständig zu verbessern und neue Materialien wie Oxinium kritisch zu hinterfragen und zu überprüfen. Oxinium stellt einen neuartigen Werkstoff im Bereich der Knieendoprothetik dar. Der Werkstoff Oxinium ist eine metallische Legierung aus Zirkonium und Niob mit einer dünnen rein keramischen Oberfläche (Davidson et al. 1992).

Diese keramische Oberfläche ist keine Beschichtung, sondern das durch einen Oxidations- und Wärmebehandlungsprozess in Keramik umgewandelte Zirkonium.

Dem Werkstoff wurden folgende Eigenschaften zugeschrieben (Hunter und Long 2000):

- Oxinium zeigt mehr als 4.900- mal weniger volumetrischen Abrieb
- Die Oberfläche von Oxinium- Proben ist nach Verschleißtestung mehr als 160- mal glatter als die Proben aus Kobalt Chrom

Weiterhin soll Oxinium eine bessere Benetzbarkeit als Kobalt Chrom besitzen, was eine verbesserte Oberflächenschmierung zur Folge haben soll.

Als ein großer Vorteil des Oxinium wird der geringe Nickelanteil des Materials angepriesen, der diese Art von Prothesen gerade für Allergiker interessant machen soll (Davidson et al. 1992).

Eine Knieprothese aus Oxinium ist teurer als eine Nicht- Oxinium- Prothese (By editor 2003) und die Gesamtkosten der speziellen Oxinium- Prothesen liegen über denen von Kunstgelenken aus herkömmlichen Werkstoffen. Die Indikation für diese Prothesen muss also sehr genau gestellt werden.

Krankenhäuser versuchen fortlaufend die Kosten für Gelenksimplantate so gering wie möglich zu halten, weil die Kosten für ein Implantat schneller steigen, als die Gelder, die den Krankenhäusern für das Einsetzen einer Totalendoprothese zur Verfügung stehen.

Da die Gelenksimplantate an sich immer mehr der Krankenhausgelder für die Gelenksarthroplastik verzehren, ermutigen die Krankenhäuser ihre Chirurgen, billigere Implantate einzusetzen (Healy und Iorio 2007).

So ist es fraglich, ob eine Oxinium- Prothese, die höhere Kosten verursacht als eine herkömmliche Kobalt Chrom- Prothese, finanziell gesehen eine langfristige Alternative auf dem Markt darstellt.

Die erste Knietotalendoprothese aus dem Material Oxinium wurde im Dezember 1997 implantiert. Daher gibt es noch keine Langzeitergebnisse für den neuen Werkstoff.

Oxinium ist mittlerweile in drei verschiedenen Implantatvariationen verfügbar. Cruciate- retaining, macro- textured und posterior- stabilized- Prothesen sind erhältlich. Es wird noch immer an der Weiterentwicklung des Materials geforscht und neuere Implantatvariationen werden hergestellt.

Wie jedoch die Langzeitergebnisse nach einer Tragzeit der Oxinium- Prothesen von 15 Jahren ausfallen werden, kann noch nicht ausreichend geklärt werden. Selbst die bisher längste Oxinium- Prothese ist noch keine 15 Jahre im menschlichen Körper implantiert und es liegen daher noch keine Langzeit- Erfahrungen vor.

Auch über die endgültige Standzeit der Oxinium- Prothesen kann lediglich spekuliert werden. Chirurgen hoffen auf eine verlängerte Standzeit verglichen mit den herkömmlichen Kobalt Chrom- Implantaten.

Im Jahre 2003 kam es zu großen Aufregungen innerhalb der Firma Smith and Nephew. Laut eines Pressesprechers der Firma benötigten etwa 30 der 3.000 Patienten, die mit zementfreien Versionen des Oxinium Genesis II und Profix II Implantaten in den USA versorgt wurden, einen Revisionseingriff nachdem sich das Implantat gelockert hatte.

Michael King, ein Berater der WestLB, war der Meinung, dass der Rückruf der Produkte noch keinen Grund zur Beunruhigung darstellte. Falls aber das Implantat neu entworfen werden müsse, könnte diese Verzögerung die Durchbruchsraten von Oxinium im Bereich der Knieprothesen kurzfristig bremsen (Gibbs 2003). Zusammengefasst gab es jedoch bisher allgemein in der Literatur nur sehr wenige Berichte und Studien über das neue Material Oxinium.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in verschiedenen Teilversuchen die Materialeigenschaften, wie die Benetzbarkeit, das Abriebverhalten und die Korrosionseigenschaften des Werkstoffs Oxiniums untersucht.

2 Benetzbarkeitseigenschaften

Eine hohe Benetzbarkeit eines Werkstoffes bedeutet in der Endoprothetik gute Gleiteigenschaften und Oberflächenschmierung des Materials und ist somit entscheidend für eine lange Standzeit der Prothese.

Im Rahmen der Arbeit wurde sowohl auf Oxinium- als auch auf Kobalt Chrom-Plättchen mithilfe einer statischen und einer dynamischen Kontaktwinkelmessung die Benetzbarkeitseigenschaften der Werkstoffe bestimmt.

Walker et al. testete die Benetzbarkeit von Oxinium mit physiologischer Kochsalzlösung (Walker et al. 1996).

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden nicht nur mit physiologischer Kochsalzlösung, sondern auch zusätzlich, der Realität entsprechend, mit humaner Synovialflüssigkeit durchgeführt.

Die Benetzbarkeit eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit kann sich schon bei geringfügigen chemischen oder physikalischen Modifikationen der Oberfläche drastisch ändern. Dieser Umstand macht den Kontaktwinkel zu einer sensiblen Messgröße der Oberflächenanalytik. Aber auch auf ungewollte Veränderungen der beteiligten Phasen reagiert der Kontaktwinkel sehr empfindlich (Thomsen 2007).

Schon geringste Spuren von Fett, wie sie zum Beispiel durch Fingerabdrücke entstehen, wirken sich auf das Kontaktwinkelergebnis aus.

Die im Versuch verwendeten Proben wurden aus diesem Grund speziell gereinigt und im Bereich der Untersuchungsfläche nicht berührt. Trotzdem ist eine Verunreinigung nie sicher auszuschließen und stellt eine mögliche Fehlerquelle dar. Abbildung 76 zeigt in einem Schaubild die Abweichung der Kontaktwinkelgröße sobald eine Oberfläche mit Fingerabrücken beschmutzt ist im Vergleich zu einer reinen und sauberen Oberfläche. Die gemessenen Winkel verkleinern sich allein durch Anfassen der Proben mit den Fingern laut einer Studie von Frank Thomsen von der KRÜSS GmbH um ca. 17 Grad (Thomsen 2007).



Abbildung 76 Verunreinigung durch Fette, Wasserkontaktwinkel auf Polycarbonatprobe (Grafik aus Thomsen 2007)

Eine oft unerwartete weitere Quelle für Verunreinigungen ist die durch einen Kompressor erzeugte Pressluft. Es ist daher wichtig, zum Trocknen der Proben und Entfernen von Staubpartikeln unbedingt gereinigte Luft zu verwenden. Die Proben sollten am Besten im Trockenschrank getrocknet werden.

Auch Zigarettenrauch schadet der Kontaktwinkelmessung. Die im Rauch enthaltene Nikotinsäure ist stark oberflächenaktiv. Im Labor, in dem diese Arbeit durchgeführt wurde, wurde nicht geraucht- trotzdem kann aber Rauch aus der Umluft nie sicher ausgeschlossen werden.

Unabhängig von den Umgebungsbedingungen sollte die Probe in einem sauberen und luftdichten Behältnis (z.B. einem Exsiccator) transportiert und aufbewahrt und möglichst bald nach der Probenpräparation vermessen werden.

Aufgrund einer statischen Aufladung der Kunststoffe sollten die Proben auch nicht in Kunststoffbehältern oder -taschen transportiert oder versendet werden. Bei der Aufladung werden dosierte Wassertropfen verformt, im Extremfall springen sie förmlich auf die Probe und bilden Satellitentropfen aus. Für den Zweck der Aufbewahrung ist Aluminiumfolie besser geeignet. Die für die Arbeit benötigten Proben wurden luftdicht in Kunststofftaschen geliefert und somit für die Kontaktwinkelmessung möglicherweise ungünstig aufbewahrt. Jedoch sollte diese Störgröße beim Vergleich der beiden Materialen keine Rolle spielen, da die Oxinium-, Polyethylen-, und Kobalt-Chrom- Proben alle identisch in der gleichen Art von Kunststofftaschen verpackt waren.

Die Kontaktwinkelmessung mitsamt ihren Vorbereitungen wurde unmittelbar ohne Zeitverzögerung nach der Öffnung der Verpackungen begonnen.

Auch die Raumtemperatur spielt laut der Firma KRÜSS GmbH eine Rolle für eine verlässliche Anwendung der Kontaktwinkelmethode. Zum Beispiel bilden die meisten Metalle unter Raumbedingungen umgehend eine Oxidschicht aus. Außerdem schirmen sich vor allem höherenergetische Oberflächen mit einer Gasadsorptionsschicht ab, die vorwiegend aus Luft und Wasserdampf besteht. Da diese Schicht ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Umgebungsluft ausbildet, hat auch die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Messung. Starke raumklimatische Schwankungen sollten daher vermieden werden. Dasselbe gilt für die Umgebungstemperatur, die ebenfalls einen Einfluss auf die Oberflächenenergie und insbesondere auf die Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten hat.

Zusammengefasst beeinflusst die Reinigung der Proben die Kontaktwinkelmessung und stellt ein nicht zu vernachlässigendes Problem der Verunreinigung und Verfälschung der Ergebnisse dar.

Neben der Hydrophobie oder Hydrophilie eines Materials spielt auch die Rauhigkeit der Oberfläche eine entscheidende Rolle im Bezug auf die Benetzbarkeit einer Oberfläche. Durch eine Aufrauung kommt es zu einer Erhöhung der Oberflächengröße und somit zu einer Verstärkung der Hydrophile. Als ein gutes Beispiel gilt der Vergleich zwischen glattem Schreibpapier und rauem Filterpapier. Durch eine erhöhte Kontaktfläche des Filterpapiers kommt es hier zu einer stärkeren Adhäsion und somit zu einer höheren Benetzung des Filterpapiers. Bei einer hydrophoben Oberfläche mit einer Mikrorauhigkeit, wird Luft zwischen der mikrostrukturierten Oberfläche und dem Wassertropfen eingeschlossen. Somit wird die Kontaktfläche zwischen Wasser und Festkörper kleiner, als es bei einer glatten Oberfläche der Fall ist. Solche Effekte nennt man Superhydrophobie (Abbildung 77).



Abbildung 77 Oberflächenbeschaffenheit und Hydrophilie

Die Größe eines Kontaktwinkels auf einer Oberfläche ist zum einen von der Hydrophilie oder der Hydrophobie der Oberfläche und zum anderen von der Rauhigkeit und der Mikrostruktur dieser Oberfläche abhängig. Die Rauhigkeit einer Oberfläche führt zu einer Verkleinerung der Auflagefläche eines Objektes um ca. 94%. Durch eine zusätzliche Mikrostrukturierung wird die effektive Auflagefläche auf ca. 0,6% verringert.

Allgemein lässt sich nun sagen, dass die Bildung von Biofilmen auf Werkstoffoberflächen erhebliche volkswirtschaftliche Schäden verursachen kann. Die betroffenen Bereiche und die resultierenden Auswirkungen sind vielfältig und erstrecken sich von Materialzerstörungen durch Biofoulingprozesse über bakterielle Belastungen von Leitungssystemen bis hin zu direkt hervorgerufenen entzündlichen Prozessen an Biomaterialoberflachen, wie im Fall der Implantate. In vielen Zweigen der Werkstoffentwicklung spielt daher die Erforschung makromolekularer Wechselwirkungen an den Grenzflachen zwischen Festkörperoberfläche und biologischem Milieu eine bedeutsame Rolle um den Langzeiterfolg der eingesetzten Werkstoffe zu verbessern.

Von Interesse ist die Veränderung wichtiger physiko- chemischer Oberflächenparameter, wie etwa der Oberflächenenergie und dem Benetzungsverhalten, sowie deren Beeinflussung der zeitlich nachfolgenden biologischen Reaktionen der Biofilmbildung.

So kommt es beispielsweise im biomedizinischen Bereich beim Kontakt von Werkstoffen mit dem biologischen Milieu durch Hydratisierungen, Ionenwechselwirkungen und nachfolgenden Proteinadsorptionen zu dynamischen Veränderungen an der Grenzfläche. Erst im nächsten Schritt entwickelt sich eine bakterielle Besiedlung und Biofilmbildung. Bakterielle Wechselwirkungen finden somit auf einer durch makromolekulare Wechselwirkungen bereits drastisch veränderten Werkstoffoberfläche statt. Der primär ausgebildeten proteinhaltigen Schicht wird deshalb eine Schlüsselrolle bei der möglichen Beeinflussung der nachfolgenden bakteriellen Anheftung zugesprochen.

Neue Erkenntnisse über die initiale werkstoffabhängige Bildung dieser Schichten sind für das Design, etwa belagsreduzierender Oberflächenmodifizierungen, entscheidend.

In einer Arbeit von Rupp und Geis- Gerstorfer im Jahre 2002 wurden verschiedene Titanoberflächen mithilfe der dynamischen Kontaktwinkelanalytik untersucht (Rupp et al. 2002).

Eine wesentliche Erkenntnis der Arbeit zur Untersuchung dieser Titanoberflächen ist die sehr große Variabilität in ihren Benetzungseigenschaften.

Abhängig von Vorbehandlungen wie Reinigungsprozessen, die etwa im Falle von Plasmareinigungen per se schon zu physiko- chemischen Veränderungen der Titanoberfläche führten, struktur- und topographieverändernden Schleifund Polierverfahren oder nasschemischen Ätzverfahren, kommt es zu Veränderungen der Topographie und der chemischen Struktur der Oberfläche, die sich sehr stark auf das Grenzflächenverhalten einer Titanoberfläche im Kontakt zu wässrigen Systemen auswirken. So zeigt auch diese eben zitierte Studie die Wichtigkeit der Reinigung der Materialproben und die damit verbundenen Fehlerquellen für Arbeiten und Studien im Rahmen der Knieendoprothetik.

Die Messung der Hydrophilie über Kontaktwinkel ist somit nur bedingt geeignet, um harte Aussagen über tribologische Eigenschaften von Implantaten zu treffen.

3 Verschleißeigenschaften

Hunter et al. führten im Jahre 2000 die Verschleißmessungen an den Materialien Oxinium und Kobalt Chrom mit destilliertem Wasser als Testflüssigkeit durch (Hunter et al. 2000).

Diese Arbeit verwendete, neben dem Versuch in isotoner Kochsalzlösung, humane Synovialflüssigkeit als Testflüssigkeit, die während Operationen entnommenen worden war, um so den realen Bedingungen in einem Kniegelenk näher zu kommen.

Um Fäulnisprozessen entgegen zu wirken, wurde die menschliche Synovialflüssigkeit vor Versuchsbeginn mit Trypsin behandelt.

Insgesamt existieren auf dem Markt sehr unterschiedliche Geräte zur Verschleißtestung. Der Gerätetyp beeinflusst selbst ebenfalls die Untersuchungsbedingungen und Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine spezielle Materialprüfmaschine mit acht auf 37° heizbaren Kammern verwendet, in denen zeitgleich identische Verschleißtestungen durchgeführt werden konnten. Die Zyklenzahl und die Belastung der Proben wurden identisch zu den vorausgegangen Untersuchungen an Oxinium gewählt. Weiterhin war es durch die Materialprüfmaschine möglich, in zwei aufeinander folgenden Versuchsdurchläufen, die Testungen sowohl in isotoner Kochsalzlösung, als auch in humaner Synovialflüssigkeit durchzuführen. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass in der aktuellen Arbeit nur eine begrenz-

te Anzahl an Proben getestet wurde. Es handelte sich um insgesamt 16 Proben, an denen die Verschleißeigenschaften der verschiedenen Materialen gemessen wurden. Die Plättchen wurden weiterhin nach den Verschleißmessungen mit einem Mikropin markiert, um die Abriebsspur, die makroskopisch auf den Metallen nicht sichtbar war, auch nach der Reinigung wieder sicher auffinden zu können.

Der Perthometer konnte zur Vermessung des Abriebs nur anhand der Kerben aufgesetzt werden, was zu leichten Unterschieden bezüglich der Treffsicherheit der nicht erkennbaren Spur geführt haben mag. Das in einem repräsentativen Bereich ausgewählte Messfeld stellte mit einem Ausschnitt von 5,6x 5,6 mm nicht die gesamte Abriebsspur dar, sodass es zwar unwahrscheinlich aber möglich ist, dass jeweils distal des Messfeldes eine geringe Oberflächenveränderung nicht miterfasst wurde.

Die starke Reflexion, die bei der mikroskopischen Auswertung der Stempel auftrat, und unter den gegebenen Bedingungen nicht vermeidbar waren, ließ teilweise eine exakte Analyse der Oberflächenbeschaffenheit nicht zu.

Es gilt weiterhin zu berücksichtigen, dass die verwendeten Prüfkörper speziell für diese Untersuchungen entsprechend der Fertigung von Originalproben hergestellt wurden, kleinere Abweichungen von der Beschaffenheit der Originalprothesen können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Im durchgeführten Versuch beschränkte sich die Bewegung auf eine zweidimensionale Gleitbewegung. In vivo finden sowohl Gleit- als auch Roll- und Rotationsbewegungen statt. Die im Kniegelenk möglichen Rotationsbewegungen konnte mithilfe der Materialprüfmaschine nicht nachgestellt werden. Auch die zusätzliche Stoßbelastung, die z.B. beim Treppensteigen auf das Knie wirkt, wird im Versuch nicht berücksichtigt. Um auszuschließen, dass es sich auf den Polyethylenplättchen nicht nur um einen durch Kompression des Materials entstandenen Randsaum um die Vertiefung herum handelte (Abbildung 78), wurden die Polyethylenplättchen topographisch vermessen.



Abbildung 78 Möglicher Randsaum auf den Polyethylenplättchen

Topographisch konnte bewiesen werden, dass auf den nach Verschleißmessung untersuchten Polyethylenplättchen keine Randsaumbildung, sondern lediglich eine Kerbe in dem Material bestand (Abbildung 79).



Abbildung 79 Abriebsspur auf den Polyethylenplättchen

Für die Versuche wurde, identisch zu einer reellen Knieprothese, das Material UHMWPE, ultra- hochmolekulares Polyethylen nach ISO 5834- 2, verwendet. Dieses Material besitzt eine sehr hohe Dichte und wird auch High Density Polyethylen genannt. Eine alleinige Kompression des Materials anstelle eines Abriebs ist daher nahezu auszuschließen, da eine Kompression dieses Ausmaßes praktisch nicht möglich wäre.

Eine Kombination aus Abrieb und Kompressionseffekten bei der Entstehung der Abriebspur erscheint trotzdem möglich.

Die Gründe für adhäsiven und abrasiven Abrieb sind multifaktoriell. Sterilisationstechniken und neue Formen von Polyethylen beeinflussen in einem hohen Maße den Verschleiß von Totalendoprothesen.
Die Sterilisationsmethoden der Polyethylenkomponenten stellen wichtige Determinanten hinsichtlich Erfolg und Misserfolg von Prothesen dar.

Historisch wurde das Polyethylen, das für den künstlichen Kniersatz benötigt wurde, mit Gammabestrahlung in Luft bei Dosen von 25 bis 40 kGy sterilisiert.

Sterilisationen mit Ethylenoxid wurden weit weniger durchgeführt (Streicher und Thomsen 2003).

Das Polyethylen versprödet durch die Gammasterilisation in der Luft und dem Spannungszustand der Komponenten. Der Spannungszustand ist abhängig vom Design des Implantats, der Dicke des Polyethylens, der Weichteilstabilität und der Ausrichtung der Komponenten. Dickere Inlays bieten mehr Dämpfung und weniger Spannungskräfte im Polyethylen als dünnere Inlays.

Sowohl Bandlaxizität als auch eine falsche Ausrichtung der Komponenten können sich negativ auf die Beanspruchung der Prothese auswirken und hohe Spannungszustände innerhalb der Polyethylen- Inlays verursachen (Orhun et al. 2003).

Die Ergebnisse einer im Jahre 2005 im Journal of Bone and Joint Surgery veröffentlichten Studie beweisen, dass ein Kontakt zu oxygenierter Körperflüssigkeit der Schlüsselmechanismus für in vivo Degeneration darstellt, zumindest bei Polyethylen- Inlays, die zuvor mit Gammastrahlung sterilisiert wurden (Kurtz et al. 2005).

Die klinischen Verschleißeigenschaften des UHMWPE in Totalendoprothesen werden beeinflusst von Veränderungen im Bereich der Sterilisationstechniken und Materialneuheiten. Strahlenexposition des Polyethylens erzeugt generell einen höheren Verschleiß. Die Ursache dafür ist die Quervernetzung, die durch den Sterilisationsprozess durch Strahlung verursacht wird.

Strahlenexposition und Lagerung der Komponenten in einer sauerstofffreien Umgebung kann somit einen erhöhten Verschleiß in Knieprothesen zur Folge haben (Crowninshield und Orhun 2008).

Es gibt eine andauernde Diskussion über die in vivo Oxidationsgeschwindigkeit, die den Verschleiß des Polyethylens beschleunigt. Obwohl man davon ausgeht, dass die Sauerstoffkonzentration in Synovialflüssigkeit tief liegt, ist anzunehmen, dass die Temperatur im Knie, vor allem im Bereich des Gelenkes, mindestens zehn Grad wärmer ist als die Raumtemperatur. Diese erhöhte Temperatur würde die Sauerstoffdiffusion erhöhen und die Reaktion mit freien Radikalen fördern, was potentiell in vivo zu einer durch Oxidation induzierten Versprödung führen kann.

Eine Möglichkeit, Delamination zu reduzieren, ist die Vermeidung von durch Gammabestrahlung induzierter oxidativer Versprödung.

Ethylenoxid- oder Gasplasma- Sterilisationen generieren hierbei keine freien Radikale in den Polyethylenkomponenten (White et al. 1996).

Eine weitere Methode, um Polyethylenoxidation zu verringern, wäre, die Polyethylenproben sauerstofffrei zu verpacken und in diesem Zustand zu mit Gammabestrahlung zu sterilisieren. Dies würde die Oxidation des Polyethylens solange vermeiden, bis es aus der Packung genommen und implantiert wird.

Auf mögliche Abrieb- und Verschleißprozesse an den Kontaktflächen haben also verschiedenste Parameter Einfluss. Dazu zählen die verwendeten Werkstoffe, Designparameter wie die Oberflächenbeschaffenheit bzw. -rauheit, der Gleitabstand zwischen den artikulierenden Gelenkpartnern, auch Clearance genannt, Fertigungstoleranzen, Dreikörperverschleiß z.B. durch Zementpartikel, mechanische Effekte wie intraoperative Beschädigungen der Gleitflächen, wiederholtes Impingement und auch Kratzer durch Subluxation und Reposition des Gelenks (Kircher et al. 2007).

Auch die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms spielt eine entscheidende Rolle bei der Schmierung beider Gleitpartner und konsekutiv für die Abrieb- und Verschleißvorgänge. Derzeit werden verschiedene Möglichkeiten der Schmierfilmbildung diskutiert. Im Vordergrund stehen elastohydrodynamische Mechanismen, die aufgrund unterschiedlicher Drücke eine Pumpwirkung erzielen und zur Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms beitragen (Mabuchi et al. 2004).

Jin et al. postulierten im Jahre 1997, dass sich eine kleine Clearance besser auf die Flüssigkeitsverteilung im Gelenkspalt auswirkt (Jin et al 1997).

So spielt auch die Oberflächenrauheit bei der Ausbildung eines Schmierfilms eine bedeutende Rolle. Irreguläre Oberflächen wirkend störend und fördern somit den Abriebsprozess. In der Arbeit von Mabuchi et al. vom Jahre 2004 zeigte sich eine Abnahme der Dicke des Flüssigkeitsfilms bei zunehmender Belastungsdauer (Mabuchi et al. 2004).

Rieker et al. untersuchten ein Jahr später das initiale Abriebverhalten bei einer Metall- Metall- Gleitpaarung. Hierbei zeigten die Ergebnisse ebenfalls bei kleinerer Clearance geringere Abriebraten in der initialen Phase (0,5–4 Mio. Zyklen) (Rieker et al. 2005). Diese Reduktion des Abriebs gibt einen Hinweis auf eine bessere Schmierung und lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Gleitabstand so gering wie möglich sein sollte.

Jedoch auch in dieser Arbeit wird eingeräumt, dass die Clearance nicht beliebig verkleinert werden kann. Vor allem bei rauen Oberflächen steigt die Wahrscheinlichkeit für eine Unterbrechung des Schmierfilms bei minimaler Clearance.

Weiterhin kann es im Rahmen elastischer Verformungen bei zu kleiner Clearance zum Anstoßphänomen zwischen Kopf und Pfanne kommen, was zu höheren Abriebraten führt (Kircher et al. 2007).

Auch Polyethylenabriebspartikel können Osteolysen und eine daraufhin folgende aseptische Prothesenlockerung begünstigen (Kobayashi et al. 1998).

4 Korrosionseigenschaften

In der vorliegenden Arbeit wurden die Werkstoffe Kobalt Chrom und Oxinium auf ihre Korrosionseigenschaften untersucht. Hierfür wurde nach der Verschleißtestung an der Materialprüfmaschine die Flüssigkeit in den Kammern, nach Versuch 1 die humane Synovialflüssigkeit, nach Versuch 2 die isotone Kochsalzlösung, auf Korrosionspartikel untersucht.

In der Synovialflüssigkeit aus den Kammern des ersten Versuchsdurchlaufes war Eisen nachzuweisen, was jedoch auf eine Verunreinigung der Synovialflüssigkeit mit Blut zurückzuführen war.

In der Synovialflüssigkeit und der Kochsalzlösung aus den sowohl mit Kobalt Chrom als auch mit Oxinium bestückten Kammern der beiden Verschleißmessungen waren Spuren von Nickel nachzuweisen.

Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Menge des Nickelanteils in der Synovialflüssikeit aus Versuch 1 oder der isotonen Kochsalzlösung aus Versuch 2 gefunden werden. Ebenso unterschieden sich die Flüssigkeiten der mit Kobalt Chrom bestückten Kammern nicht signifikant von denen der mit Oxinium bestückten Kammern. Diese Arbeit konnte somit keinen Vorteil für einen der beiden Werkstoffe bezogen auf die Nickelfreisetzung erbringen.

Eine geringe oder gar fehlende Nickelfreisetzung wäre ein entscheidender Vorteil eines Materials, denn als die häufigsten Kontaktallergien sind Allergien gegen Nickel mit 3- 8% (Hallab et al. 2001), oder sogar in anderen Arbeiten mit über 10% der Bevölkerung (Kircher et al. 2007), beschrieben. Bei jüngeren Patienten muss mit noch steigenden Sensibilisierungsraten gerechnet werden.

Zudem sind Sensibilisierungen gegenüber Knochenzementbestandteilen dokumentiert. Wie häufig jedoch bei einer nachgewiesenen Kontaktallergie eine Unverträglichkeitsreaktion gegenüber metallischen Endoprothesen resultiert, kann bis heute nicht beantwortet werden. Sofern das Implantatmaterial nicht vertragen wird und allergische Reaktionen im Form von Ekzemen, Wundheilungsstörungen und aseptischen Implantatlockerungen auftreten, muss die weitere Freisetzung von Metallpartikeln durch Abrieb und Korrosion vermieden werden. Es gibt jedoch kontroverse Diskussionen um die Existenz einer Nickelallergie. Unter einer Nickelallergie versteht man die allergische Reaktion gegen Nickel auf der Hautoberfläche. Da Nickel aber auf Schleimhäute und damit wahrscheinlich auch innerhalb des Körpers anders wirkt, wirft sich die Frage auf, ob diese Allergie im Bereich der Knieendoprothetik überhaupt eine Rolle spielt.

Viele Arbeiten beschäftigten sich mit dem möglichen Zusammenhang einer allergischen Reaktion auf metallische Werkstoffe und den daraus folgenden Konsequenzen für den Einsatz von Endoprothesen.

So führte Rakoski et al. bereits im Jahre 1986 Untersuchungen von Patienten und deren Reaktionen auf verschiedene Metallimplantate, die zur Osteosynthese verwendet wurden, durch (Rakoski et al. 1986). Hierfür unterzog er die Patienten präoperativ und postoperativ einem Epikutantest. Er kam zu dem Ergebnis, dass die Patienten nach der Metallimplantation signifikant häufiger sensibel auf das Osteosynthesematerial reagierten als präoperativ. Klinische Entzündungszeichen fand er aber bei diesen Patienten nicht.

Denselben Ansatz verfolgten die Forscher Duchna et al. im Jahre 1998 und testeten 100 Patienten präoperativ und ein Jahr postoperativ auf Implantatallergien (Duchna et al. 1998). Drei Prozent reagierten präoperativ bereits positiv.

Im Folgenden wurden daraufhin den Patienten willkürlich Titan- oder Kobalt-Chrom- Molybdän beschichtete Hüftprothesen eingesetzt.

Zum Zeitpunkt der Nachuntersuchung waren bei beiden Modellen keinerlei Komplikationen aufgetreten. Drei Prozent der Patienten entwickelten bis zu zwölf Monate postoperativ eine Allergie auf die eingesetzten Metalle. Interessant für die hiesige Studie ist, dass zwei dieser Patienten mit einer titanbeschichteten Prothese versorgt worden waren.

Waterman und Schrik sowie diverse andere Autoren, wie Rooker und Wilkinson, fanden keinen Zusammenhang zwischen einer Prothesenlockerung und einer möglichen allergischen Reaktion (Waterman und Schrik 1985; Rooker und Wilkinson 1980).

Diese Meinung teilen auch die Autoren Milavec und Puretic (Milavec et al. 1998). Sie testeten die Patienten bei Hüftprothesenwechseloperationen auf Allergien. Bei neun Patienten fiel die Reaktion positiv aus. Daraufhin untersuchten die Forscher das periprothestische Gewebe der Hüftprothesenwechseloperationen histologisch. Es wurden keinerlei Unterschiede bezüglich der zirkulierenden Immunkomplexe oder des histologischen Bildes zwischen den Patienten mit positivem und negativem Kutantest gefunden. Das Ergebnis der Studie lautet somit für die Autoren, dass die Metallallergie keine Relevanz für die Entwicklung einer Endoprothesenlockerung besitzt.

Moulon. et al. postulierten im Jahre 1995, dass ein Beweis für einen Zusammenhang zwischen der im Hauttest gefundenen Kontaktallergie und der Unverträglichkeit eines Implantats nur in Einzelfällen in Abhängigkeit vom klinischen Bild, dem Ausschluss von Differentialdiagnosen, Testergebnissen und dem Sistieren der Symptomatik nach Materialwechsel möglich ist (Moulon et al. 1995).

In einer 2006 veröffentlichten medizinischen Dissertation verglich G. Müller titanbeschichtete- Prothesen mit Kobalt- Chrom- Molybdän- beschichteten Knieendoprothesen (Müller 2006). Die Ergebnisse waren verwunderlich: Es zeigten sich bei Allergiepatienten, denen eine titanbeschichtete Knieprothese implantiert wurde, schlechtere funktionelle Ergebnisse im Vergleich zu den Nichtallergiepatienten, die eine Kobalt- Chrom- Molybdän beschichtete Prothese erhalten hatten. In der subjektiven Bewertung bestanden hingegen keine Unterschiede zwischen den Patientengruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl bei den Kobalt Chrom- als auch bei den Oxinium- Implantaten nur Spuren von Nickel nachgewiesen werden. Es erscheint zumindest im untersuchten Zeitraum als fraglich, ob diese geringen Unterschiede bezüglich der Menge an Nickelfreisetzung der beiden Materialen überhaupt zu unterschiedlichen Reaktionen bei Nickelallergie- Patienten führen könnten.

5 Ausblick

Anhand von Benetzbarkeits-, Verschleiß- und Korrosionsmessungen war es möglich, den neuen und erfolgversprechenden Werkstoff Oxinium unter Berücksichtigung von verschiedenen Gesichtspunkten zu charakterisieren und seinen Standpunkt im Rahmen der Endoprothetik zu verdeutlichen.

Es handelte sich jedoch bei all den durchgeführten und beschriebenen Versuchsreihen zur Testung von Materialeigenschaften von OXINIUM- einem neuen Werkstoff in der Knieendoprothetik- lediglich um in vitro- Versuche.

Die In- Vivo- Ergebnisse sind aufgrund des noch sehr neuen Materials noch nicht abschließend zu beurteilen und sind Gegenstand aktueller Forschungsprojekte.

Die Arbeit jedoch lieferte durch ihre In- Vitro- Untersuchungen viel Anregung zur Diskussion und weitere Studien werden folgen, um das Material und den Werkstoff Oxinium weiter und detaillierter charakterisieren zu können.

Bezüglich der Parameter Benetzbarkeit und Verschleiss konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch kein entscheidender Vorteil für den wesentlich teureren Werkstoff Oxinium gegenüber dem herkömmlichen Kobalt Chrom nachgewiesen werden. Aufgrunddessen bleiben Oxinium- Implantate in der orthopädischen Abteilung der Universitätsklinik Tübingen derzeit Patienten mit nachgewiesener systemischer Nickelallergie vorbehalten.

Zusammenfassung

Mit der steigenden Lebenserwartung in den Industrieländern nimmt die Zahl der in Deutschland eingesetzten Knieendoprothesen jährlich zu. Ständig wird daher nach besseren Materialen geforscht. Erfolgsversprechend klang hierbei das in der Arbeit im Vergleich zum herkömmlich verwendeten Kobalt Chrom untersuchte OXINIUM. Oxinium ist eine metallische Legierung aus Zirkonium und Niob mit einer dünnen rein keramischen Oberfläche. Oxinium wurde verglichen mit Koblat Chrom folgende Eigenschaften zugeschrieben:

- Oxinium besitzt eine bessere Benetzbarkeit
- Oxinium zeigt mehr als 4.900- mal weniger volumetrischen Abrieb
- Abriebsspuren auf den Oxinium- Proben sind 640- mal flacher
- Die Oberfläche von Oxinium ist nach Verschleißtestung mehr als 160- mal glatter.

Diese Behauptungen wurden im Rahmen der Arbeit durch Benetzbarkeits-, Verschleiß- und Korrosionsmessungen hinterfragt.

Bessere Benetzbarkeit, bzw. Hydrophilie, bedeutet in der Folge verbesserte Oberflächenschmierung und ist somit eine entscheidende Größe im Rahmen der Endoprothetik. Die Benetzbarkeit wurde an Oxinuim- und Kobalt Chrom-Plättchen mithilfe der Sessile Drop- Methode am statischen Tropfen und mit der Wilhelmy- Methode, der Methode des dynamischen Kontaktwinkels, gemessen. Beide Materialien erwiesen sich als hydrophil. Trotzdem zeigten die Ergebnisse sowohl bei der statischen Kontaktwinkelmessung, als auch bei der dynamischen Messung einen kleineren Benetzungswinkel auf den unbehandelten Kobalt Chrom- Plättchen (56°) als auf Plättchen aus Oxinium (66°). Somit erwiesen sich die untersuchten Kobalt Chrom-Plättchen noch hydrophiler als Oxinium- Plättchen.

Die Verschleißmessungen wurden an einer Materialprüfmaschine durchgeführt. Hierbei wurde ein Stempel aus Kobalt Chrom, Oxinium, bzw. Polyethylen in jeweils eine der acht Kammern eingesetzt, mit 24.5 N belastet und horizontal auf einem der im Rahmen der Knieendopothetik verwendeten Paarungen entsprechenden Plättchen aus Kobalt Chrom, Oxinium, bzw. Polyethylen drei Millionen Zyklen lang mit einer Geschwindigkeit von 70mm/ sec um eine Strecke von 6 mm horizontal bewegt. Es wurden zwei Versuchsdurchläufe mit einer Laufzeit von jeweils 15 Tagen vollzogen. Versuchsreihe 1 wurde in menschlicher Synovialflüssigkeit gemessen, bei Versuchsreihe 2 wurden die Kammern mit isotoner Kochsalzlösung gefüllt. Anschließend wurden die Proben makroskopisch, mikroskopisch, topographisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Bezüglich des Parameters Verschleiß konnte jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein entscheidender Vorteil für den wesentlich teureren Werkstoff Oxinium gegenüber dem herkömmlichen Kobalt Chrom nachgewiesen werden.

Die Korrosionsmessungen dienten unter anderem dem Nachweis von durch die Verschleißtestung in Lösung gegangenen Nickel- Partikeln, die möglicherweise bei Allergikern eine Reaktion hervorrufen könnten. Es konnten sowohl bei den Kobalt Chrom- als auch bei den Oxinium- Implantaten nur Spuren von Nickel nachgewiesen werden. Es erscheint nun zumindest im untersuchten Zeitraum fraglich, ob diese geringen Unterschiede bezüglich der Menge an Nickelfreisetzung der beiden Materialen überhaupt zu unterschiedlich ausgeprägten Reaktionen bei Nickelallergie- Patienten führen könnten.

Anhand von Benetzbarkeits-, Verschleiß- und Korrosionsmessungen war es so möglich, den neuen und erfolgversprechenden Werkstoff Oxinium unter Berücksichtigung von verschiedenen Gesichtspunkten zu untersuchen und seinen Standpunkt im Rahmen der Endoprothetik zu verdeutlichen.

Die Arbeit jedoch lieferte durch ihre In- Vitro- Untersuchungen viel Anregung zur Diskussion und weitere Studien werden folgen, um das Material und den Werkstoff Oxinium weiter und detaillierter charakterisieren zu können.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung	1 Kniegelenk des Menschen von vorne, leicht seitlich	10
Abbildung	2 Seitliches Röntgenbild eines Kniegelenks	11
Abbildung	3 Aufsicht auf die Tibiakondylen mit Menisken	12
Abbildung	4 Überblick über verschiedene Ausprägungen der Beinachse	14
Abbildung	5 Prinzipskizze der ersten Kniegelenksprothese von Themistocles Gluck, 1890	17
Abbildung	6 Scharnier- Knieprothese aus Elfenbein nach Walldius	18
Abbildung	7 Bestandteile eines Knie –Implantates	19
Abbildung	8 Darstellung eines modifizierten "Total- condylar knee"	19
Abbildung	9 konventionelle Knieprothese	20
Abbildung	10 Abbriebmechanismen	26
Abbildung	11 Oben Plättchen und unten Stempel aus Oxinium, Kobalt Chrom und Polyethylen	1 32
		_
Abbildung	12 Kontaktwinkel	33
Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel	33 34
Abbildung Abbildung Abbildung	 12 Kontaktwinkel	33 34 35
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	 12 Kontaktwinkel	33 34 35 36
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	 12 Kontaktwinkel	33 34 35 36 42
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel. 13 Kontaktwinkel in Grad. 13 Kontaktwinkel in Grad. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)). 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests. 4 17 Materialprüfmaschine 4	 33 34 35 36 42 43
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel. 13 Kontaktwinkel in Grad. 13 Kontaktwinkel in Grad. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)). 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests. 4 17 Materialprüfmaschine 4 18 Versuchsanordnung der Proben für die beiden Durchläufe. 4	 33 34 35 36 42 43 43
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel. 13 Kontaktwinkel in Grad. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)). 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)). 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests. 17 Materialprüfmaschine	 33 34 35 36 42 43 43 49
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel. 13 Kontaktwinkel in Grad. 13 Kontaktwinkel in Grad. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels. 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)). 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests. 4 17 Materialprüfmaschine 4 18 Versuchsanordnung der Proben für die beiden Durchläufe 4 19 Berechnung des Halbkugelvolumens 4 20 Perthometer 4	 33 34 35 36 42 43 43 49 53
Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung Abbildung	12 Kontaktwinkel 13 Kontaktwinkel in Grad 13 Kontaktwinkel in Grad 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels 14 Zeitliche Veränderung des statischen Kontaktwinkels 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)) 15 Drop- Shape- Analysis- System (DSA 10-MK-2 (Krüss)) 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests 16 Schema eines Pin– on- Disk- Tests 17 Materialprüfmaschine 17 Materialprüfmaschine 14 Versuchsanordnung der Proben für die beiden Durchläufe 19 Berechnung des Halbkugelvolumens 14 Zeitliche Pt 21 Profiltiefe Pt 14 Zeitliche Pt	33 34 35 36 42 43 43 43 49 53 55

Abbildung 23	Mittelwerte und Standardabweichungen der statischen Kontakt winkel auf Kobalt- Chrom- und Oxinium- Plättchen	i- 60
Abbildung 24	Original- PE- Plättchen, Mag=100x	62
Abbildung 25	Original- PE- Plättchen; Mag= 1,00kx	62
Abbildung 26	PE- Plättchen nach RFGD- Plasma Behandlung, Mag= 100x	62
Abbildung 27	PE- Plättchen nach RFGD- Plasma Behandlung, Mag= 1,00kx	62
Abbildung 28	Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Kobalt Chrom	63
Abbildung 29	Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Oxinium	63
Abbildung 30	Hysteresekurven der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage für Polyethylen	- 64
Abbildung 31	Kobalt Chrom- Plättchen	66
Abbildung 32	Oxinium- Plättchen	66
Abbildung 33	Kobalt Chrom- Plättchen	66
Abbildung 34	Oxinium- Plättchen	66
Abbildung 35	PE mit Oxinium- Stempel gepaart	67
Abbildung 36	PE mit Kobalt- Chrom- Stempel gepaart	67
Abbildung 37	PE mit Oxinium- Stempel gepaart	67
Abbildung 38	PE mit Kobalt Chrom- Stempel gepaart	67
Abbildung 39	Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, Ox: Mittelwert der Oxinium-Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweili- gen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel	ן ז 70
Abbildung 40	Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, Ox: Mittelwert der Oxinium-Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweili- gen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel	ן ז 71

Abbildung 41	Versuch 1: Profiltiefe Pt, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom- Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium– Proben
Abbildung 42	Versuch 2: Profiltiefe Pt, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom- Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium – Proben
Abbildung 43	Versuch 1: Ra-Werte, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittelwert der Oxinium –Proben, PE 1-4:Mittelwert der jewei- ligen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel
Abbildung 44	Ra-Werte, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Proben, Ox: Mittel- wert der Oxinium – Proben, PE 1-4:Mittelwert der jeweiligen Po- lyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stem- pel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel
Abbildung 45	Parameter Pt; CC: Mittelwert der Kobalt Chrom-Plättchen, OX: Mittelwert der Oxinium- Plättchen; PE 1-4:Mittelwert der jeweili- gen Polyethylen-Plättchen; PE1+2: Verschleißtest mit Oxinium Stempel; Pe3+4: Verschleißtest mit CoCr Stempel
Abbildung 46	Profiltiefe Pt nach Verschleiß, CC: Mittelwert der Kobalt Chrom- Proben, OX: Mittelwert der Oxinium – Proben
Abbildung 47	PE- Plättchen. Vergrößerung 6,3x 78
Abbildung 48	PE- Plättchen, Vergrößerung 20x 78
Abbildung 49	PE- Plättchen, Vergrößerung 6,3x 78
Abbildung 50	PE- Plättchen, Vergrößerung 20x 78
Abbildung 51	CoCr- Plättchen, Vergrößerung 6,3x 81
Abbildung 52	CoCr- Plättchen, Vergrößerung 10x 81
Abbildung 53	Ox- Plättchen, Vergrößerung 6.3x 82
Abbildung 54	Ox- Plättchen, Vergrößerung 10x 82
Abbildung 55	CoCr- Plättchen, Vergrößerung 6,3x 82
Abbildung 56	CoCr- Plättchen, Vergrößerung 10x 82
Abbildung 57	Ox- Plättchen, Vergrößerung 6.3x 83
Abbildung 58	Ox- Plättchen, Vergrößerung 10x 83

Abbildung 59	PE- Stempel Ausgangszustand, Vergrößerung 10x	3
Abbildung 60	PE- Stempel, nach Verschleiß, Vergrößerung 6,3x 83	3
Abbildung 61	Ox- Stempel nach Verschleiß, Vergrößerung 10x	4
Abbildung 62	CoCr- Stempel nach Verschleiß, Vergrößerung 10x 84	4
Abbildung 63	PE- Stempel 1 nach Verschleiß, Vergrößerung 10x 8	5
Abbildung 64	PE- Stempel 4 nach Verschleiß, Vergrößerung 10x 8	5
Abbildung 65	Versuch 2 CoCr- Stempel 1, nach Verschleiß, Vergröß. 10x 8	5
Abbildung 66	Versuch 2 CoCr -Stempel 1, nach Verschleiß, Vergröß. 20x 8	5
Abbildung 67	Versuch 2 Ox- Stempel 1, nach Verschleiß, Vergrößerung 10x 8	6
Abbildung 68	Versuch 2: Ox- Stempel 2, nach Verschleiß, Vergrößerung 20x 8	6
Abbildung 69	Kobalt Chrom- Stempel8	7
Abbildung 70	Oxinium- Stempel	7
Abbildung 71	Kobalt Chrom- Stempel8	7
Abbildung 72	vermutlich abgeriebene Spitze des Ox- Stempels	7
Abbildung 73	Kobalt Chrom- Stempel8	7
Abbildung 74	Oxinium- Stempel	7
Abbildung 75	Ergebnisse der Korrosionsmessung: Zeichenerklärung: Blank: Leerwert (dest.H20); STD2:, Standard 2: 0,5mg/l der 8 Metalle; STD3: Standard 3: 1mg/l der 8 Metalle; NA 1-8: 0,9% NaCl aus den Gefäßen 1-8,Versuch 2; SF 1-8: Synovialflüssigkeit aus der Gefäße	ו 0
Abbildung 76	Verunreinigung durch Fette, Wasserkontaktwinkel auf Polycar- bonatprobe	2
Abbildung 77	Oberflächenbeschaffenheit und Hydrophilie 104	4
Abbildung 78	Möglicher Randsaum auf den Polyethylenplättchen 10	8
Abbildung 79	Abriebsspur auf den Polyethylenplättchen 10	B

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Versuch 1- Bestückung des Kausimulators, PE: Polyethylen, CoCr: Kobalt Chrom, Ox: Oxinium, S: Stempel, P: Plättchen 45
Tabelle 2	Versuch 2- Bestückung der Materialrpüfmaschine, PE: Polyethylen, CoCr: Kobalt Chrom, Ox: Oxinium, S : Stempel, P: Plättchen, NaCl: Natriumchlorid
Tabelle 3	Rauhigkeitskenngrößen 55
Tabelle 4	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung 61
Tabelle 5	Versuch 1: Volumen über z=0 in mm ³ , PE: Polyethylen, x: Mittelwert, s: Standardabweichung
Tabelle 6	Versuch 2: Volumen über z=0 in mm ³ , PE: Polyethylen, x: Mittelwert, s: Standardabweichung
Tabelle 7	Mikroskopische Analyse der Abriebspur auf den Polyethylenplättchen des ersten Versuches in Synovialflüssigkeit; x= Mittelwert, s= Standardabweichung
Tabelle 8	Versuch 1: Abriebsspurmessung mit Verwendung der Mittelwerte aus Tabelle 7
Tabelle 9	Versuch 2: Abriebsspurmessung auf den PE Plättchen des zweiten Versuches in isotoner Kochsalzlösung; x= Mittelwert, s= Standardabweichung
Tabelle 10	Versuch 2: Abriebsspurmessung mit Verwendung Mittelwerte aus Tabelle 4
Tabelle 11	Volumenabtrag der PE- Stempel bei Versuch 1, s: Standardabweichung
Tabelle 12	Bestückung der Kammern

Abkürzungsverzeichnis

American Society of Anesthesiologists		
Bundesinstitut für Arztneimittel und Medizinpro-		
dukte		
Kobalt Chrom		
Ethanol ultraschall gereinigt		
Hüfttotalprothese		
Inductively Coupled Plasma Optical Emission		
Spectrometry		
Fallzahl		
Natriumchlorid		
Oxinium		
Plättchen		
Polyethylen		
Polytetraflouroethylen		
high density Polyethylen		
hochmolekulares Polyethylen		
low density Polyethylen		
lineares Polyethylen niederer Dichte		
ultrahochmolekulares Polyethylen		
Profiltiefe		
arithmetischer Mittelrauwert		
Rasterelektronenmikroskop		
Radio- frequency- glow- discharge- Plasma		
Stempel		
Totalendoprothese		

Literaturverzeichnis

Aglietti P., Rinonapoli E. (1984): Total condylar knee arthroplasty, A five- year follow-up study of 33 knees, Clin Orthop; <u>186</u>: 104-111

Ahlberg A., Lunden A. (1981): Secondary operations after knee joint replacement, Clin Orthop; <u>156</u>: 170-4

Amin AK, Patton JT, Cook RE, Brenkel IJ (2006): Does obesity influence the clinical outcome at five years following total knee replacement for Osteoarthrose? Journal of Bone and Joint Surgery. British Volume <u>88</u>-B (3): 335-40

Bahadir M., Parlar H., Spiteller M. (2000): Springer Umweltlexikon; 2. Auflage; Springer Verlag, Hamburg

Böhm P. (2003): Die achsgeführte Knieprothese: überholtes Urmodell oder wertvolles Implantat zur Versorgung schwieriger Fälle? Zentralbl. Chirurgie; <u>128</u>: 64-9

By editor (2003), Smith and Nephew's Oxinium technology driving 70% yearover-year sales jump, Orthopedic and Dental Industry News, June 23, 2003

Callaghan J.J., Dennis D.A., Paprosky W.G., Rosenberg AG (eds.) (1995): Hip and knee reconstruction. Orthopaedic knowledge update, Pp 334. Rosemont, Illinois: American Academy of Orthopaedic surgeons, Philadelphia, Lippincott.

Crowninshield R.D., Orhun K. (2008), How have new sterilization techniques and new forms of polyethylene influenced wear in total joint replacement?, J Am Acad Orthop Surg, <u>16</u>: 80-5.

Davidson J.A., Asgian C.M., Mishra A.K., Kovacs P. (1992), "Zirconia (ZrO2)coated zirconium- 2.5 Nb alloy for prosthetic knee bearing applications"; Bioceramics, Yamamuro, T. Kokubo, and T. Nakamura (eds.), Kobunshi Kankokai, Kyoto, Japan, pp 389-401

Deshmukh R.G., Hayes J.H, Pinder I.M. (2002), Does body weight influence outcome after total knee arthroplasty? A one-year analysis, J. Arthroplasty, <u>17</u>: 315-9

Drobny T.K., Munzinger U.K., Chomiak J. (1995), Der zweizeitige Wechsel bei der Behandlung der infizierten Knieprothese, Orthopäde, <u>24</u>: 360-6.

Dt. Ges. f. Orthopädie und Traumatologie & Berufsverb. d. Ärzte f. Orthopädie (Hrsg.) (1999), Leitlinien der Orthopädie. Dt. Ärzte-Verlag, Köln, , p. 41ff

Duchna H.W., Nowack U., Merget R., Muhr G., Schultze- Wernighaus G. (1998); Prospektive Untersuchung zur Bedeutung der Kontaktsensibilisierung durch Metallimplantate, Zentralbl. Chir., <u>123</u>: 1271-6.

Eskelinen A., Remes V., Helenius I. (2006); Uncemented total hip arthroplasty for primary osteoarthritis in young patients: a mid-to long-term follow-up study from the Finnish Arthroplasty Register. Acta Orthop Scand, <u>77</u>: 57–70

Fisher J., Firkins P., Reeves E.A., Hailey J.L., Isaac G.H. (1995), The influence of scatches to metallic counterfaces on the wear of ultra-high moleculat weight polyethylene, Proc. Inst. Mech. Eng., <u>209</u> (H4): 263-4.

Früh, H.-J., Faserverstärkte Kunststoffe für die Kniegelenkendprothetik (1996), Hieronymus Verlag München

Furnes O., Espehaug B., Stein A.L., Stein E.V., Engesaeter, L.B., Havelin L.I. (2002), Early failures among 7,174 primary total knee replacements: a follow-up study from the Norwegian Arthroplasty Register 1994–2000. Acta Orthop Scand, <u>73</u>: 117–129

Gibbs G. (2003), Knee implant recall hits Smith & Nephew, The Guardian, Thursday September 18, 2003

Gluck T. (1890), Die Invaginationsmethode der Osteo- und Arthroplastik. Berl Med Wschr, <u>33</u>: 752-7

Goodfellow J.W., O'Connor J.J. (1978), The Mechanics of the Knee and Prosthesis Design, J Bone Joint Surg Br.; <u>60</u>- B (3): 358-369

Gray H. (1918): Anatomy of the Human Body, Philadelphia: Lea & Febiger

Guccione A. A., Felson D. T., Anderson J. J., Anthony J. M., Zhang Y., Wilson P. W., Kelly-Hayes M., Wolf P. A., Kreger B. E., Kannel W. B. (1994), The effects of specific medical conditions on the functional limitations of elders in the Framingham Study, Am J Public Health, <u>84</u> (3): 351-8

Günther R., Morawietz L., Gehrke T., Frommelt L., Kaps C., Krenn V. (2005) Inflammatorische Reaktion bei abriebinduzierter und inflammatorischer Lockerung von Hüft- und Knieendoprothesen, Der Orthopäde, <u>34</u> (1): 55-64

Hallab N.J., Merritt K., Jacobs J.J. (2001) Metal sensitivity in patients with Orthopaedic implants, J. Bone Joint Surg., <u>83- A</u>: 428-436

Harrysson O., Robertsson O., Nayfeh J. (2004), Higher cumulative revision rate of knee arthroplasties in younger patients with osteoarthritis, Clin Orthop Relat Res.; <u>421</u>: 162-8

Havelin L.I., Engesæter L.B., Espehaug B., Furnes O., Lie S.A., Vollset S.E. (2000), The Norwegian Arthroplasty Register: 11 years and 73,000 arthroplasties, Acta Orthop Scand, <u>71</u>: 337–353

Healy W.L., Iorio R. (2007) Implant Selection and Cost for Total Joint Arthroplasty: Conflict between Surgeons and Hospitals, Clin Orthop and Rel Res; <u>457</u>: 57-63

Heinz B.C., von Mallek D., Vorkommnissen bei Hüft- und Knieendoprothesen (2005), Der Orthopäde, <u>34</u>, Number 1: 47-54

Holzwarth U., Lorenz S., Schuh A. (2002), Metallkundliche Differenzierung heutiger Kobaltbasis- Implantatlegierungen unter dem Aspekt histologischer Nachuntersuchungen, DGOT Berlin, Zeitschrift für Orthopädie und ihre Grenzgebiete, Thieme Verlag

Hunter G., Long M. (2000), Abrasive wear of oxidized Zr-2.5Nb, CoCrMo, and Ti-6AI-4V against bone cement, 6th World Biomaterials Cong. Trans., Society for Biomaterials, Minneapolis, MN, p. 835.

Insall J.N., Binazzi R., Soudry M., Mestriner L.A. (1985), Total knee arthroplasty, Clin Orthop., <u>192</u>: 13-22.

Jerosch J., Heisel H. (1999), Knieendoprothetik, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, ISBN 3-540-64576-4

Jiganti J.J., Goldstein W.M.; Williams C.S. (1993), A comparison of the perioperative morbidity in total joint arthroplasty in the obese and nonobese patient, Clin. Orthop., <u>289</u>: 175-9

Jin Z.M., Dowson D., Fisher J. (1997), Analysis of fluid film lubrication in artificial hip joint replacements with surfaces of high elastic modulus, Proc Inst Mech Eng [H], <u>211</u>: 247–256

Kircher J., Bergschmidt P., Bader R., Kluess D., Besser- Mahuzir E., Leder A., Mittelmeier W. (2007), Die Bedeutung der Gleitpaarung beim jüngeren Endoprothesenpatienten, Der Orthopäde, <u>36</u>, Number 4: 337-346

Knutson K., Lewold S., Robertsson O., Lidgren L. (1994), The Swedish knee arthroplasty register. A nation- wide study of 30,003 knees 1976-1992, <u>65</u> (4): 375-86

Kobayashi S., Takaoka K., Tsukada A., Ueno M. (1998), Polyethylene wear from femoral bipolar neck-cup impingement as a cause of femoral prosthetic loosening, Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery, <u>117</u>, Numbers 6-7: 390-1

Kreder H.J., Berry G.K., McMurtry I.A., Halman S.I. (2005), Arthroplasty in the octogenarian: quantifying the risks, J Arthroplasty, <u>20</u> (3): 289-93.

Kurtz S.M., Rimnac C.M., Hozack W.J., Turner J., Marcolongo M., Goldberg V.M., Kraay M.J., Edidin A.A. (2005), In Vivo Degradation of Polyethylene Liners After Gamma Sterilization in Air, The Journal of Bone and Joint Surgery (American), <u>87</u>: 815-823.

Lang, I., Willert H.G. (2001), Erfahrungen mit dem Endoprothesenregister, Z. ärztl. Fortbild. Qual. sich., <u>95</u>: 193-8.

Lubitz, R. M.; Hawker, G.; Dittus, R. S.; Freund, D.; Paul, J. E.; Melfi, C.; Joyce, D.; and Coyte, P. (1993), Should morbid obesity be a contraindication for knee replacement surgery? Arthrit. and Rheumat., <u>36</u> (Supplement): p.85.

Ma H.M., Lu Y.C., Ho F.Y., Huang C.H. (2005), Long-term results of total condylar knee arthroplasty, J Arthroplasty, <u>20</u> (5): 580-4.

Mabuchi K., Sakai R., Ota M., Ujihira M. (2004), Appropriate radial clearance of ceramic-on-ceramic total hip prostheses to realize squeeze-film lubrication, Clin Biomech, <u>19</u> (4): 362–9

Mabuchi K., Sasada T. (1990), Numerical analysis of elastohydrodynamic squeeze film lubrication of total hip prostheses, Wear, <u>140</u> (1): 1-16

McKellop H. A. (2007), The lexicon of polyethylene wear in artificial joints, Biomaterials, <u>28</u> (34): 5049-57

Merkel M., Thomas K.- H. (2008), Taschenbuch der Werkstoffe, Hanser Verlag, 7. Auflage

Milavec- Puretic V., Orlic D., Marusic A., (1998), Sensitivity to metals in 40 patients with failed hip endoprothesis, Arch P Orthop. Trauma Surg., <u>117</u>: 383-6

Mont M.A., Mathur S.K., Krackow K.A., Loewy J.W., Hungerford D.S. (1996), Cementless total knee arthroplasty in obese patients: A comparison with a matched control group, J. Arthroplasty, <u>11</u>: 153-6.

Moulon C., Vollmer J., Weltzien H.U. (1995), Characterization of processing requirements and metal cross-reactivities in T cell clones from patients with allergic contact dermatitis to nickel, Eur. J. Immunol., <u>25</u>: 3308-15.

Müller G (2006), Ein Vergleich titannitritbeschichteter und Chrom- Cobalt- Molybdän- beschichteter Knieendoprothesen , Med. Diss. Giessen

Muratoglu O.K., Mark A., Vittetoe D.A., Harris W.H., Rubash H.E. (2003), Polyethylene Damage in Total Knees and Use of Highly Crosslinked Polyethylen, The Journal of Bone and Joint Surgery (American), <u>85</u>: 7-13 Nerlich A., Zink A., Szeimies U., Hagedorn H. (2000), Ancient Egyptian prothesis of the big toe, The Lancet, <u>356</u> (9248): 2176-79

Niethard FU, Pfeil J (1989) "Orthopädie"; Hippokrates Verlag Stuttgart, p.166

Peat G., McCarney R., Croft P. (2001), Knee pain and osteoarthritis in older adults: a review of community burden and current use of primary health care, Ann Rheum Dis, <u>60</u> (2): 91-7.

Puschmann T., herausgegeben von Neuburger M, Pagel J., bearbeitet von Arndt et al. (1902), Handbuch der Geschichte der Medizin, Verlag von Gustav Fischer, Jena, erster Band.

Pullig O., Pfander D. Swoboda B. (2001), Molekulare Grundlagen der Arthroseinduktion und –progression, Der Orthopäde, <u>30</u> (11): 825-833

Rakoski J., Von Mayenburg J., Düngemann H., Borelli S. (1986), Metallallergien bei Patienten mit Metallimplantaten im Knochen, Allergologie, <u>9</u>: 160-3.

Reimer L., Pfefferkorn G. (1977), Rasterelektronenmikroskopie, Springer Verlag Berlin, 2. Auflage

Rieker C., Schön R., Konrad R., Liebentritt G., Gnepf P., Shen M., Roberts P., Grigoris P. (2005), Influence of the clearance on in-vitro tribology of large diameter metal-on-metal articulations pertaining to resurfacing hip implants, Orthop Clin North Am <u>36</u> (2): 135–142

Rooker G.D., Wilkinson J.D. (1980), Metal sensitivity in patients undergoing hip replacement. A prospective study. J Bone Joint Surg Br., <u>62</u> (B): 502-5.

Rupp F., Axmann D., Ziegler C., Geis-Gerstorfer J. (2002): Adsorption/desorption phenomena on pure and Teflon AF coated titania surfaces studied by dynamic contact angle analysis (DCA). □J Biomed Mater Res, <u>62</u> (4), 567-578

Rupp F., Scheideler L., Geis- Gerstorfer J. (2001), Einfluß heterogener Oberflächen auf Kontaktwinkelhysteresen: Dynamische Kontaktwinkelanalytik in der Materialforschung, Chem Ing Techn, <u>73</u> (12): 1629-1635

Saleh K.J., Dykes D., Tweedie R., Mohamed K., Ravichandran A., Saleh R., Gioe T., Heck D. (2002), Functional Outcome After Total Knee Arthroplasty Revision: A Meta-Analysis. The Journal of Arthroplasty, <u>17</u> (8): 967-977.

Sharkey P.F., Hozack W.J., Rothman R.H. et al. (2002), Insall Award paper, Why are total knee arthroplasties failing today? Clin Orthop Relat Res., <u>404</u>: 7-13

Smith B.E., Askew M.J., Gradisar I.A. Jr., Gradisar J.S., Lew M.M. (1992), The effect of patient weight on the functional outcome of total knee arthroplasty, Clin. Orthop, <u>276</u>: 237-244

Stern S.H., Insall J.N. (1990), Total knee arthroplasty in obese patients, J. Bone and Joint Surg., <u>72</u> (9): 1400-4

Strauss, R.J., Wise L. (1978), Operative risks of obesity, Surg. Gynec. and Obstet., <u>146</u>: 286-291

Streicher R.M., Thomsen M. (2003), Polyethylen als Implantatwerkstoff, Der Orthopäde, <u>32</u> (1): 23-31

Thomsen F. (2007), Praxis der Kontaktwinkelmessung (1) ; Mit Sorgfalt zur Genauigkeit: Vorbereitungen und Rahmenbedingungen für Kontaktwinkelmessungen, KRÜSS Newsletter, Ausgabe 16, April 2007

Tierney W.M., Fitzgerald J.F., Heck D.A., Kennedy J.M., Katz B.P., Melfi C.A., Dittus R.S., Allen D.I., Freund D.A. (1994), Tricompartmental knee replacement. A comparison of orthopaedic surgeons' self reported performance rates with surgical indications, contraindications, and expected outcomes, Clin. Orthop Relat Res., <u>305</u>: 209-217

V. Weingraber H., Abou- Aly M. (1989), Handbuch Technische Oberflächen, Viehweg- Verlag, Braunschweig

Vessely M.B., Whaley A.L., Harmsen W.S., Schleck C.D., Berry D.J. (2006), The Chitranjan Ranawat Award: Long-term survivorship and failure modes of 1000 cemented condylar total knee arthroplasties, Clin Orthop Relat Res; <u>452</u>: 28-34.

Volk R. (2005), Rauheitsmessung – Theorie und Praxis, Beuth Verlag GmbH, p. 20

Walker P.S., Blunn G.W., Lilley P.A. (1996), Wear testing of materials and surfaces for total knee replacement, J. Biomed. Mater. Res., <u>33</u> (3): 159-175

Waterman A.H., Schrik J.J. (1985), Allergy in hip arthroplasty, Contact Dermatitis, <u>13</u> (5): 294-301

Weißbach W. (2007), Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, Vieweg Verlag, 16. Auflage

White S.E., Paxson R.D., Tanner M.G., Whiteside L.A. (1996), Effects of sterilization on wear in total knee arthroplasty, Clin Orthop, <u>331</u>: 164-71.

Zichner L., Hofem R., Marx A. (2000), Scharnier-Kniegelenks-Endoprothese. Die besondere Indikationsstellung., Der Orthopäde, <u>29</u>: 52-3.

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. N. Wülker und Herrn Professor Dr. J. Geis- Gerstorfer für die Überlassung des Themas, die Leitung des Projektes und ihre Vorbildfunktionen in der klinischen Forschung.

Mein persönlicher sehr herzlicher Dank geht an Herrn Dr. U. Leichtle und Herrn Dr. F. Rupp für ihre spontane, intensive und wegweisende Betreuung, sowie für ihre fachliche Inspiration und Begeisterung für die Knieendoprothetik.

Des Weiteren danke ich herzlich der Sektion "Medizinische Werkstoffkunde und Technologie" des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Universitätsklinikums Tübingen für die Bereitstellung der Geräte, ohne welche die Durchführung dieser Arbeit nict möglich gewesen wäre. Besonders danken möche ich auch Frau C. Schille für ihre Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Ein weiteres Dankeschön gilt Frau I. Stephan, Herrn E. Schweizer, Herrn L. Scheideler und Herrn G. Wedenig für ihre freundliche Unterstützung.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern und Gautier für Ihre Geduld und ihre immerwährende Hilfe danken und dafür, dass sie zu jeder Zeit an mich geglaubt haben und mich in meinen Plänen uneingeschränkt und voller Liebe unterstützen!

<u>Lebenslauf</u>

	Name: Geburtsdatum: Geburtsort: Nationalität: Familienstand:	Claudia Kraft 24.05.1983 Stuttgart deutsch ledig
Schulzeit:	07/89 — 06/93 07/93 — 06/02	Grundschule Mühlbachhofschu- le, Stuttgart Eberhard-Ludwigs-Gymnasium, Stuttgart
Schulabschluss:	06/02	Allgemeines Abitur (Ø 1,4)
Hochschule: Hochschulabschlus	10/02 - 09/04 09/04 Seit 10/04 10/04 - 12/04 Seit 09/05 08/07 - 07/08 s 16/06/09	Vorklinik Medizin, Eberhard-Karls-Universität Tübingen Ärztliche Vorprüfung Hauptstudium Medizin, Eberhard-Karls-Universität Tübingen Wahlfach Tropenmedizin (40 Stun- den) Experimentelle Doktorarbeit an der orthopädischen Uniklinik Tübingen Praktisches Jahr am Marienhospi- tal (Wahlfach Anästhesie), Universi- tätsspital Bern, Universitätsspital Zü- rich Ärztliche Prüfung (2. Staatsexamen) (Ø gut)
Auslandserfahrung	en: 09/98 - 10/98 12/99 - 05/00 10/07 - 12/07 04/08 - 07/08	 4 Wochen Schüleraustausch, Dublin, Irland 6 Monate Auslandsaufenthalt, Port Charlotte High school, Florida, USA 2 Monate Praktisches Jahr am Uni- versitätsspital Bern 4 Monate Praktisches Jahr am Uni- versitätsspital Zürich (Chirurgie)

09/02 - 10/02	6 Wochen Krankenpflegepraktikum, Unfallchirurgie,Marienhospital Stutt- gart
02/03 - 03/03	2 Wochen Krankenpflegepraktikum, Unfallchirurgie,Marienhospital Stutt-
02/05 - 03/05	4 Wochen Famulatur, Allgemeinchi- rurgie, Marienhospital Stuttgart
09/05 - 10/05	4 Wochen Famulatur, Family Practi- ce, US Army Hospital (USAMED- DAC) Heidelberg (englischsprachig)
02/06 - 03/06	4 Wochen Famulatur in der Sportkli- nik Cannstatt
09/06 -10/06	2 Wochen Famulatur an der orthopä- dischen Uniklinik Tübingen
vitäten:	
2003 - 2005	Studentische Hilfskraft am Anatomi- schen Institut der Universität Tübin- gen, Mitarbeit bei der Erstellung ei- nes Anatomieatlas
Seit 2006	Studentische Hilfskraft bei der Firma Inmedea, Mitarbeit bei der Erstellung eines virtuellen Lernprogramms für Medizinstudenten
	09/02 - 10/02 02/03 - 03/03 02/05 - 03/05 09/05 - 10/05 02/06 - 03/06 09/06 - 10/06 vitäten: 2003 - 2005 Seit 2006