

## 5. Eigenschaften von Knochenzement

In Vorversuchen zur Zementinjektion zeigte sich, daß eine exakte Einstellung der Zementkonsistenz über genau einzuhaltende Zeitpunkte für Anmischung und Applikation aufgrund der veränderlichen Umgebungseinflüsse wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die Polymerisationskinetik nicht möglich ist.

Daher wird zunächst (Kapitel 5.1) eine physikalische Methode zur kontinuierlichen Erfassung der dynamischen Zementviskosität vorgestellt, deren Verwendung definierte Verhältnisse in den anschließenden Versuchen zur sekundären Zementinjektion sicherstellt. Die kontinuierliche Rheologie ist geeignet, für einen bestimmten Knochenzement vergleichbare Viskositätszustände anzuzeigen und wird daher als Standardmeßmethode in Labor- und in vitro-Versuchen (Kapitel 6 und 7) eingesetzt.

Da Unterschiede im Fließverhalten zwischen verschiedenen Zementsorten durch variierende viskoelastischen Eigenschaften, durch eine veränderte Frequenzabhängigkeit oder durch divergierende Fließgrenzen bedingt sein können, wird eine Messung der möglichen Effekte mittels oszillierender Rheologie in Kapitel 5.2 vorgenommen.

### 5.1 Kontinuierliche Rheologie von Knochenzement

#### 5.1.1 Material und Methode

Da in der Literatur keine Verfahren zur Messung von absoluten Viskositäten von Knochenzement beschrieben sind, wurde im Rahmen der Arbeit im Dialog mit einem Zementhersteller<sup>17</sup> und einem Hersteller von Viskosimeter<sup>18</sup> ein Meßverfahren zur kontinuierlichen Erfassung der Zementkonsistenz entwickelt.

Die Messung von absoluten Viskositätswerten ist notwendig, um zumindest eine überschlägige Berechnung der Druckverhältnisse in den einzelnen Spaltabschnitten und somit eine strömungstechnische Auslegung des Systems Zement- und Saugkanalprothese (vgl. Kapitel 4) zu ermöglichen.

Zur stetigen Scherung von Knochenzement wurden Searle-Rotationsviskosimeter (vgl. Abb. 5-3), bei denen der Fließwiderstand der Testsubstanz gegen eine vorgegebene Drehzahl gemessen wird, eingesetzt.

Aus Drehmoment, Drehzahl und Geometrie der Meßeinrichtung können die dynamische Viskosität, Schubspannung und Schergeschwindigkeitsgefälle berechnet werden [145].

Durch den Einsatz von verschiedenen Meßeinrichtungen und Spaltweiten kann ein weiterer Applikationsbereich von sehr dünnflüssigen Substanzen, wie Öle oder Lacke, bis hin zu pastös-zähen Produkten wie Honig oder Cremes rheologisch erfaßt werden.

Die fortschreitende Aushärtung von Knochenzement machte den Einsatz der Einwegmeßeinrichtung gemäß DIN E (konzipiert für Harz-Härter-Systeme), bestehend aus einem zylindrischen Drehkörper mit Kegelspitze und einem ebenfalls zylindrischen Einwegmeßbecher, erforderlich. Der Meßbecher aus Aluminium kann zusammen mit der Probensubstanz entsorgt werden, während der Drehkörper aus Edelstahl aufgrund seiner Form sehr leicht mit Aceton zu reinigen ist.

Die Verwendung des herkömmlichen Meßsystems Haake SV-E für hohe Viskositäten ist infolge der korrespondierenden Spaltweite von  $s = 0,95 \text{ mm}$  (Radienverhältnis  $\delta = 1,0847$ ) für Knochenzement nicht angezeigt.

Durch die gute Wärmeabfuhr über Drehkörper und Aluminiumbecher findet die Polymerisationsreaktion im engen Spalt nur sehr verzögert statt. Somit kann die Kinetik der Aushärtereaktion der Knochenzemente in der Spritze<sup>19</sup> ( $d_{\text{Spritze}} = 28 \text{ mm}$ ) nicht praxisnah erfaßt werden.

Darüber hinaus ist für die auftretende Konsistenz der Knochenzemente innerhalb der Zementkanaltechnik der Meßbereich des SV-E-Systems (bis  $\eta = 100 \text{ Pas}$ ) nicht ausreichend.

<sup>17</sup> Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim

<sup>18</sup> Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe

<sup>19</sup> Einmalzementspritze mit Schlauch GB 141, Aesculap AG & CO. KG, Tuttlingen

Daher wurde das Einwegmeßsystem insofern an die vorliegende Fragestellung – Zementverhalten in der Spritze – angepaßt, als daß der weite Becher des MV-E-Systems mit dem schlanken Drehkörper des SV-E-Systems kombiniert wurde. Hieraus resultierte eine Spaltweite von  $s = 10,55 \text{ mm}$  und man erhielt eine relativ anwendungsbezogene Viskositätsinformation über die Polymerisationskinetik der Zemente im Injektor bis in den kPas-Bereich.

Für die Messung von Knochenzementen muß die Einschränkung gemacht werden, daß durch Bewegung der aushärtenden Substanz mechanische Energie zugeführt wird und, in gegenläufigem Sinne, die Kettenbildung des Monomers (Matrix) durch die Rotationsbewegung gestört wird. Innerhalb einer Meßeinstellung ist für eine einzelne Zementsorte dieser unbekannt systematische Fehler allerdings konstant und konnte daher für die durchzuführenden Injektionsversuche als unerheblich eingestuft und toleriert werden.

In Abb. 5-1 sollen die rheologischen Grundgrößen der Scherbeanspruchung an einem einfachen Modell veranschaulicht werden. Hierzu wird ein Volumenelement eines homogenen Mediums zwischen zwei planparallelen Platten A und B betrachtet, um die Größen Schubspannung  $\tau$ , Scherung  $\gamma$  und Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  zu definieren.

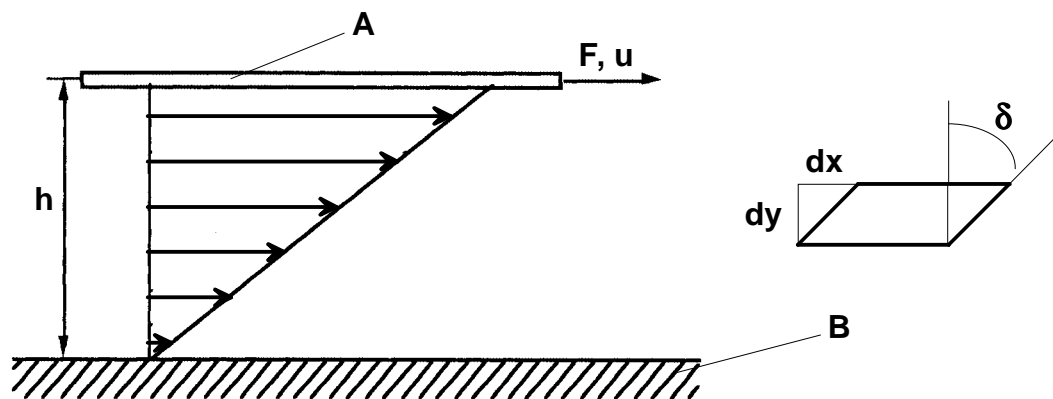


Abb. 5-1: Nomenklatur zur Definition der Grundgrößen im Scherversuch [146]

Unter der Voraussetzung der Haftbedingung gelten für die Anordnung in Abb. 5-1, in der die untere Platte (B) sich in Ruhe befindet, während die obere (A) mit konstanter Geschwindigkeit  $u$  bewegt wird, die folgenden Zusammenhänge:

Schubspannung: 
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Scherung: 
$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \delta \quad (5)$$

Schergeschwindigkeit: 
$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{u}{h} \quad (6)$$

Die dynamische Viskosität  $\eta$  ist somit definiert als Quotient aus Schubspannung und Schergeschwindigkeit.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

Durch Kombination von System MV-E und System SV-E der Fa. Haake entstehen mit einem Radienverhältnis von  $\delta_{\text{MV-E/SV-E}} = 1,946$  geometrische Verhältnisse, die deutlich von den Berechnungen nach DIN 53019 (Grundlage  $\delta_{\text{DIN}} < 1,1$ ) abweichen.

Diese Abweichung vom Normspalt ergibt ein entgegen dem Newton'schen Schubspannungsansatz nicht-lineares Schergeschwindigkeitsgefälle  $\dot{\gamma}$  (Abb. 5-2).

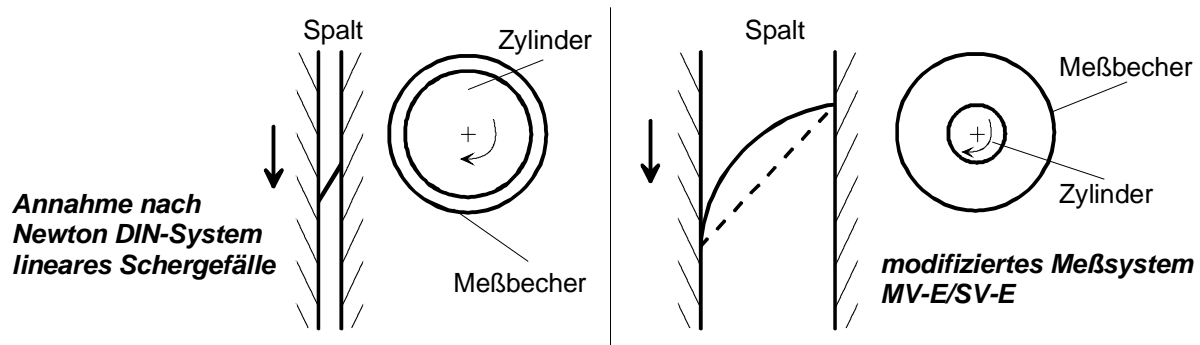


Abb. 5-2: Annahme für enge Spalte nach Newton (links) und Schergeschwindigkeitsgefälle für modifiziertes Meßsystem (rechts)

Um den gemessenen Drehmomenten absolute Viskositäten zuordnen zu können, wurde für das modifizierte Meßsystem MV-E/SV-E anhand von Näherungsverfahren ein mittleres Schergeschwindigkeitsgefälle berechnet und eine Anpassung des Scherfaktors  $G$  und des Formfaktors  $f^{20}$  vorgenommen.

Für ein Drehmoment  $M = 1 \text{ Nmm}$  ergibt sich mit  $f = 220,2 \text{ m}^{-3}$  die Schubspannung  $\tau$  wie folgt:

$$\tau = \frac{M \cdot f}{10} = \frac{0,001 \text{ Nm} \cdot 220,2 \text{ m}^{-3}}{10} = 0,02202 \text{ N/m}^2 = 0,022 \text{ Pa} \quad (8)$$

Das Schergefälle  $\dot{\gamma}$  läßt sich mit dem Scherfaktor  $G = 0,18 \text{ min/s}$  für eine Drehzahl von  $n = 2,5 \text{ min}^{-1}$  wie folgt berechnen:

$$\dot{\gamma} = \frac{G \cdot n}{1000} = \frac{0,18 \text{ min/s} \cdot 2,5 \text{ min}^{-1}}{1000} = 0,00045 \text{ s}^{-1} \quad (9)$$

Aus der Schubspannung  $\tau$  und dem Schergefälle  $\dot{\gamma}$  resultiert die dynamische Viskosität  $\eta$  als Absolutwert nach der Gleichung von Newton für  $M = 1 \text{ Nmm}$ .

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{0,022 \text{ Pa}}{0,00045 \text{ s}^{-1}} = 48,9 \text{ Pas} \quad (10)$$

Zur Überprüfung des theoretisch berechneten Meßsystems wurde ein Newton'sches Normfluid (sehr zähes Silikonöl) mit einer dynamischen Viskosität von  $\eta_{\text{Abs.}} = 46,4 \text{ Pas}$  bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  eingesetzt. Dieses Normfluid wurde im Rotationsviskosimeter auf  $T = 20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  thermostatisiert und das sich einstellende Drehmoment bei den Drehzahlen  $n_1 = 3,1 \text{ min}^{-1}$  und bei  $n_2 = 1,9 \text{ min}^{-1}$  aufgezeichnet.

Für die absolute dynamische Viskosität des Normfluids von  $\eta_{\text{Abs.}} = 46,4 \text{ Pas}$  ergab die obere Drehzahl  $n_1 = 3,1 \text{ min}^{-1}$  ein resultierendes Drehmoment von  $M_1 = 1,09 \text{ Nmm}$ , während für die untere Drehzahl  $n_2 = 1,9 \text{ min}^{-1}$  ein Drehmoment von  $M_2 = 0,67 \text{ Nmm}$  gemessen werden konnte. Somit kann für die vorliegende Drehzahl  $n_3 = 2,5 \text{ min}^{-1}$  mit  $\eta_{\text{Abs.}} = 46,4 \text{ Pas}$  das korrespondierende Drehmoment wie folgt bestimmt werden:

$$M_3 = 0,5 \cdot (M_1 + M_2) = 0,88 \text{ Nmm} \quad (11)$$

Dadurch besteht für die durchgeführten rheometrischen Messungen von Knochenzementen der folgende Zusammenhang zwischen Drehmoment  $M$  und absoluter dynamischer Viskosität  $\eta_{\text{Abs. Versuch}}$ .

<sup>20</sup> Scherfaktor  $G$  und Formfaktor  $f$  sind Herstellerangaben, die für ein spezifisches Meßsystem numerisch bestimmt werden.

$$\eta_{\text{Abs. Versuch}} = \frac{\eta_{\text{Abs. Theorie}} \cdot M}{M_3} = \frac{46,4 \text{ Pas} \cdot 1 \text{ Nmm}}{0,88 \text{ Nmm}} = 52,5 \text{ Pas} \quad (12)$$

Die Diskrepanz zwischen näherungsweise theoretischer Berechnung mit  $\eta_{\text{Abs. Theorie}} = 48,9 \text{ Pas}$  und definierter Messung mit  $\eta_{\text{Abs. Versuch}} = 52,5 \text{ Pas}$  darf mit einer Abweichung von 6,8 % als gering bezeichnet werden. Zur Skalierung der nachfolgend aufgezeichneten Viskositätskurven wurden die experimentell bestimmten Zusammenhänge ( $M = 1 \text{ Nmm}$  entspricht  $\eta_{\text{Abs. Versuch}} = 52,5 \text{ Pas}$ ) herangezogen.

### 5.1.1.1 Ermittlung eines geeigneten Zements für sekundäre Injektionstechniken

Um einen geeigneten Zement für die sekundären Injektionstechniken zu finden und die Viskositätsbereiche von einzelnen Zementen bei verschiedenen Komponententemperaturen (Vorkühlung) abschätzen zu können, wurde im Labor bei Fa. Heraeus Kulzer die Polymerisationskinetik einiger interessanter Knochenzemente erfaßt und zudem der Einfluß von verschiedenen Chargen und die Korrelation mit der klassischen Charakterisierung nach ISO 5833 („doctors finger“) überprüft.

Im Mittelpunkt stand dabei die Frage, ob der niedrigviskose Zement Osteopal<sup>®21</sup> bei Raumtemperatur oder hochviskoser Palacos R<sup>®21</sup> bei verschiedenen Stufen der Vorkühlung zur gezielten Einstellung temporärer niedrigviskoser Eigenschaften für die Zementkanalprothese zum Einsatz kommen sollte.

#### Einstellungen am Viskosimeter

Aufgrund des modifizierten Meßsystems wurden am Viskosimeter Haake VT 500 bei einer Drehzahl von  $n = 2,5 \text{ min}^{-1}$  lediglich Drehmomente als Rohdaten aufgezeichnet, die dann über das Meßdatenerfassungssystem durch Berücksichtigung von Formfaktor und Scherfaktor (Skalierung:  $1 \text{ V} = 9,81 \text{ Nmm} = 515,03 \text{ Pas}$ ) in die dynamische Viskosität konvertiert wurden. Somit stand bei einem maximalen Drehmoment von 20,0 Nmm ein Meßbereich von 0 bis 1050 Pas zur Verfügung.

Die obere Kante des Rotationskörpers DIN SV-E (siehe Abb. 5-3) wurde ca. 15 mm mit Zement überdeckt, ohne daß daraus ein meßbarer Einfluß der Drehachse auf die Schubspannung des Systems resultierte.

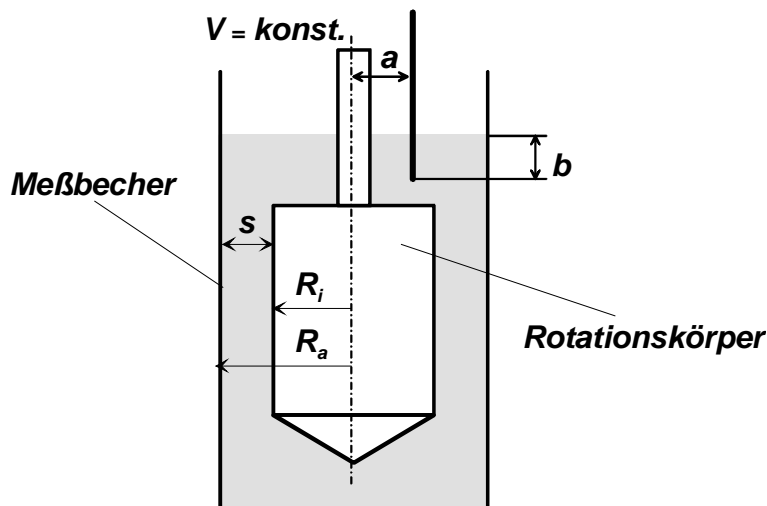


Abb. 5-3: Schematische Darstellung der Verhältnisse im modifizierten Meßsystem

Der verwendete Temperatursensor<sup>22</sup> (Ni-Cr-Ni) besitzt eine  $T_{99}$ -Zeit von 0,25 s, wodurch dieser Sensor nach 0,25 Sekunden bereits 99% der realen Mediumtemperatur detektiert und somit nahezu in Echtzeit dem Temperaturanstieg in der Zementmasse (Skalierung:  $1 \text{ V} = 10 \text{ °C}$ ) folgen konnte. Der Sensor wurde vorab so fixiert, daß die Sensorspitze mit einem Abstand zur Drehachse von  $a = 10 \text{ mm}$  und einer Eintauchtiefe  $b = 10 \text{ mm}$  in den überfüllten Bereich der Zementmasse hineinreichte. Die reproduzierbare

<sup>21</sup> Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim

<sup>22</sup> KMTSS – 032 G – 3“, 304 Stainless Steel sheath, Newport Omega Engineering, Inc. Stamford, USA

Sensorposition war notwendig, um bei inhomogener Temperaturverteilung in dem vorliegenden exothermen Volumenmodell vergleichbare Meßdaten zu erhalten und außerdem die Zementströmung im Meßspalt zwischen Drehkörper und Meßbecher nicht zu stören.

#### Anmischvorgang

Die Versuche wurden in einem klimatisierten Labor bei  $T = 23 \pm 1 \text{ °C}$  und  $50 \pm 5 \%$  relativer Feuchte durchgeführt. Das exakt abgewogene und zuvor eingeschweißte Polymerpulver, die Ampulle mit dem Monomer und der zugehörige Aluminiumbecher MV-E mit Metallspatel wurden über 24 h unter der in Tab. 5-1 angegebenen konstanten Temperatur  $T (\pm 1 \text{ °C})$  vorkonditioniert.

Zum Mischen wurde in den Becher 30 ml Flüssigkeit vorgelegt und anschließend 60 g Pulver hinzugegeben. Wenn das Pulver vollständig eingefüllt war, wurde die Zeitschiene gestartet und die Komponenten wurden anschließend 25 s unter kreisförmigen Bewegungen des Spatels mit einer Frequenz von ca. 1 Hz gemischt. Anschließend wurde der Becher mit der Zementmasse in das Viskosimeter eingesetzt und die Rotationsbewegung des Drehkörpers bei 45 s gestartet. 60 Sekunden nach dem Zusammenfügen der Zementkomponenten erfolgte der Start der Viskositätsmessung im Meßdatenerfassungssystem. Das Erreichen des maximalen Drehmoments des Rheometers bei 1050 Pas stellte das Ende des Meßvorgangs dar.

Tab. 5-1: Übersicht über die durchgeführten Versuche und eingesetzten Knochenzemente

<b>Versuchsbezeichnung</b>	<b>Zement</b>	<b>Komponententemp.</b>	<b>Viskositätseinschätzung n. Herstellerangaben</b>
Ku 1/1-4	Osteopal® Ch.: 8804	$T = + 23 \text{ °C}$	mittel
Ku 2/1-3	Osteopal® Ch.: 8866	$T = + 23 \text{ °C}$	schnell aushärtend
Ku 3/1-3	Osteopal® Ch.: 8840	$T = + 23 \text{ °C}$	mittel
Ku 4/1-4	Palacos R® Ch.: 8892	$T = - 18 \text{ °C}$	mittel
Ku 5/1-3	Palacos R® Ch.: 8872	$T = - 18 \text{ °C}$	schnell aushärtend
Ku 6/1-3	Osteopal® Ch.: 8773	$T = + 23 \text{ °C}$	langsam aushärtend
Ku 7/1-4	Palacos R® Ch.: 8892	$T = + 4 \text{ °C}$	mittel
Ku 8/1-4	Palacos R® Ch.: 8872	$T = + 4 \text{ °C}$	schnell aushärtend
Ku 9/1-3	Osteopal® <sup>23</sup> Ch.: 8847	$T = + 23 \text{ °C}$	mittel

#### **5.1.1.2 Anwendungsnaher Viskositätsmessungen**

Um eine Information über den Einfluß der Zementart auf den Injektionsvorgang zu bekommen, sollte in den Laborversuchen zur Zementkanaltechnik (siehe Kapitel 6) ein alternativ zusammengesetzter Knochenzement zur Anwendung gelangen. Aus dem großen Spektrum von unterschiedlichsten Zementsorten wurde mit Cemex System Gun A. V.<sup>®24</sup> ein zwar ebenfalls niedrigviskoser Knochenzement ausgewählt, der aber im Hinblick auf Anmischvorgang, Korngrößenverteilung, Art, Funktion und Beimengung des Röntgenkontrastmittels und durch ein Monomer-Polymer-Verhältnis von ca. 1 : 3 vollständig andere Eigenschaften und Konsistenz aufweist. Außerdem wurde im Rahmen der anwendungsorientierten Viskositätsmessungen (stetige Scherung) der Einfluß der Komponenten- und Umgebungstemperatur und die Auswirkung von unterschiedlichen Drehzahlen auf die Polymerisationsreaktion untersucht.

#### Meßmethodik

Eingesetzt wurde ein Rotationsviskosimeter Haake® RV 2 in Kombination mit dem Meßaufnehmer MK 500, welcher ein maximales Drehmoment von 49 Nmm ermöglichte.

<sup>23</sup> Der Zement Osteopal® Ch.: 8847 wird für alle nachfolgenden Versuche zur Rheologie, Injektion im Labor und am Präparat eingesetzt.

<sup>24</sup> Tecres SpA, Sommacampagna VR, Italien

Durch Vorversuche zur sekundären Zementapplikation konnte der maßgebliche Bereich der Viskosität auf 0 bis 500 Pas eingegrenzt werden. Um für den niedrigviskosen Anfangsbereich der Polymerisation eine höhere Auflösung zu erreichen, wurde die Drehzahl  $n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$  gewählt, womit entsprechend der Gerätespezifikation und gemäß Gleichung (12)  $1 \text{ Nmm} = 8,20 \text{ Pas}$  entspricht. Zur Einschätzung des Einflusses der Rotationsbewegung wurden vergleichende Messungen bei  $n_{Aes2} = 4,0 \text{ min}^{-1}$  mit  $1 \text{ Nmm} = 32,81 \text{ Pas}$  durchgeführt.

#### Einteilung der durchgeführten Versuche

Die Knochenzemente und das Meßsystem wurden auf die in Tab. 5-2 und Tab. 5-3 angegebenen Temperaturen in einem Klimaraum mit 50 % +/- 5 % relativer Feuchte grundsätzlich 16 h vor der Messung vorkonditioniert.

Tab. 5-2: Übersicht über die Versuche zur Temperatursensitivität und zum Drehzahleinfluß

Versuchsbezeichnung	Zement	Komponententemp.	Drehzahl
Aes 1/1-3	Osteopal® Ch. 8847	+ 20 °C	$n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$
Aes 2/1-3		+ 23 °C	
Aes 3/1-3		+ 20 °C	
Aes 4/1-3	Cemex System® 1850598	+ 23 °C	
Aes 5/1-4	Osteopal® Ch. 8847	+ 21 °C	$n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$
Aes 6/1-4			$n_{Aes2} = 4,0 \text{ min}^{-1}$
Aes 7/1-4	Cemex System® 1850598		$n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$
Aes 8/1-4			$n_{Aes2} = 4,0 \text{ min}^{-1}$

Tab. 5-3: Übersicht über die Versuche zum Einfluß von Komponenten- und Umgebungstemperatur

Versuchsbezeichnung	Zement	Komponenten- u. Umgebungstemp.	Drehzahl
Osteo 1/1-4	Osteopal® Ch. 8847	+ 17 °C	$n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$
Osteo 2/1-4		+ 19 °C	
Osteo 3/1-4		+ 21 °C	
Osteo 4/1-4		+ 23 °C	
Osteo 5/1-4		+ 25 °C	
Cem 1/1-4	Cemex System® 1850598	+ 17 °C	$n_{Aes1} = 16,0 \text{ min}^{-1}$
Cem 2/1-4		+ 19 °C	
Cem 3/1-4		+ 21 °C	
Cem 4/1-4		+ 23 °C	
Cem 5/14		+ 25 °C	

#### Anmischvorgang

Die Anmischung von Osteopal® erfolgte analog der Prozedur, die bei den Messungen beim Hersteller (siehe Abschnitt 5.1.1.1) verwendet wurde.

Cemex System Gun A. V.® ist hingegen ein Kartuschenzement. Das Monomer ist in einer Phiole innerhalb der Kolbenstange untergebracht, während sich das Polymer in der zylindrischen Kartusche befindet (siehe Abb. 5-4). Die Reaktion wird in Gang gesetzt, indem in vertikaler Position ein Stößel eingedrückt wird

(Fig. 1), der zur Zerstörung der Glasampulle führt und ein Einströmen des Monomers über Durchlaßöffnungen im Kolben in den Wirkraum ermöglicht. Dies wird durch axiale Bewegungen der Kolbenstange (Fig. 2) mit dem Resultat einer intermittierenden Saug- und Kompressionswirkung unterstützt (Dauer 30“).

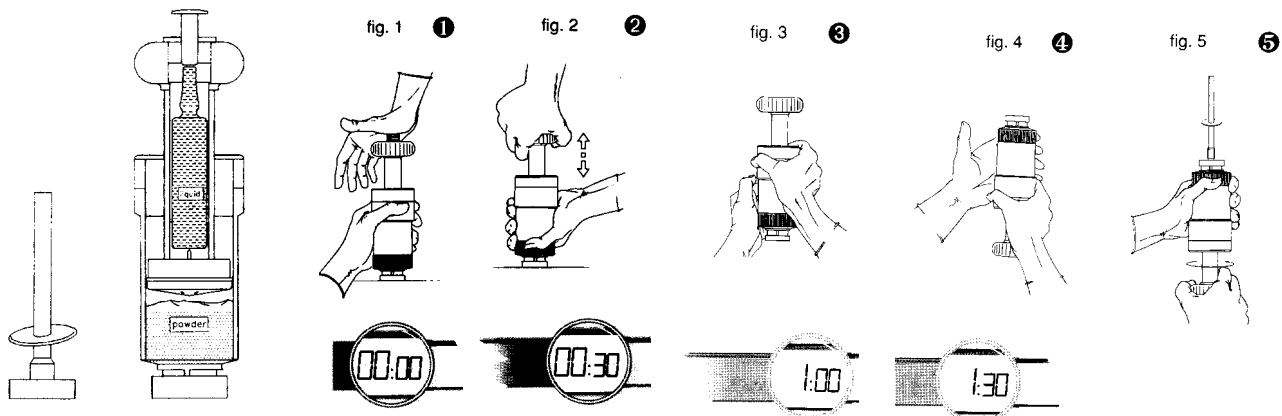


Abb. 5-4: Schematische Darstellung der Kartusche (Schnitt) und des Mischvorgangs [147]

Anschließend wird 1 Minute lang durch Klopfbewegungen gegen den Handballen und schrittweises Drehen der Kartusche (Fig. 3 und Fig. 4) der Knochenzement gemischt. Nach 2' erfolgte die Einbringung des Zements in den Einwegbecher, der Viskosimeter wurde bei 2' 15" gestartet und die Aufzeichnung des Meßdatenerfassungssystems begann bei 2' 30“.

### 5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die physikalisch fundierten Meßverfahren zur kontinuierlichen Rheologie von Knochenzement werden angewandt, da die Vorversuche belegt haben, daß die konventionellen auf Zeit- oder Temperaturmessung aufbauenden Methoden keine hinreichende Genauigkeit aufweisen und starken Schwankungen unterworfen sind. Die nachfolgenden Diagramme (siehe Abb. 5-5 bis Abb. 5-10) weisen die Unzulänglichkeit der herkömmlichen Meßverfahren anhand einiger Beispiele nach.

#### 5.1.2.1 Kontrolle des Aushärteverlaufes mittels Zeitmessung

In Abb. 5-5 sind die Viskositätsänderungen von fünf verschiedenen Chargen Osteopal® über der Meßzeit dargestellt. Das Aushärteverhalten der Zemente wurde zuvor anhand der Norm (ISO 5833) über die Bestimmung von Klebefreiheit und Faltenbildung charakterisiert, wobei die Bezeichnung „schnell aushärtend, langsam aushärtend bzw. mittel“ die ungefähre Lage der einzelnen Charge im zulässigen Schwankungsbereich wiedergibt.

Das Diagramm zeigt sehr deutlich, daß selbst im klimatisierten Labor unter Vorkonditionierung der Zemente über 24 h eine Charakterisierung des Aushärtezustands mittels Zeitmessung vollkommen unzuverlässig ist. Betrachtet man beispielsweise die Konsistenz der Zemente 2 Minuten nach dem Zusammenfügen der Komponenten, so ergibt sich eine Variabilität um den Faktor 18. Im weiteren Verlauf der progressiven Aushärtereaktion homogenisiert sich das Feld etwas, wobei bei Durchschreiten der 500-Pas-Linie von dem schnellanziehenden Zement Osteopal® 8866 gegenüber der moderaten Reaktion von Osteopal® 8773 (langsam aushärtend) immer noch ein Unterschied um den Faktor 5,7 besteht.

Diese hohe Varianz zwischen Zementproben aus unterschiedlichen Chargen, die jedoch alle die Norm erfüllen, ist im Herstellungsverfahren begründet und daher nur relativ aufwendig zu reduzieren.

Die Aushärteeigenschaften einer Zementcharge werden in einem Mischprozeß mit intermittierender Eigenschaftsprüfung durch Variation der Korngrößenverteilung, geringfügiger Änderung des Anquellerverhältnisses und Zugabe von Co-Polymerisaten eingestellt und auf die relativ weit gesteckten Normvorgaben abgestimmt.

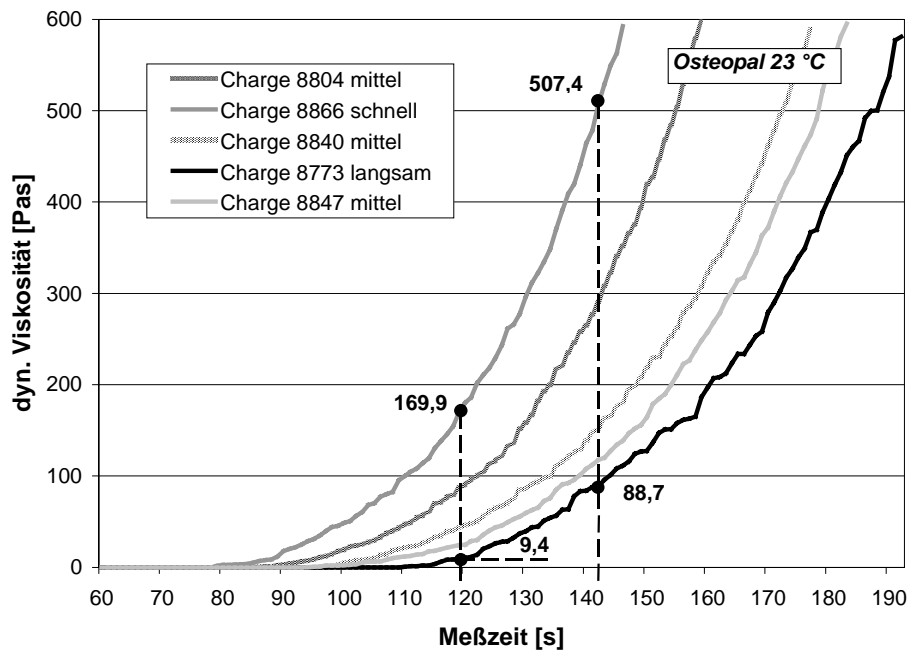


Abb. 5-5: Viskositätsfunktion von Osteopal® in Abhängigkeit von der Charge

In Abb. 5-6 ist die Polymerisationskinetik von Osteopal® innerhalb einer Charge mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit (8804 mittel) wiedergegeben.

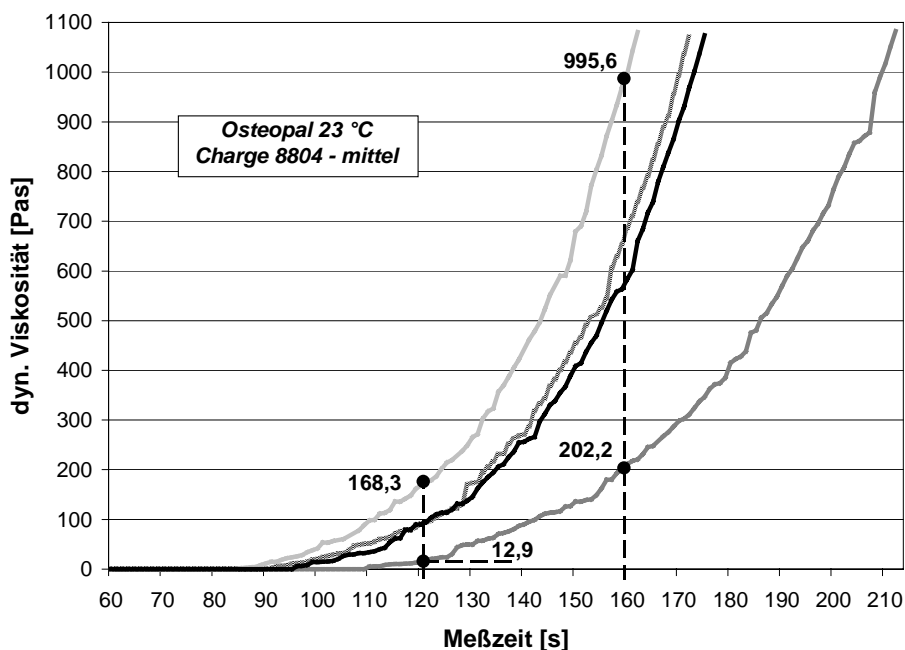


Abb. 5-6: Aushärtereaktion innerhalb einer Zementcharge mit Kennzeichnung mittel

Obwohl eine Charge immer aus demselben Mischverfahren entstammt, zeigt das vorliegende Diagramm, wie hoch die Variabilität des Viskositätsverlaufes über der Zeit bereits innerhalb einer Zementcharge ist. Zwei Minuten nach dem Beginn des Mischvorgangs besteht ein Unterschied hinsichtlich der Konsistenz mit Faktor 13,1, während mit Erreichen der 1000-Pas-Grenze der zurückhaltendste Zementansatz erst bei 202 Pas (Faktor 4,9) angelangt ist.

Diese Streuungen in einer Zementcharge (entspricht einer einzigen Beschickung des Mixers) müssen mit Inhomogenitäten in der Beimischung des Katalysators der Perlpolymerkomponente begründet werden, da



es aufgrund der ungünstigen Partikelkonfiguration des Dibenzoylperoxid nicht gelingt, den Aktivator in homogener Form in der Perlpolymerkomponente zu verteilen.

Die in Abb. 5-6 dargestellten Ergebnisse machen deutlich, daß in Studien, in denen die Konsistenz des Zements von maßgeblicher Bedeutung für das Resultat ist, eine Vorgehensweise nach Herstellerangaben unter Überwachung der Komponenten- und Umgebungstemperatur mit Bezug des Härtefortschritts auf die Meßzeit reproduzierbare Meßergebnisse von vornherein ausschließt.

Daher wird in allen Versuchen zur Entwicklung der Zementkanaltechnik die Konsistenz der eingesetzten Knochenzemente kontinuierlich erfaßt und die Injektion automatisch bei zuvor festgelegten diskreten Punkten des Viskositätsverlaufes gestartet.

Um dennoch die Einflüsse des Zementverhaltens auf die systematische Parametervariation so weit wie möglich zu minimieren, wird die Charge 8847 des Zementes Osteopal<sup>®</sup>, die in ihren Eigenschaften mit „mittel“ charakterisiert ist, in allen nachfolgenden Versuchen eingesetzt.

In Abb. 5-6 ist ein weiterer Aspekt der schwierigen Handhabung der Knochenzemente in Form von starken Konsistenzänderungen innerhalb der ersten Minuten nach Mischbeginn gut ersichtlich. Osteopal<sup>®</sup> weist bei Raumtemperatur unmittelbar nach Ende des Mischvorgangs eine dynamische Viskosität von 1 Pas auf. Für eine Zunahme der Viskosität von 10 auf 1000 Pas (Faktor 100!) benötigt die Zementmasse lediglich einen Zeitraum von 1 bis 1,5 Minuten.

Im denkbaren Verarbeitungsbereich für Injektionsverfahren ändert sich daher die Zementviskosität infolge der starken Progression der Aushärtereaktion von Sekunde zu Sekunde.

### 5.1.2.2 Kontrolle des Aushärteverlaufes mittels Temperaturmessung

In Anlehnung an die Norm ISO 5833 existieren verschiedene Verfahren, die sich zur Charakterisierung des Härtezustandes die exotherme Polymerisationsreaktion der Knochenzemente durch Messungen des Temperaturanstiegs in der Zementmasse zunutze machen. Für den klassischen Anwendungsfall der hochzäh-teigartigen Zementeigenschaften zur manuellen Applikation (Knieprothetik und Acetabulumersatz), definiert durch den Bereich von der Klebefreiheit bis zur Faltenbildung (ca.  $2 \cdot 10^3 - 10^5$  Pas), sind diese Methoden infolge des zügigen Temperaturanstiegs durchaus im Stande vernünftige Ergebnisse zu liefern.

Um zu überprüfen, ob auch im Anfangsbereich (bis  $T_{Zem.} = 30$  °C), der durch einen moderaten Temperaturanstieg gekennzeichnet ist, eine hinreichende Korrelation besteht, ist in Abb. 5-7 die Viskosität gegenüber der Meßzeit, in Abb. 5-8 über dem absoluten Temperaturanstieg und in Abb. 5-9 über der relativen Temperaturänderung der Zementmasse anhand von drei Messungen dargestellt.

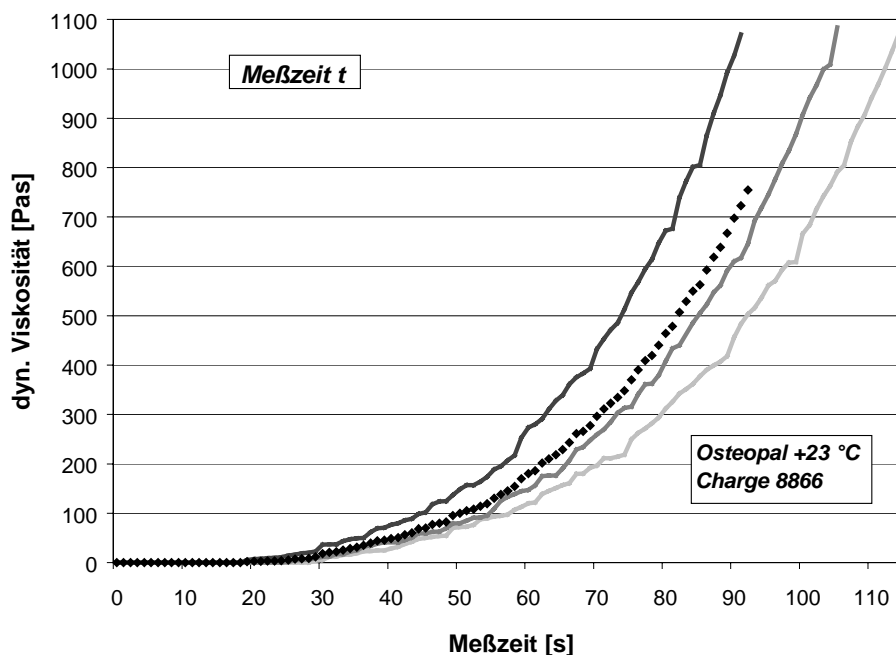


Abb. 5-7: Darstellung des Viskositätsverlaufes gegenüber der Meßzeit  $t$

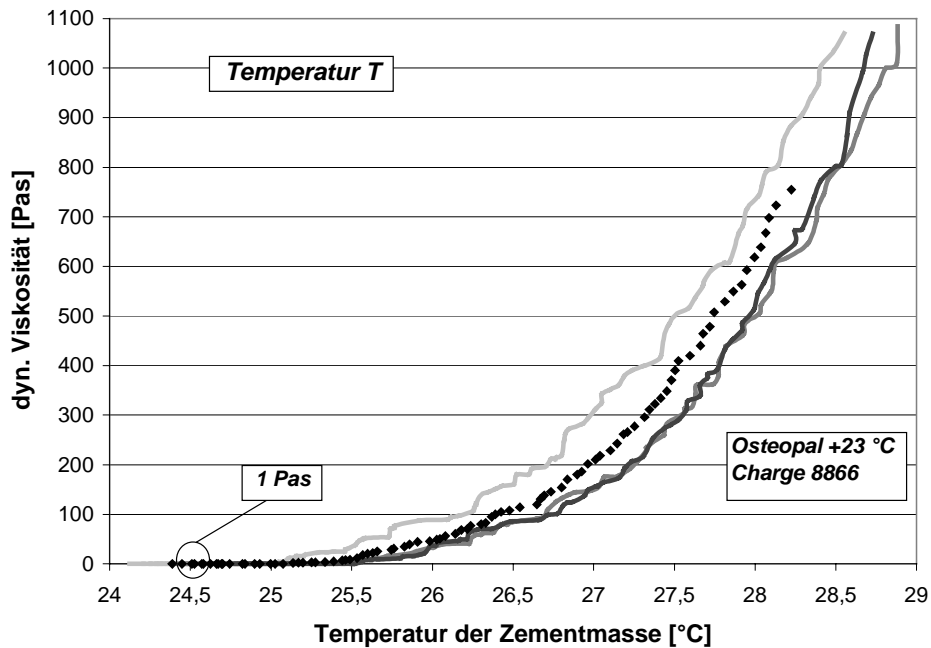


Abb. 5-8: Darstellung des Viskositätsverlaufes über der Temperatur  $T$  der Zementmasse

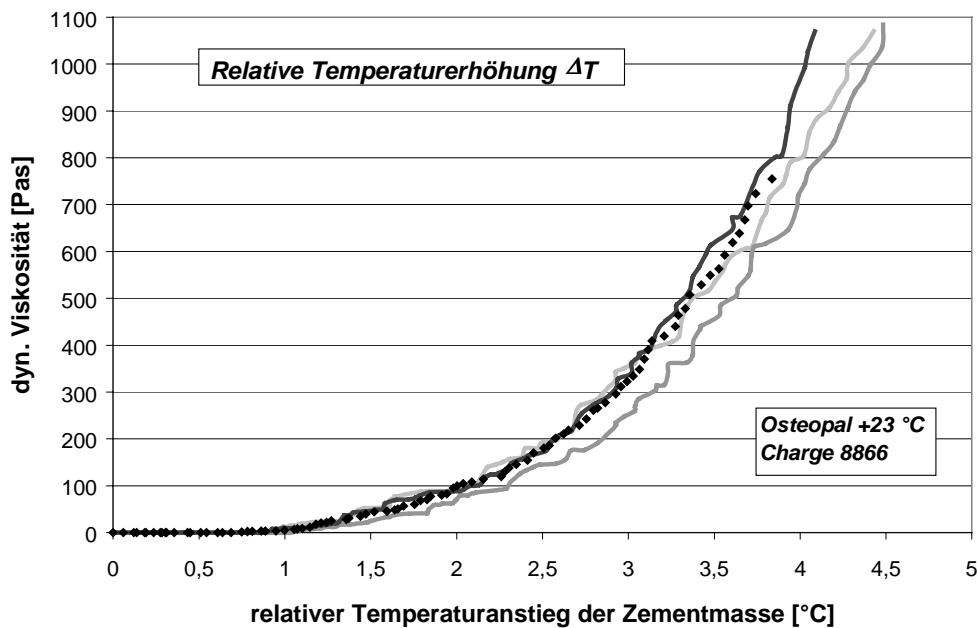


Abb. 5-9: Auftragung der Viskositätsänderung in Korrelation zur relativen Temperaturerhöhung  $\Delta T$

Berechnet man unter der Annahme einer  $t$ -Verteilung nach Student [148] für den in Abb. 5-7 dargestellten Viskositätsbereich in Schritten von 5 Sekunden den Vertrauensbereich ( $P = 0,95$ ) für den arithmetischen Mittelwert, so ergibt sich für die Versuche ein mittleres Vertrauensintervall von  $m_x(t) = 110,6\%$  ( $91,7 - 184,6$ ) [138]. Für den Bezug auf die Temperatur der Zementmasse (Schrittweite  $0,25\text{ °C}$ ) berechnet sich der mittlere Vertrauensbereich für ein Signifikanzniveau von  $\beta = 0,05$  zu  $m_x(T) = 79,5\%$  ( $29,7 - 185,9$ ).

Korreliert man hingegen die relative Temperaturerhöhung der Zementprobe mit einer Schrittweite von  $0,25\text{ °C}$ , so ergibt sich für den zugrundeliegenden Abschnitt ein mittleres Vertrauensintervall von  $m_x(\Delta T) = 51,1\%$  ( $19,4 - 115,9\%$ ).

Durch den Einsatz einer Temperaturmessung läßt sich der Vertrauensbereich im Vergleich zur reinen Zeitmessung eingrenzen, dennoch wird durch die verbleibende hohe Streubreite selbst unter konstanter

Komponenten- und Umgebungstemperatur offensichtlich, daß für die modernen Zementinjektionstechniken mit niedrig- bis mittelviskoser Zementkonsistenz keine nutzbare Korrelation zwischen Temperaturanstieg und Zementeigenschaften besteht.

Bei Betrachtung des Verlaufs der Vertrauensintervalle ( $t$ ,  $T$ ,  $\Delta T$ ) in Abhängigkeit vom Fortschritt des Polymerisationszustands in Abb. 5-10, kann durch die starke Degression der Intervalle für die temperaturkorrelierten Kurven zumindest eine tendenzielle Eignung des Verfahrens im hochzähen Zementbereich vermutet werden.

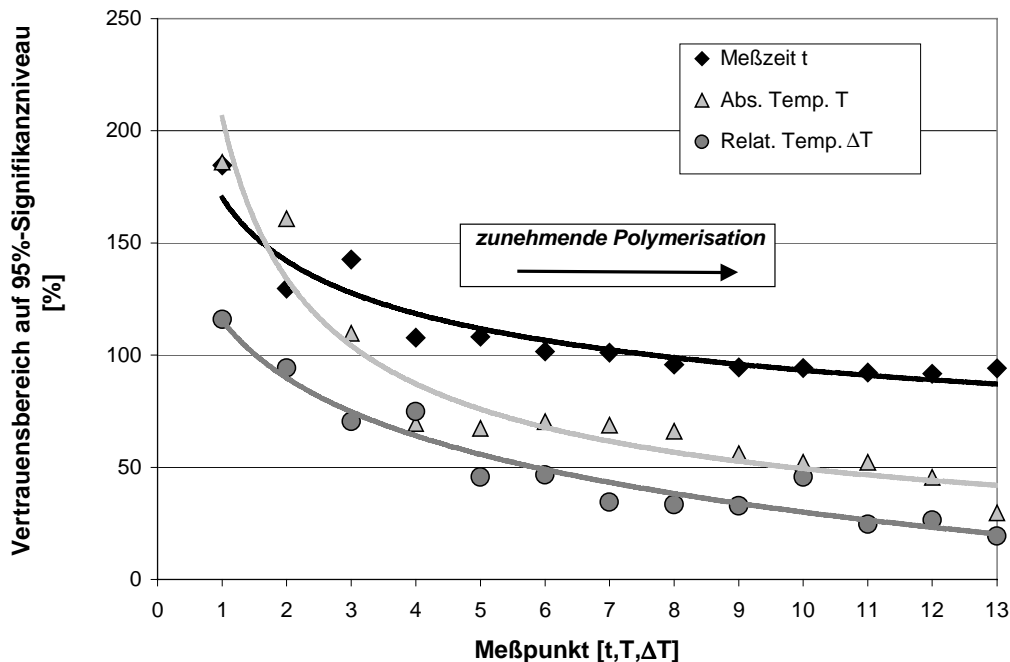


Abb. 5-10: Verlauf der prozentualen Vertrauensintervalle in Korrespondenz zum Aushärtezustand

Eine weitergehende Verfolgung der Polymerisationsreaktion war mit dem vorliegenden Meßsystem infolge einer Meßbereichsüberschreitung nicht möglich.

### 5.1.2.3 Vergleich der Viskositätsänderung von Palacos R<sup>®</sup> und Osteopal<sup>®</sup>

In Abb. 5-11 ist der Anstieg der Viskositätsfunktion von Osteopal<sup>®</sup> im Vergleich zu Palacos R<sup>®</sup> in zwei verschiedenen Zuständen der Vorkühlung dargestellt.

Analysiert man unter dem Kriterium der Auswahl eines geeigneten Zementes für die Injektionstechniken den Anfangsbereich der Reaktion bis zu einer Viskosität von 200 Pas, so fällt auf, daß für Palacos R<sup>®</sup> (+4°C) lediglich 35 Sekunden nach dem vollständigen Verbringen der Zementmasse in die Spritze als Zeitraum für einen möglichen Injektionsbeginn zur Verfügung stehen, während für Osteopal<sup>®</sup> bei  $T = 23\text{ °C}$  mit ca. 100s ungefähr die dreifache Zeitspanne nutzbar ist.

Nach Abschluß dieser Verarbeitungsphase zeigt Osteopal<sup>®</sup> (+23°C) hingegen einen steileren Anstieg der Polymerisationsreaktion als Palacos R<sup>®</sup> (+4°C).

Dies deutet auf die Einhaltung der Norm (ISO 5833) bei der Messung der Aushärtereaktion hin, wonach Palacos R<sup>®</sup> (+4°C) eine mittlere Dauer der Aushärtung von 16 – 17 Minuten aufweist, wohingegen Osteopal<sup>®</sup> bereits nach 10 Minuten die maximale Temperatur erreicht hat und ausgehärtet ist.

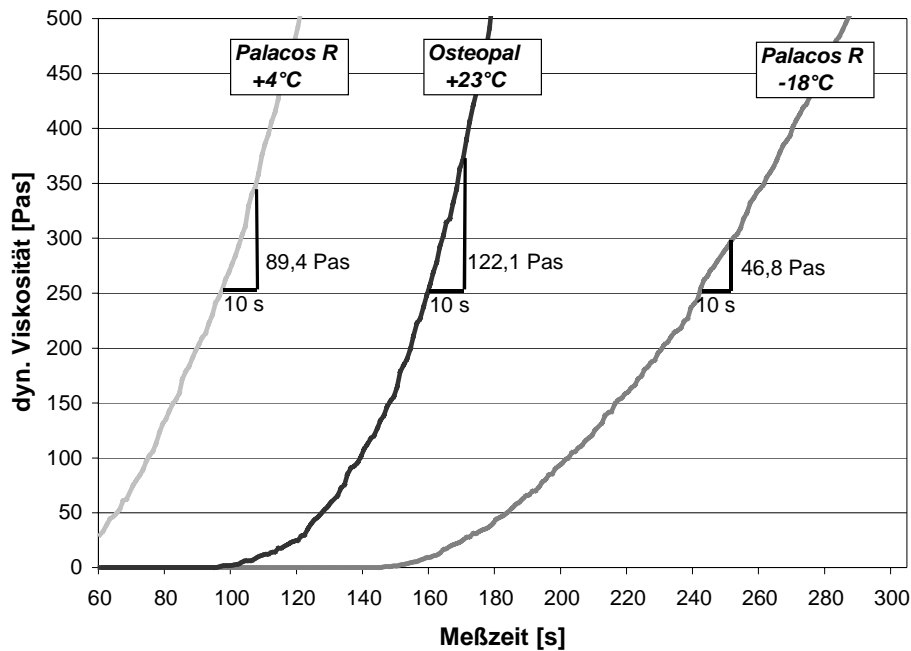


Abb. 5-11: Vergleichende Darstellung des Viskositätsverlaufs von Osteopal® und Palacos R® (+4, -18 °C)

Die zunächst für die Zementkanaltechnik angestrebte Verwendung von Palacos R® (+4°C) muß daher unter den Aspekten Verarbeitungsfenster, Sicherheit der exakten Vorkühlung und Dauer der Aushärtereaktion verworfen werden.

Der angedachte Einsatz von Palacos R® mit einer Komponententemperatur von -18 °C würde im Vergleich zu Osteopal® eine Verlängerung des niedrigviskosen Anfangsbereichs um nahezu Faktor 2 bedeuten. Eine Dauer der Aushärtereaktion von  $t > 30$  min (flache Progression) schließt diese Kombination für die klinische Anwendung jedoch aus.

#### 5.1.2.4 Vergleich der Polymerisationskinetik von Osteopal® und Cemex System®

Um für die Laborversuche, zur Variation der Zementart, einen zwar ebenfalls niedrigviskosen aber trotzdem bezüglich des Eigenschaftsspektrums stark gegensätzlichen Vertreter zu testen, sollte der Zement Cemex System® alternativ zum Einsatz kommen. Die infolge Korngrößenspektrum, Bariumsulfat als verwendetes Röntgenkontrastmittel, Polymer-Monomer-Verhältnis von nahezu 3 zu 1 differierende Struktur und der abweichende Mischvorgang wurden bereits in 5.1.1.2 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sollen die Auswirkungen im Hinblick auf die Viskositätseigenschaften untersucht werden.

Hierzu ist in Abb. 5-12 die Änderung der Zementkonsistenz in Abhängigkeit von der Komponenten- und Umgebungstemperatur dargestellt.

Die deutlich höhere Sensitivität von Cemex System® im Hinblick auf die Komponenten- und Umgebungstemperatur resultiert hauptsächlich aus der drastischen Verminderung des Monomeranteils um annähernd 33 %. Neben einer größeren Variabilität unter klinikrelevanten Bedingungen beinhaltet zudem der zügige Anstieg der Zementzähigkeit oberhalb von 23 °C für Cemex System® eine eingeschränkte Möglichkeit der breiten Injektionsanwendung. Neben der erhöhten Temperaturabhängigkeit zeigt Cemex System® auch eine stärkere Veränderung der Steigungstangente des Viskositätsverlaufs mit einer Abnahme der Progression im niedrigeren Temperaturbereich.

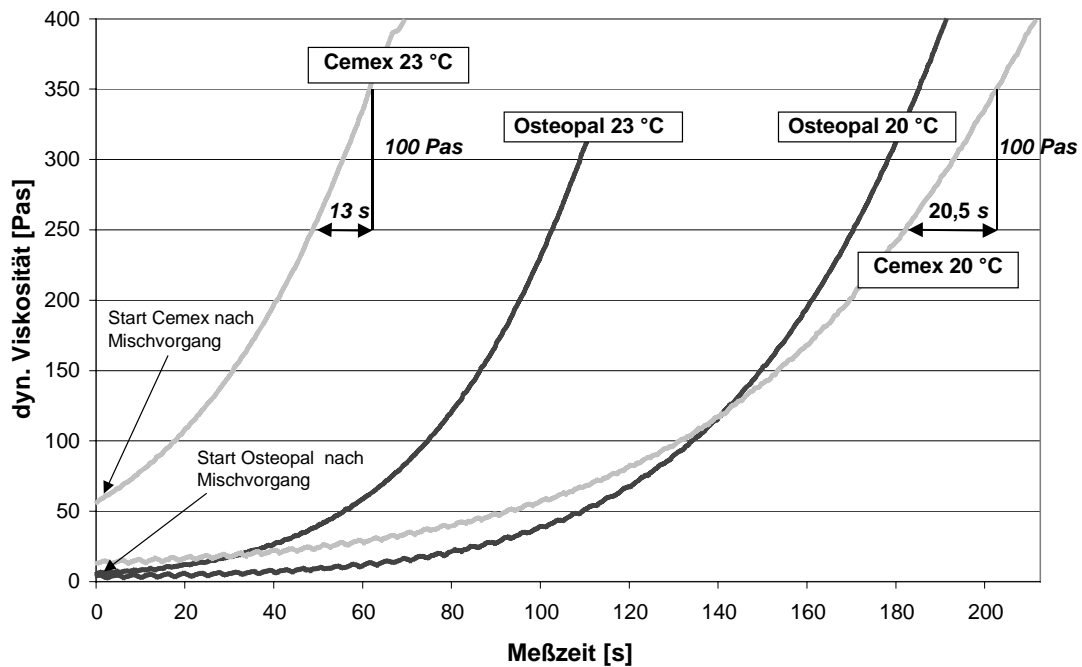


Abb. 5-12: Vergleich der Temperatursensitivität von Cemex System® und Osteopal® ( $T_{Komp.} = 20/23 \text{ °C}$ )

In Abb. 5-13 sind die Viskositätskurven von Osteopal® für Komponente- und Umgebungstemperaturen von 17 bis 25 °C aufgezeichnet.

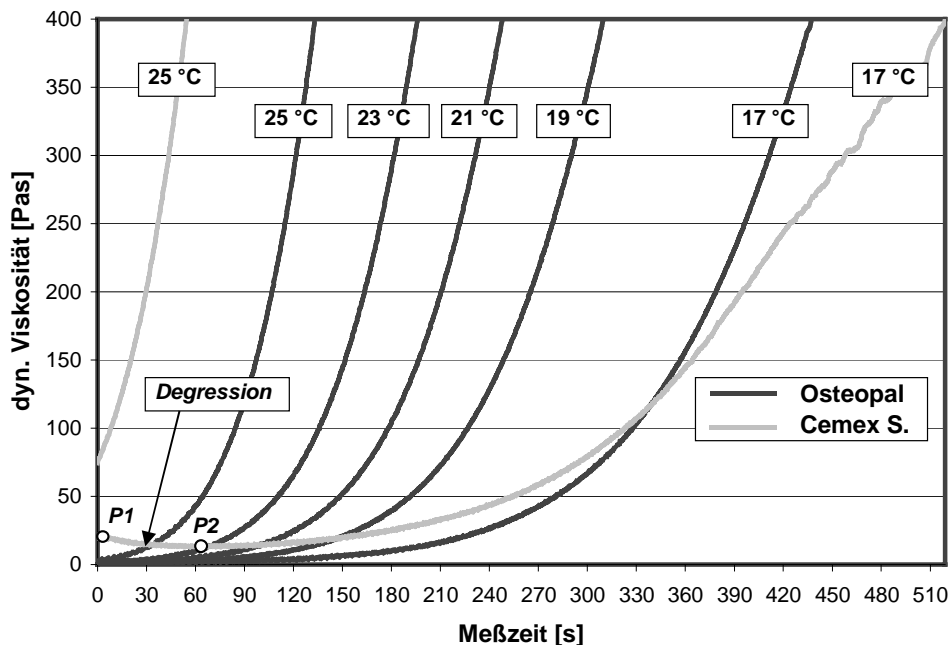


Abb. 5-13: Aushärtereaktion in Abhängigkeit von der Temperatur für Osteopal® und Cemex System® - Die 17 °C-Kurve von Cemex System® beinhaltet zwischen den Punkten P1 und P2 eine leichte Degression

Der Verlauf der Viskositätskurven in Schritten von 2 °C zeigt die hohe Abhängigkeit der Polymerisationsreaktion von der Temperatur und macht deutlich, wie schwierig es für konventionelle OP-Techniken ist, dieses pastöse Material reproduzierbar einzusetzen.

Für Osteopal® (dunkelgraue Kurven) startet die Reaktion grundsätzlich unterhalb von 5 Pas und die Steigungstangente zeigt eine moderate Abnahme mit jeder Lagertemperaturstufe von 25 bis 17 °C.

Daher verkürzt sich zwar der Zeitpunkt des Reaktionsstarts von Stufe zu Stufe erheblich, dennoch bleibt das strukturelle Zementverhalten annähernd konstant.

Analysiert man nun die Charakteristik der Polymerisationsreaktion von Cemex System® in den beiden Temperaturstufen 17 und 25 °C (hellgraue Kurven), so fällt auf, daß die Progression der Viskositätskurve bei 17 °C einen sichtbar flacheren Verlauf annimmt. Zudem zeigt die 17 °C-Kurve am Beginn sogar eine signifikante Abnahme der Viskosität (Degression zwischen Punkt P1 und P2 in Abb. 5-13), bevor die Kurve in den Anstiegsbereich übergeht.

Dieses Phänomen wird dadurch hervorgerufen, daß die sogenannte „Softeischarakteristik“ des Mischvorgangs bei 17 °C erst eine Minute nach Beginn der Messung (3'30" nach dem Zusammenfügen der Komponenten) vollkommen abklingt. Die „Softeisbildung“ behindert als Folge mangelnder Benetzung einen homogenen Mischvorgang über einen längeren Zeitraum und damit ist eine der Ursachen möglicher Luft-einschlüsse in der Zementmasse. Infolge dieses Effektes dürfen die analog zu Cemex System® aufgebauten Zemente keinesfalls vorgekühlt werden, da keine vernünftige Handhabung mehr gewährleistet ist.

Die Viskositätskurve für 25 °C zeigt, daß sich die Zementmasse bei Cemex System® aufgrund der erhöhten Temperatursensitivität (vgl. Abb. 5-12) bei hohen Temperaturen bereits vor einer möglichen Applikation im Anstiegsbereich (Startviskosität ca. 75 Pas) befindet. Im Ergebnis zeigt Cemex System® für Temperaturen ab 25 °C unmittelbar eine zähe Konsistenz, wodurch die denkbare Applikationsphase wesentlich verkürzt und der unproblematische Einsatz für die Injektionstechniken fraglich wird.

#### 5.1.2.5 Abhängigkeit der Polymerisation von der Schergeschwindigkeit

Mit den Experten der Fa. Kulzer wurde die Frage, inwieweit die Scherwirkung durch die Rotationsbewegung des Drehkörpers SV-E einen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf der Knochenzemente hat, kontrovers diskutiert (vgl. Abb. 5-14). Zumindest naheliegend war die Hypothese, daß mit zunehmender Drehgeschwindigkeit die Energiezufuhr in die Zementmasse ebenfalls ansteigt und folglich im Sinne einer zusätzlichen Aktivierungsenergie die exotherme Aushärtereaktion beschleunigt wird.

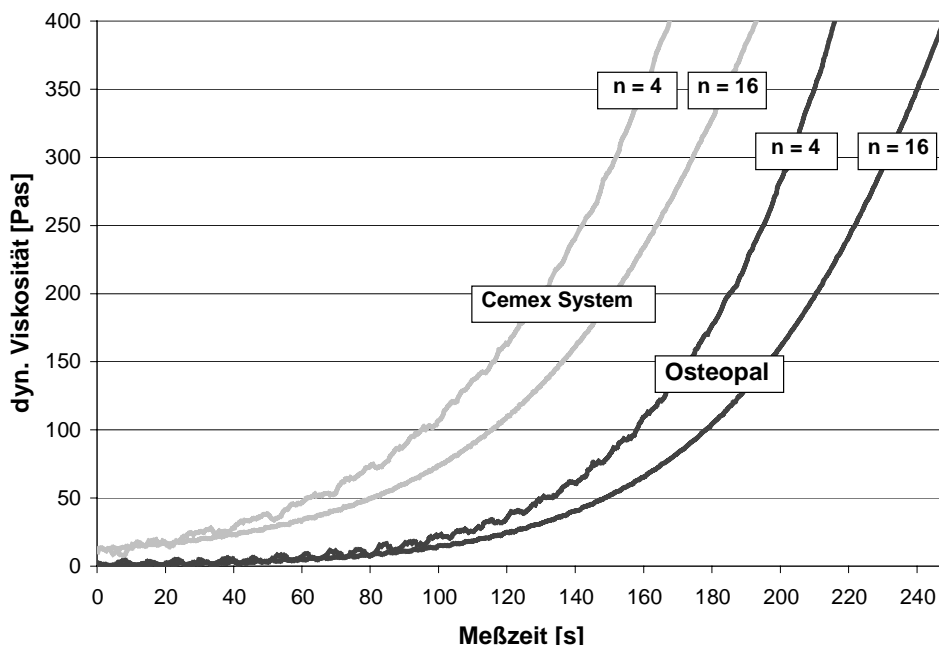


Abb. 5-14: Einfluß der Schergeschwindigkeit auf die Aushärtereaktion ( $T = 21\text{ °C}$ )

Aus Abb. 5-14 ist für beide Zemente ersichtlich, daß eine Erhöhung der Schergeschwindigkeit um den Faktor 4 einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion der Zementaushärtung ausübt und der Viskositätsanstieg verlangsamt wird. Dieser zunächst ungewöhnliche Effekt kann mit einer stärkeren Störung der Kettenbildung infolge von Teilchenverschiebungen erklärt werden und äußert sich auch in einer moderateren Progression der Zementviskosität (flachere Steigungstangente für  $n = 16$ ).

## 5.2 Oszillierende Rheologie von Knochenzement

Die kontinuierliche Rheologie von Knochenzement mittels Rotationsviskosimeter ist hervorragend geeignet, für eine einzelne Zementart reproduzierbare Verhältnisse bei der Polymerisation für standardisierte Labor- oder Präparatversuche zu schaffen.

Aufgrund der komplexen nicht-Newton'schen Fließeigenschaften von Knochenzement, die wiederum erheblich von Zusammensetzung und Struktur der Zementkomponenten abhängig sind, ist die dynamische Viskositätsmessung jedoch absolut nicht hinreichend, um das Strömungsverhalten unterschiedlicher Zementarten miteinander zu vergleichen. Daher wurden Versuche zur oszillierenden Beanspruchung von Knochenzement durchgeführt, um eine Antwort auf die Frage zu erhalten, weshalb der Zement Cemex System® bei identischer dynamischer Viskosität (stetige Scherung) gegenüber Osteopal® signifikant höhere intramedulläre Druckniveaus unter konstanten geometrischen Randbedingungen generiert (vgl. Abschnitt 6.2.2.3).

### 5.2.1 Material und Methode

Knochenzemente können vom rheologischen Standpunkt in erster Näherung als Fest-Flüssig-Gemische (Suspensionen) angesehen werden. Sie bestehen aus einer Matrixflüssigkeit, dem Monomer, und darin dispergierten, nahezu undeformierbaren Feststoffpartikeln (Perlpolymer und Röntgenkontrastmittel) und können mit gefüllten Polymerschmelzen oder Silikonöl-Modell-Suspensionen verglichen werden.

Die Monomerflüssigkeit stellt dabei die kontinuierliche, die Füllstoffe die disperse Phase dar [146].

Das rheologische Verhalten von Suspensionen unterscheidet sich deutlich von dem der reinen Flüssigkeit. Die Fließeigenschaften dieser Suspensionen hängen von dem Fließverhalten der Flüssigkeit, den Eigenschaften sowie der Konzentration des Füllstoffes (Monomer-Polymer-Verhältnis) und dem Verhältnis von hydrodynamischen zu Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen ab. Die wichtigsten Einflußfaktoren des Füllstoffes sind die Partikelgröße, das Spektrum der Korngrößenverteilung, die Form und Oberflächenstruktur von Perlpolymer und Röntgenkontrastmittel sowie die Benetzungseigenschaften [146].

Da Knochenzemente als Füllstoffsysteme eine Abhängigkeit der Viskositätsfunktion von der Schergeschwindigkeit zeigen und während der Zementinjektion ein breites Spektrum von Strömungsgeschwindigkeiten durchschritten wird, soll mit Hilfe einer oszillierenden Meßeinrichtung das Ausmaß der Frequenzabhängigkeit ermittelt werden.

Gleichzeitig sind die Knochenzemente durch ein ausgeprägt viskoelastisches Verhalten gekennzeichnet, da durch die fortschreitende Kettenbildung während der Polymerisationsreaktion die elastische Komponente stetig zunimmt, wobei die viskosen Fließeigenschaften kontinuierlich abnehmen. Eine zeitlich begrenzte Krafteinwirkung führt daher im Knochenzement zu elastischen Rückstellungen, so daß das Penetrationsverhalten abhängig vom Zementzustand ist. Unterschiede in den viskoelastischen Eigenschaften der Zemente können ebenfalls durch den Einsatz oszillierender Scherung detektiert werden.

Infolge der überlagerten progressiven Aushärtereaktion können konstante Verhältnisse immer nur für einen diskreten Punkt innerhalb eines unendlich kleinen Zeitintervalls gelten, da die Matrixflüssigkeit (Methylmetacrylat) durch die Kettenbildung während der Polymerisation ständigen Veränderungen unterworfen ist und somit eine stark diskontinuierliche Phase darstellt.

Da die Meßzeiten zur Erfassung einzelner rheologischer Größen im Sekunden- bis Minutenbereich angesiedelt sind und zudem noch komplexe Benetzungsphänomene (Anquellverhalten von Polymer und Matrix) superponiert sind, ist eine exakte Erfassung der Fließeigenschaften von Knochenzement mit den zur Verfügung stehenden technischen Möglichkeiten nur eingeschränkt möglich.

Aus diesem Grund dienen diese Messungen lediglich zur Abschätzung einiger theoretischer Ansätze. Die qualitative Prüfung der Zusammenhänge einzelner Faktoren ist möglich.

Für oszillierende Messungen stehen prinzipiell zwei Torsionsrheometer (deren Aufbau schematisch in Abb. 5-15 dargestellt ist), das Kegel-Platte- und das Platte-Platte-Rheometer, zur Verfügung.

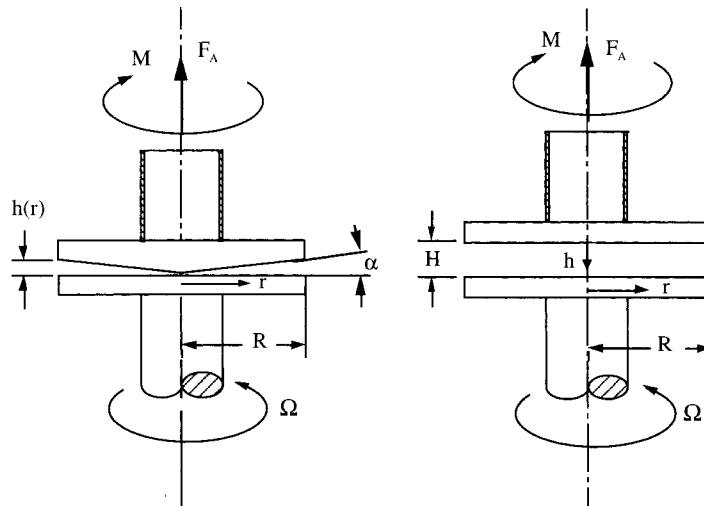


Abb. 5-15: Prinzip des Kegel-Platte- (links) und des Platte-Platte-Rheometers (rechts) [146]

Der große Vorteil des Kegel-Platte-Rheometers liegt in der im ganzen Scherspalt konstanten Schergeschwindigkeit, die vom Radius  $r$  unabhängig ist und somit keine Korrekturverfahren notwendig macht. Der Abstand zwischen Kegelspitze und Platte sollte mindestens den dreifachen Teilchendurchmesser betragen. Bedingt durch das physikalische Meßprinzip ist der maximale Abstand zwischen Kegelspitze und Platte jedoch auf  $150\ \mu\text{m}$  limitiert und daher für den Einsatz bei Knochenzement (Korngrößenspektrum  $1 - 125\ \mu\text{m}$ ) zu klein.

Beim Platte-Platte-Rheometer kann durch den Einsatz einer zweiten ebenen Platte ein planparalleler Spalt von einigen Millimeter Höhe ausgeführt werden. Allerdings ist bei dieser Anordnung die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  vom Ort im Scherspalt abhängig. Die Winkelgeschwindigkeit im Scherspalt  $\omega(h)$  nimmt mit der Höhe zu [146]:

$$\omega(h) = \Omega \cdot \frac{h}{H} \quad (13)$$

wobei  $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Platte,  $h$  die Scherspalthöhe und  $H$  die Spaltweite beim Platte-Platte-Rheometer bedeuten. Die Umfangsgeschwindigkeit  $w_u$  ist neben der Höhe auch noch vom Radius  $r$  abhängig:

$$w_u(r, h) = r \cdot \Omega \cdot \frac{h}{H} \quad (14)$$

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  berechnet sich somit zu [146]:

$$\dot{\gamma} = \frac{dw_u(r, h)}{dh} = \frac{r \cdot \Omega}{H} \quad (15)$$

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  nimmt mit dem Radius  $r$  linear zu und erreicht den Maximalwert am Plattenrand. Diese Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}(r, H)$  vom Ort erschwert die Auswertung von Messungen von nicht-Newton'schen Fluiden und macht aufwendige Korrekturen notwendig.

Für alle nachfolgenden Versuche wurde durchgängig ein Torsionsrheometer (Haake RheoStress 100/50) mit der Platte-Platte-Meßeinrichtung PP 35 und einer Höhe des Scherspalts von  $H = 500\ \mu\text{m}$ , welche dem 3- bis 4-fachen maximalen Partikeldurchmesser  $d_{\text{part.}}$  entspricht, eingesetzt.

Bei der Schwingungsrheologie wird der Knochenzement durch eine sinusförmige Deformation  $\gamma(t)$  mit der Amplitude  $\hat{\gamma}$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  beansprucht. Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}(t)$  als Ableitung der



Deformation  $\gamma(t)$  nach der Zeit, schwingt mit der gleichen Frequenz wie die Deformation bei einer Phasenverschiebung um den Winkel  $+\pi/2$ .

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t) \quad (16)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega t) = \omega \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (17)$$

Knochenzement als viskoelastischer Stoff liefert als Meßantwort auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung einen sinusförmigen Schubspannungsverlauf  $\tau(t)$ , der gegenüber der Deformation  $\gamma(t)$  um den Winkel  $\delta$  phasenverschoben ist (siehe Abb. 5-16).

$$\tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (18)$$

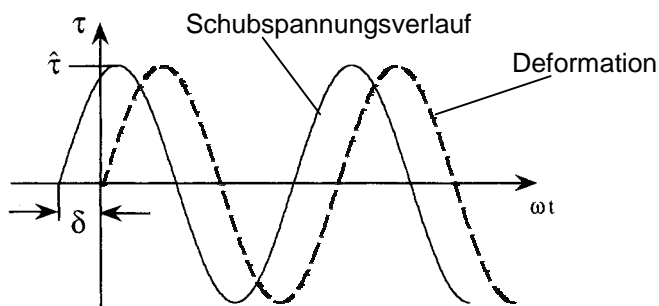


Abb. 5-16: Schubspannungsverlauf eines viskoelastischen Stoffes unter oszillierender Scherung [146]

Der Schubspannungsverlauf kann mit dem komplexen Schubmodul in folgender Gleichung dargestellt werden:

$$\tau(t) = \hat{\gamma} |G^*(\omega)| \cdot \sin(\omega t + \delta(\omega)) \quad (19)$$

Der komplexe Schubmodul kann für den Schwingversuch in der komplexen Zahlenebene dargestellt werden (Abb. 5-17) und ist in zwei unabhängige Materialfunktionen, den Speichermodul  $G'(\omega)$  und den Verlustmodul  $G''(\omega)$  aufteilbar [146].

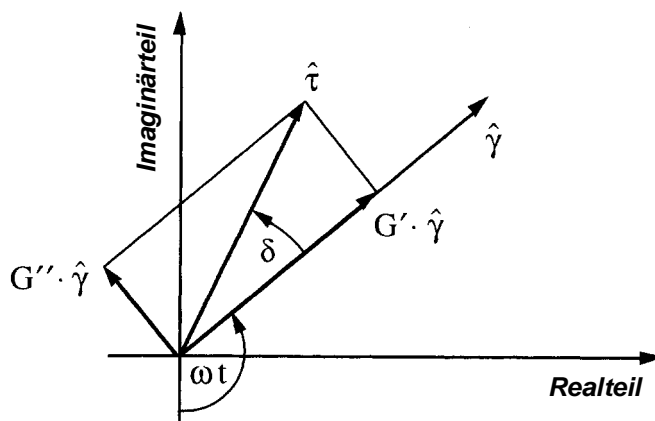


Abb. 5-17: Komplexe Darstellung der rheologischen Größen des Schwingversuchs [146]

Für die rheologischen Größen zur oszillatorischen Scherung gelten somit die folgenden Gleichungen [146]:

komplexer Schubmodul:  $|G^*(\omega)| = \frac{\hat{\tau}(\omega)}{\hat{\gamma}}$  (20)

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (21)$$

Speichermodul:  $G' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos(\delta) \quad (22)$

Verlustmodul:  $G'' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin(\delta) \quad (23)$

Verlustfaktor:  $\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (24)$

komplexe Viskosität:  $\eta^* = \eta' - i \cdot \eta'' = \frac{\tau^*(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad \text{mit } \tau^* = \tau_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{und } \dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (25)$

Definitionsgemäß wird in Gleichung (25) ein negatives Vorzeichen eingeführt, um positive Moduli  $G'$  und  $G''$  zu erhalten. Der Speichermodul  $G'(\omega)$  ist ein Maß für die elastisch in der Probe gespeicherte Energie und der Verlustmodul  $G''(\omega)$  beschreibt den viskosen Anteil und somit die in der Probe dissipierte Energie [146].

### 5.2.1.1 Komplexe Viskosität – elastischer und viskoser Anteil

In Vorversuchen zum Strömungsverhalten diverser Knochenzemente, auf die im Rahmen dieser Arbeit aus Platzgründen nicht näher eingegangen werden soll, konnte beobachtet werden, daß deutlich unterschiedliche Druckniveaus für die Zemente Cemex System Gun A. V.<sup>®</sup> und Osteopal<sup>®</sup> bei an sich gleicher Zementzähigkeit (dynamische Viskosität) im Spalt vorherrschten.

Das viskoelastische Verhalten dieser autopolymerisierenden Füllstoffsysteme ist dadurch gekennzeichnet, daß sich mit fortschreitender Aushärtung und zunehmender Kettenbildung das Verhältnis von viskosem ( $\eta''$ ) zu elastischem Anteil ( $\eta'$ ) kontinuierlich verschiebt. Daher wird vermutet, daß der Zement mit dem höheren Druckaufbau (Cemex System Gun A. V.<sup>®</sup>) prinzipiell eine größere elastische Komponente aufweist, die unter Einsatz der Rotationsviskosimetrie, infolge der stetigen Scherung, nicht detektiert werden kann.

Daher sollte mit dem oszillierenden Torsionsrheometer zunächst bei einer konstanten Frequenz ( $f = \text{konst.}$ ), die der mittleren Schergeschwindigkeit beim Rotationsviskosimeter (stetige Scherung) vergleichbar ist, die komplexe Viskosität  $\eta^*$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  gegenüber der Zeit gemessen werden.

Die Schergeschwindigkeit des Haake SV-E/MV-E DIN-Systems kann mit den Bezeichnungen aus Abb. 5-3 wie folgt berechnet werden [146]. Für die mittlere Umfangsgeschwindigkeit  $\bar{w}_u$  gilt:

$$\bar{w}_u = 2 \cdot \pi \cdot \frac{(R_a + R_i)}{2} \cdot n = \pi \cdot (21,7 + 11,15) \text{ mm} \cdot 16 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 27,52 \text{ mm/s} \quad (26)$$

Mit der Höhe des Scherspals  $s$  ergibt sich dann die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  wie folgt [146]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\bar{w}_u}{s} = \frac{\bar{w}_u}{(R_a - R_i)} = \frac{27,52 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}}{10,55 \text{ mm}} = 2,6 \text{ s}^{-1} \quad (27)$$

Die Messungen wurden bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von  $\dot{\gamma} = 2,5 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt, wobei die Zemente Cemex System<sup>®</sup> und Osteopal<sup>®</sup> analog der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Prozedur verwendet wurden. Infolge der notwendigen Zementeinbringung in den Scherspalt und der axialen Anfahrbewegung der oberen Platte des Torsionsrheometers wurde für beide Zemente die Messung 150 Sekunden nach Beginn

des Mischvorgangs gestartet. Die Komponenten- und Umgebungstemperatur (Mindestlagerungsdauer 24 h) betrug  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Luftfeuchtigkeit wurde auf  $50 \pm 5 \%$  rel. Feuchte eingestellt. In Tab. 5-4 ist die Bezeichnung der Versuche wiedergegeben.

Tab. 5-4: Einteilung der Versuche zur Messung der komplexen Viskosität bei  $\dot{\gamma} = 2,5 \text{ s}^{-1} = \text{konst.}$

Versuchsbezeichnung	Zement	Schergeschwindigkeit
Eta*-Osteo-11	Osteopal® Ch. 8847	$2,5 \text{ s}^{-1}$
Eta*-Cemex-11	Cemex System® Ch.1850598	$2,5 \text{ s}^{-1}$

### 5.2.1.2 Strukturviskoses Verhalten und Frequenzabhängigkeit

Neben dem ausgeprägt viskoelastischen Verhalten zeigen Knochenzemente als nicht-Newton'sche Fluide eine Abhängigkeit der Viskositätsfunktion von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Das Fließverhalten solcher disperser Systeme ist durch Abnahme der stationären Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  charakterisiert und wird mit dem Begriff „strukturviskos“ bezeichnet (siehe Abb. 5-18).

Die Kenntnis der Abhängigkeit der Zementviskosität von der Frequenz ist von Bedeutung, da in den verschiedenen geometrischen Abschnitten, die während der sekundären Zementinjektion durchströmt werden, stark unterschiedliche Geschwindigkeiten auftreten und das Schergefälle ständigen Veränderungen unterliegt (vgl. Abb. 4-10).

Die dynamische Belastung von Knochenzement durch oszillierende Deformation ist infolge der schwingenden Scherbeanspruchung bei kleiner Amplitude gegenüber der stationären Scherung die schonendere Prüfmethode. Bedingt durch die kleinen Deformationen werden keine Störungsinstabilitäten in der Probe hervorgerufen, womit sich dieses Verfahren besonders für Füllstoffsysteme wie Knochenzement eignet. Prinzipiell sind sogar Auslenkungen realisierbar, die verhindern, daß die größeren Perlpolymeren während der Aushärtung gegeneinander verschoben werden. Um diese Abhängigkeit von der Frequenz auszunutzen, ist eine zielgerichtete Vereinfachung des Injektionsvorgangs durch Reduktion der stationären Viskosität mittels Schwingungsanregung im Injektor zur Minimierung der Druckverluste denkbar.

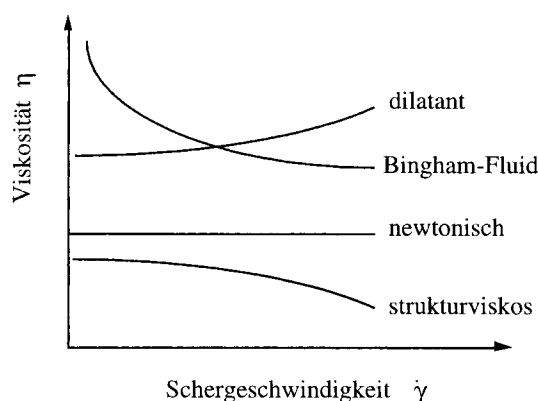


Abb. 5-18: Verlauf der stationären Viskositätsfunktionen bei unterschiedlichem Materialverhalten [146]

Um die Erkenntnisse aus der oszillierenden Rheologie direkt auf die Verhältnisse der Zementinjektion mit stetiger Scherung in den Spaltabschnitten und dem kontinuierlichen Vorgang der stationären Rotationsviskosimetrie übertragen zu können, ist es notwendig, eine Korrelation zwischen den auf unterschiedlichem Wege gewonnenen rheologischen Informationen herzustellen.

Einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  und der stationären dynamischen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  bei stetiger Scherung stellt die Cox/Merz-Beziehung her [146]:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega) \quad (28)$$

Wenn die Kreisfrequenz  $\omega$  gleich der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ist, kann der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  der dynamischen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  gleichgesetzt werden [146]. Für viele Polymerlösungen und -schmelzen ergibt sich der in Abb. 5-19 dargestellte, für beide Methoden identische Kurvenverlauf.

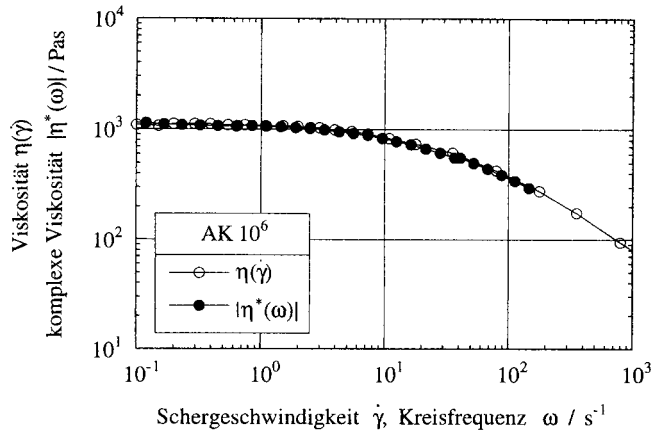


Abb. 5-19: Vergleich der stationären und komplexen Viskositätsfunktion eines Silikonöles [146]

Bei Knochenzement als Suspension mit strukturviskosen Eigenschaften besitzt die Cox/Merz-Beziehung strenggenommen nur eingeschränkte Gültigkeit, da im strukturviskosen Bereich die dynamische Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  mit zunehmender Schergeschwindigkeit schneller abnimmt als der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  [146]. Diese Divergenz zwischen oszillierender und stetiger Scherung im strukturviskosen Bereich muß als systematischer Fehler angesehen werden, dessen Einfluß allerdings gering und daher in der Praxis komplett vernachlässigbar ist [146].

Zur Messung der Frequenzabhängigkeit wurde mit kleinsten Auslenkungen ein Frequenzspektrum von 0,01 – 1000 Hz in aufeinanderfolgenden Doppelmessungen aufgegeben, wobei nach jeder Stufe die Frequenz um eine 10er Potenz erhöht wurde. Die Frequenzreihe wurde hierzu jeweils in absteigender Form und in einem zweiten Versuch in aufsteigender Form als Scherung mit  $f = \text{konst.}$  je Stufe in das entsprechende Fluid eingeleitet. Um den Einfluß der Schergeschwindigkeit auf die stationäre Viskosität sicher nachzuweisen, sollten die entstehenden Kurven bis auf kleinere Abweichungen deckungsgleich sein.

In Abb. 5-20 sind die Zusammenhänge zur Prüfung des strukturviskosen Fließverhaltens nochmals graphisch schematisiert veranschaulicht.

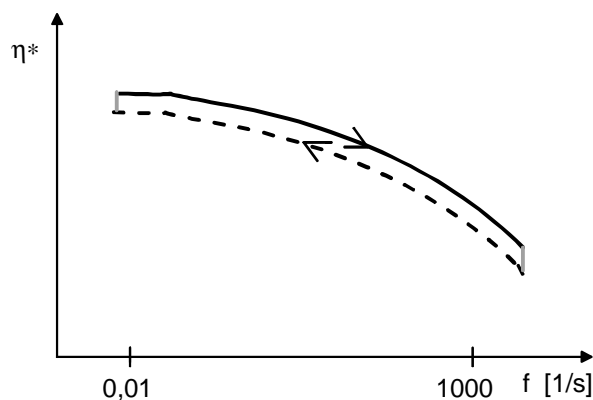


Abb. 5-20: Schematische Darstellung der Messungen zum strukturviskosen Fließverhalten

Tab. 5-5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen und die jeweiligen Frequenzspektren.

Tab. 5-5: Messungen zum strukturviskosen Verhalten (Frequenzabhängigkeit) von Knochenzement

Versuchsbezeichnung	Zement	Frequenzspektrum
f-osteo 01	Osteopal® Ch. 8847	1000 – 0,01 Hz
f-osteo 02		0,01 – 1000 Hz
f-osteo 03		0,1 – 1000 Hz
f-cemex 01	Cemex System® Ch. 1850598	1000 – 0,01 Hz
f-cemex 02		0,01 – 1000 Hz
f-cemex 03		0,1 – 1000 Hz

Die Vorkonditionierung der Zemente lag bei 20 +/- 1 °C und 50 +/- 5 % rel. Feuchte, die Messung wurde jeweils 150 Sekunden nach dem Zusammenfügen der Komponenten gestartet.

### 5.2.1.3 Messungen zur Fließgrenze

Ein weiteres rheologisches Phänomen, welches erheblichen Einfluß auf die Strömungseigenschaften eines Fluids haben kann, ist die sog. Fließgrenze.

Unter der Fließgrenze eines Stoffes versteht man den Effekt, daß ein im Meßspalt befindliches Fluid bereits eine Schubspannung  $\tau$  aufnehmen kann, ohne daß dadurch eine Bewegung ( $\dot{\gamma} = 0$ ) induziert wird [149,150]. Solange die inneren Haltekräfte der Testsubstanz größer sind als die angelegte Schubspannung, wird keine Deformation  $\gamma$ , die direkt proportional zur Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ist, detektiert. Erst wenn die wirkende Schubspannung  $\tau$  größer als die inneren Haltekräfte wird, beginnt das Fluid zu fließen [149].

In Abb. 5-21 ist die Messung der Fließgrenze am Beispiel Vaseline, welche das Verhalten eines Bingham-Mediums zeigt und das Tangentenauswerteverfahren nach Hershel-Bulkley  $\tau = \tau_F + k \cdot \dot{\gamma}^n$  dargestellt [149].

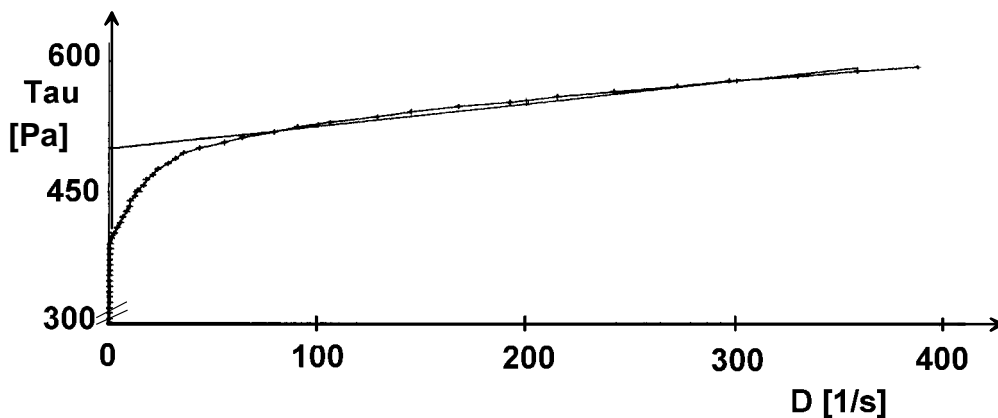


Abb. 5-21: Messung der Fließgrenze von Vaseline und Auswertung nach dem Tangentenverfahren [149]

Nach Coussot und Piau [151] sind die wichtigsten Einflußfaktoren auf die Fließgrenze von Suspensionen die Korngrößenverteilung und die Konzentration des Füllstoffs als disperse Phase. Da beide Einflußfaktoren bei den untersuchten Knochenzementen unterschiedlich sind, ist für die Zemente Cemex System® und Osteopal® durchaus ein Unterschied hinsichtlich der Fließcharakteristik bei kleinen Schubspannungen zu erwarten.

Infolge der extremen Polymerisationskinetik der Knochenzemente ist die Fließgrenze nur sehr schwer zu messen, da innerhalb der erforderlichen Meßdauer immer ein Spektrum von Polymerisationszuständen durchschritten wird und es nicht möglich ist, die Fließgrenze an diskreten Punkten (momentanen Zuständen der Matrixbildung) zu bestimmen. Da beide Knochenzemente direkt nach dem Mischvorgang einen moderaten Anstieg der Viskositätsfunktion aufweisen, sollen sich die folgenden Messungen auf diese Phase des Härteverlaufs beschränken. In der vorgegebenen Meßzeit (vgl. Tab. 5-6) wurde jeweils ein Schubspannungsintervall von  $\tau = 1 - 50$  Pa durchschritten. Für die Ermittlung eines exakten Kurvenverlaufes

war zu beachten, daß die Anfahrbewegung des Rheometers bereits abgeklungen und die Substanz vollständig relaxiert ist, bevor die definierte Schubspannung appliziert wurde.

Tab. 5-6: Einteilung der Versuche zur Messung der Fließgrenze

Bezeichnung	Zement	Schubspannung	Meßdauer	Start n. Mischvorg.
Tau-B-C1	Cemex System®	$\tau = 1 - 50 \text{ Pa}$	90 s	150 s
Tau-B-O1	Osteopal®		90 s	150 s
Tau-B-C2	Cemex System®	$\tau = 1 - 50 \text{ Pa}$	15 s	150 s
Tau-B-O2	Osteopal®		15 s	150 s
Tau-B-C3	Cemex System®	$\tau = 1 - 50 \text{ Pa}$	15 s	240 s
Tau-B-O3	Osteopal®		15 s	240 s

## 5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 ausführlich erläutert, können aufgrund der fortschreitenden Aushärtereaktion konstante rheologische Verhältnisse nur für einen diskreten Zustand innerhalb eines unendlich kleinen Zeitabschnitts angenommen werden, da die Matrixflüssigkeit während der Polymerisationsreaktion stetigen Zustandsänderungen unterliegt und daher eine stark diskontinuierliche Phase darstellt. Aus dieser Tatsache entstehen physikalische Limitierungen bei der meßtechnischen Erfassung der Frequenzabhängigkeit und den Versuchen zur Bestimmung der Fließgrenze.

Unter diesem Aspekt müssen die folgenden Ergebnisse als Beobachtung einzelner interessanter Phänomene und nicht als globale Beschreibung der rheologischen Materialeigenschaften von Knochenzement verstanden werden.

### 5.2.2.1 Komplexe Viskosität – elastischer und viskoser Anteil

Als Ursache für die differenten Strömungseigenschaften von Cemex System® und Osteopal® wurde zunächst das viskoelastische Verhalten dieser Füllstoffsysteme vermutet. Hierzu wurde in einem ersten Schritt die komplexe Viskosität analog den Vorgaben aus Abschnitt 5.2.1.1 bei einer konstanten Frequenz

von  $\dot{\gamma} = 2,5 \cdot \text{s}^{-1}$  über der Zeit gemessen, um im Gegensatz zur stetigen Scherung elastische und viskose Anteile separat detektieren zu können (vgl. Abb. 5-22).

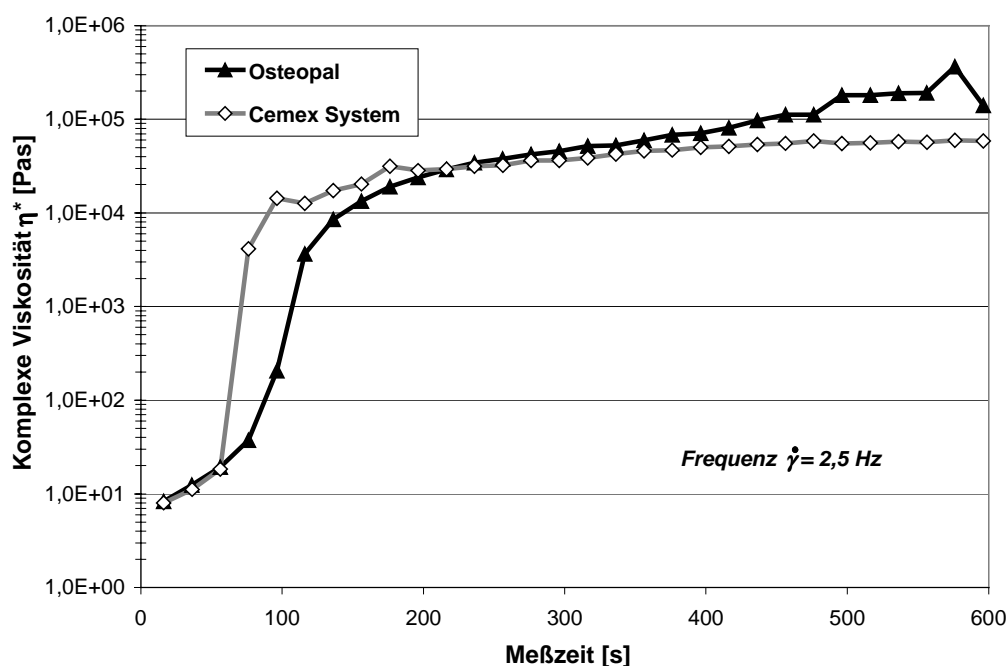


Abb. 5-22: Komplexe Viskosität  $\eta^*$  der Knochenzemente Osteopal® und Cemex S.® über der Meßzeit  $t$

Sieht man sich die Kurvenverläufe in logarithmischer Darstellung an, so fällt auf, daß beide Zemente ihre Konsistenz während der Aushärtung um 3 – 4 Zehnerpotenzen ändern. Stellt man die Kurven von Osteopal® und Cemex System® in Abb. 5-22 einander gegenüber, so zeigt sich allerdings, daß die komplexen Viskositätseigenschaften vom rheologischen Standpunkt gesehen absolut vergleichbar sind und hierin nicht der Grund für das unterschiedliche Fließverhalten liegt.

Deutlich aufschlußreicher kann allerdings die Auftragung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  als Quotient aus viskoser Komponente (Verlustmodul  $G''$ ) und elastischem Anteil (Speichermodul  $G'$ ) sein, der die Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften mit fortschreitender Polymerisation wiedergibt (siehe Abb. 5-23).

Die massive Abnahme des Verlustfaktors  $\tan \delta$  um mehrere Größenordnungen zeigt in anschaulicher Weise die mit zunehmender Aushärtung verbundene Kettenbildung der Monomerkomponente unter stetiger Zunahme der elastischen Eigenschaften der Zementprobe bei gleichzeitiger Reduzierung des viskosen Materialverhaltens.

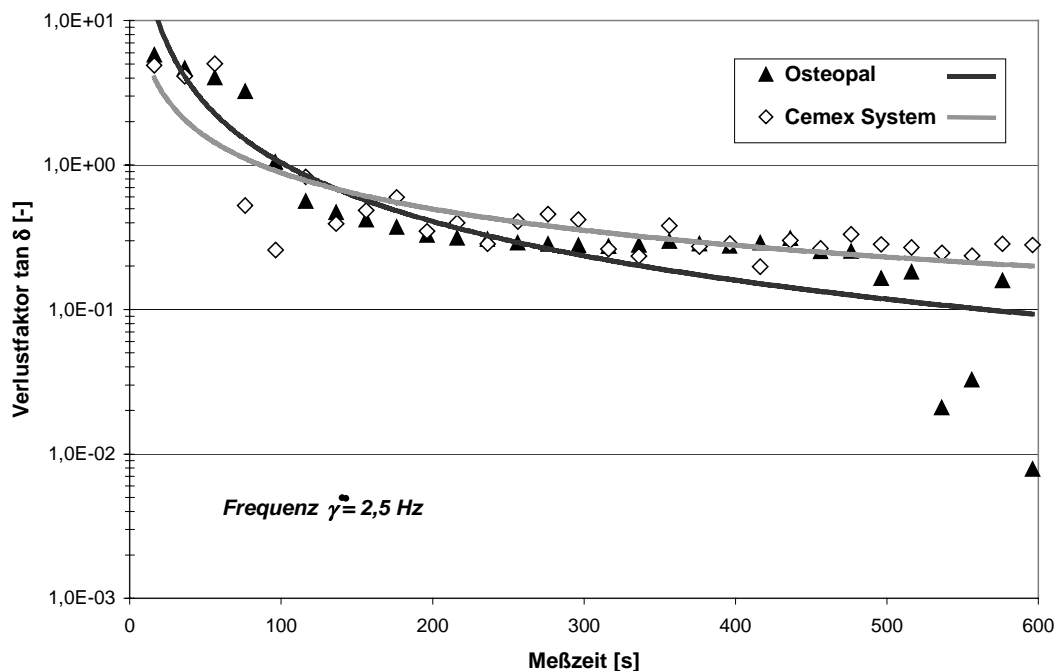


Abb. 5-23: Viskoelastisches Verhalten der Zemente durch Bestimmung des Verlustfaktors  $\tan \delta$

Rheologisch betrachtet ist die Änderung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  für beide Zemente vollständig vergleichbar, weshalb in den viskoelastischen Zementeigenschaften keine Begründung für den differierenden Druckaufbau zu finden ist.

Interessant ist allerdings, daß der nach dem Anstiegsbereich zu beobachtende massive Verlust der viskosen Fließeigenschaften der Zemente die bereits von Plitz et al. [134] empirisch gefundenen Effekte zur Zementverankerung mit der knöchernen Grenzfläche auf physikalischer Basis bestätigt. Bei hochzäher Zementverwendung (Bereich der Faltenbildung) erbrachte OP-technisch auch ein Einschlagen der Prothese mit dem Hammer keine Vorteile für die Verankerungsgüte am knöchernen „Interface“, obwohl der intramedulläre Druck, bedingt durch das Nachschlagen, um mehr als das Doppelte erhöht wurde [134].

Bei sehr später Zementverwendung ist der elastische Widerstand der Probe so hoch, daß die eingebrachte Energie aufgenommen, gespeichert und sofort wieder abgegeben wird, was zu einem elastischen Zurückfedern der Zementprobe führt und keine bleibende Verformung (Penetration) zur Folge hat.

Die unzureichende Verzahnung des Knochenzements mit dem Femur ist ein häufig vorkommender Fehler bei der Implantation von zementierten Hüftendoprothesen.

### 5.2.2.2 Strukturviskoses Verhalten und Frequenzabhängigkeit

Die Messungen zur Abhängigkeit der Viskositätsfunktion von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  zeigen für Knochenzement ein strukturviskoses Verhalten. Das bedeutet die Abnahme der stationären Viskosität mit ansteigender Frequenz im nicht-Newton'schen Spektrum (vgl. Abb. 5-24).

Betrachtet man in doppelt-logarithmischer Darstellung zunächst die durchgezogene dunkle Kurve für Osteopal<sup>®</sup> mit einer Frequenzaufgabe von 1000 bis 0,01 Hz in absteigender Form (angedeutet durch die Pfeilrichtung), so fällt auf, daß der vermutete Anstieg der stationären Viskosität mit abnehmendem Schergefälle vollkommen durch die überlagerte Aushärtereaktion, die im Diagramm durch die Angabe von Start- und Endzeitpunkten der Messung in ihrem zeitlichen Verlauf angedeutet wird, überlagert ist.

Die Kurve bleibt damit ohne quantifizierbare Aussage, wobei allerdings der ungewöhnlich rasche Anstieg der komplexen Viskosität von Osteopal<sup>®</sup> zwischen 1 Hz (Punkt O1) und 0,01 Hz (Punkt O2) um insgesamt 3 Größenordnungen in einem Zeitraum von 69,7 Sekunden einen sicheren Hinweis auf eine Frequenzabhängigkeit und nicht-Newton'sche Fluideigenschaften gibt.

Obwohl durch die ständigen Veränderungen des Knochenzements (diskontinuierliche Matrix) keine absoluten Werte aufgezeichnet werden können, zeigt die gestrichelte dunkle Kurve für Osteopal<sup>®</sup> für eine induzierte Frequenzreihe in aufsteigender Form einen aufschlußreichen Verlauf. Tendenziell offenbart diese im Frequenzspektrum von 1 Hz (Punkt O3) bis 1000 Hz (O4) das strukturviskose Fließverhalten der Knochenzemente, da bei an sich zunehmender Zähigkeit der Probe infolge der zeitlich fortschreitenden Polymerisationsreaktion (Meßzeit zwischen 105,6 und 153,7 s) eine Abnahme der stationären Viskosität unter der Wirkung einer ansteigenden Schergeschwindigkeit im Spalt beobachtet werden kann.

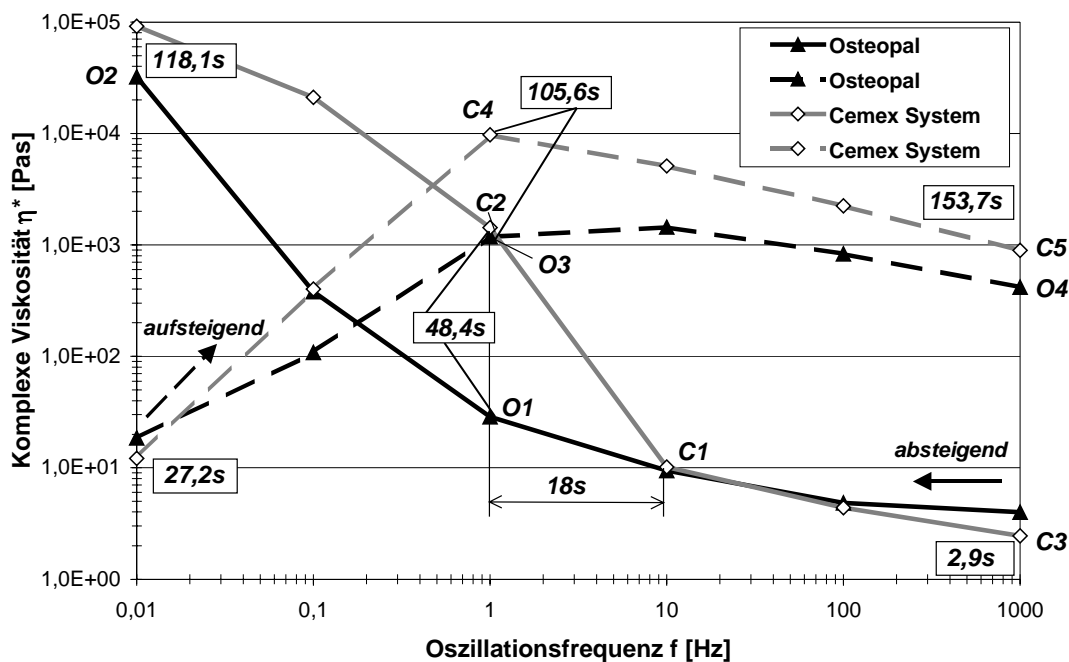


Abb. 5-24: Viskositätsfunktion in Abhängigkeit von der Frequenz (Osteopal<sup>®</sup> schwarz; Cemex System<sup>®</sup> hellgrau) – Kurven mit durchgezogenen Linien kennzeichnen eine Frequenzreihe in absteigender Form (1000 – 0,01 Hz); Kurven mit gestrichelten Linien eine Frequenzreihe in aufsteigender Form (0,01 – 1000 Hz)

Die durchgezogene hellgraue Verlaufskurve für Cemex System<sup>®</sup> ist ebenfalls in erheblicher Form durch die Polymerisationsreaktion dominiert. Trotzdem kann der nahezu sprunghafte Anstieg der komplexen Viskosität von 10,1 Pas (C1) auf 1430 Pas (C2) in einem Zeitraum von nur 18 Sekunden Dauer nicht allein mit der Polymerisation erklärt werden, sondern ist ein sichtbares Zeichen für das Vorliegen von Strukturviskosität im Frequenzbereich zwischen 10 und 1 Hz (absteigende Frequenzreihe). Ein weiteres Indiz für das Vorliegen von nicht-Newton'schem Fließverhalten stellt die komplexe Viskosität am Start der Messung für Cemex System<sup>®</sup> bei 1000 Hz (C3) dar. Da bei mehr injektionsrelevantem Schergefälle unter kontinuierlicher und



oszillierender Scherung ( $\dot{\gamma} = 2,5 \cdot \text{s}^{-1}$ ) für Cemex System<sup>®</sup> niemals ein Wert der stationären Viskosität unterhalb von 9 Pas aufgezeichnet werden konnte und an dieser Stelle sich somit eine frequenzbedingte Erniedrigung auf  $\eta^* = 2,5$  Pas einstellt. Signifikant für die Existenz einer erheblichen Frequenzabhängigkeit der Viskosität von Knochenzement ist jedoch der Verlauf der Viskositätsfunktion für Cemex System<sup>®</sup> im Bereich zwischen  $f = 1 - 1000$  Hz (hellgrau-gestrichelte Kurve – aufsteigende Frequenzreihe). Zeigt doch der Verlauf der komplexen Viskosität zwischen 1 Hz (C4) und 1000 Hz (C5) eine Abnahme um mehr als den Faktor 10 mit steigender Beanspruchungsgeschwindigkeit der Probe im Spalt, obwohl der korrelierte Fortschritt der Meßzeit um 48 Sekunden eine deutliche Zunahme der Zementzähigkeit bedingen müßte. Dieser physikalische Effekt der Strukturviskosität der Knochenzemente legt den Gedanken nahe, durch eine gezielte Schwingungsanregung des Zements im Injektionssystem eine einfachere Applikation der Zementmasse unter Reduktion der erforderlichen Druckniveaus zu realisieren. Vor solch einer medizinisch-technischen Anwendung muß allerdings zuerst überprüft werden, inwiefern nicht irgendwelche Entmischungsphänomene durch die Vibration hervorgerufen werden, die sich ungünstig auf die Festigkeitseigenschaften im ausgehärteten Zustand auswirken können.

Für die im Rahmen der Laborversuche zur Zementkanaltechnik gemessenen Druckunterschiede zwischen den Zementen Osteopal<sup>®</sup> und Cemex System<sup>®</sup> bleibt der Einfluß der Strukturviskosität aufgrund der Superposition der progressiven Polymerisationsreaktion ohne quantitative Aussage. Da allerdings die Strömungsgeschwindigkeit im Zementkanal und den einzelnen Spaltabschnitten (vgl. Abb. 4-10) teilweise erheblich über der Schergeschwindigkeit des Rotationsviskosimeters liegt, sollte in den Injektionsversuchen (vgl. Kapitel 6 und 7), bedingt durch eine frequenzbasierte Absenkung der komplexen Viskosität, eine signifikante Reduktion der gemessenen Druckverluste gegenüber den berechneten Verlusten (vgl. Kapitel 4) aufgezeichnet werden können.

### 5.2.2.3 Messungen zur Fließgrenze

Zur Messung der Fließgrenze wird ein über die Zeit ansteigendes Schubspannungsintervall von  $\tau = 1-50$  Pa vorgegeben und die Deformation  $\gamma$  sowie die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  aufgezeichnet.

Um die Bestimmung der Fließgrenze ohne wesentliche Störung durch die Polymerisationsreaktion durchführen zu können, wird ein Intervall von 15 Sekunden ausgewählt und die Messung auf den moderaten Verlauf der Polymerisationskinetik vor dem eigentlichen Viskositätsanstieg beschränkt.

In Abb. 5-25 ist der Verlauf der Deformation gegenüber der eingebrachten Schubspannung in doppelt-logarithmischer Form für die Zemente Osteopal<sup>®</sup> und Cemex System<sup>®</sup> aufgezeichnet.

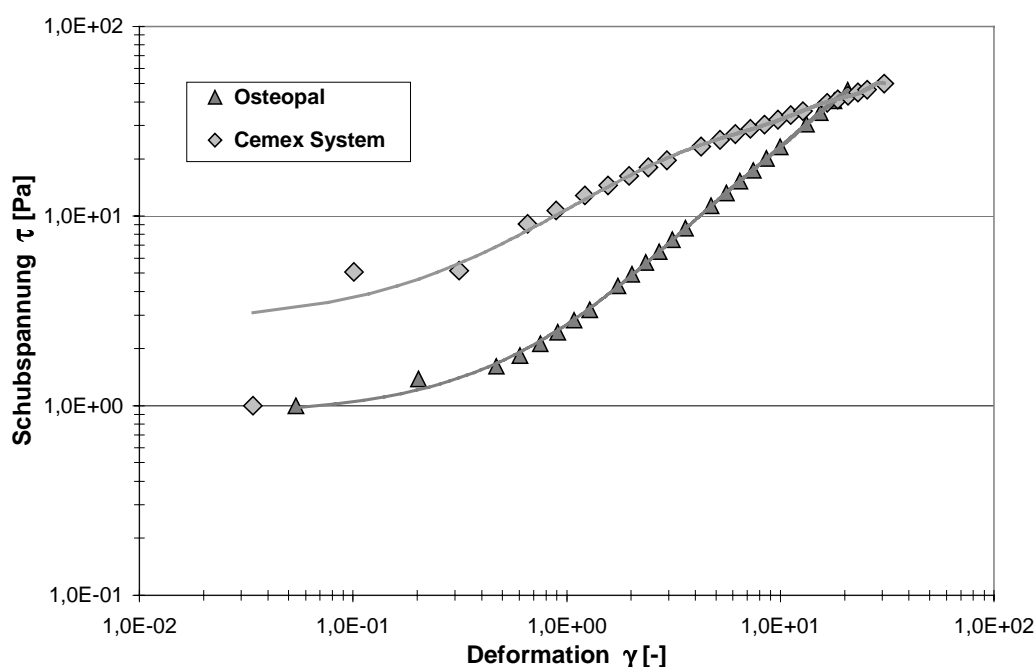


Abb. 5-25: Bestimmung der Fließgrenze von Knochenzement – Schubspannung über Deformation

Gut sichtbar ist am Beginn der Kurve die Induktion von Schubspannung bei absolut geringfügiger Deformation der Probe, bevor mit zunehmender Schubspannung der Bereich der linearen Deformation erreicht wird. Trägt man nun zur Messung der Fließgrenze die applizierte Schubspannung gegenüber der Schergeschwindigkeit in logarithmischer Darstellung auf, so resultieren die Verlaufskurven für Osteopal® und Cemex System® gemäß Abb. 5-26. Besonders deutlich kann das Phänomen der Fließgrenze im Kurvenverlauf für den Zement Osteopal® beobachtet werden. Für die ersten 6 Meßpunkte (P1 bis P6) erfolgt eine Steigerung der Schubspannung um den Faktor 2,5, ohne daß gleichzeitig eine Zunahme der Schergeschwindigkeit detektiert wird.

Folglich sind in diesem Spektrum die inneren Haltekräfte der Testsubstanz größer als die angelegte Schubspannung. Anschließend zeichnet der degressive Verlauf der Kurve als Beispiel für die diskontinuierliche Deformation der Zementprobe, bevor der lineare Anstieg der Kurve mit zunehmender Schubspannung den Bereich des „steady flow“ charakterisiert. Folgt man zur Bestimmung der Fließgrenze im Tangentenverfahren der häufig verwendeten und von Barnes [150] kommentierten Definition, die Tangente ab einer kleinsten Scherrate von  $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$  (Endpunkt O1 und P1) anzulegen, so ergibt sich für die Zemente Osteopal® und Cemex System® das in Abb. 5-26 dargestellte Ergebnis. Der Zement Cemex System® weist mit einer Schubspannung von 13,2 Pa gegenüber 6,0 Pa von Osteopal® eine signifikant höhere Fließgrenze für den Anfangsbereich der Polymerisationsreaktion auf.

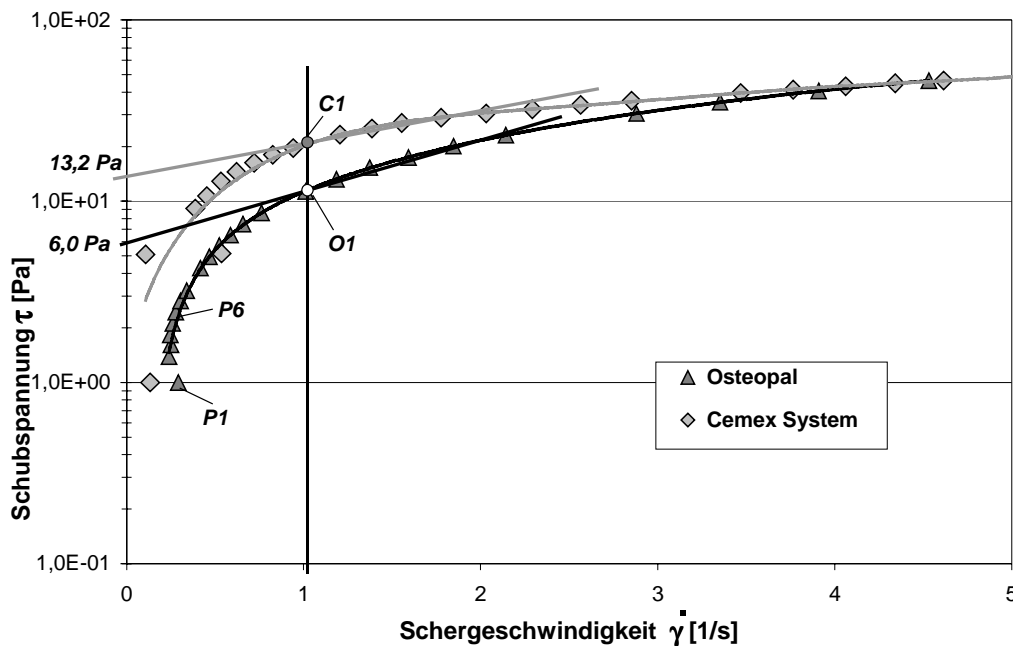


Abb. 5-26: Bestimmung der Fließgrenze von Knochenzement – Schubspannung gegenüber Schergeschwindigkeit

Die bei Cemex System® um mehr als das Zweifache erhöhten inneren Haltekräfte gegenüber Osteopal® sind ein Grund dafür, warum vor allem im niedrigviskosen Anfangsbereich ( $\eta_{\text{Start}} = 25 - 50 \text{ Pas}$ ) der Zementkanaltechnik unter Verwendung von Cemex System® bei identischer Geometrie und konstanten Injektionsparametern sich deutlich höhere intramedullärer Druckniveaus einstellen (vgl. Abschnitt 6.2.2.3). Einige Anhaltspunkte für den Effekt des unterschiedlichen Fließverhaltens von Cemex System® und Osteopal® liefert die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Pulverkomponenten mit einer 800-fachen Vergrößerung (vgl. Abb. 5-27 und Abb. 5-28).

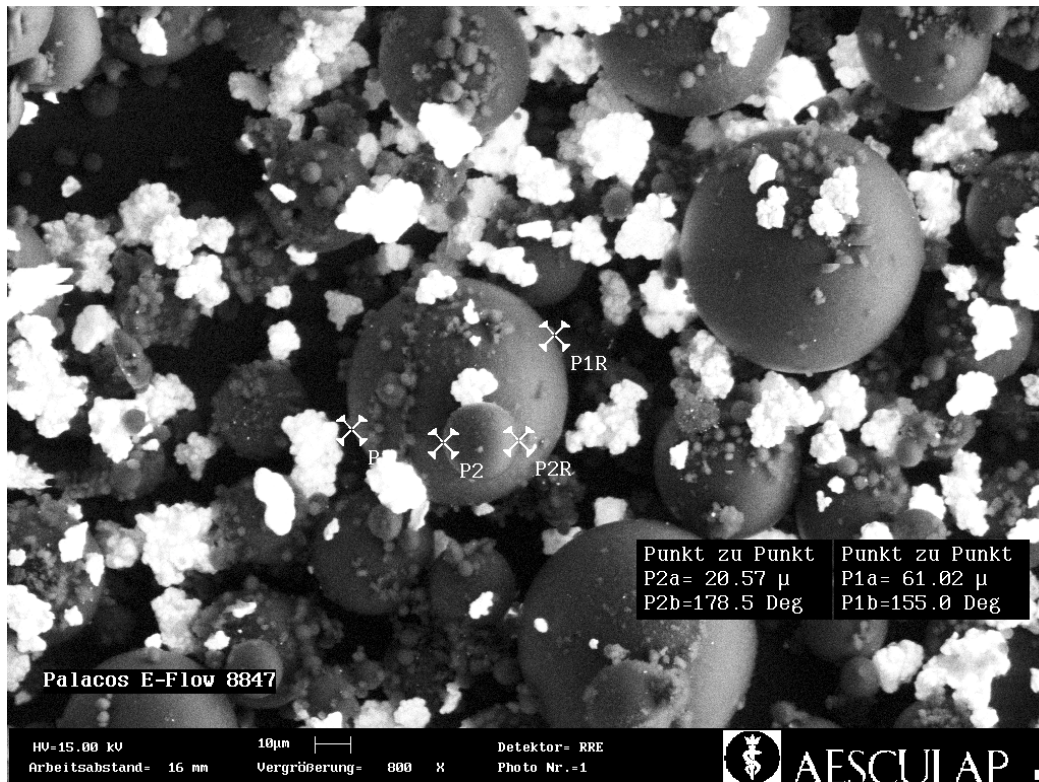


Abb. 5-27: REM-Aufnahme der Pulverkomponenten von Osteopal® (800 : 1)

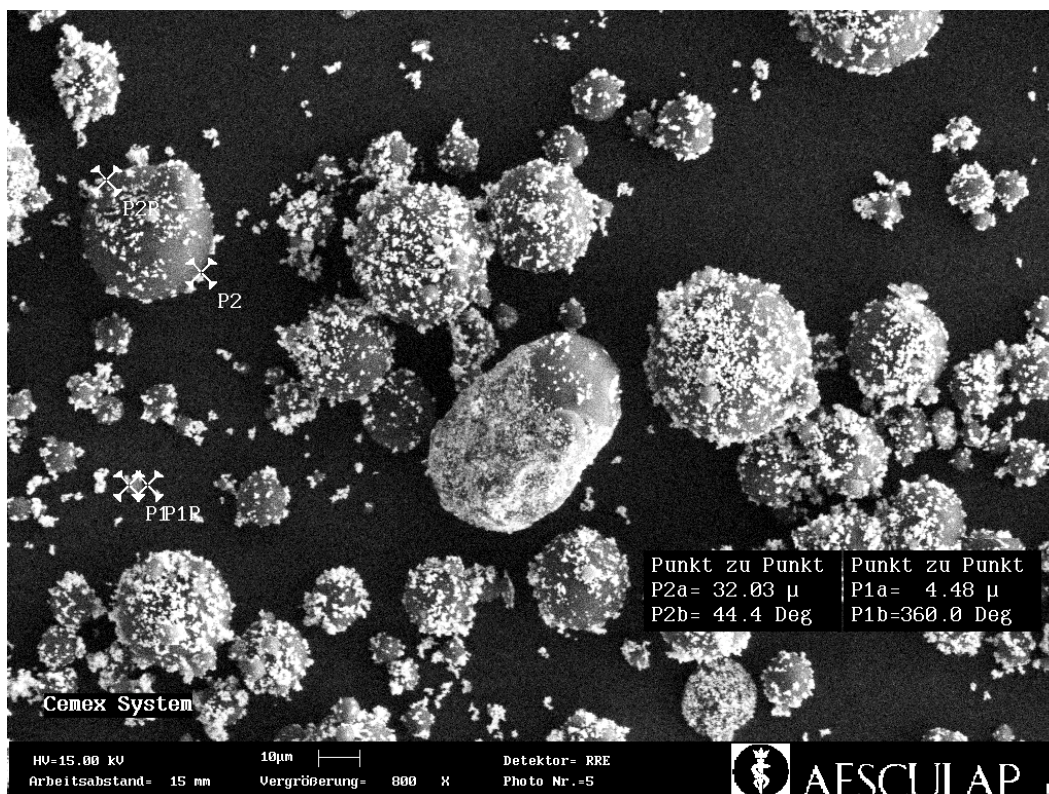


Abb. 5-28: REM-Aufnahme der Pulverkomponenten von Cemex System® (800 : 1)

Neben den von Coussot und Piau [151] beschriebenen wichtigsten Einflußfaktoren auf die Fließgrenze von Suspensionen, wie die Korngrößenverteilung und die Konzentration des Füllstoffes, lassen sich aus diesen Aufnahmen weitere Faktoren ableiten. Im Spektrum der Korngröße des Perlpolymers liegt der große Unterschied zwischen Cemex System® (1 - 100  $\mu$ m) und Osteopal® (10 - 125  $\mu$ m) darin, daß der Zement

Cemex System<sup>®</sup> infolge des Überwiegens der feineren Polymerfraktion eine höhere Packungsdichte aufweist.

Zudem ist durch ein Polymer-Monomer-Verhältnis von annähernd 3 zu 1 bei Cemex System<sup>®</sup> die Konzentration des Füllstoffs als disperser Phase gegenüber Osteopal<sup>®</sup> (Verhältnis 2 : 1) maßgeblich erhöht. Bei Betrachtung der Strukturen der Polymerkugeln von Osteopal<sup>®</sup> weisen die primären Perlpolymere zahlreiche kleinere Satellitenanlagerungen auf, die durch die Herstellung mittels Suspensionspolymerisation hervorgerufen werden [147].

Für Cemex System<sup>®</sup> wird hingegen in einem speziellen Nachbehandlungsverfahren eine nahezu satellitenfreie Oberfläche oder zumindest eine Homogenisierung der verbleibenden anhaftenden Polymerkügelchen im Übergang zur zentralen Kugel erreicht.

Diese unterschiedliche Strukturierung führt bei Cemex System<sup>®</sup> bei Analyse von identischen Korndurchmessern im Vergleich zu Osteopal<sup>®</sup> zu einer verkleinerten Oberfläche und somit zu einem veränderten Benetzungsmechanismus.

Ein weiterer maßgeblicher Unterschied besteht in der Funktion des Röntgenkontrastmittels. Während sich das willkürlich verteilte Zirkoniumdioxid in Osteopal<sup>®</sup> während der Polymerisation vollkommen inert verhält – sich aber trotzdem als zusätzlicher Füllstoff auf das Fließverhalten auswirkt – kommt dem an der Oberfläche gruppierten Bariumsulfat in Cemex System<sup>®</sup> eine zusätzliche Wirkung zu.

Bei Cemex System<sup>®</sup> wird in einem Auftrommelprozeß das Röntgenkontrastmittel Bariumsulfat mit der Oberfläche des Perlpolymeren verbunden [147]. Das Bariumsulfat nimmt als Salz einen Teil des Monomers auf und wirkt somit aktiv auf die Kinetik der Matrixbildung ein [147].