

# Die Glasübergangstemperatur – Kenngröße zur Charakterisierung

## von Knochenzementen?

*Glasübergangstemperaturen als Kenngröße für Polymethylmethacrylat-Knochenzemente waren bisher weitgehend unberücksichtigt. Knochenzemente aus Polymethylmethacrylat oder Methylmethacrylat-Copolymeren haben wie jeder herkömmliche Thermoplast ein Erweichungsgebiet. Glasübergangstemperaturen von trockenen Knochenzementen liegen mit 80 bis 100 °C deutlich über der Körpertemperatur, in vivo führt die Wasseraufnahme des Materials jedoch zur Erniedrigung der Glasübergangstemperatur um 20 bis 30 °C. Der Effekt kann bei Zementen mit einem relativ hohen Gehalt an weichmachenden Comonomeren dazu führen, dass die Temperatur der beginnenden Materialerweichung gefährlich nahe an die Körpertemperatur heranrückt. Aufgrund der dabei steigenden Kriechneigung der Zemente kann die Prothese im Femur einsinken, was zur Revision der Prothese führt. Es wurden kommerzielle Zemente im trockenen und wassergesättigten Zustand mit Hilfe der dilatometrischen Messmethode geprüft. Untersuchte Knochenzemente weisen im wassergesättigten Stadium noch eine Glasübergangstemperatur von etwa 65 bis 70 °C auf, die deutlich über der Körpertemperatur liegt. Das Risiko des durch Kriechen verursachten Einsinkens des Implantats im Zement ist daher gering.*

K.-D. Kühn, W. Ege, H. Maurer, Ch. Tuchscherer, U. Gopp

**Schlagworte:**  
PMMA-Knochenzement – Glasübergang – Dilatometrie – Wasseraufnahme

### Einleitung

Die Hauptbestandteile von kommerziellen Knochenzementen sind Polymethylmethacrylat (PMMA) bzw. Methylmethacrylat (MMA)-Copolymere [8]. Derartige Polymere besitzen keine kristallinen Anteile, sie sind rein amorph. Thermoplastische, amorphe Polymere haben gegenüber kristallinen Materialien keinen Schmelz- oder Gefrierpunkt, sondern einen Erweichungs- oder Einfrierbereich, den sogenannten Glasübergangsbereich [18]. Innerhalb dieses Temperaturbereichs geht beim Erwärmen das amorphe Polymer aus einem glasartig-spröden Zustand in einen gummi-elastischen Zustand über. Dieser Effekt resultiert aus dem Einsetzen der Mikrobrownschen Molekularbewegungen und führt zu Änderungen einer Reihe von physikalischen Eigenschaften des Materials, wie beispielsweise der Wärmekapazität, der Wärmeleitfähigkeit, des Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität. Mikrobrownsche Bewegungen sind dabei Gestaltänderungen der Makromoleküle, die aus Bewegungen von Polymerkettensegmenten resultieren [14].

Die gemessene Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) gilt als ein Maß für die Lage des Glasübergangsbereichs, die jedoch nichts über die Breite des Erweichungsbereichs aussagt. Diese Erweichungsbereiche können sich je nach Stoffzusammensetzung ohne weiteres über Temperaturspannen von 30 °C und mehr ausdehnen. Aufgrund der Änderung von mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften innerhalb des Glasübergangsbereichs lassen sich verschiedenste

Methoden zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen anwenden, die auf die jeweilige Eigenschaft als Messgröße ansprechen. Als gängige Bestimmungsverfahren für Polymere sind die Dynamische Differenzkalorimetrie [1, 10, 17] (DDK, im englischen: Differential Scanning Calorimetry [DSC]), die Thermomechanische Analyse (TMA) [1], die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)/Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA) [1, 11, 13, 21], das Torsionspendel [2], die dielektrische Spektroskopie und die Kernresonanzspektroskopie (NMR) in der Literatur bekannt. Jede Methode spricht hierbei auf andere Messgrößen an, wie z. B. Änderungen der Wärmekapazität, Änderungen des Längenausdehnungskoeffizienten, Änderungen des Schub- oder Elastizitätsmoduls bzw. der entsprechenden Speicher- oder Verlustmoduln bei dynamischen Messungen und Maxima des mechanischen oder des dielektrischen Verlustfaktors. Der Glasübergang ist keine echte thermodynamische Phasenumwandlung zweiter Ordnung, sondern ein kinetisch kontrollierter Übergang. Daher ist die gemessene Glasübergangstemperatur von der Messgeschwindigkeit bzw. von der Messfrequenz abhängig. Da die Prüfverfahren auf verschiedene Produkteigenschaften ansprechen, können die daraus resultierenden Glasübergangstemperaturen je nach Methode erheblich variieren, und die Ergebnisse sind nur bedingt oder gar nicht vergleichbar. Glasübergangstemperaturen sind deshalb nur als Näherungswert für die Lage des Erweichungs- und Einfrierbereichs zu verstehen.

Zement	Zusammensetzung Pulverkomponente	Zusammensetzung Zementflüssigkeit*	Pulver/Flüssigkeitsverhältnis
Cemex Isoplastic	84,3 Gew.% PMMA (mit 3 Gew.% Styrol) 13,0 Gew.% Bariumsulfat 2,7 Gew.% Dibenzoylperoxid	99,1 Gew.% MMA 0,9 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:14 ml
Cemex RX	88,3 Gew.% PMMA (mit 3 Gew.% Styrol) 9,0 Gew.% Bariumsulfat 2,7 Gew.% Dibenzoylperoxid	99,1 Gew.% MMA 0,9 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:14 ml
Cemex-Genta LV	82,8 Gew.% PMMA (mit 3 Gew.% Styrol) 10,0 Gew.% Bariumsulfat 3,0 Gew.% Dibenzoylperoxid 4,2 Gew.% Gentamicinsulfat	98,2 Gew.% MMA 1,8 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:14 ml
Cerafixgenta	87,3 Gew.% PMMA 9,0 Gew.% Zirkondioxid 0,9 Gew.% Dibenzoylperoxid 2,8 Gew.% Gentamicinsulfat	85,0 Gew.% MMA 13,0 Gew.% Butylmethacrylat 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	47,8 g:20 ml
CMWI Gentamicin	84,8 Gew.% PMMA 9,0 Gew.% Bariumsulfat 2,0 Gew.% Dibenzoylperoxid 4,2 Gew.% Gentamicinsulfat	99,2 Gew.% MMA 0,8 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:19,6 ml
CMW3 Gentamicin	83,9 Gew.% PMMA 10,0 Gew.% Bariumsulfat 1,9 Gew.% Dibenzoylperoxid 4,2 Gew.% Gentamicinsulfat	97,5 Gew.% MMA 2,5 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:19 ml
Duracem 3	79,7 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 8,8 Gew.% MMA-Butylmethacrylat-Copolymer 9,8 Gew.% Zirkondioxid 0,8 Gew.% Dicyclohexylphthalat 0,8 Gew.% Dibenzoylperoxid	83,7 Gew.% MMA 14,7 Gew.% Butylmethacrylat 1,6 Gew.% 2-[4-(Dimethylaminophenyl)]ethanol	48,4 g:19,2 ml
Endurance	67,0 Gew.% PMMA 21,1 Gew.% MMA-Styrol-Copolymer 10,0 Gew.% Bariumsulfat 1,9 Gew.% Dibenzoylperoxid	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:20 ml
Osteobond	87,5 Gew.% MMA-Styrol-Copolymer 10,0 Gew.% Bariumsulfat 2,5 Gew.% Dibenzoylperoxid	99,2 Gew.% MMA 0,8 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:20 ml
Osteopal	83,5 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 1,5 Gew.% Dibenzoylperoxid	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:20 ml
Osteopal G	79,5 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 1,5 Gew.% Dibenzoylperoxid 4,0 Gew.% Gentamicinsulfat	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	41,7 g:20 ml
Palacos R	84,2 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 0,8 Gew.% Dibenzoylperoxid	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g: 20 ml
Refabacin-Palacos R	82,1 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 0,8 Gew.% Dibenzoylperoxid 2,1 Gew.% Gentamicinsulfat	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40,8 g:20 ml
Paiamed	84,2 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 0,8 Gew.% Dibenzoylperoxid	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	44 g:20 ml
Palamed G	82,1 Gew.% MMA-Methylacrylat-Copolymer 15,0 Gew.% Zirkondioxid 0,8 Gew.% Dibenzoylperoxid 2,1 Gew.% Gentamicinsulfat	98,0 Gew.% MMA 2,0 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	44,9 g:20 ml
Surgical Simplex P	75,0 Gew.% MMA-Styrol-Copolymer 15,0 Gew.% Polymethylmethacrylat 10,0 Gew.% Bariumsulfat Polymerpulver enthält Peroxid	97,5 Gew.% MMA 2,5 Gew.% N,N-Dimethyl-p-Toluidin	40 g:20 ml

\* Zementflüssigkeiten sind stabilisiert mit Hydrochinon

Tab. I: Zusammensetzungen der untersuchten Zemente

PMMA-Knochenzemente besitzen im trockenen Zustand eine relativ hohe Glasübergangstemperatur gegenüber der Temperatur des menschlichen Körpers, der eigentlichen Anwendungstemperatur. Der Zement befindet sich in einem glasartig-spröden Zustand. Infolgedessen wurde postuliert, dass Knochenzemente mit hohen Glasübergangstemperaturen eine zu hohe Sprödigkeit besäßen, die für eine Vielzahl von Prothesenlockerungen mitverantwortlich wäre. Daher wurden Knochenzemente mit geringeren Glasübergangstemperaturen entwickelt durch den Zusatz von weichmachenden Comonomeren, wie z. B. Butyl-, Decyl- und Isobornylmethacrylat [15, 19, 22].

Eine niedrige Glasübergangstemperatur führt außerdem dazu, dass der Härtungsverlauf permanent bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur verläuft, was zu geringeren Restmonomergehalten führt [16]. Bisher wurden keine umfassenden Studien über die Glasübergangstemperaturen von kommerziellen Knochenzementen im trockenen und wassergesättigten Zustand publiziert. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Wasseraufnahme auf die Glasübergangstemperatur von kommerziellen PMMA-Knochenzementen darzulegen und die Bedeutung der Glasübergangstemperatur als Kenngröße für Knochenzemente zu verdeutlichen.

## Materialien und Methoden

Die kommerziellen Knochenzemente Cemex® Isoplastic, Cemex® RX, Cemex-Genta® LV (alle Tecres, Verona, Italien), Cerafixgenta® (Ceraver Osteal, Paris, Frankreich), CMW®1 Gentamicin, CMW®3 Gentamicin, Endurance® (alle DePuy Orthopaedics, Warsaw, USA), Duracem™ 3 (Sulzer Orthopedics, Baar, Schweiz), Osteobond® (Zimmer, Warsaw, USA), Osteopal®, Osteopal® G, Palacos® R, Refobacin-Palacos® R, Palamed®, Palamed® G (alle Merck Biomaterial, Darmstadt, Deutschland) und Surgical Simplex® P (Stryker Howmedica Osteonics, Limerick, Irland) wurden für die Untersuchungen herangezogen.

Neben dem Polymer enthält die Pulverkomponente eines Knochenzements noch Zirkoniumdioxid oder Bariumsulfat als Röntgenkontrastmittel. Dibenzoylperoxid dient als Polymerisationsinitiator. Die Zusammensetzung des Polymers im Zementpulver wurde analysiert mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie. Der Dibenzoylperoxidgehalt wurde durch Titration (iodometrisch) ermittelt, während der Gehalt an Röntgenkontrastmittel aus dem Glührückstand bei 700 °C berechnet wurde. Zusätzlich enthalten einige Zementpulver das Antibiotikum Gentamicinsulfat, dessen Gehalt per HPLC bestimmt wurde. Die Zusammensetzung der Flüssigkeitskomponenten wurden gaschromatographisch analysiert.

Die Knochenzemente wurden in einem Tiegel per Hand nach Herstellervorschrift angemischt. Nach Ende der Klebphase wurden die Zemente dem Tiegel entnommen, geknetet und zu Platten verpresst. Die ausgehärteten Zementplatten wurden mit einer Diamantsäge in Prüfkörper mit der Dimension 3 mm x 3 mm x 20 mm zersägt. Anschließend wurden die Probekörper in destilliertes Wasser oder trocken bei 37 °C eingelagert. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte an einem Dilatometer: BÄHR Gerätetyp: 803, wobei eine Parallelbestimmung an zwei Prüfkörpern durchgeführt wurde. Da bei dieser Methode nur die aktuelle Temperatur des Messraums in der Nähe der Prüfkörper aufgezeichnet werden kann, wurde bei diesem Messverfahren mit einer Heizrate von 1 °C/min. gearbeitet, um das thermische Gleichgewicht zwischen Messraum und Probekörper zu garantieren. Die Detektion der Längenänderung erfolgte durch einen analogen Wegaufnehmer. Unterhalb des Erweichungsbe-

reichs zeigt sich eine lineare Ausdehnung der Prüfkörper. Bei beginnender Erweichung kommt es zu einer scheinbaren Abnahme des Längenausdehnungskoeffizienten, die in einem Absinken des Prüfkörperschwerpunkts aufgrund der waagrechten Einspannung begründet ist. Die maximale Längenausdehnung, also das Maximum der Längenausdehnung/Temperaturkurve, wird als Glasübergangstemperatur definiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse der Zusammensetzungen der Pulver- und Flüssigkeitskomponenten sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerpulverkomponenten bestehen aus PMMA, das zum Teil Methylacrylat, Butylmethacrylat und Styrol als Comonomer enthält. Die CEMEX®-Zemente beinhalten im Pulver ein Styrol-Copolymer, dass in den Herstellerangaben nicht deklariert ist. Als Initiator der Polymerisation fungiert bei allen Zementen Dibenzoylperoxid. Zirkoniumdioxid und Bariumsulfat sind als Röntgenkontrastmittel den Zementpulvern zugesetzt. Die Flüssigkeiten bestehen aus MMA und dem Aktivator N,N-Dimethyl-p-toluidin. Nur zwei Zemente enthalten Butylmethacrylat als weichmachendes Comonomer in der Flüssigkeit. In dem Zement Duracem™ 3 wird 2-[4-(Dimethylaminophenyl)]ethanol als Aktivator für den Peroxidzerfall eingesetzt. Alle Flüssigkeiten enthalten Hydrochinon als Stabilisator, dessen Konzentration in der Tabelle nicht angegeben wurde. In der letzten Spalte befinden sich die vom Hersteller vorgegebenen Mischungsverhältnisse der Pulver- und Flüssigkeitskomponenten.

Um Glasübergangstemperaturen von wassergesättigten Materialien zu bestimmen, ist nicht jedes oben erwähnte Messverfahren geeignet, da feuchte Probekörper während des Aufheizvorgangs im Messgerät austrocknen können. So führt ein Heizlauf bei DDK/DSC-Messungen zu keinen effektiven Unterschieden zwischen trockenen und feuchten Proben [6]. Grund hierfür ist die geringe Probenmenge (10-20 mg) und die relativ hohe spezifische Oberfläche der Probe, die das Austrocknen während des Heizlaufs begünstigen. Zwar ist die DDK/DSC-Methode aufgrund der relativ hohen, anwendbaren Heizraten (10-20 °C/min.) eines der schnellsten Verfahren, doch ist dieses Verfahren für derartige Untersuchungen ungeeignet. Daher wurde die Thermodilatometrie angewandt, bei der größere Probekörper mit einer geringeren spezifischen Oberfläche eingesetzt werden. Bei diesem Verfahren wird die Längenänderung eines Prüfkörpers als Funktion der Temperatur gemessen. Die Änderung des Längenausdehnungskoeffizienten ist dabei direkt verknüpft mit

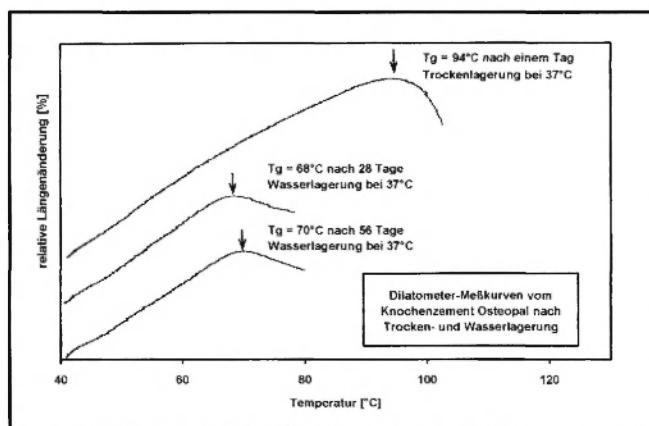


Abb. 1: Darstellung von drei exemplarischen Dilatometer-Messkurven.

Lagerungs- dauer	Osteopal		Palacos R		
	trocken bei 37 °C	in Wasser bei 37 °C	trocken bei 37 °C	in Wasser bei 37 °C	in Intralipid 10% bei 37 °C
1 Tag	94	92	90	86	80
7 Tage	-	85	-	78	73
14 Tage	92	84	86	66	66
28 Tage	93	68	86	67	67
56 Tage	-	70	-	67	67

Tab. 2: Glasübergangstemperaturen [°C] von Osteopal und Palacos bei verschiedenen Lagerungsbedingungen und Lagerungsdauer

der Glasübergangstemperatur. Das Austrocknen der Prüfkörper während des Heizlaufs spielt in der Temperaturspanne des Übergangsbereichs der wassergesättigten Proben nur eine untergeordnete Rolle. Ergebnisverfälschungen können jedoch bei Messung bis nahe an den Siedepunkt des Wassers auftreten, wodurch der Grenzbereich des Messerverfahrens deutlich wird.

Drei exemplarische Messkurven sind in der Abbildung 1 dargestellt. Sie zeigen die Längenänderungen von Probekörpern des Knochenzements Osteopal® in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurvenmaxima, die als Glasübergangstemperaturen definiert werden, sind klar zu erkennen. Deutlich wird der Unterschied zwischen trockenen und in Wasser eingelagerten Proben. Während sich die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Zemente bei Trockenlagerung nicht ändern, ist eine kontinuierliche Abnahme bei Wasserlagerung festzustellen. Veranschaulicht wird dies durch die Messergebnisse von den Zementen Palacos® und Osteopal® in Tabelle 2.

Schon nach einem Tag ergibt sich ein leichter Unterschied zwischen Trocken- und Wasserlagerung. Aufgrund der Wasseraufnahme sinken die Glasübergangstemperaturen von beiden Knochenzementen nach 28 Tagen um 20-25 °C ab. Nach dem Erreichen der Wassersättigung verbleiben die Glasübergangstemperaturen auf einem Niveau von 65-70 °C. Eine Einlagerung der Zementprobekörper von Palacos® in Intralipid® 10% bei 37 °C führt zu den gleichen Ergebnissen wie die Einlagerung in Wasser. Intralipid® ist eine Fettulsion zur künstlichen Ernährung und dient hier der Simulation der Körperflüssigkeit. Das Erweichungsverhalten des Knochenzements scheint durch Fett nicht beeinflusst zu werden. Weitere Ergebnisse der dilatometrischen Messungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen der trockenen Zemente liegen im Bereich von 80 °C bis 100 °C und sinken aufgrund der Wassereinlagerung nach vier bzw. acht Wochen um 20 °C bis 30 °C ab.

Die Lage des Glasübergangsbereichs ist von der chemischen Struktur des Polymers abhängig [4]. Der Einbau von Comonomeren, wie beispielsweise Methylacrylat oder Butylmethacrylat, führt zu einer besseren Beweglichkeit der Polymerketten des Polymethylmethacrylates. Durch diese Flexibilisierung reicht eine geringere Wärmemenge aus, um die Ketten zu Bewegungen anzuregen, was eine niedrigere Glasübergangstemperatur bewirkt. Wie in Tabelle 1 beschrieben, enthalten Knochenzemente Copolymeren mit den Comonomeren Styrol, Methylacrylat und Butylmethacrylat. Die Anteile der Comonomere im Copolymer sind in der Regel relativ gering, so dass ihre weichmachende Wirkung auf den Gesamtzement nicht immer eindeutig zu erkennen ist. In Abbildung 2 zeigt sich jedoch die Tendenz, dass Zemente mit MMA-Sty-

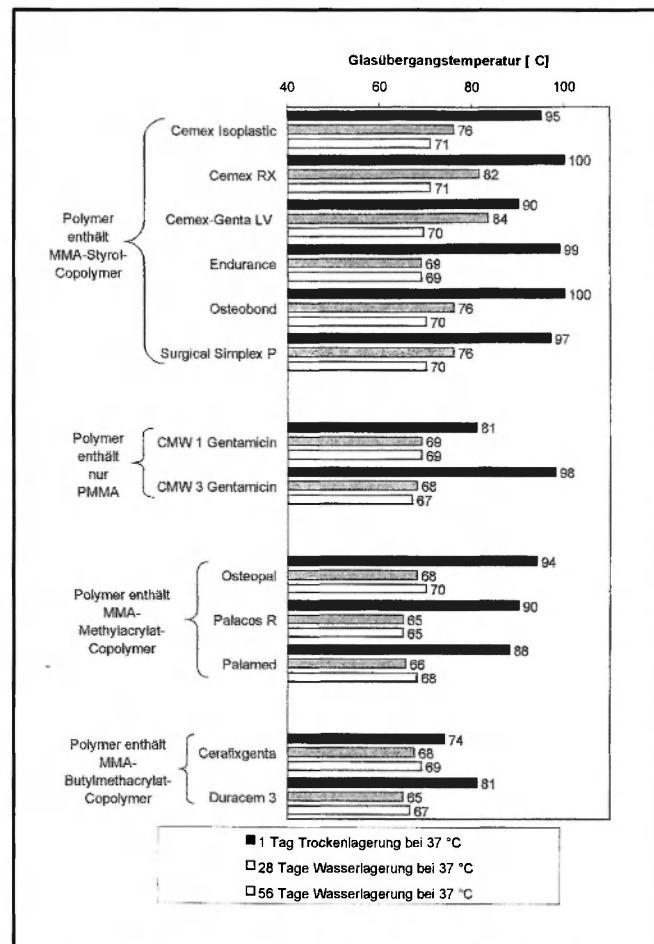


Abb. 2: Glasübertragungstemperaturen [°C] von verschiedenen Knochenzementen bei Trocken- und Wasserlagerung

rol-Copolymeren im trockenen Zustand eine höhere Glasübergangstemperatur besitzen als Zemente mit MMA-Methylacrylat-Copolymeren, und diese wiederum eine höhere Glasübergangstemperatur haben als MMA-Butylmethacrylat-Copolymeren. Aufgrund der Hydrophobie des Styrols verlangsamt sich die Wasseraufnahme, wodurch die styrolhaltigen Zemente später das Niveau der Wassersättigung erreichen. Insgesamt weisen die wassergesättigten, styrolhaltigen Zemente aber das gleiche Glasübergangsniveau von

Lagerungsdauer	1 Tag trocken bei 37 °C	28 Tage in Wasser bei 37 °C	56 Tage in Wasser bei 37 °C
Osteopal	94	68	70
Osteopal G*	92	68	68
Palacos R	90	65	65
Refabacin- Palacos R*	86	63	64
Palamed	88	66	68
Palamed G*	84	65	66

\*gentamicinhaltiger Zement

Tab. 3: Vergleich der Glasübergangstemperaturen [°C] von gentamicinhaltigen und wirkstofffreien Zementen

etwa 70 °C auf. Die weichmachende Wirkung des Wassers überdeckt hier den Effekt des Comonomereinbaus. Insgesamt liegt die Wasseraufnahme von PMMA-Knochenzementen in einem Bereich von 2 % [5]. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist kein signifikanter Einfluss des Antibiotikums Gentamicinsulfat auf die Glasübergangstemperatur zu konstatieren, wie die Vergleiche von gentamicinhaltigen und wirkstofffreien Zementen in Tabelle 3 verdeutlichen.

Der Restmonomergehalt an MMA wirkt weichmachend und senkt die Glasübergangstemperatur ab. Die Restgehalte an MMA liegen nach 24 Stunden im Bereich von 1-2 % [8] und sinken weiter bis auf Werte unter 0,5 %. Ein merklicher Effekt des Restmonomers auf die Glasübergangstemperatur ist daher nur bei schlecht ausgehärteten Materialien mit hohem MMA-Restanteil zu befürchten. Ein direkter Einfluss des Röntgenkontrastmittels auf die Glasübergangstemperatur ist ebenfalls nicht zu erwarten. Insgesamt liegen die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Zemente im wassergesättigten Zustand deutlich über der Körpertemperatur, und sollten bei der Anwendung einen stabilen Sitz der Prothese gewährleisten.

Der inzwischen vom Markt zurückgezogene Zement Bone-loc® enthält im Zementpulver nur MMA-Butylmethacrylat-Copolymer und in der Flüssigkeit 30 Gew.% Decylmethacrylat und 20 Gew.% Isobornylmethacrylat. Er besitzt im trocknen Zustand eine Glasübergangstemperatur von 52 °C [7] bzw. 60 °C (eigene Messung), und gehört zu den Zementen mit besserem Zähigkeitsverhalten. Da die Glasübergangstemperatur aber nur ein Maß für die Lage des Erweichungsbereichs ist, können Polymere schon unterhalb dieser Temperatur erweichen, wobei sie an Steifigkeit und Festigkeit verlieren. Zusätzlich führt, wie zuvor beschrieben, die Wasseraufnahme des Zements im Körper zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur. Da die Zemente mit zunehmendem viskoelastischen Verhalten eine höhere Kriechneigung zeigen [20], droht ein Einsinken der Prothese im Oberschenkelknochen [3, 9]. Die niedrige Glasübergangstemperatur und das entsprechende Erweichungsverhalten waren daher ein Grund, dass der Einsatz des Knochenzements Boneloc® zu einem klinischen Desaster führte [12]. Knochenzemente müssen daher eine Glasübergangstemperatur aufweisen, die eine erhebliche Spanne oberhalb der Körpertemperatur von 37 °C liegt.

## Fazit

Die Glasübergangstemperatur spielt als charakteristische Kenngröße für Knochenzemente eine wichtige Rolle. Zemente mit zu niedriger Glasübergangstemperatur können zu katastrophalen Ergebnissen in der Anwendung führen. Die untersuchten kommerziellen Knochenzemente besitzen im trockenen Zustand eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 80 °C bis 100 °C. Aufgrund der Wasseraufnahme sinken die Glasübergangstemperaturen um etwa 20 °C bis 30 °C ab, wobei bei allen untersuchten kommerziellen Knochenzementen nach Wassersättigung ein Niveau von 65 °C bis 70 °C erreicht wird. Dieses Niveau garantiert eine sichere Anwendung der untersuchten Zemente. Mit dem Dilatometrieverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde eine Methode entwickelt, die die Unterschiede zwischen trockenen und wassergesättigten Proben signifikant herausarbeitet.

## Abstract

The glass transition temperature has scarcely been considered as an important parameter for the characterization of

bone cements. But bone cements consisting of poly (methyl methacrylate) or copolymers of methyl methacrylate have a softening range as every thermoplastic material. The glass transition temperatures of bone cements in a dry state are in a range from 80 to 100 °C, which are high temperatures compared to the temperature of the human body. However, the in vivo water absorption of the cement results in a decreasing glass transition temperature of about 20 to 30 °C. If the applied copolymers have a high amount of softening comonomers, the difference between the body temperature and the beginning of the softening range will be seriously low. Thus, the cement will have an increasing tendency to creep. As a result the prosthesis might sink in the femur followed by a revision. The object of this work is the determination of the glass transition temperatures of dry and water-saturated commercial bone cements by the method of dilatometry. The analysed, water-saturated bone cements have glass transition temperatures of about 65 to 70 °C. Considering the clear difference between the glass transition temperature and the temperature of the human body, the risk of sinking of the implant caused by creep should be low.



**Dr. W. Ege**

Korrespondenzadresse  
Heraeus Kulzer GmbH  
& Co. KG  
Dr. W. Ege / Dr. K.-D. Kühn  
Philipp-Reis-Straße 8/13  
61273 Wehrheim  
E-Mail: klaus-dieter.kuehn@heraeus.com

## Akademischer Lebenslauf

1964	Abschluss des Chemiestudiums an der Technischen Universität Stuttgart
1964-1969	Polymerforschung bei Degussa
1970-1972	Technischer Manager bei Ultraform GmbH (Tochtergesellschaft BASF-Degussa)
1972-1974	Prozesstechniker bei Degussa
1974-1993	Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG, von Leiter Entwicklung Medizin
1983 bis 1993	Berater für Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG
seit 1993	

## Literatur

- [1] DIN EN 61006: Prüfmethoden zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Elektroisolierstoffen, 1993
- [2] DIN EN ISO 6721-2: Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften; Teil 2: Torsionspendel-Verfahren, 1996
- [3] Chwirut D. J.: Long-term compressive creep deformation and damage in acrylic bone cements, *J. Biomed. Mater. Res.* 18: 25-37, 1984
- [4] Donth E.-J.: Relaxation and thermodynamics in polymers: Glass transition, Akademie-Verlag, Berlin 1992
- [5] Ege W.: Knochenzemente. In: Planck H.: Kunststoffe und Elastomere in der Medizin. Kohlhammer, Stuttgart 112-121, 1993
- [6] Ege W., Kühn K.-D., Maurer H., Tuchscherer C.: Glass transition temperature of various bone cements. In: North Sea Biomaterials, The Hague, 177, 1998
- [7] Kindt-Larsen T., Smith D. B., Jensen J. S.: Innovations in acrylic bone cement and application equipment, *J. Appl. Biomater.* 6: 75-83, 1995
- [8] Kühn K.-D.: Bone Cements, Springer Verlag, Berlin 2000
- [9] Lewis G.: Properties of acrylic bone cement: State of the art review, *J. Biomed. Mater. Res.* 38: 155-182, 1997
- [10] Maffezzoli A., Ronca D., Guida G., Pochini I., Nicolais L.: In situ polymerization behaviour of bone cements, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 8: 75-83, 1997
- [11] Migliaresi C., Fambri L., Kolarik J.: Polymerization kinetics, glass transition temperatures and creep of acrylic bone cement, *Biomaterials* 15: 875-881, 1994
- [12] Nilsen A. R., Wiig M.: Total hip arthroplasty with Boneloc: Loosening in 102/157 cases after 0.5-3 years, *Acta Orthop Scand* 67: 57-59, 1996
- [13] Oysaed H.: Dynamic mechanical properties of multiphase acrylic systems, *J. Biomed. Mater. Res.* 24: 1037-1048, 1990
- [14] Schwarzl F. R.: Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren, Springer Verlag, Berlin 1990
- [15] Thanner J., Freij-Larsson C.: Evaluation of Boneloc. Chemical and mechanical properties, and a randomized clinical study of 30 total hip arthroplasties, *Acta Orthop. Scand.* 66: 207-214, 1995
- [16] Trap B., Wolff P., Jensen J.: Acrylic bone cements: residuals and extractability of methacrylate monomers and aromatic amines, *J. Appl. Biomater.* 3: 51-57, 1992
- [17] Vallo C. I., Montemartini P. E., Cuadrado T. R.: Effect of residual monomer content on some properties of poly(methyl methacrylate)-based bone cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 1367-1383, 1998
- [18] Vieweg R., Esser F.: Polymethylmethacrylate, C. Hauser Verlag, München 1975
- [19] Wedderkopp N., Andersen-Ranberg F., Andersen M. B., Termansen N. B.: Aseptic loosening of Boneloc cemented prostheses, *Intern. Orthop.* 21: 87-89, 1997
- [20] Wheeler J. P. G., Miles A. W., Clift S. E.: The influence of the time-dependent properties of bone cement on stress in the femoral cement mantle of total hip arthroplasty, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 10: 497-501, 1999
- [21] Yang J.-M., Li H.-M., Yang M.-C., Shih C.-H.: Characterization of acrylic bone cement using dynamic mechanical analysis, *J. Biomed. Mater. Res.* 48: 52-60, 1999.
- [22] Yetkinler D. N., Litsky A. S.: Viscoelastic behaviour of acrylic bone cements, *Biomaterials* 19: 1551-1559, 1998