

Aus dem Zentrum für Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Bewertung des Belastungs- und Verformungsverhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendungen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Ilona Kallage

aus Vechta

Datum der Promotion: 27.02.2015

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis.....	1
I. Abstrakt.....	4
II. Abstract.....	6
III. Abkürzungsverzeichnis.....	8
1. Einleitung.....	9
2. Literaturübersicht.....	12
2.1. Aromatische Polyetherketone/ Polyaryletherketone (PAEK).....	12
2.1.1. Polyetheretherketon (PEEK).....	13
2.1.1.1 Geschichtlicher Hintergrund zu PEEK	13
2.1.1.2 Eigenschaften von PEEK.....	14
2.1.1.2.1 Chemische Eigenschaften	15
2.1.1.2.2 Mechanische Eigenschaften.....	15
2.1.1.2.3 Thermische Eigenschaften.....	15
2.1.1.2.4 Resistenz gegen Strahlung.....	16
2.1.1.2.5 Elektrische Eigenschaften.....	16
2.1.1.2.6 Biokompatibilität und Bioaktivität.....	17
2.1.1.3 Vor- und Nachteile von PEEK im Überblick.....	20
2.1.1.3.1 Vorteile.....	20
2.1.1.3.2 Nachteile.....	20
2.1.2. Verarbeitungsmöglichkeiten von PEEK.....	20
2.1.2.1 Extrudieren/ Strangpressen.....	21
2.1.2.2 Spritzgießen.....	21
2.1.2.3 Pressen.....	22
2.1.2.4 Kalandrieren	23
2.1.2.5 Spanabtrag.....	23
2.1.2.6 Lasersintern.....	23
2.1.3. PEEK-Sorten	24
2.1.3.1 Ungefülltes PEEK.....	24
2.1.3.2 TiO ₂ -gefülltes PEEK.....	24
2.1.3.3 Glasfaser-verstärktes PEEK.....	24
2.1.3.4 Kohlefaser-verstärktes PEEK.....	25

Inhaltsverzeichnis

2.1.3.5 Abgeschmiertes PEEK	25
2.1.4. PEEK-Sorten in der Medizin.....	26
2.2. Einsatzgebiete von PEEK.....	28
2.2.1. Industrie.....	29
2.2.2. Medizin.....	29
2.2.2.1 Humanmedizin.....	29
2.2.2.1.1 Orthopädie.....	31
2.2.2.1.2 Traumatologie.....	32
2.2.2.1.3 Gründe für PEEK als alternatives Implantationsmaterial zu Titan.....	32
2.2.2.2 Veterinärmedizin.....	35
2.2.2.3 Zahnmedizin.....	36
2.2.2.3.1 Prothetik.....	36
2.2.2.3.2 Implantologie.....	38
2.2.2.3.3 Implantate auf PEEK-Basis.....	39
2.3. Physikalische Kennwerte	41
2.3.1. Elastizitätsmodul E (E-Modul).....	41
2.3.2. Elastizitätsgrenze.....	41
2.3.3. Biegefestigkeit.....	41
2.3.4. Druckfestigkeit.....	41
3. Zielstellung.....	42
4. Material und Methoden	44
4.1. Material.....	45
4.1.1. Ausgangsmaterialien.....	45
4.1.2. Probenherstellung.....	46
4.1.2.1 Zylinder für Druckversuche.....	47
4.1.2.2 Bälkchen für Biegeversuche.....	48
4.1.3. Lagerung der Prüfkörper.....	48
4.1.3.1 Trockenlagerung.....	48
4.1.3.2 Inkubation.....	49
4.2. Methoden.....	51
4.2.1. Aufbau und Funktion der Universalprüfmaschine.....	51
4.2.1.1 Statische Druckversuche.....	54
4.2.1.2 Dynamische Druckversuche.....	54
4.2.1.3 Biegeversuche.....	55

4.2.2. Statistische Auswertung.....	56
4.2.2.1 Boxplots.....	56
5. Ergebnisse.....	57
5.1. Versuche nach Trockenlagerung.....	57
5.1.1. Druckversuche	57
5.1.1.1 Ungefülltes PEEK.....	58
5.1.1.2 PEEK mit Füllstoff.....	62
5.1.1.2.1 Titandioxid.....	62
5.1.1.2.2 Bariumsulfat.....	66
5.1.1.2.3 Glasfasern.....	70
5.1.1.2.4 Kurze Kohlefasern.....	72
5.1.1.2.5 Endlosfasern.....	77
5.1.2. Biegeversuche	82
5.2. Versuche nach Inkubation.....	84
5.2.1. Statische Druckversuche.....	84
5.2.2. Zyklische Dauerbelastungsversuche.....	85
5.2.3. Biegeversuche	86
6. Diskussion.....	88
6.1. Prüfverfahren (Zwick-Universalprüfmaschine).....	88
6.2. PEEK-Materialien.....	89
6.2.1. Einflussfaktoren bei der Produktion.....	91
6.2.1.1 Einfluss von Füllstoffen.....	92
6.2.1.1.1 PEEK mit Pulveranteil	93
6.2.1.1.2 PEEK mit Faseranteil.....	96
6.2.2. Einflussfaktoren bei der weiteren Bearbeitung.....	104
6.2.2.1 Dimension.....	104
6.2.2.2 Einfluss durch Inkubation.....	105
7. Schlussfolgerung.....	107
8. Zusammenfassung.....	109
9. Literaturverzeichnis.....	111

I. ABSTRAKT

Das Polyetheretherketon (PEEK) ist ein Kunststoff mit außergewöhnlichen mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften, der zuerst Verwendung in der Raumfahrtindustrie fand. Er verbreitet sich seitdem zunehmend nicht nur in vielen Industriezweigen, sondern seit 1991 mit der FDA-Zulassung auch im medizinischen Bereich. Besonders auf dem Gebiet der Orthopädie (z. B. Wirbelsäulenimplantate) verdrängt er das steife Metall Titan inzwischen fast vollständig. Hingegen ist PEEK in der Zahnmedizin kaum gebräuchlich, obwohl die dort verwendeten Materialien Titan, Keramiken und Kunststoffe jeweils mit Problemen behaftet sind. Bei den Implantaten aus Titan ist das Hauptproblem der Stress-Shielding-Effekt und die Gefahr allergischer Reaktionen, während die zierlichen Keramikimplantate unter Druck zu leicht brechen.

Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung verschiedener PEEK-Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in der Zahnmedizin. Die zentrale Frage war, ob diese in der Lage wären, die Anforderungen an das ideale Implantat - ohne die oben genannten Nachteile - zu erfüllen. Im Vergleich der von den Autoren in den mechanischen Versuchen ermittelten Daten mit den von den Herstellern angegebenen mechanischen Kennwerten sollten die Vor- und Nachteile jedes PEEK-Materials erörtert werden. Zusätzlich sollte der Einfluß einer Inkubation von bis zu drei Monaten in Ringer-Lösung bei 37 °C vor der Messung auf die mechanischen Eigenschaften beurteilt werden.

Von 11 PEEK-Materialien und PEEK-Compounds mit unterschiedlichen Füllstoffen wurden 664 Prüfkörper (Zylinder und Bälkchen) gefertigt. Mit der Zwick-Universalprüfmaschine wurden in Druck- und Biegeversuchen die folgenden Daten ermittelt und statistisch ausgewertet: E-Modul, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und Elastizitätsgrenze. Diese Werte der PEEK-Materialien und Compounds wurden miteinander verglichen und beurteilt.

Alle untersuchten Materialien erwiesen sich als geeignet für den Einsatz in dentalen Implantaten; sie erfüllten alle die ISO Norm 1567. Der Einfluß einer Inkubation auf die mechanischen Eigenschaften ist zu vernachlässigen. Die größten Vorteile von PEEK gegenüber Titan sind der ausbleibende Stress-shielding Effekt, die Röntgenopaleszenz, seine Biokompatibilität und ein dem Knochen ähnlicher E-Modul.

Die Möglichkeit, den E-Modul durch Einsatz verschiedener Pulver, Glasfasern oder Kohlefasern an die individuellen Erfordernisse anzupassen, macht PEEK zu einem sehr vielversprechenden Ersatz für die bisher in der Zahnmedizin verwendeten Materialien.

II. ABSTRACT

Evaluation of the deformation under mechanical stress of selected PEEK-Compounds for dental use

Polyetheretherketon (PEEK) is a polymer with extraordinary mechanical, chemical and thermal properties, which was at first used in the aerospace industry. It becomes more and more popular, not only in many branches of industry but since 1991 with the FDA approval in the medical science as well. Especially in orthopedics (e.g. *intervertebral fusion cages*) it supersedes the stiff metal titanium in the meantime almost completely. In dental medicine instead it is not common although the known materials titanium, ceramics and synthetics are each afflicted with disadvantages. The main difficulty with titanium is the stress-shielding effect and the potential of allergic reactions, while the fragile ceramics break too easily under pressure.

The aim of this study was to evaluate different PEEK-materials for their suitability to be used in dentistry. The central question was, if they could fulfill the requirements for the ideal implantate without the disadvantages named below. By comparing the mechanical values given by the companies with data raised by the authors in the mechanical tests benefits and disadvantages for each PEEK material should be discussed. In addition the influence of incubation on the mechanical properties up to three month in ringer solution at 37 °C before measuring should be evaluated, too.

From 11 materials of PEEK and PEEK compounds with different fillings 664 specimens (cylindric and rectangular) have been made. With the Zwick material tests machine the following data were captured in tensile and flexure tests and processed statistically: Youngs modululs, compressive strength, tensile strength and elastic limit.

These values from PEEK and PEEK-Compounds with different powders and fibres have been compared and discussed.

All tested materials were suitable to be used in dental implants; they fulfilled the ISO-Norm 1567. The effect of incubation on the mechanical properties is negligible. The main advantage from PEEK over titanium is the missing stress-shielding effect, its opalescence in radiology, its biocompatibility and the Young's modulus similar to that of the bone.

The possibility to adjust the Young's modulus to the individual requirements by using different compounds as powder, fibreglass or carbon-fibre makes PEEK very promising to replace the known materials in dental medicine, too.

III. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ASTM	American Society for Testing and Materials
β-TCP	Beta-Tricalciumphosphat
Ca	Calcium
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
CFR	Carbon Fibre Reinforced
CNC	Computerized Numerical Control
CT	Computertomographie
DIN	Deutsches Institut für Normung
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Norm
FDA	Food and Drug Administration
FEM	Finite Element Methode
HA	Hydroxylapatit
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
ICI	Imperial Chemical Industry
ISO	International Standards Organisation
LTT	Lymphozyten-Transformationstest
MEM	Minimal Essential Medium (Nährmedium)
MKG-Chirurgie	Mund-Kiefer-Gesichts-Chirurgie
MRT	Magnetresonanztomographie
PAEK	Polyaryletherketone/ arom. Polyetherketone
PEEK	Polyetheretherketon
PEEEK	Polyetheretheretherketon
PEKEKK	Polyetherketonetherketonketon
PEKK	Polyetherketonketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
SIS	Spinales Implantationssystem
SLS	Selektives Laser Sintering
T _g und T _m	Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur
USP	United States Pharmacopeia
vs.	versus

1. EINLEITUNG

Kunststoffe sind weltweit verbreitet und aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Mit der Entdeckung und stetigen Weiterentwicklung temperaturfester Hochleistungskunststoffe, zu denen die Thermoplaste gehören, haben sich der Industrie völlig neue Möglichkeiten eröffnet. Charakteristisch für alle Thermoplaste ist eine fehlende Vernetzung der Polymerketten. Diese können bei Erwärmung bis zur Fließbarkeit aneinander vorbei gleiten, so dass sich der Kunststoff beliebig verformen lässt und beim Erkalten in seinem neuen Zustand verhärtet (Brockmann 2000).

Zu den Hochleistungskunststoffen gehört auch die Gruppe der aromatischen Polyetherketone mit ihrem bekanntesten Vertreter: Polyetheretherketon (PEEK). Dieses hat sich seit seiner Entdeckung Ende der siebziger Jahre von einem Spezialmaterial für ein begrenztes Einsatzgebiet in der Luft- und Raumfahrtindustrie zu einem weltweit verbreiteten Hochleistungskunststoff entwickelt, durch dessen stetig steigende Nachfrage kontinuierlich neue Märkte mit bedeutenden Umsätzen entstehen. Das Besondere an PEEK-Polymeren ist ihre Kombination herausragender mechanischer und chemischer Eigenschaften, die über einen großen Temperaturbereich erhalten bleiben (Kurtz und Devine 2007).

Auch Medizinforscher wurden sehr schnell auf PEEK aufmerksam und konnten durch zahlreiche *in vitro*- und *in vivo*-Studien dessen herausragende Biokompatibilität nachweisen (Williams et al. 1987, Brown et al. 1990, Wenz et al. 1990, Morrison et al. 1995, Katzer et al. 2002). Des Weiteren lässt sich PEEK mit den in der Medizin gängigen Verfahren sterilisieren und verursacht bei bildgebenden Verfahren keine Artefakte. Nach der erfolgreichen Zulassung für den Einsatz in der Medizin Ende 1999 wurden PEEK-Implantate vor allem in der Wirbelsäulenchirurgie in Form von *Fusion cages* schnell zu einer Alternative für die bisher verwendeten Implantate aus Titan, die sie zunehmend verdrängen (Liao 1994, Kelsey et al. 1997, Corvelli et al. 1997). Nachteilig für Implantate aus Titan ist der sogenannte *Stress-shielding-Effekt*: Durch ihre hohe Steifigkeit kommt es an der Knochen-Implantat-Kontaktzone zu Einbußen der Festigkeit und Qualität des Knochens (Brown und Ring 1985, Huiskes

et al. 1992, Uthoff et al. 2006), weil die physiologische Belastung, die der Knochen für die Aufrechterhaltung seiner Struktur braucht, durch das Implantat abgeschirmt wird.

In der Zahnmedizin kommen Kunststoffe seit Jahren erfolgreich zur Anwendung, doch ist der Einsatz von PEEK bis heute begrenzt. Kommerziell erhältlich sind bisher lediglich einteilige Implantatsysteme aus dem französischsprachigen Raum, ferner Rohlinge, sogenannte *Blanks*, für CNC-Fräsmaschinen (Computerized Numerical Control, CNC) in der Zahntechnik und provisorische *Abutments* (Implantataufbauten) aus PEEK, zu denen es erste Studien gibt (Santing et al. 2010).

In der Vergangenheit wurden zahnmedizinische Werkstoffe vorrangig im Hinblick auf ihre Festigkeitseigenschaften optimiert, weshalb Metalle und deren Legierungen zum Einsatz kamen. Heute richtet sich der Fokus vermehrt auf die Biokompatibilität und Bioadaptation der Materialien, d. h. auf eine verträgliche, strukturelle und funktionelle Eingliederung des Fremdmaterials in das umliegende vitale Gewebe sowie auf die sogenannte Osseointegration bei Implantaten (Barkarmo et al. 2013). Unter anderem verstärken zunehmend auftretende Metallunverträglichkeiten (Thomas et al. 2006, Valentine-Thon et al. 2006) mittlerweile die Forderung nach dem Einsatz metallfreier Materialien auch in der Zahnmedizin.

Hochleistungskunststoffe wie PEEK bieten aufgrund ihrer beliebigen Formbarkeit gegenüber Metallen und Keramiken erhebliche Vorteile und können durch Zufügen sogenannter *Compounds* (Füllstoffe) in Bezug auf ihr E-Modul entsprechend den jeweiligen Anforderungen, beispielsweise an die Eigenschaften von Knochen, angepasst werden (Skinner 1988). Dementsprechend könnte PEEK auch in der Zahnmedizin, speziell in der Implantologie, ein alternatives Material darstellen.

Da die jeweils von den Herstellern bei kommerziell erhältlichem PEEK mitgelieferten Kenndaten wissenschaftlich nicht nachvollziehbar sind, lassen sich trotz der positiven Erfahrungen und vielversprechenden Studien die mechanischen Eigenschaften auch der mit unterschiedlichen Compounds versetzten PEEK-Sorten nicht miteinander vergleichen.

Aufgabe dieser Arbeit ist daher ein direkter Vergleich verschiedener PEEK-Sorten hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften vor dem Hintergrund einer etwaigen Anwendbarkeit in der Zahnmedizin. Kommerziell erhältliche PEEK-Sorten unterschiedlicher Hersteller und mit verschiedenen Füllstoffen sollen unter einheitlichen Bedingungen mechanischen Prüfungen unterzogen werden, um die Plausibilität des Einsatzes von PEEK in der Zahnmedizin zu evaluieren.

2. LITERATURÜBERSICHT

2.1. Aromatische Polyetherketone/ Polyaryletherketone (PAEK)

Die Familie der linearen aromatischen Polyetherketone besteht aus zahlreichen Variationen, deren Grundstruktur eine Kette aus sich wiederholenden Monomeren aus Ether und Ketonen bildet (s. Abbildung 1).

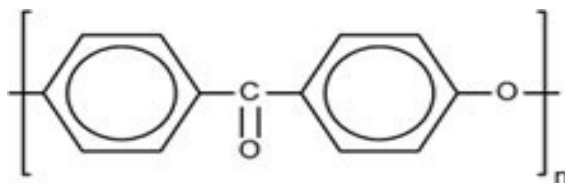


Abbildung 1: Allgemeine Struktur von Polyetherketonen (Zeus Industrial Products, Inc. 2005)

Zu der PAEK-Gruppe gehören folgende Kunststoffe

- PEEK = Polyetheretherketon
- PEKK = Polyetherketonketon
- PEEKK = Polyetheretherketonketon
- PEKEKK = Polyetherketonetherketonketon
- PEEEEK = Polyetheretheretherketon

Die PAEK-Polymerisation kann auf zwei Wegen erfolgen (Kurtz und Devine 2007):

1.) Elektrophiler Weg:

aromatische Ethergruppen werden durch Carbonylbindungen (Ketogruppen) miteinander verbunden

2.) Nukleophiler Weg (Polykondensation):

aromatische Ketone werden durch Ethergruppen miteinander verbunden

Bei der stufenweise ablaufenden Polykondensationsreaktion wird jeweils ein Nebenprodukt abgespalten und aus dem weiteren Reaktionsverlauf entfernt. Aromatische Polyetherketone entstehen hierbei durch Alkylierung von Bisphenol-Salzen, indem 4,4'-Difluorobenzophenon mit einem Hydrochinonsalz in Anwesenheit von Diphenyl-

sulfon und Kaliumcarbonat, wie in Abbildung 2 dargestellt, reagiert (Wintermantel und Ha 2009, Kemmish 2010).

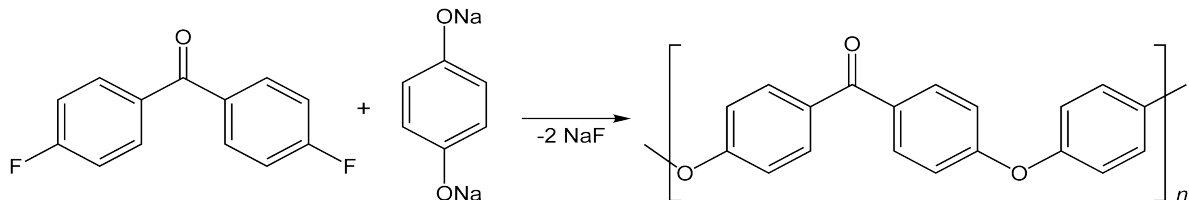


Abbildung 2: Polykondensation/ Nukleophiler Weg von PAEK (Wintermantel und Ha 2009)

2.1.1. Polyetheretherketon (PEEK)

Der bei weitem bedeutsamste hochtemperaturfeste Kunststoff der PAEK-Familie ist das Polyetheretherketon, kurz PEEK genannt, dessen Strukturformel in Abbildung 3 dargestellt ist. Es handelt sich um einen teilkristallinen, farblosen Thermoplast, der mittlerweile in vielen technischen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommt.

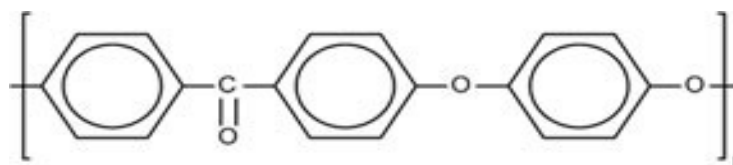


Abbildung 3: Strukturformel von PEEK (Zeus Industrial Products, Inc. 2005)

2.1.1.1 Geschichtlicher Hintergrund zu PEEK

Die Entdeckung der Polyetheretherketone begann in den 1970er Jahren. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften dieses zunächst nur in der Raumfahrtindustrie eingesetzten Thermoplasts interessierten sich bald andere Industriezweige für ihn. Die Implantatforschung wurde ebenfalls auf den neuartigen Werkstoff aufmerksam, dessen Bedeutung als Alternative zu Metallen auch in vielen anderen medizinischen Bereichen kontinuierlich zunimmt (Kurtz und Devine 2007). In Tabelle 1 sind die bedeutenden Fortschritte zusammengefasst.

Literaturübersicht

Tabelle 1: Entwicklungsgeschichte der Polyetheretherketone (PEEK)

in 1970er	Rose et al. (Fa. ICI): Basierend auf dem Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polysulfonen Bildung von Polymeren → PAEK eines der ersten Produkte
1977	Patent auf nukleophilen Reaktionsweg zur Herstellung von PAEK-Polymeren (Fa. ICI) → Polyetheretherketon B (PEEK) erstes Designer-Polymer
1978	Markteinführung von Victrex-PEEK® für Industrierzwecke (Raumfahrtindustrie)
1990	Testung von Victrex-PEEK® in Laborstudien als Ersatz für metallische Implantat-Komponenten (Orthopädie/ Traumatologie)
1991	Beginn der prospektiven multizentrischen Studie für eine Zertifizierung durch die FDA (Food and Drug Administration)
1998	Markteinführung von PEEK-OPTIMA® (Fa. Victrex) für Langzeitimplantate
1999	Zulassung von PEEK-OPTIMA® durch die FDA
	PEEK kommerziell als Biomaterial für Implantate erhältlich (Fa. Invibio) Erste Implantation eines <i>intervertebral fusion cages</i> aus PEEK
2001	Herstellung von PEEK-OPTIMA® für Langzeitimplantate (Invibio Biomaterial Solutions)

2.1.1.2 Eigenschaften von PEEK

Tabelle 2 : Allgemeine Kenndaten von PEEK (van der Vegt und Govaert 2003)

Kenndaten	Einheit	Wert
Dichte	kg/m ³	1320
Elastizitätsmodul (E-Modul)	GPa	3,6
Zugwiderstand/Zerreißfestigkeit	MPa	90-100
Reißdehnung	%	50
Notch Test ¹	KJ/m ²	55
Glasübergangstemperatur	°C	143
Schmelzpunkt	°C	~ 343
Wärmeleitfähigkeit	W/ (m · K)	0,25
Wasseraufnahme, 24 Std. (ASTM D 570)	%	0,5

¹ Notch-Test: Prüfmethode zur Bestimmung des langsamen Risswachstumsverhalten

2.1.1.2.1 Chemische Eigenschaften

PEEK ist nach Polymerisation chemisch inert und widerstandsfähig gegenüber den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Bei Raumtemperatur kann es lediglich in konzentrierter Schwefelsäure (98%ig) gelöst werden (Ha et al. 1997).

Ermüdungsexperimente in Salzlösung bei Temperaturen zwischen 37 °C und 98 °C hatten keinen Einfluss auf die mechanischen Biegeeigenschaften von PEEK (Zhang et al. 1996).

Hervorzuheben ist ebenfalls die ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit. Auch nach mehreren 1000 Stunden in heißem Wasser mit Temperaturen von über 250 °C bleibt PEEK unverändert (Stober et al. 1984, Searle und Pfeiffer 1985, Boinard et al. 2000).

2.1.1.2.2 Mechanische Eigenschaften

Alle PEEK-Polymere zeichnen sich gegenüber vielen anderen technischen Thermoplasten dadurch aus, dass ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften (Härte, Steifigkeit, Festigkeit) über ein breites Temperaturspektrum erhalten bleiben (Kurtz und Devine 2007). Die auftretende Verformung ist selbst bei hohen Temperaturen für ein semikristallines Polymer minimal.

Eine sehr gute Schlag- und Stoßzähigkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur hebt PEEK ebenfalls aus der Gruppe der Hochleistungskunststoffe deutlich hervor (Hamdan und Swallowe 1996, Cady et al. 2003, Rae et al. 2007). Des Weiteren sind ein nur mäßig ausgeprägtes Kriechverhalten und die aufgrund eines geringen Reibungskoeffizienten positiven Gleit- und Verschleißigenschaften zu erwähnen.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PEEK lässt sich durch Verstärkung mit Fasern oder Partikeln erzielen (Wintermantel und Ha 2009) .

2.1.1.2.3 Thermische Eigenschaften

Die Anordnung der Ether- und Ketongruppen sowie ihr Verhältnis zueinander haben einen entscheidenden Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g) sowie auf den Schmelzpunkt (T_m).

Die sogenannte Glasübergangstemperatur bezeichnet den Temperaturbereich, in dem ein amorpher Thermoplast vollständig erweicht. Da es sich bei PEEK um einen teilkristallinen Thermoplast handelt, schmelzen bei dessen Glasübergangstemperatur von rund 143 °C zunächst nur die amorphen Anteile. Erst nach Überschreiten des Schmelzpunktes tritt ab einer Temperatur von 343 °C auch eine Auflösung kristalliner Anteile auf (Kurtz und Devine 2007).

Durch Erhöhung des Anteils an Ketonen wird die Polymerkette zunehmend steifer, was zu höheren Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkten führt und somit entsprechende Auswirkungen auf die Hitzeresistenz und Aufbereitungstemperaturen (max. 350 - 430 °C) hat. Erst bei Temperaturen deutlich über denen der Verarbeitung entstehen flüchtige Abbauprodukte (Hay und Kemmish 1987, Cole und Casella 1992/1993, Buggy und Carew 1994).

PEEK-Polymere besitzen eine gute Flammfestigkeit. Da im Fall des Verbrennens bei einer geringen Wärmeabgabe nur minimale Mengen toxischer oder ätzender Dämpfe entstehen, eignet sich der Werkstoff PEEK sehr gut für den Einsatz im Innenbereich von Flugzeugen.

2.1.1.2.4 Resistenz gegen Strahlung

Eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Röntgen- und γ -Strahlen prädestiniert PEEK-Polymere auch für den Einsatz in der Medizin, zumal bei einer ionisierenden Bestrahlung von PEEK keine freien Radikale entstehen (Sasuga und Hagiwara 1987, Li et al. 1999). Lediglich UV-Strahlen verursachen eine Degradation dieses Thermoplasten, welche durch eine Schutzschicht verhindert werden kann.

2.1.1.2.5 Elektrische Eigenschaften

PEEK besitzt hervorragende dielektrische Eigenschaften mit hohen Durchgangs- und Oberflächenwiderständen. Diese bleiben sogar bis zu Temperaturen von ca. 200 °C erhalten, so dass dieses Polymer bestens für elektrotechnische Anwendungen unter anspruchsvollen Bedingungen als Isoliermaterial geeignet ist.

2.1.1.2.6 Biokompatibilität und Bioaktivität

Der Aspekt der Biokompatibilität von PEEK wurde erstmals in den 1980er Jahren thematisiert, als sich Medizinforscher für PEEK als möglichen Implantat-Werkstoff zu interessieren begannen (Williams et al. 1987). Ein Stoff gilt als biokompatibel, wenn er keinen negativen Einfluss auf die Lebewesen in der Umgebung hat. In der Medizin sind die Art des Kontaktes (Haut, Blut, Fettgewebe u. a.) sowie die Verweildauer als entscheidende Kriterien für die Beurteilung der Biokompatibilität heranzuziehen.

Der Begriff der Bioaktivität wird in der Endoprothetik für implantierbare medizinische Systeme verwendet, welche auf Basis biophysikalischer, biochemischer und physikochemischer Einflussgrößen eine gezielte Wechselwirkung zwischen Implantat und biologischem Umfeld ermöglichen (Bundesministerium für Bildung und Forschung 2007). Bioaktive Implantate bewirken z. B. eine Bindung oder Adhäsion von Knochen an ihrer Grenzschicht oder fördern die Neubildung von Gewebe (Norton et al. 2006).

Für den Einsatz von PEEK in der Implantologie musste die Unbedenklichkeit durch die FDA (Food and Drug Administration, USA) bestätigt und in einer sogenannten *Device Master File* hinterlegt werden. Die FDA regelt neben der Zulassung von Arzneimitteln unter anderem den sicheren Gebrauch von Kunststoffen bei Verarbeitung, Handhabung, Verpackung, Transport und Anwendung im Kontakt mit Lebensmitteln. Sie entspricht dem Bundesgesundheitsamt in Deutschland (GE Plastics 2001).

Zur Prüfung der Biokompatibilität werden verschiedene biologische Substanzen und Implantate in Laborversuchen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit im menschlichen wie auch im tierischen Körper überprüft. Diese aufwendigen Testreihen sind Bestandteil der weltweit strengen Zulassungen für Implantate und Medikamente (Endprodukte).

PEEK Polymere zeigen sich in den standardisierten Biokompatibilitätsprüfungen für Kunststoffe in Medizinprodukten (EN ISO 10993 1-20 sowie US Pharmacopeia (USP) General Chapter 88) inert gegenüber Körperflüssigkeiten und verursachen keine nachteiligen Effekte. Sie sind nicht zytotoxisch (Morrison et al. 1995, Katzer et al. 2002), rufen keine Hautrötungen oder Ödeme hervor und provozieren keine biologischen Reaktionen (Evonik Industries 2010).

Bei der DIN EN ISO 10993 handelt es sich um eine Auflistung erforderlicher Tests (1 - 20) für die Bewertung von Medizinprodukten und Ausgangsstoffen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit dem Körper. Nach ihr haben sich Hersteller und Prüflaboratorien zu richten. Neben den biologischen Untersuchungen legt diese Normenreihe zudem physikalisch-chemische Prüfungen, qualitative und quantitative Nachweise von entstehenden Abbauprodukten sowie die Einhaltung von Grenzwerten eventuell aus dem Werkstoff herauslösbarer Substanzen genau fest.

Gemäß USP werden die Kunststoffe in sechs Klassen (I - VI) eingeteilt. Die höchsten Ansprüche bezüglich der Unbedenklichkeit müssen Stoffe der Klasse VI erfüllen, zu denen auch PEEK gehört.

Für die biologische Reaktivität *in vivo* sind folgende Tests zu durchlaufen:

1. Akute systemische Toxizität (vier verschiedene Extraktionsmedien bei 70 °C für 24 h)
2. Irritationstest: intrakutane Injektion (vier verschiedene Extraktionsmedien, 70 °C, 24 h)
3. Implantationstest: intramuskuläre Injektion für sieben Tage bei Kaninchen

Neben der nachzuweisenden Unbedenklichkeit erzeugte PEEK beim letztgenannten Test keinerlei Entfärbung, Verkapselung, Infektionen, Blutungen oder Nekrosen (Evonik Industries 2011).

Für die biologische Reaktivität *in vitro* ist gemäß USP Chapter 87 folgender Test durchzuführen: Zytotoxizität - L929 MEM Elution bei 37 °C für 24 Stunden.

Dieser entspricht der EN ISO 10993-5 (Prüfungen auf in vitro-Zytotoxizität).

Für den Langzeitkontakt mit Körpergewebe wurde die Biokompatibilität noch mit folgenden zusätzlichen Tests nach EN ISO 10993 überprüft:

1. Hämkompatibilität (EN ISO 10993-4)
2. Subkutane Implantation für 12 Wochen (EN ISO 10993-6)
3. Genotoxizität im Ames Test, Chromosomenaberrationstest und Maus Lymphoma Test (EN ISO 10993-3)
4. Subchronische systemische Toxizität (EN ISO 10993-11)
5. Untersuchung der Zusammensetzung und auf extrahierbare Bestandteile (EN ISO 10993-18)

Insgesamt führten sowohl die *in vitro*-, als auch *in vivo*-Studien, die mittlerweile seit über zwei Jahrzehnten durchgeführt werden, zu der Erkenntnis, dass sich PEEK auch in Kombination mit anderen Biomaterialien dem Körpergewebe gegenüber inert verhält (Kurtz und Devine 2007).

Die folgenden Tierversuche gehen zwar über die Anforderungen für die Testung der Biokompatibilität gemäß EN ISO 10993 hinaus, demonstrieren jedoch anschaulich die Unbedenklichkeit von PEEK und sollen deshalb erwähnt werden.

Die erste PEEK-Tierstudie erfolgte an Kaninchen und Ratten. Sowohl ein subkutanes Implantat für sechs Monate bei Kaninchen, als auch ein submuskuläres Implantat bei Ratten, welches 30 Wochen belassen wurde, führten lediglich zu minimalen lokalen Reaktionen (Williams et al. 1987).

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte Jokish et al., nachdem Karbonfaser-verstärkte (CFR) PEEK- Implantate für acht bis 12 Wochen in Kaninchenmuskeln belassen wurden. Es konnte keine Gewebereaktion oder Infektion nachgewiesen werden, histologisch zeigten sich lediglich vereinzelte unspezifische Entzündungszellen. In einem darauf folgenden Versuch setzte die Gruppe einen internen Fixateur aus CFR-PEEK für die transverse Osteotomie von Femurmittelschäften bei Hunden ein. Eine unspezifische Fremdkörper-Reaktion auf das implantierte Material und Abriebpartikel führten sogar zu einer Förderung der Frakturheilung (Jokish et al. 1992).

Im Zuge der Entwicklung eines neuen sogenannten *Spinalen Implantationssystems* (SIS) untersuchte eine Gruppe um Rivard die Biokompatibilität von PEEK-Partikeln auf das Nervengewebe (Rivard et al. 2002). Hierzu wurden in 0,9%iger Kochsalzlösung suspendierte PEEK-Partikel den Kaninchen direkt in den Spinalkanal injiziert. Nach der festgelegten Testphase von je einer, vier und 12 Wochen wurden Rückenmark und Nervenwurzeln im Bereich der Injektionsstelle histologisch beurteilt. Es wurden weder Nekrosen noch Schwellungen der Dura mater oder der Nervenwurzeln beobachtet.

Im Rahmen einer *in vitro*-Untersuchung wurde in Zellkulturen die Anlagerung von Osteoblasten und Fibroblasten an PEEK-Bausteine beobachtet, und es zeigte sich, dass die Zusammensetzung des Materials nur einen Einfluss auf die Anlagerung der Fibroblasten, nicht aber auf die der Osteoblasten, hat (Hunter et al. 1995).

2.1.1.3 Vor- und Nachteile von PEEK im Überblick

2.1.1.3.1 Vorteile

- herausragende Festigkeit, Steifigkeit und Dimensionsstabilität bei hohen Temperaturen und in widrigen Umgebungen
- leichte Verarbeitung und geringes Gewicht im Vergleich zu Stahl, Aluminium, Titan
- elektrisch isolierend
- geringer Reibungskoeffizient und hohe Verschleißfestigkeit
- beständig gegen Chemikalien und herkömmliche Lösungsmittel, einschließlich Säuren, Salzen und Ölen
- hervorragende Beständigkeit gegenüber Gamma-Strahlen
- Hydrolysebeständigkeit
- geringe Ausgasung, geringe Partikelgenerierung und inhärente Reinheit reduzieren Verunreinigungen
- verträglich mit Ultra-Hochvakuum-Anwendungen

2.1.1.3.2 Nachteile

- sehr hohe Kosten in größeren Mengen
- begrenzte Bezugsmöglichkeiten
- geringes Farbspektrum
- Probleme beim chemischen Verbund mit Verblendkunststoffen

2.1.2. Verarbeitungsmöglichkeiten von PEEK

Thermoplastische Kunststoffe können mit folgenden Methoden verarbeitet werden:

- Urformen: Herstellung von Halbzeugen/Fertigteilen aus dem Rohstoff (Granulat)
- Umformen: Weiterverarbeitung von Halbzeugen zu fertigen Produkten
- Spanen: Material wird von den Rohlingen bis zum Erhalt der gewünschten Form abgetragen

Das wichtigste Verfahren ist das Urformen, unter dem sich vier verschiedene Techniken zusammenfassen lassen:

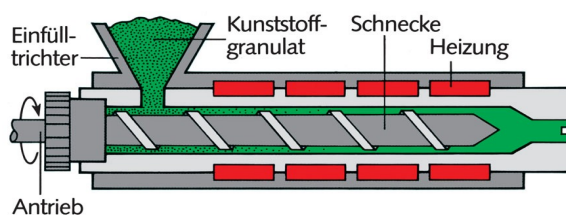
1. Extrudieren/ Strangpressen
2. Spritzgießen
3. Pressen
4. Kalandrieren

2.1.2.1 Extrudieren/ Strangpressen

Das bei der Extrusion von thermoplastischen Kunststoffen entscheidende Gerät ist der Extruder. In ihm wird kontinuierlich Kunststoffgranulat aus einem Vorratsbehälter zugeführt und in einem beheizten Zylinder plastifiziert. Eine sogenannte *Schnecke* transportiert unter ständiger Durchmischung den plastifizierten Kunststoff zur Düse, aus welcher dann ein endloser Kunststoffstrang in Form von Rohren und seltener Stangen austritt (s. Abbildung 4).

An den Extruder kann ein Werkzeug angeschlossen werden, mit dem die eigentliche Formgebung stattfindet. Für kompliziertere Profile wird zusätzlich mit einem Vakuum, gefolgt von einer Kühlung mit Wasser, gearbeitet (Foliensammlung Kunststoffe).

Abbildung 4: Extrusionsverfahren (Foliensammlung Kunststoffe)



2.1.2.2 Spritzgießen

Mit Einführung der Schneckenspritzmaschine Ende der 1950er Jahre entstand die Technik des Spritzgießens. Inzwischen gilt dieses als das wichtigste Verfahren bei der Verarbeitung von Kunststoffen, welches in technisch komplexen Maschinen auch die Herstellung von thermoplastischen Elastomeren und Formmassen mit Füllstoffen, wie z. B. Glasfasern, ermöglicht.

Nach Austritt aus dem Extruder wird der plastifizierte Kunststoff durch einen oder mehrere Kanäle unter hohem Druck in eine Hohlform aus zwei präzise zusammenpassenden Teilen gespritzt. Nach Erkalten wird das fertige Werkstück durch Öffnen der Hohlform ausgeworfen (s. Abbildung 5). Abhängig von der eingesetzten Hohlform können komplexe größere aber auch klein dimensionierte Werkstücke mit sehr hoher Präzision hergestellt werden, ohne dass eine spätere Nachbearbeitung erforderlich ist (Foliensammlung Kunststoffe).

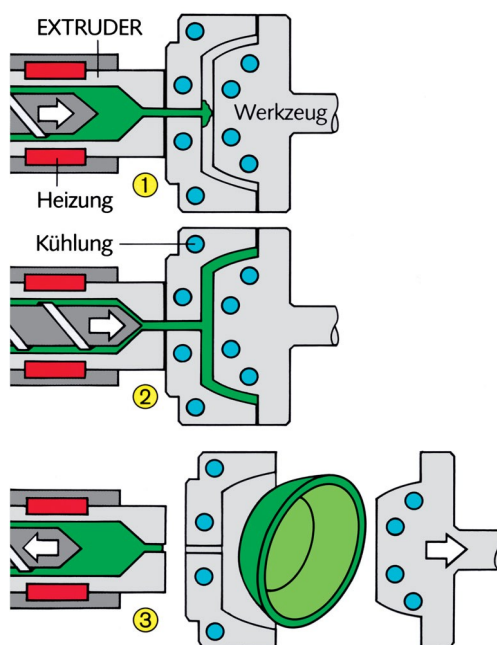


Abbildung 5: Spritzgießen (Foliensammlung Kunststoffe)

2.1.2.3 Pressen

Die Besonderheit dieser Technik ist das Fehlen eines Extruders. In eine geöffnete Hohlform werden pulverförmige Thermoplaste gefüllt, die sich nach dem Schließen unter Einwirkung von Druck und Hitze verflüssigen. Das folgende Abkühlen lässt den Kunststoff in der vorgegebenen Form zum fertigen Werkstück erstarren. Dies ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt (Foliensammlung Kunststoffe).

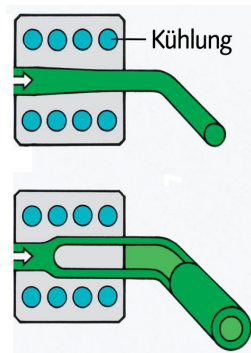


Abbildung 6: Pressen - massiv oder hohl (Foliensammlung Kunststoffe)

2.1.2.4 Kalandrieren

Im Anschluss an den Extruder wird der Kunststoff zwischen zwei Platten gedrückt, die sich zunehmend verengen. Es entsteht eine endlose Platte, die anschließend zurechtgeschnitten werden muss. Diese Technik ist für PEEK-Polymere ungeeignet.

2.1.2.5 Spanabtrag

Bei der Verarbeitung von PEEK und anderen Hochleistungspolymeren nutzen die Hersteller, insbesondere in der Medizintechnik, zunehmend das CAD/ CAM-Verfahren. Darunter versteht man die Konstruktion eines virtuellen dreidimensionalen Objektes mit Hilfe eines Computers (Computer Aided Design, CAD) und die sich anschließende rechnergestützte Fertigung dieses Objektes. Die CNC-Fertigungsmaschinen werden dabei direkt durch den Computer gesteuert (Computer Aided Manufacturing, CAM).

2.1.2.6 Lasersintern

Auch das Lasersintern, bei dem mittels Laserstrahl im Schichtaufbauverfahren sehr komplexe Formteile aus Pulvermischungen entstehen, gehört mit zu den gängigen Techniken. Es ermöglicht die Herstellung sogenannter *scaffolds* als Gerüst für die Einheilung von Gewebe, beispielsweise in PEEK-Material, durch die eine optimierte Bioaktivität erzielt werden soll.

2.1.3. PEEK-Sorten

PEEK-Polymere gibt es in verschiedenen Typen, Mischungen und in Verbindung mit Füllstoffen (Compounds). Erhältlich sind sie als Granulate, Pulver oder Halbzeuge in Form von Stäben, Platten, Rohren, Fasern, Folien und Beschichtungen. Hier werden die häufigsten Typen aufgeführt (Zeus Industrial Products, Inc. 2005).

2.1.3.1 Ungefülltes PEEK

Die Universalsorte zeigt die höchste Bruchdehnung, allerdings bei einer bestimmten Temperatur eher herabgesetzte mechanische Eigenschaften (Reißfestigkeit, Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul). Dieser Typ zeichnet sich gegenüber allen anderen PEEK-Sorten durch die höchste Schlagfestigkeit aus und ist für die Anwendung mit Lebensmittelkontakt gemäß FDA zugelassen.

2.1.3.2 TiO₂-gefülltes PEEK

Das Zufügen von Titanoxid verhilft dem ursprünglich beigefarbenen PEEK zu einer weißen Färbung und fungiert gleichzeitig als Röntgenkontrastmittel.

2.1.3.3 Glasfaser-verstärktes PEEK

Durch die Kombination mit Glasfasern, meist in einem Anteil von 30 %, werden die allgemeinen mechanischen Eigenschaften und die Widerstandsfähigkeit gegenüber ionisierender Strahlung optimiert. Es resultiert eine höhere Steifigkeit, Kriechfestigkeit und Dimensionsstabilität gegenüber ungefülltem Material. Bei Temperaturen unter der Glasübergangstemperatur sind jedoch die Bruchdehnung und Schlagfestigkeit erniedrigt.

Aufgrund der erheblich reduzierten Wärmeausdehnungsgeschwindigkeit eignet sich mit 30 % Glasfasern verstärktes PEEK-Material ideal für Teile in bautechnischen Einsatzgebieten, die langfristig großen statischen Belastungen in einem höheren Temperaturbereich ausgesetzt sind (Quadrant Engineering Plastic Products 2011).

Neuere Forschungen ergaben, dass anstelle von Glasfasern in das PEEK-Material eingebettete Glashohlkugeln mit einem Massenanteil bis zu 40 % eine verbesserte Steifigkeit und Festigkeit sowie eine deutliche Gewichtsreduktion bewirken (Wuchter und Doring 2011).

2.1.3.4 Kohlefaser-verstärktes PEEK

PEEK-Sorten, die mit Kohlefasern in einem Anteil von meist 30 % gefüllt wurden, verhalten sich bezüglich ihrer allgemeinen mechanischen Eigenschaften wie auch der Bruchdehnung und Schlagfestigkeit wie mit 30 % Glasfaser verstärkte Polymere. Sie weisen jedoch im Gegensatz zu diesen eine deutlich verbesserte Wärmeleitfähigkeit auf (Zeus Industrial Products, Inc. 2005). Auch Steifigkeit, mechanische Festigkeit und Kriechfestigkeit sind höher als bei den anderen hier aufgeführten Sorten. Die Dichte ist gegenüber Glasfaser-verstärktem PEEK erniedrigt. Die Gleiteigenschaften werden durch Kohlefasern optimiert, was unter anderem auch an der schnelleren Abführung der Reibungswärme liegt (Quadrant Engineering Plastic Products 2011).

2.1.3.5 Abgeschmiertes PEEK

Zufügen von Kohlefasern und Polytetrafluorethylen (PTFE), das unter dem Namen „Teflon“ besser bekannt ist, vermindert die Verschleißerscheinungen durch Reibung und Abnutzung und führt zu einer besseren maschinellen Bearbeitung. Optimale Gleitwerte lassen sich durch eine Kombination aus PTFE, Graphit und Kohlefasern erzielen, wobei die Kohlefasern erheblich zur Festigkeit beitragen. Diese Sorten eignen sich sehr gut für die Fertigung von Teilen, die in Lagern eingesetzt werden (Zeus Industrial Products, Inc. 2005). PEEK, welches mit PTFE als Festschmierstoff versehen wurde, wird z. B. auch in der Lebensmittelverarbeitung verwendet, weil es über sehr gute Gleitreibeeigenschaften bei einer nur geringen Verschleißneigung verfügt (Quadrant Engineering Plastic Products, 2011).

2.1.4. PEEK-Sorten in der Medizin

Das folgende Flussdiagramm (Abbildung 7) zeigt verschiedene Möglichkeiten, das PEEK-Ausgangsmaterial für den Einsatz in der Medizin zu modifizieren.

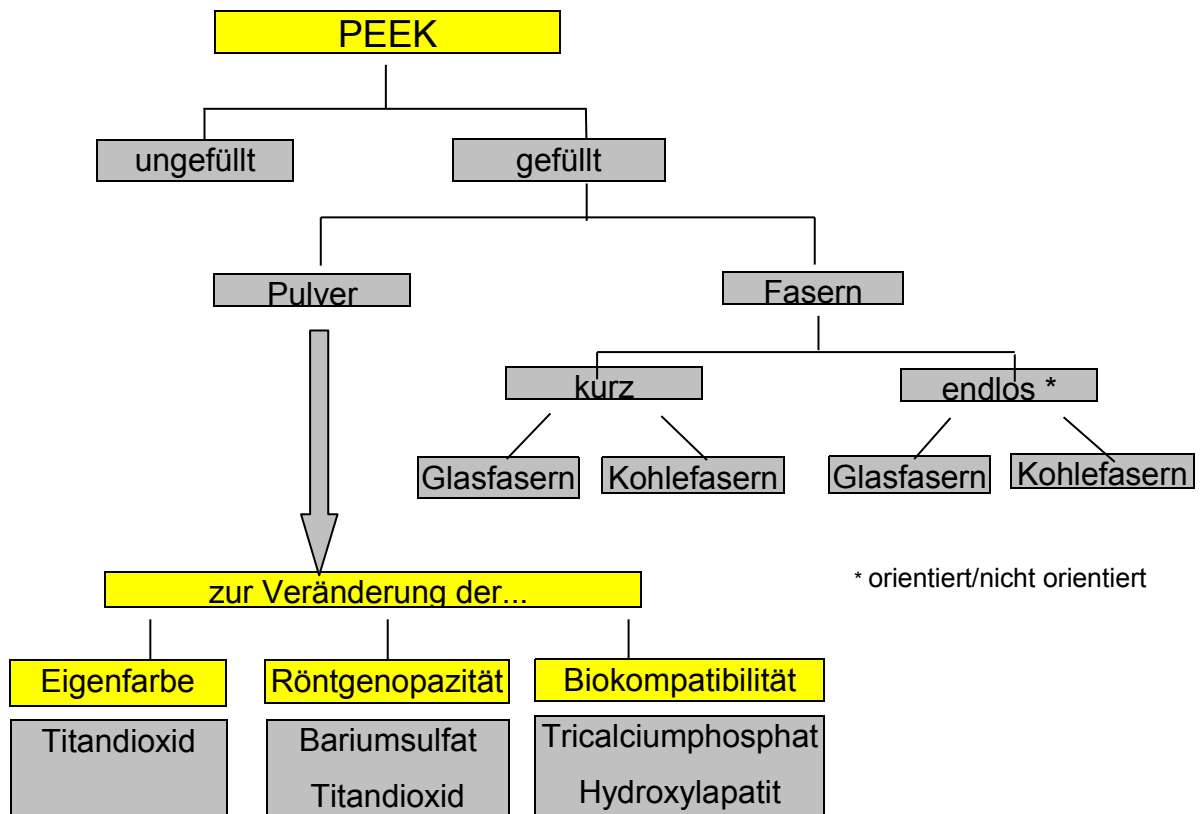


Abbildung 7: PEEK-Sorten im medizinischen Bereich

PEEK-Materialien für medizinische Anwendungen werden drei Gruppen zugeordnet:

1. Industrie-Typen (*industrial grade*)
2. Medizinische Anwendung, Verweildauer max. 30 Tage (*medical grade*)
3. Typen für dauerhafte Implantate (*implantable grade*)

Obwohl es sich bei allen drei Typen um Polyetheretherketone handelt, gibt es sehr deutliche Unterschiede hinsichtlich der Herstellbedingungen bzw. der erforderlichen Nachweise.

Die *industrial grades* durchlaufen entsprechend ihrer Spezifikation bestimmte Qualitätskontrollen, werden jedoch nicht hinsichtlich ihrer Biokompatibilität untersucht.

Die *medical grades* unterliegen einer engeren Spezifikation und umfangreicheren Prüfungen, zu denen auch die Untersuchung der Zytotoxizität (ISO 10993-05) sowie Biokompatibilitätstests gehören.

Strengste Anforderungen gelten für die Gruppe der *implantable grades*. Für diese müssen bereits während der Produktion zusätzliche Reinigungsschritte wie z. B. die Filtration der entstandenen Schmelze oder auch die Abscheidung von Metallpartikeln eingehalten werden. Die Spezifikationen sind wesentlich enger gefasst als bei den Medical-Typen und die erforderlichen Prüfungen sehr umfangreich. Gemäß ISO 10993 sind nicht nur umfassende Biokompatibilitätstests, sondern auch quantitative chemische Analysen der extrahierbaren Bestandteile (ISO 10993-18) durchzuführen. Für alle *implantable grades* werden entsprechende Drug- und Device Master Files bei der FDA hinterlegt. Für die Nutzung in Reinräumen nach DIN EN ISO 14644 sind diese PEEK-Materialien in speziellen Umhüllungen versiegelt zu verpacken.

2.2. Einsatzgebiete von PEEK

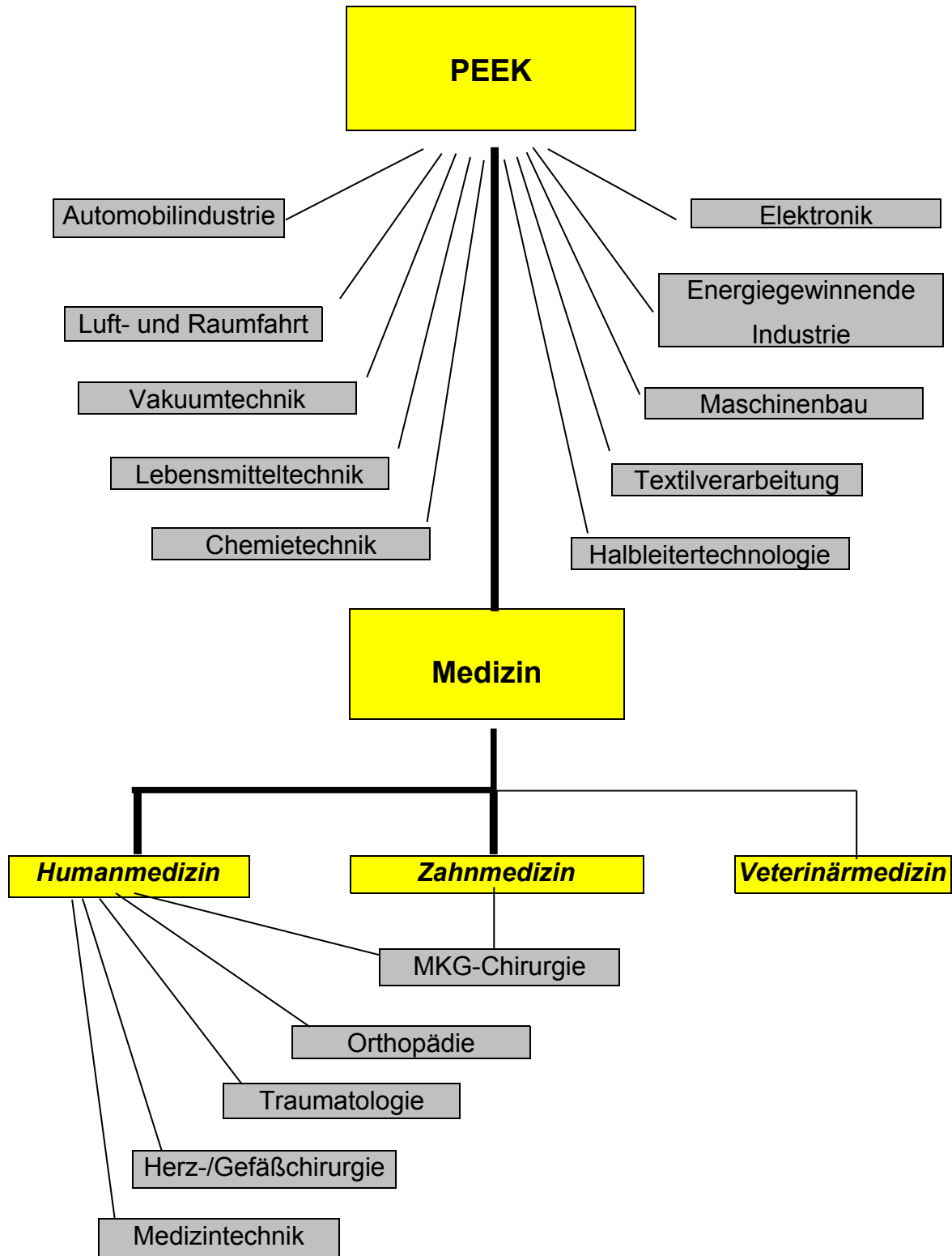


Abbildung 8: PEEK-Einsatzgebiete in Industrie und Medizin

2.2.1. Industrie

Nach dem anfänglich nur auf wenige Industriezweige beschränkten Einsatz hat sich PEEK-Material aufgrund seiner ausgezeichneten physikalischen, chemischen und thermischen Eigenschaften zu einer echten Alternative für Metalle etabliert. Aufgrund der stetig wachsenden Nachfrage trug PEEK zum Entstehen neuer und Expandieren alter Märkte bei. Die hohe Temperaturbeständigkeit hat der Industrie, insbesondere für den Einsatz in klimatisch ungünstigen Bereichen (z. B. Ölförderung), völlig neue Möglichkeiten eröffnet.

2.2.2. Medizin

Nachdem für lange Zeit die Firma Victrex® (Lancashire, Großbritannien) der einzige Hersteller von PEEK für die Medizintechnik war, steigen zunehmend mehr Firmen in diese Produktionslinie ein, um die stetig wachsenden Marktanforderungen bedienen zu können (Kurtz und Devine 2007).

2.2.2.1 Humanmedizin

PEEK-Polymere werden für orthopädische Implantate (besonders der Wirbelsäule), Endo-/ Prothesen, Osteosynthesen in der Unfallchirurgie (Fixierung von Knochenfrakturen, Ersatz von Knochenfragmenten), chirurgische Instrumente und auch in der Medizintechnik (Endoskope, HPLC-Säulen) als modernes Biomaterial verwendet.

Für den breiten Einsatz in der Humanmedizin sprechen vor allem die folgenden Eigenschaften von PEEK:

- Biokompatibilität
- hohe chemische Beständigkeit gegen eingesetzte Reinigungs- und Desinfektionsmittel sowie hohe Hydrolysebeständigkeit gegenüber Wasser
- herausragende Beständigkeit bei Heißdampfsterilisation → Instrumente
- hohe mechanische Festigkeit, Verschleiß- und Schlagfestigkeit → Prothesen
- gute Dimensionsstabilität und elektrische Isolation → Präzisionsbauteile in medizinischen Geräten
- unbedenklicher Einsatz bei allen bildgebenden Verfahren, da keine sogenannten *Artefakte* verursacht werden (Röntgen, CT, MRT)

Während die ersten PEEK-Implantate Mitte der 80er Jahre eingeführt wurden und PEEK seit 1999 unter anderem aufgrund seiner hohen Elastizität - ähnlich der des Knochens - die wichtigste Alternative zu Titan als konventionelles Implantat-Material darstellt, spielt sein Einsatz auf anderen Gebieten, wie z. B. dem Dentalbereich, noch eine untergeordnete Rolle.

Abbildung 9 stellt die wichtigsten Lokalisationen am menschlichen Skelett dar, an denen PEEK zum Einsatz kommt.

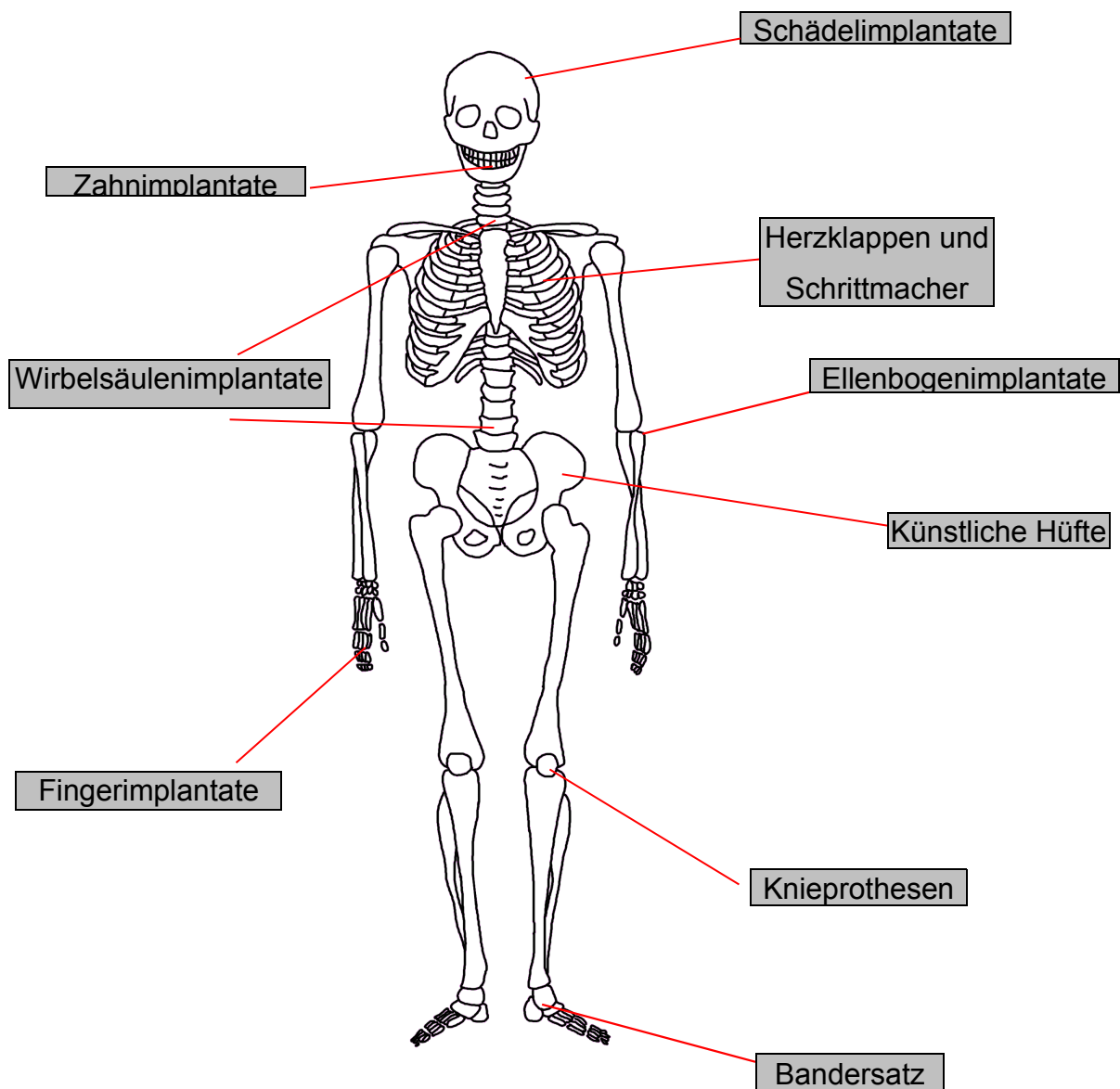


Abbildung 9: Anwendungsgebiete von PEEK beim Menschen (modifiziert nach Green 2001)

2.2.2.1.1 Orthopädie

Wirbelsäulenimplantate

Erstmals wurden PEEK-Polymere für den Einsatz in Wirbelsäulenimplantaten, den sogenannten *Fusion cages*, herangezogen. Ein großer Nachteil dieser anfangs aus Reintitan gefertigten dauerhaften Implantate war ihre Steifigkeit sowie ihre Röntgenopazität, welche zu Überstrahlungen im Röntgenbild führte und so nur schwer die korrekte Position des Implantates erkennen ließ. Im Mai 1989 wurde eine klinische Pilotstudie an 26 Patienten mit *Fusion cages* aus PEEK (Brantigan und Steffee 1993) durchgeführt. Aufgrund der 1990 vorgestellten positiven Ergebnisse startete im November 1991 die prospektive multizentrische Forschungsstudie für die FDA.

Der größte Vorteil gegenüber Titan ist die verminderte Röntgenopazität von PEEK-Implantaten, die dazu führte, dass PEEK-Polymere heutzutage als das Material der Wahl für die Wirbelsäulenchirurgie angesehen werden. Die weiteren entscheidenden Faktoren sind der fehlende *Stress-shielding-Effekt* und die geringere Spannung an der Implantat-Knochen-Interface (Kurtz und Devine 2007).

Endoprothesen

Erst in den letzten zehn Jahren hat man begonnen, die Lebensdauer von aus PEEK-Polymeren zusammengesetzten Femurschäften im Tierexperiment zu untersuchen und klinische Daten über PEEK als Alternative zu reinen Metalllegierungen in den sogenannten *Epoch Stems*[®] zu erheben. Anhand dieser isoelastischen Hüften, die erstmals 2002 und als überarbeitetes Modell 2006 von der FDA erneut zugelassen wurden, lässt sich zeigen, dass PEEK als bisher einziges Polymer die erforderliche Kombination aus den gewünschten mechanischen Eigenschaften und sehr guter Biokompatibilität erfüllt. Die bisherigen Follow-up Studien liefern positive Ergebnisse, doch stehen Langzeitdaten noch aus (Kurtz und Devine 2007).

In der Implantologie werden ständig neue bioaktive PEEK-Varianten, z.B. mit Beta-Tricalciumphosphat (β -TCP) oder Hydroxylapatit (HA) kombiniert, getestet. Gegenwärtig befindet sich die Entwicklung spezieller Oberflächenstrukturen zur besseren Einheilung ebenfalls im Fokus vieler Studien. PEEK-HA entsteht normalerweise im Spritzgußverfahren, wird neuerdings aber auch mittels selektivem Lasersintering (SLS) produziert. Ziel ist die Herstellung dreidimensionaler Konstruktionen, um eine

Art Gerüst (*scaffold*) für das neu gebildete Gewebe zu erhalten (Tan et al. 2003). Die heute kommerziell für Anwendungen in der Orthopädie erhältlichen PEEK-Implantate werden direkt mit HA ummantelt oder erhalten vor diesem Prozess eine zusätzliche Beschichtung aus Titan, um dem Knochen nach der Absorption des Hydroxylapatits eine evidenzbasierte biokompatible Implantatoberfläche zu bieten (Kurtz und Devine 2007).

2.2.2.1.2 Traumatologie

Erste Berichte über die interne Fixation von Frakturen der langen Röhrenknochen mit Metallplatten gab es bereits um 1900 (Lane 1895). Trotz ständiger Verfeinerung der Materialien bereitet der sogenannte *Stress-shielding-Effekt* weiterhin Probleme: Der an die steife Platte angrenzende Knochen wird soweit von seiner mechanischen Beanspruchung entlastet, dass seine Stabilität in diesem Bereich auf Dauer erheblich nachlässt (Uthoff et al. 2006). Mit dem Einsatz Karbonfaser-verstärkter (Carbon Fibre Reinforced, CFR) Fixationsplatten aus PEEK als Alternative zu den steifen Titanplatten gibt es Versuche, diesen Effekt zu minimieren (Bradley et al. 1980). Trotz der positiven Erfahrungen mit PEEK-Polymeren in der Wirbelsäulen Chirurgie und deren zunehmender Anwendung auf vielen Gebieten der Medizin werden in der Traumatologie nach wie vor metallische Osteosyntheseplatten und intramedulläre Nägel eingesetzt (Uthoff et al. 2006).

2.2.2.1.3 Gründe für PEEK als alternatives Implantationsmaterial zu Titan

Titan ist aufgrund seiner positiven Eigenschaften, zu denen auch eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gehört, weit verbreitet. Es wird in der chemischen Industrie, Atomindustrie, Raumfahrt, Automobil- und Schiffsproduktion eingesetzt, findet sich aber auch in Sportartikeln, Wohnungseinrichtungen, Schmuck und medizinischer Industrie. 95 % des weltweit genutzten Titans liegen in Form von Titandioxid vor, das aufgrund seiner aufhellenden Wirkung in Farben und Weichmachern sowie in der kosmetischen, der pharmazeutischen und der Lebensmittelindustrie zu finden ist. Bisher ist Titan auch im medizinischen Bereich das Material der Wahl. Entsprechend weit verbreitet ist die Verwendung von Reintitan bzw. Titanlegierungen in künstlichen

Gelenken, Prothesen, Osteosyntheseplatten, Stents, Schrittmachern, sowie Zahnimplantaten bis hin zu kieferorthopädischen *Brackets*.

Demgegenüber stehen die Nachteile, insbesondere der Stress-shielding Effekt. Auch werden Entzündungsreaktionen durch eine fehlende knöcherne Integration in Form einer Periimplantitis häufiger beobachtet. Zunehmend rückt auch der Verdacht auf allergische Reaktionen, verursacht durch titanhaltige Teilchen, in den Vordergrund, da selbst in Reintitan sowie Titanlegierungen oft Spuren von Nickel enthalten sind (Schuh et al. 2005, Thomas et al. 2006).

In zahlreichen Studien wurde nachgewiesen, dass Titanimplantate regelmäßig durch Abrieb Partikel mit einem Durchmesser von 1 - 10 μm an das umgebende Knochen- und Weichteilgewebe abgeben. Dieser Debris wird im Körper durch fibrosierendes Bindegewebe abgekapselt oder aber von Osteoklasten bzw. Gewebemakrophagen aufgenommen (Solar and Pollack 1979). Es kommt nur selten zu einer allergischen Antwort vom Typ IV, da freigesetzte Titanionen aufgrund ihrer Sauerstoffaffinität oxidieren und somit nicht mehr reaktiv sind. Hingegen sind durch Botenstoff vermittelte (siehe Abbildung 10), überschießende proinflammatorische Immunreaktionen von Gewebemakrophagen und Monozyten keine Seltenheit.

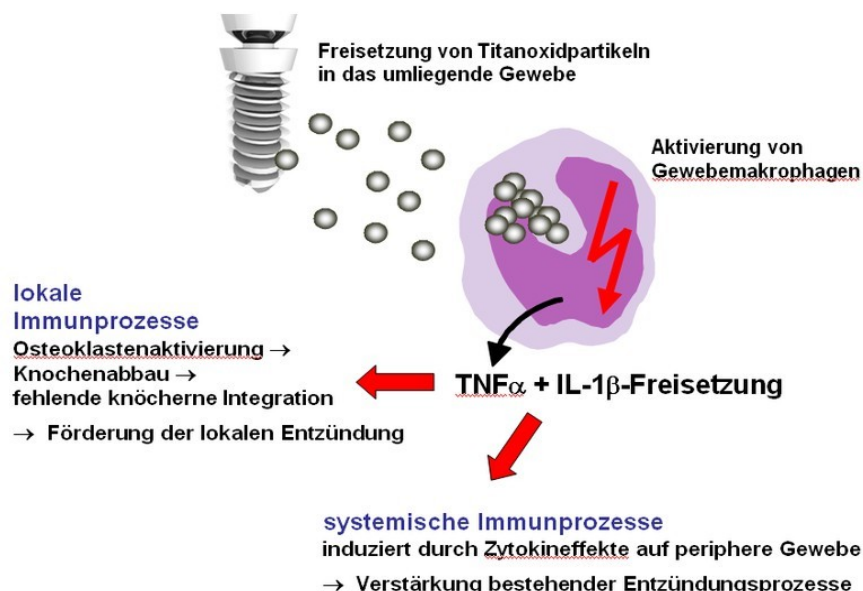


Abbildung 10: Mechanismus der Reaktion auf Titan (Institut für medizinische Diagnostik, Berlin-Potsdam, Deutschland)

Studien aus dem Gebiet der Dentalmedizin zeigten, dass gerade ein saures Milieu die Freisetzung von Titan und Nickel begünstigt (Huang et al. 2003).

Im Tierexperiment zeigte sich, dass eine erhöhte Anwesenheit von Titanionen nach Insertion dentaler Implantate nicht nur im umliegenden Gewebe (Wennerberg et al. 2004), sondern auch in den regionalen Lymphknoten und den Lungen nachzuweisen ist (Brune 1986, Weingart et al. 1994). Im Zusammenhang mit Dentalimplantaten aus Titan wurde über Gesichtserythema (Bircher und Stern 2001) und proliferativ hyperplastische Gewebbildungen berichtet (Mitchell et al. 1990). Eine weitere Studie belegte bei allen Patienten, die über längere Zeit ein dentales oder endoprothetisches Implantat trugen, klinisch relevante Hypersensibilitäten gegenüber Titan. Nach Implantatentfernung kam es innerhalb von sechs bis neun Monaten zu einer signifikanten Besserung der Symptome (Muller und Valentine-Thon 2006).

Lymphozyten-Transformationstest (LTT)

Typ-IV-Immunreaktionen werden über eine Population der T-Lymphozyten vermittelt. Nach Erstkontakt sind diese als sogenannte *Gedächtniszellen* (memory cells) in Milz und Lymphknoten, sowie in geringer Menge im Blut zu finden. Erneuter Kontakt mit dem Allergen initiiert eine klonale Vermehrung der Gedächtniszellen, die abhängig von Art, Dauer und Ort des Allergenkontaktes zu einer lokalen oder systemischen Entzündung mit mehr oder weniger schwerer Symptomatik führt.

Der seit 2003 nach DIN EN ISO 15189 als Prüfverfahren akkreditierte Lymphozyten-Transformationstest (LTT) dient bei positivem Ausfall dem Nachweis einer derartigen Sensibilisierung (von Baehr et al. 2001), wie in Abbildung 11 dargestellt.

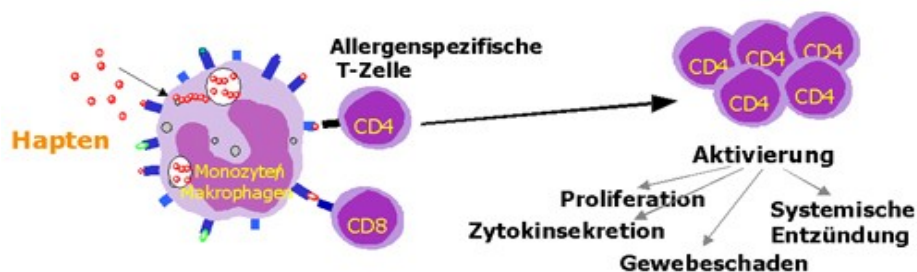


Abbildung 11: Prinzip LTT-Test (Institut für medizinische Diagnostik, Berlin-Potsdam, Deutschland)

Aufgrund der in Frage gestellten biologischen Unbedenklichkeit und zunehmenden Abneigung vieler Menschen gegen metallische Implantate wird titanfreies Material auch in der Zahnmedizin immer stärker gefordert.

Die entscheidenden Vorteile von PEEK gegenüber Titan sind in der Biokompatibilität sowie in der Elastizität zu sehen, die mit der von natürlichem Knochen vergleichbar ist und somit den Stress-shielding-Effekt verhindern kann.

2.2.2.2 Veterinärmedizin

Abgesehen von den an Tieren bezüglich der Biokompatibilität für humanmedizinische Implantate durchgeführten Studien findet sich lediglich ein Artikel über den Einsatz von PEEK bei einem Tier. Der Autor beschreibt die Implantation eines künstlichen Zahns aus PEEK als Ersatz für einen Prämolaren (P4) im Unterkiefer eines älteren Pferdes. Das Implantat ging nach lediglich 2 Wochen Tragezeit verloren und erst eine wesentlich aufwendigere Vorarbeit führte zu dem angestrebten Ergebnis (Bosler und Mielecke 2011). Die bis zum 394. Tag nach Implantation dokumentierten Folgeuntersuchungen zeigten, dass es zu keiner Beeinträchtigung der Futteraufnahme kam und PEEK den Belastungen durch die Mahlbewegungen im Pferdemaul standhält (siehe Abbildung 12).

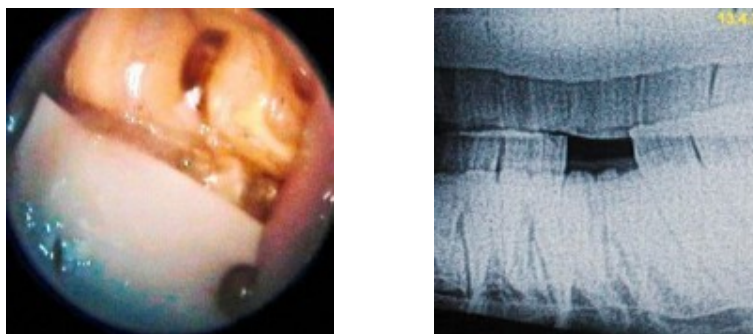


Abbildung 12: Ansicht auf Zahnimplantat und Röntgenaufnahme (Bosler 2012)

Der Autor folgert, dass Zahnimplantate bei Pferden für eine Steigerung der Lebensqualität durchaus sinnvoll seien, bisher jedoch ein absolutes Novum darstellen und noch weiterer Standardisierungen bedürfen (Bosler 2012).

2.2.2.3 Zahnmedizin

Obwohl in der Zahnmedizin Kunststoffe im Allgemeinen eine sehr breite Anwendung finden und PEEK sich in der Humanmedizin immer mehr durchsetzt, kommt es im dentalen Bereich bisher kaum vor. Im Jahr 1992 wurde PEEK dort erstmals in Form ästhetischer Abutments eingesetzt, später begann die Entwicklung von Implantaten auf PEEK-Basis (Marya et al. 2011).

2.2.2.3.1 Prothetik

Das 1936 erstmals eingeführte chemoplastische PMMA (Polymethyl-Methacrylat) ist als Basismaterial für die dentale Prothetik und Kieferorthopädie nach wie vor der am meisten verwendete Kunststoff. Seine unvollständige Polymerisation und das in fast allen PMMA-Materialien enthaltene Benzoylperoxid (starkes, in Wasser unlösliches Irritans) können allergische Reaktionen begünstigen (Schnuch et al. 2004). Zudem wird Mikroorganismen schon durch geringfügige Veränderungen infolge von Wasseraufnahme das Eindringen in den Kunststoff ermöglicht. PMMA-Konstruktionen sind überdies sehr spröde und bruchanfällig und zum Teil den ausgesetzten Kaukräften gegenüber nicht ausreichend abrasionsresistent. Ein nicht zu vernachlässigendes ästhetisches Problem stellen überdies sichtbare Metallelemente, beispielsweise bei Teilprothesen, dar.

Derzeit existieren lediglich vereinzelte Studien, die über prothetische Elemente auf PEEK-Basis wie Provisorien, Kronen, Brücken und Abutments berichten (Volpe et al. 2008, Bayer et al. 2011, Koutouzis et al. 2011).

Erste kommerziell erhältliche Produkte aus PEEK sind bereits auf dem Dentalmarkt erschienen und werden gegenüber herkömmlichen Materialien unter anderem mit diesen Vorteilen beworben:

- höherwertige mechanische Eigenschaften
- einfachere Verarbeitung als Keramik
- nicht allergieauslösend
- elastischer als Metall und Keramik
- verbesserter Tragekomfort (angenehmer und natürlicher)

- gute Temperaturwechselbeständigkeit → verminderte Kälte-/ Hitze-Reizung
- hohe Plaquesresistenz
- Ausschluss von Rissen, Sprüngen und Brüchen
- geringes spezifisches Gewicht
- wandlungsfähig für den Langzeiteinsatz
- verfärbungssicher
- naturidentische Lichtbrechungsindizes
- adaptive akzeptable Ästhetik mit geringem Aufwand
- hohe Integrität in funktionelle Prozesse
- je nach Kunststoff sehr hohe Biege- und Bruchfestigkeiten
- attraktive Materialkosten
- Biegefestigkeit mit 170 MPa deutlich über den von der ISO-Norm 1567 geforderten 65 MPa (Blankenstein 2012)

Dentokeep®

Hierbei handelt es sich um Rohlinge (Halbzeuge), die aus VESTAKEEP® PEEK (Evonik Industries) bestehen (Abbildung 13). Durch spezielle Additive sollen diese zahnfarbenen Halbzeuge nach Bearbeitung im CAD/ CAM-Verfahren auf Restzahnstümpfen oder Implantat-*Abutments* befestigt werden können und über verbesserte mechanische Eigenschaften und eine höhere Biokompatibilität verfügen als das Ausgangsmaterial. Laut Hersteller eignet sich Dentokeep® für Kronen, Brücken und Schienen sowie für herausnehmbare Konstruktionen mit Halteelementen (Evonik Industries 2011).



Abbildung 13: links: Rohling, rechts: vergrößerte Aufnahme nach Bearbeitung

2.2.2.3.2 Implantologie

Als Ersatz für Zähne wurden in der Geschichte die verschiedensten Materialien – von Elfenbein bis Stahl – genutzt, doch erfüllte bisher keines der Materialien alle Eigenschaften eines natürlichen Zahnes.

Ein Zahnimplantat wird als künstliche Zahnwurzel in den Kieferknochen eingesetzt, um verloren gegangene Zähne zu ersetzen. Man unterscheidet zwischen einteiligen Implantaten, auf denen die künstliche Krone direkt befestigt wird und den zweiteiligen Implantaten. Letztgenannte bestehen aus dem Implantat und aus einem zusätzlichen Aufbaupfosten, dem sogenannten *Abutment*, auf das die Krone aufgesetzt wird.

In der Zahnmedizin gelten seit den 1960er Jahren Reintitan (Schulte 1984, Adell et al. 1990, Jemt 1994, Henry et al. 1996), das erstmals 1965 von Branemark eingesetzt wurde (Branemark 1969), bzw. Titanlegierungen wie z. B. Ti_6Al_4V (Titanium-Aluminium-Vanadium) als Material der Wahl. Diese sind jedoch mit dem Stress-shielding-Effekt assoziiert. Zusätzlich spielt im zahnmedizinischen Bereich der ästhetische Aspekt eine wesentliche Rolle, da gerade bei dünner Gingiva eine graue Verfärbung durch das Titan erkennbar ist (Kohal und Klaus 2004, Schirotti 2004, Jung et al. 2007, Watkin und Kerstein 2008, Traini et al. 2011), wie Abbildung 14 zeigt.

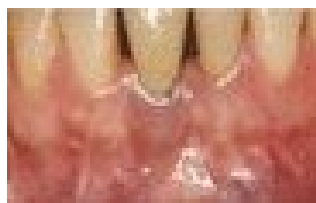


Abbildung 14: Titanimplantat durch Gingiva schimmernd (Mellinghoff 2012)

Aufgrund der ablehnenden Haltung vieler Patienten gegenüber metallhaltigen Rekonstruktionen, auch unterstützt durch die langjährige Kritik gegenüber dem Werkstoff Amalgam, werden vermehrt Implantate aus Zirkon angeboten. Diese sind aufgrund ihrer weißen Farbe ein ästhetischer Fortschritt, ihr E-Modul ist jedoch mit 210 GPa fast doppelt so hoch wie der von Titan mit 110 GPa (s. Tabelle 3). Das Bruchrisiko dieser auf Zirkonoxid basierenden Implantate konnte auch durch Beimischung von Yttriumoxid (Y_2O_3) bisher nicht zufriedenstellend behoben werden (Andriotti et al. 2009).

Tabelle 3: E-Module im Überblick

	PEEK	CFR-PEEK 30 %	Titan	Zirkon	Knochen	Spongiosa	Dentin
E-Modul [GPa]	3-4	13 - 21	110	210	~ 18	~ 1	11 - 19

2.2.2.3.3 Implantate auf PEEK-Basis

Aufgrund der beschriebenen Nachteile konventioneller Implantatmaterialien befassen sich gegenwärtig mehrere Studien mit Implantaten auf PEEK-Basis (Cook und Rust-Dawicki 1995, Koch et al. 2010, Sarot et al. 2010, Lee et al. 2012).

Mittlerweile werden im französischsprachigen Raum Implantattypen auf PEEK-Basis vertrieben.

Von der belgischen Firma Sisomm (Hasselt, Belgien) sind unter dem Namen PERSO Monoblock-Implantate (universal, small, medium) erhältlich, deren Länge an die individuellen Begebenheiten anzupassen ist. Sie bestehen aus PEEK OPTIMA[®], das zugunsten einer besseren radiologischen Darstellung mit 6%igem Bariumsulfat angereichert wurde. Laut Herstellerangabe regen diese Implantate das Knochen-Remodelling (Osteokonduktion) an, da sie eine gleichartige Verformbarkeit wie der das Implantat umgebende Kieferknochen haben (s. Abbildung 15).

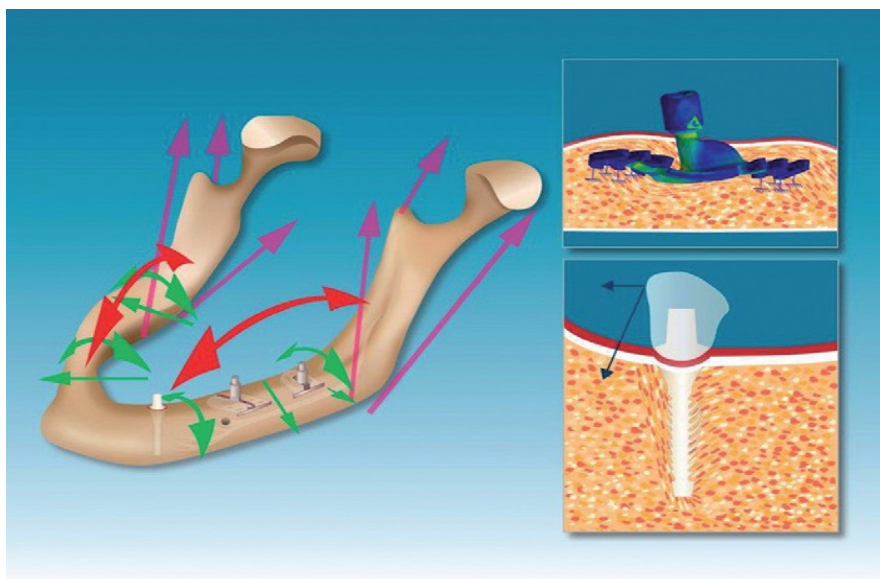


Abbildung 15: Sisomm Implantate

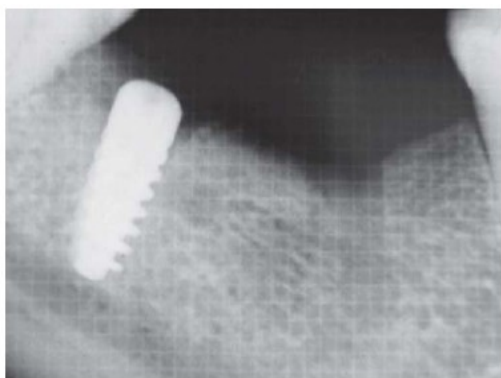
Literaturübersicht

Auch die französische Firma IMI vertreibt unter dem Namen BIOPIK® Monoblock-Implantate in drei unterschiedlichen Designs (TAU, THETA, IOTA; s. Abbildung 16), die aus mit Titandioxid und Tricalciumphosphat versetztem PEEK OPTIMA® bestehen. Laut Untersuchungen wird das Wachstum von Osteoblasten und deren Proliferation, also die Osteokonduktion, gefördert (Koca et al. 2005).

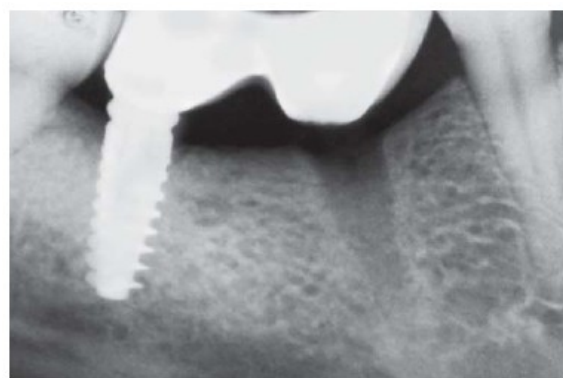


Abbildung 16: Biopik Implantate (von links nach rechts: TAU, THETA, IOTA)

Ein Nachteil aller Monoblock-Implantate ist, dass sie keine geschlossene Einheilung unter der Schleimhaut ermöglichen. Überdies ist die in der Orthopädie gewünschte Röntgentransluzenz in der Zahnmedizin eher störend, da sie die Implantateinheilung nur schwer beurteilen lässt. Erst beim Einwachsen des Implantates in das Gewebe durch Anlagerung von Osteoblasten stellt sich das PEEK-Implantat im Röntgenbild zunehmend deutlicher dar, wie in Abbildung 17 gezeigt.



Titan



PEEK

Titan

PEEK

Abbildung 17: links: Biopik®-Implantat post OP, rechts: 3 Monate später (Marya 2011)

In einer Studie wurde des weiteren bemängelt, dass es derzeit zu wenig Formen gibt, um für jeden Kiefer das passende Implantat zu finden (Marya 2011).

2.3. Physikalische Kennwerte

2.3.1. Elastizitätsmodul E (E-Modul)

Feste Körper verformen sich unter mechanischer Beanspruchung innerhalb eines bestimmten Bereiches proportional zu der eingesetzten Last. Aufgrund der zwischen Spannung und Last sowie Dehnung und Verformung bestehenden Proportionalität wird davon ausgegangen, dass diese auch zwischen Spannung (σ) und Dehnung (ϵ) existiert. Nach dem Hookschen Gesetz folgt:

$$\text{Spannung } (\sigma) / \text{Dehnung } (\epsilon) = \text{Konstante E}$$

Die Konstante E wird als Steigung des Graphen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm innerhalb des linearen Elastizitätsbereiches definiert und hat die Einheit einer mechanischen Spannung [GPa]. Der E-Modul ist ein Kennwert für die Steifigkeit des Materials, d. h. je höher der Zahlenwert, desto steifer ist das Material. Zu beachten ist, dass der E-Modul durch Temperatur oder Feuchtigkeit beeinflusst wird.

2.3.2. Elastizitätsgrenze

Der Punkt, an dem die Verformung nicht mehr nach dem Hookschen Gesetz erfolgt, wird als Elastizitätsgrenze bezeichnet. Beim Überschreiten der Spannung über diese hinaus, tritt eine nicht reversible plastische Verformung auf.

2.3.3. Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit bezeichnet im sogenannten Drei-Punkt-Biegeversuch den Wert der Spannung eines Körpers, der sich unter Krafteinfluss biegt. Bei Überschreiten des Wertes, kommt es zu einem Bruch.

2.3.4. Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit steht für den Widerstand eines Körpers, der unter Krafteinwirkung steht. Ist die Kraft (Druckspannung) zu groß, wird der Körper zerstört – er bricht. Sie definiert folglich die maximal aufnehmbare Spannung eines Werkstoffes.

3. ZIELSTELLUNG

In der Humanmedizin eingesetzte Implantate sollen die Funktion eines natürlichen Gewebes übernehmen, wenn dieses nach einer Erkrankung bzw. Schädigung oder durch Verschleiß dazu nicht mehr ausreichend in der Lage ist.

In der Zahnmedizin hingegen muss ein Implantat nicht nur die Funktionen eines Zahnes zuverlässig ersetzen, sondern besonders im Frontzahnbereich auch einem gewissen ästhetischen Anspruch der Patienten genüge leisten. Ferner stellt die Kaubelastung hohe Anforderungen an die Zuverlässigkeit der grazilen Implantate. Sie müssen sowohl einmalige kurze Spitzenbelastungen unbeschadet überstehen, z. B. wenn der Patient auf einen Kirsch kern beißt, als auch die millionenfachen zyklischen Belastungen, die während der Lebensdauer eines Implantates beim Kauen auftreten.

Bei allen bisher für dentale Implantate eingesetzten Werkstoffen müssen Abstriche in Kauf genommen werden:

Titan und seine Legierungen fördern den Stress-shielding-Effekt, werden zunehmend für Unverträglichkeiten verantwortlich gemacht und können hinsichtlich ihrer Ästhetik, insbesondere beim Einsatz im Frontzahnbereich, unbefriedigend sein. Die Keramikimplantate aus Zirkondioxid kommen eher dem Patientenwunsch nach metallfreien Werkstoffen und einer angenehmen Ästhetik nach, fördern jedoch ebenso den Stress-shielding-Effekt und zeigen darüber hinaus deutliche Einbußen hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit.

Bei beiden Werkstoffen, Titan und Zirkondioxid, stellt die Opazität im Röntgenbild ein Problem dar.

Aufgrund der erfolgreichen Historie von PEEK in anderen Indikationen und seiner einmaligen Eigenschaften scheint dieser Hochleistungskunststoff für die Herstellung des idealen Dentalimplantates (s. Tabelle 4) ein sehr vielversprechendes Material zu sein.

Tabelle 4: Anforderungen an das ideale Dentalimplantat und Umsetzbarkeit mit PEEK

Ideales Dentalimplantat	Mit PEEK umsetzbar
E-Modul wie Knochenkortikalis (18 GPa) bzw. Dentin (11 - 19 GPa)	✓
Biokompatibilität	✓
Osseokonduktivität	✓
Osseoinduktivität (raue Oberfläche)	✓
Prothetische Versorgung nach spätestens sechs Monaten	✓
Einfache Handhabung	✓
Zweiteilig für submuköse Einheilung	✓
Zahnfarben (besonders für ästhetisch wichtige Bereiche)	✓
metallfrei	✓
Röntgenopak für ideale radiologische Diagnostik	✓
Verschraubbare/ zementierbare Kronen	✓

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Prüfung des Belastungs-Verformungsverhaltens verschiedener ausgewählter PEEK-Materialien für dentale Implantate und deren Bewertung unter Berücksichtigung der tatsächlichen Bauteilgrößen.

Im Verlauf der Untersuchungen sind folgende Punkte zu klären:

1. Eignen sich die kommerziell erhältlichen PEEK-Sorten (ungefüllt bzw. mit Compounds) als Material zur Herstellung eines dentalen Implantates?
2. Welche tatsächlichen mechanischen Materialeigenschaften der ungefüllten und mit Compounds versehenen PEEK-Sorten ergeben sich aus den Druck- und Biegeversuchen?
3. Inwiefern beeinflusst eine Inkubation die mechanischen Eigenschaften der PEEK-Sorten?
4. Welche PEEK-Sorten sind am besten für die Anwendung in der Zahnmedizin geeignet?

Die Ergebnisse aus den Versuchen sollen später als realistische Ausgangsdaten für die FEM-Berechnungen (Finite Element Methode) im Zuge der Entwicklung eines Implantates aus PEEK dienen

4. MATERIAL UND METHODEN

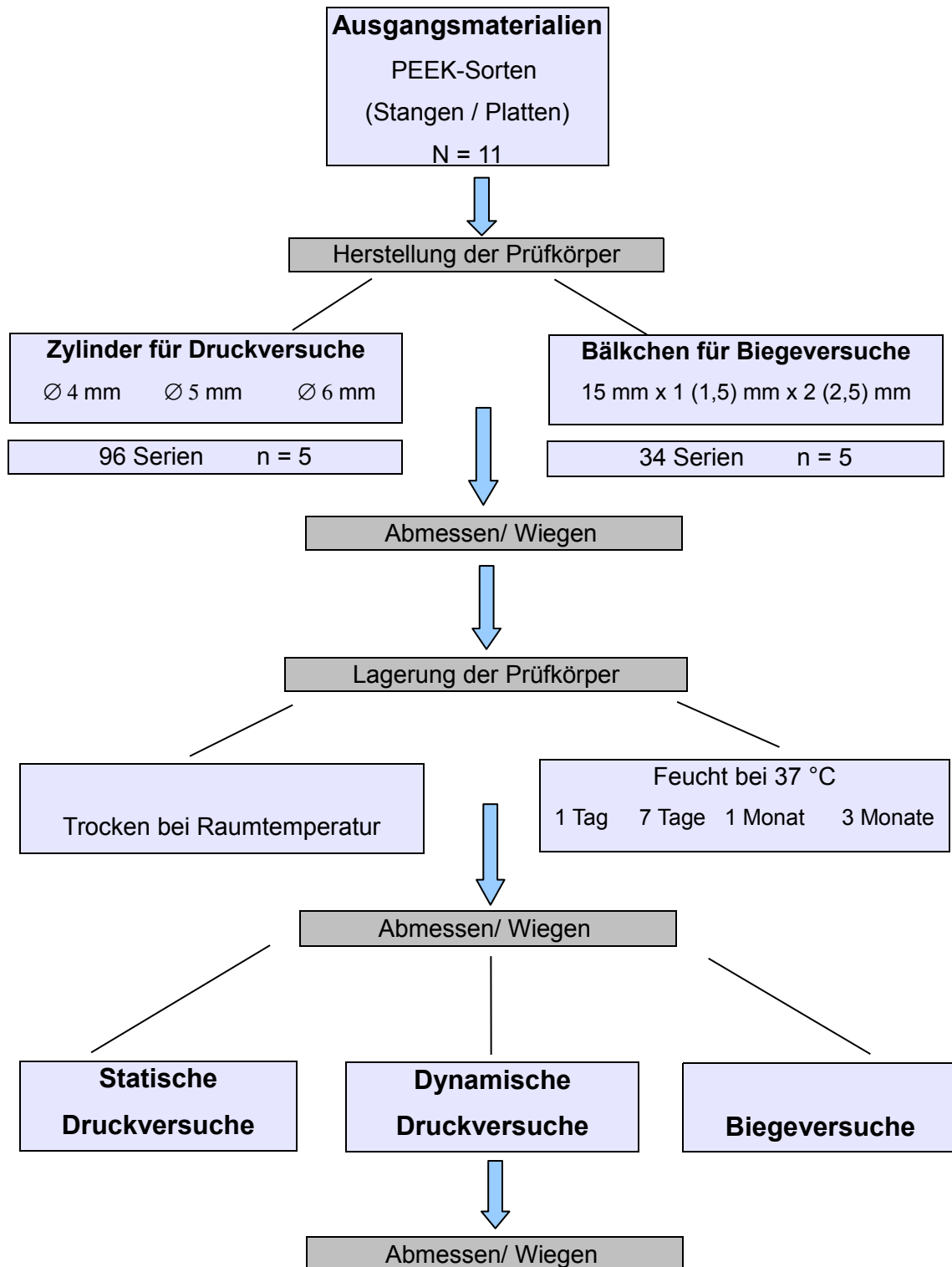


Abbildung 18: Flussdiagramm der Versuchsdurchführung

4.1. Material

4.1.1. Ausgangsmaterialien

Für die Bereitstellung von Mustern zur Durchführung der mechanischen Versuche wurden diverse Hersteller von medizinischen PEEK-Sorten angeschrieben. Letztlich stellten drei Firmen Materialproben zur Verfügung.

Die Firma Evonik Industries lieferte zwei Sorten: ein graues ungefülltes PEEK unter dem Namen PEEK-SR M4R (U_1), sowie ein Material namens PEEK-SR MC4420R (Ti-20), dessen weiße Farbe aus dem Zusatz von 20 % Titandioxid resultiert.

Ein weiterer Hersteller stellte diverse PEEK-Sorten zur Verfügung: ein ungefülltes PEEK (U_2), ein mit 10 % Titandioxid gefülltes PEEK (Ti-10), ein mit 30 % Glasfasern gefülltes PEEK (G-30), zwei zu jeweils mit 30 % kurzen Kohlefasern gefüllte PEEK-Sorten (C_1 -30, C_2 -30) und ein zu 60 % mit parallel angeordneten Endloskohlefasern gefülltes PEEK (C-60). Außerdem lieferte diese Firma noch zwei PEEK-Materialien, die als Compound Bariumsulfat enthielten. Das eine Material war laut Firma mit 6 % (Ba-6), das andere mit 20 % Bariumsulfat (Ba-20) versetzt.

Ein dritter Hersteller lieferte ein zu 55 % mit unorientierten Endloskohlefasern und zusätzlichen Tantalfasern gefülltes PEEK (C-55).

Somit standen für die Durchführung der mechanischen Versuche von drei Herstellern insgesamt 11 verschiedene kommerziell erhältliche PEEK-Sorten zur Verfügung.

Eine medizinische Zulassung für die dauerhafte Implantation existierte nur für die Materialien U_2 , C_1 -30, C-55, C-60, Ba-6 und Ba-20.

U_1 und die mit Titandioxid gefüllten Sorten (Ti-10, Ti-20) waren für die medizinische Implantation von maximal 30 Tagen zugelassen (Kurzzeitzulassung), während das mit Glasfasern versetzte PEEK (G-30) und das Material C_2 -30 nur eine industrielle Zulassung besaßen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verwendeten PEEK-Materialien und deren Zulassungsart.

Tabelle 5: Medizinische/ industrielle Zulassung der unterschiedlichen PEEK-Materialien

Material	Compounds	Medizinische		Industrielle
		Kurzzeitzulassung	Langzeitzulassung	Zulassung
U ₁	ungefüllt	x		
U ₂	ungefüllt			x
Ti-10	10 % Titandioxid	x		
Ti-20	20 % Titandioxid	x		
Ba-6	6 % Bariumsulfat		x	
Ba-20	20 % Bariumsulfat		x	
G-30	30 % Glasfaser		x	
C ₁ -30	30 % Kohlefaser kurz			x
C ₂ -30	30 % Kohlefaser kurz		x	
C-55	55 % Kohlefaser endlos		x	
C-60	60 % Kohlefaser endlos		x	

Die Ausgangsmaterialien U₁, U₂, C-55, C-60, Ti-20, Ba-6 und Ba-20 wurden in Form runder Stangen mit Durchmessern von 4 mm, 6 und 8 mm geliefert, während C₁-30 in Form quadratischer Stangen mit einer Länge von 30 mm auf jeder Seite eintraf. Die Sorten Ti-10, C₂-30 und G-30 wurden als quadratische Platten mit Seitenlängen von je ca. 100 mm und einer Höhe von ca. 10 mm ausgehändigt.

4.1.2. Probenherstellung

Aus den 11 verfügbaren PEEK Materialien wurden Prüfkörper in Form von Zylindern, die sich an der Geometrie eines Implantates orientieren sollten, bzw. Bälkchen hergestellt. Abbildung 19 zeigt unterschiedliche PEEK-Materialien nach dem Zuschnitt.



Abbildung 19: Prüfkörper (Bälkchen/ Zylinder) unterschiedlicher PEEK-Materialien

4.1.2.1 Zylinder für Druckversuche

Für die statischen Druck- sowie für die zyklischen Dauerbelastungsversuche wurden jeweils Zylinder in drei Stärken benötigt, deren Höhe dem doppelten Durchmesser entsprach.

Zunächst mussten die Durchmesser der von den Firmen gelieferten Originalstangen im Werkstoffkundelabor auf 4, 5 und 6 mm verändert werden. Anschließend wurden die Stangen an der wassergekühlten Diamantkreissäge (Vari/Cut VC-50, Fa. Leco Corporation St. Joseph, Michigan, USA) mit einer Schnittbreite von 500 μm auf die Längen von 8, 10 und 12 mm zerlegt (s. Abbildung 20).

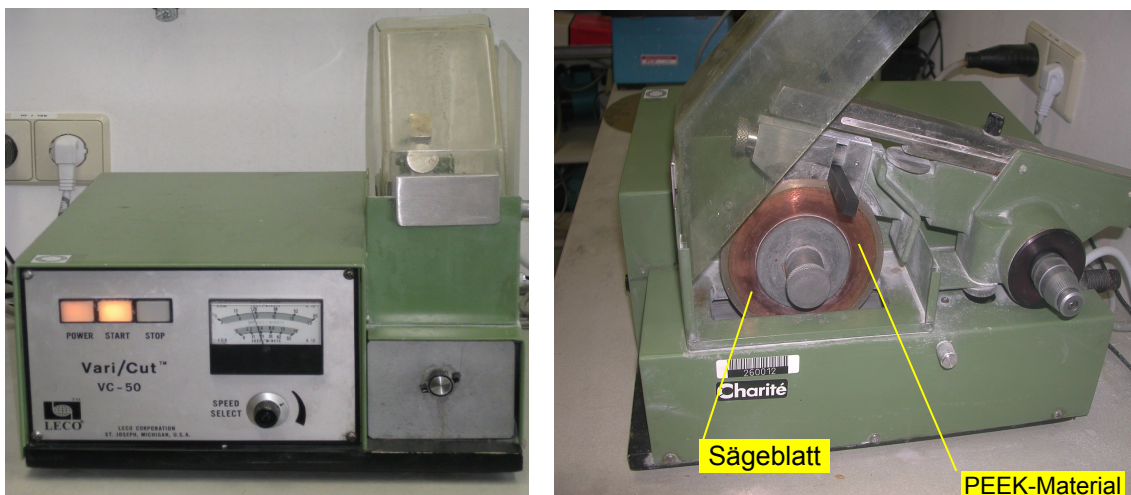


Abbildung 20: Diamantkreissäge Vari/Cut VC-50 (rechts mit eingespanntem PEEK-Material)

Eine Ausnahme bildeten die beiden mit Endloskohlefasern verstärkten PEEK-Sorten C-60 und C-55. Bei ihnen wurde der Durchmesser der 4 bzw. 5 mm starken Originalstangen belassen.

Somit konnten aus dem Material C-55 lediglich Zylinder mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 10 mm und aus dem Material C-60 nur Zylinder mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 8 mm gesägt werden.

Die Abmessungen aller gefertigten Zylinder erfolgten mit einer digitalen Schublehre (Digital Caliper, 0 - 150 mm).

4.1.2.2 Bälkchen für Biegeversuche

Für die Biegeversuche wurden 15 mm lange Bälkchen im Verhältnis Breite zur Höhe von 2:1 mit Hilfe der Diamantkreissäge (Vari/Cut VC-50, Fa. Leco Corporation St. Joseph, Michigan USA) hergestellt. Die Breite der gefertigten Bälkchen sollte 2,0 bis 2,5 mm, ihre Höhe 1,0 bis 1,5 mm betragen. Wie bei den Zylindern erfolgte auch die Abmessung der Bälkchen mit der digitalen Schublehre (Digital Caliper, 0 - 150 mm).

Insgesamt wurden 664 Prüfkörper hergestellt, davon 473 Zylinder und 191 Bälkchen (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Anzahl der hergestellten Prüfkörper

Form	Zylinder			Zylinder gesamt	Bälkchen
	Ø 4 mm; Länge 8 mm	Ø 5 mm; Länge 10 mm	Ø 6 mm; Länge 12 mm		
U ₁	10	10	10	30	10
U ₂	10	10	10	30	10
Ti-10	20	15	15	50	30
Ti-20	10	10	50	70	30
Ba-6	10	10	10	30	5
Ba-20	10	10	10	30	5
G-30	15	15	15	45	10
C ₁ -30	15	15	15	45	10
C ₂ -30	20	10	10	40	30
C-55	0	50	0	50	26
C-60	53	0	0	53	25
gesamt	173	155	145	473	191
N = 664					

4.1.3. Lagerung der Prüfkörper

4.1.3.1 Trockenlagerung

Der überwiegende Teil der gefertigten Prüfkörper (n = 384) wurde nach dem Wiegen und Vermessen bis zur mechanischen Materialprüfung trocken bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.1.3.2 Inkubation

Aus fünf ausgewählten PEEK-Materialien sollten zusätzlich sowohl Zylinder als auch Bälkchen vor den mechanischen Versuchen unterschiedlich lange inkubiert werden.

Vor der Inkubation erfolgte das Wiegen der einzelnen Prüfkörper auf der geeichten Präzisionswaage Sartorius BP 221 S (Fa. Sartorius, Göttingen, Deutschland).

Für die Inkubation wurden von jedem ausgewählten Material Serien ($n = 5$) in die 12 Einzelvertiefungen (Wells) der Titerplatte (Multidish 12 wells Nunclon™ surface, Fa. Nalge Nunc International, Dänemark) sortiert, so dass pro Platte zwei bis vier Serien Platz fanden (s. Abbildung 22). Nach entsprechender Beschriftung wurden die bestückten Wells mit Ringerlösung (Lösung zur intravenösen Infusion, Fa. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) aufgefüllt und abgedeckt (PARAFILM „M“, Laboratory Film, Greenwich, CT.06836), um ein Verdunsten der Flüssigkeit zu vermeiden.



Abbildung 21: Wells mit Probekörpern vor Zugabe der Ringerlösung

Die Lagerung der so vorbereiteten Aufbewahrungsschachteln erfolgte im Brutschrank (WTC Binder, Tuttlingen, Deutschland) bei einer konstanten Temperatur von 37 °C.

Nach Ablauf der Inkubationszeit von einem Tag, sieben Tagen, einem Monat bzw. drei Monaten wurde der jeweilige Prüfkörper der entsprechenden Serie entnommen (s. Tabelle 7). Nach einer Trocknungszeit von einer Minute wurden die Prüfkörper erneut gewogen und bei den Zylindern die Länge und der Durchmesser sowie bei den Bälkchen die Breite und Höhe gemessen. Im Anschluss erfolgte unmittelbar die jeweilige mechanische Materialprüfung.

Material und Methoden

Tabelle 7: Inkubation der Prüfkörper (Zylinder/ Bälkchen)

n = 5 pro Serie

Prüfkörper	Inkubationszeit							
	1 Tag		7 Tage		1 Monat		3 Monate	
	Zylinder	Bälkchen	Zylinder	Bälkchen	Zylinder	Bälkchen	Zylinder	Bälkchen
Ti-10	15	5	0	5	0	5	5	5
Ti-20	10	5	10	5	10	5	10	5
G-30	15	0	0	0	0	0	0	0
C ₁ -30	15	0	0	0	0	0	0	0
C ₂ -30	5	5	0	5	0	5	5	5
C-55	10	5	10	5	10	5	10	5
C-60	10	5	10	5	10	5	10	5

Insgesamt wurden 180 Zylinder und 100 Bälkchen zwischen einem Tag und bis zu drei Monaten lang inkubiert.

4.2. Methoden

An den vorbereiteten Prüfkörpern wurden mit Hilfe der Universalprüfmaschine Z010/TN 2 A (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) statische und dynamische Druck- sowie Biegeversuche durchgeführt. Einen Überblick über die Versuche und die Anzahl der jeweils eingesetzten Prüfkörper zeigt Tabelle 8.

Wie bei der Vorbereitung wurde auch nach den Versuchen jeder Prüfkörper mit der digitalen Schublehre vermessen (Digital Caliper, 0 - 150 mm).

Tabelle 8: Übersicht über Einsatz und Anzahl der Prüfkörper für die einzelnen Versuche

	Statische Druckversuche		Dynamische Druckversuche		Biegeversuche	
	Trockenlagerung	Inkubation	Trockenlagerung	Inkubation	Trockenlagerung	Inkubation
U ₁	15	0	15	0	10	0
U ₂	15	0	15	0	10	0
Ti-10	15	10	15	10	10	20
Ti-20	15	20	15	20	10	20
Ba-6	15	0	15	0	5	0
Ba-20	15	0	15	0	5	0
G-30	15	0	15	15	10	0
C ₁ -30	15	0	15	15	10	0
C ₂ -30	15	10	15	0	10	20
C-55	5	20	5	20	6	20
C-60	5	20	5	20	5	20
gesamt	145	80	145	100	91	100

4.2.1. Aufbau und Funktion der Universalprüfmaschine

Bei der für die Untersuchung der Prüfkörper eingesetzten Zwick Z010 (Fa. Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) handelt es sich um eine hochpräzise elektro-mechanische Mehrzweck-Prüfmaschine zur Durchführung von Zug-, Druck- und Biegeversuchen, die eine dynamische Belastung mit einer Axialkraft bis zu 10 kN

ermöglicht. Auch zyklische Dauerbelastungsversuche können mit maximaler Geschwindigkeit bis zu einer Nennlast von 2500 kN durchgeführt werden.

Mit der Prüfsoftware *testXpert® II R V 3.2* wird aus einer umfangreichen Bibliothek nationaler und internationaler Prüfnormen vorab die gewünschte Standardvorschrift ausgewählt. Alternativ können mit Hilfe des *Grafischen Ablaufeditors* auch komplexe mehrstufige Prüfungen aus Funktionsblöcken selbst erstellt und als Prüfablauf neu programmiert werden. Der Anwender legt den Grad der zu protokollierenden und gegebenenfalls zu begründenden Aktionen fest, die in einer Protokollierungsdatei nicht manipulierbar gespeichert werden (z. B. Änderung eines relevanten Parameters wie der Prüfgeschwindigkeit).

Das Grundgerüst der Zwick Z010-Prüfmaschine besteht aus einem Lastrahmen und der digitalen Mess-, Steuer- und Regelelektronik *testControl*. Der Lastrahmen wird gebildet aus zwei Stahlsäulen mit einem Führungsprofil für die fahrbare mittlere Traverse, einer stationären unteren Traverse und dem Kopfblech. Der mechanische Antrieb befindet sich im Sockel der Maschine (Abbildung 23).

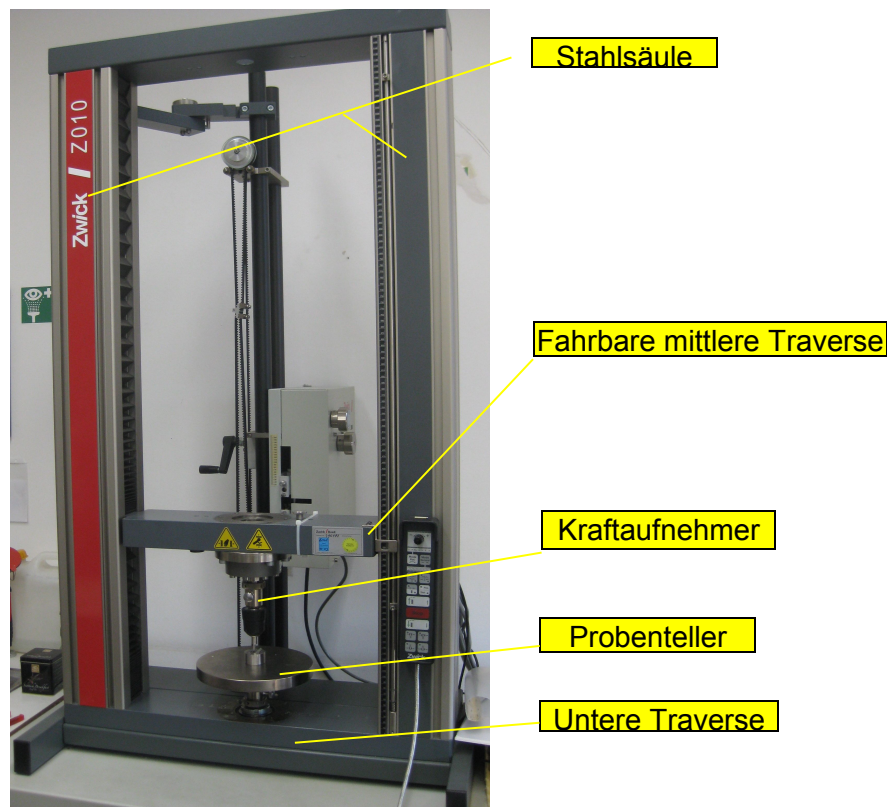


Abbildung 22: Universalprüfmaschine Zwick Z010 (Fa. Zwick GmbH & Co. KG) für 10 kN

Vorbereitend werden an der Zentralbefestigung der Traverse in einem vorher genau festgelegten Abstand die Prüfwerkzeuge und der Kraftaufnehmer angeschlossen und der Prüfkörper mittig auf dem Probenteller zwischen den beiden Traversen platziert. Die fahrbare Traverse wird anschließend bei definierter Geschwindigkeit in eine Richtung bewegt und die Materialprobe axial mit der zuvor festgelegten Prüffrequenz belastet, während der Traversen-Wegaufnehmer die Verformungen des Prüfkörpers ermittelt. Die auftretende Eigenverformung des Prüfaufbaus wird durch das Erstellen einer Korrekturkurve berücksichtigt. Der Traversen-Kraftaufnehmer wandelt die mit einem Prüfstempel erfasste physikalische Größe Kraft in eine elektrisch messbare Spannung um.

Die von der digitalen Mess-, Steuer- und Regelelektronik erfassten Signale werden in Echtzeit verarbeitet und hochauflösend mit 500 Hz an das Betriebssystem Windows auf dem PC übertragen, in dem die Ergebnisse sowohl tabellarisch als auch in einem Kraft-Zeit-Diagramm grafisch dargestellt werden. Anhand der Probenabmessungen lassen sich die Spannung und Dehnung des Prüfkörpers ausrechnen und aus dem gesamten Prüfverlauf können bei Bedarf noch weitere mechanische Kenngrößen des Werkstoffes ermittelt werden.

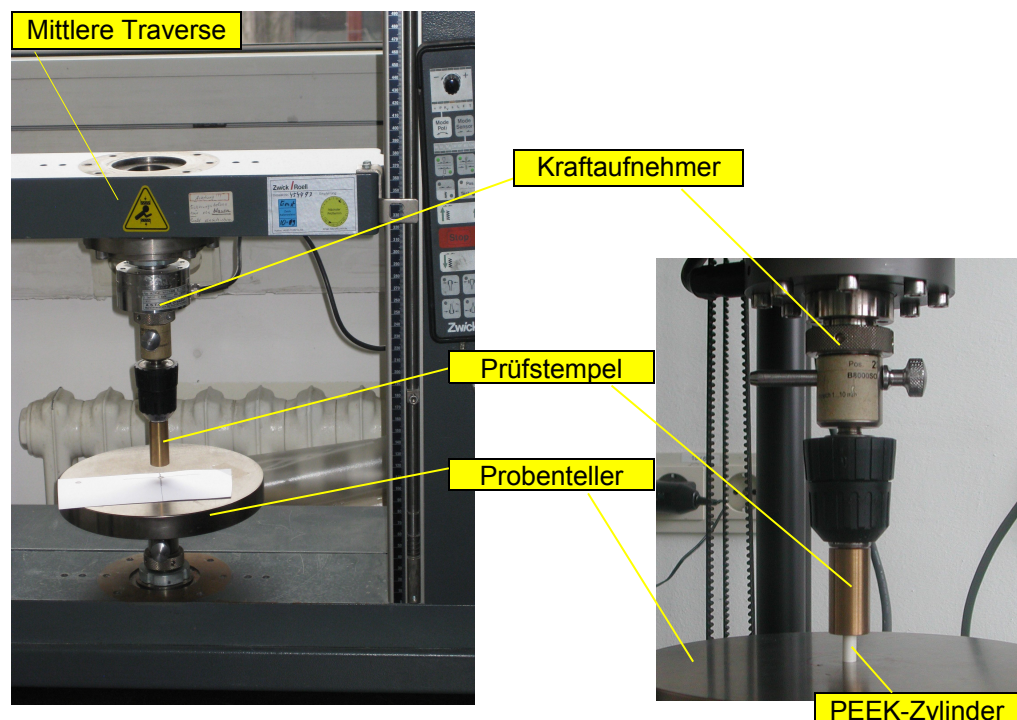


Abbildung 23: Versuchsaufbau Druckversuch an der der Zwick Z010 (Fa. Zwick GmbH & Co. KG), rechts mit Zylinder

4.2.1.1 Statische Druckversuche

Die statischen Druckversuche wurden anhand der Prüfvorschrift nach ASTM D 695, 1996 "Prüfung der Druckfestigkeit von harten Kunststoffen" mit einer Vorkraft von 1 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 1,3 mm/min lagegeregt durchgeführt. Für die Messung der Druckfestigkeit wurden je PEEK-Sorte zehn Zylinder mit einem Durchmesser von 4, 5 und 6 mm sowie einer Länge von 8, 10 und 12 mm herangezogen. Nach dem Vermessen der Ausgangsdimensionen Durchmesser und Länge mit Hilfe der Schublehre wurden die zylindrischen Prüfkörper jeweils zentral auf den Probenhalter, der sich mittig zwischen den Traversen befand, positioniert. Ausgehend von der Startposition des Traversen-Kraftaufnehmers wurde nach Überprüfung der Kraftanzeige, welche bei 0 N stehen und gegebenenfalls genullt werden musste, die Prüfung gestartet. Es erfolgte die statische Belastung mit ansteigender Kraft in jeweils axialer Richtung. Der Druckstempel hatte einen Durchmesser von 19 mm. Das Prüfergebn wurde durch einen Kräfteabfall von 20 % definiert. Nach Ende der Prüfung wurden die Länge und der Durchmesser der Prüfkörper erneut erfasst. Die Auswertung erfolgte in einem Kraft-/Weg-Diagramm [N/mm], mittels dessen unter anderem die maximale statische Druckfestigkeit und der E-Modul zu berechnen und tabellarisch zu erfassen waren.

4.2.1.2 Dynamische Druckversuche

Für die dynamischen Druckversuche, auch als zyklische Dauerbelastungsversuche bezeichnet, wurde eigens mit Hilfe des grafischen Ablaufeditors eine entsprechende Prüfvorschrift erstellt.

Die Versuche wurden mit einer Vorkraft von 10 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Kreisverstärkung betrug für die faserverstärkten PEEK-Sorten 0,1 mm/min und für alle anderen PEEK-Materialien 0,2 mm/min. Die Werte hatten sich in den Vorversuchen ergeben.

Die Zylinder (je $n = 5$) wurden mit schrittweise zunehmenden Kräften in Stufen von 200 N bis maximal 2000 N jeweils 100x zyklisch belastet.

Jeweils vor und nach den Versuchen wurden die Länge und der Durchmesser des jeweiligen Prüfkörpers dokumentiert.

4.2.1.3 Biegeversuche

Die Biegeversuche wurden als Drei-Punkt-Biegeversuche anhand der Prüfvorschrift nach DIN EN ISO 178, 02/1997 „Biegeversuchen an Kunststoffen“ durchgeführt und die Maschine entsprechend eingerichtet. Geprüft wurde mit einer Vorkraft von 1 N und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min, wobei die Kraftabschaltschwelle bei 80 % der Maximalkraft lag.

Für den Drei-Punkt-Biegeversuch wurde der Prüfkörper flachkant auf zwei Auflagen gelegt, die einen Abstand von 10 mm zueinander hatten, und in der Mitte mit einer keilförmigen Prüffinne belastet. Die Prüffinne und die Auflagen waren hierbei parallel zueinander angeordnet.

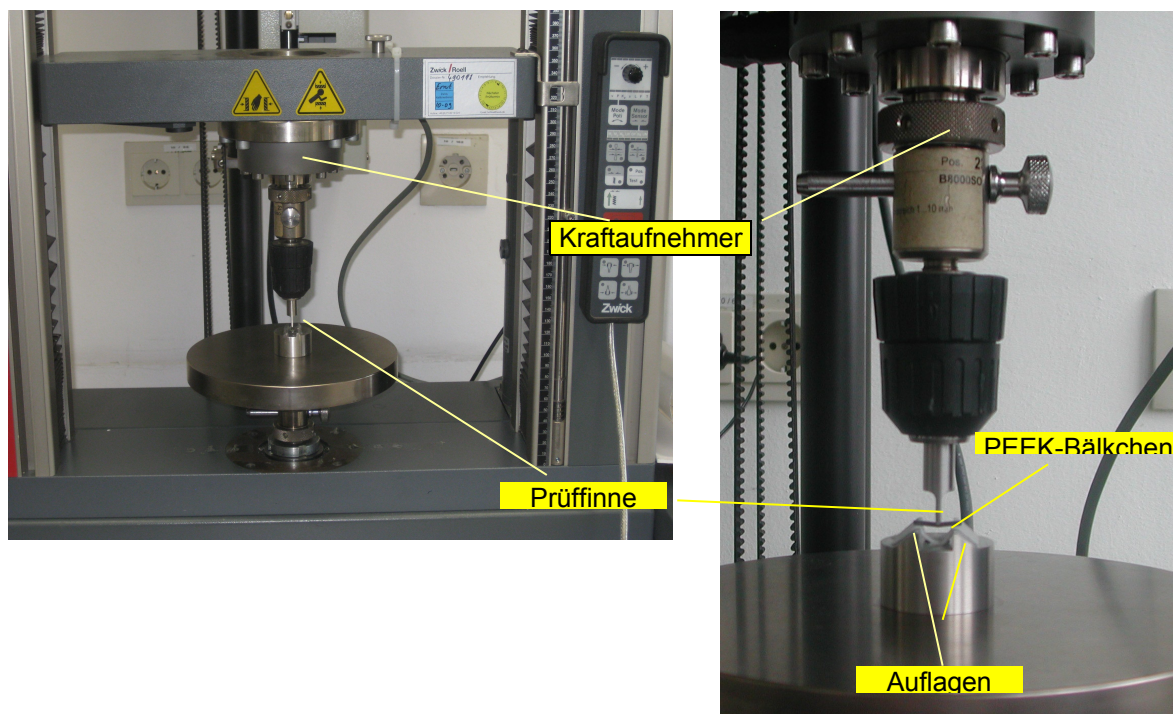


Abbildung 24: Versuchsaufbau Drei-Punkt-Biegeversuch der Zwick Z010
(Zwick GmbH & Co. KG)

Pro PEEK-Sorte wurden ein bis zwei Serien der Bälkchen ($n = 5$ pro Serie) mit einer langsam stetig steigenden Kraft bis zum Bruch belastet. Die Auswertung erfolgte auch hier in einem Kraft-/Weg-Diagramm [N/mm], aus dem sich die Biegefestigkeit und der E-Modul/ Biegemodul berechnen und tabellarisch erfassen ließen.

4.2.2. Statistische Auswertung

Für die statistische Auswertung wurde das Statistik-Programm ORIGIN benutzt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte mittels Tabellen, Boxplots und Diagrammen.

4.2.2.1 Boxplots

Ein Boxplot dient der Visualisierung der fünf statistischen Kennwerte (Minimum, unteres Quartil, Median, oberes Quartil und Maximum) einer nach Größe sortierten Reihe von Daten. Er ermöglicht zwar keine Ablesung der Einzelwerte, lässt dafür aber eine Beurteilung der Datenmitte (Median) und der Streuung einer Verteilung im direkten Vergleich mit anderen Datenreihen auf kleinem Raum zu.

Jeder Boxplot wird durch das obere und untere Quartil begrenzt. Der Median teilt die Box in zwei Hälften, in denen jeweils 50% der oberen und unteren Werte liegen. Die sogenannten *Whisker* dienen der Darstellung der außerhalb der Box liegenden nicht extremen Werte, während Ausreißer als Einzelpunkte ober-/unterhalb der *Whisker* markiert werden.

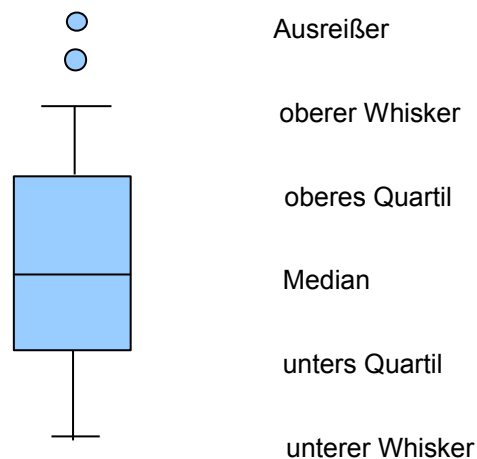


Abbildung 25: Elemente eines Boxplots

5. ERGEBNISSE

In diesem Teil werden die Ergebnisse aller nach Trockenlagerung bzw. Inkubation durchgeführten mechanischen Prüfungen nacheinander vorgestellt.

5.1. Versuche nach Trockenlagerung

Eine Übersicht aller Messergebnisse nach Trockenlagerung liefert Tabelle 9.

Tabelle 9: Vergleichende Zusammenfassung der Messergebnisse aller geprüften PEEK-Materialien nach Trockenlagerung

	Stat. Druckversuche			Dyn. Dauerbelastungsversuche		Biegeversuche	
	Druckfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]	Biegefestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
U ₁	123,20 ± 0,80	3,00 ± 0,28	64,93 ± 1,96	2,82 ± 0,15	50,49 ± 5,66	170,37 ± 19,31	2,85 ± 0,41
U ₂	136,61 ± 1,21	3,06 ± 0,15	81,21 ± 3,41	3,47 ± 0,17	54,18 ± 10,93	182,91 ± 12,59	2,73 ± 0,26
Ti-10	139,32 ± 1,05	3,49 ± 0,22	61,74 ± 6,75	3,58 ± 0,38	44,66 ± 7,05	202,11 ± 4,08	3,14 ± 0,30
Ti-20	137,31 ± 4,84	3,47 ± 0,62	73,61 ± 0,90	3,36 ± 0,42	49,98 ± 5,95	206,44 ± 37,84	3,78 ± 0,80
Ba-6	142,99 ± 1,90	3,42 ± 0,32	71,05 ± 3,21	4,61 ± 0,83	59,33 ± 7,99	192,04 ± 10,24	2,73 ± 0,26
Ba-20	141,75 ± 1,70	3,50 ± 1,37	67,61 ± 5,80	4,59 ± 0,80	52,62 ± 70,03	183,22 ± 3,52	2,87 ± 0,18
G-30	174,65 ± 10,32	6,71 ± 1,48	86,51 ± 14,57	6,31 ± 1,58	59,26 ± 14,60	202,93 ± 15,51	5,07 ± 0,59
C ₁ -30	242,22 ± 34,49	10,17 ± 2,98	115,40 ± 23,21	9,74 ± 4,56	84,15 ± 18,45	319,21 ± 46,32	8,68 ± 2,58
C ₂ -30	230,50 ± 15,08	6,41 ± 0,75	123,78 ± 11,66	10,38 ± 1,71	101,37 ± 10,25	188,53 ± 34,45	4,09 ± 0,80
C-55	408,09 ± 11,34	37,24 ± 5,96	311,74 ± 22,05	52,74 ± 11,63	# 86,64 ± 1,42	532,12 ± 164,16	20,34 ± 4,03
C-60	712,67 ± 66,02	106,71 ± 14,83	627,91 ± 77,14	70,17 ± 34,28	# 182,42 ± 0,86	1009,63 ± 107,33	47,27 ± 10,30

Prüfmittel = keine plastische Verformung

5.1.1. Druckversuche

Die Ergebnisse werden für jedes Material einzeln dargestellt. Betrachtet wurde der Einfluss des Zylinderdurchmessers auf die Druckfestigkeit in den statischen Druckversuchen sowie die plastische Änderung im zyklischen Dauerbelastungsversuch. Ebenfalls wurden die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druck- und den zyklischen Dauerbelastungsversuchen verglichen.

5.1.1.1 Ungefülltes PEEK

Material U₁

Tabelle 10: Druckfestigkeit von U₁ in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	123,99	± 0,76
5	122,77	± 0,59
6	122,77	± 0,40

Die Druckfestigkeiten von U₁ sind in Tabelle 10 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

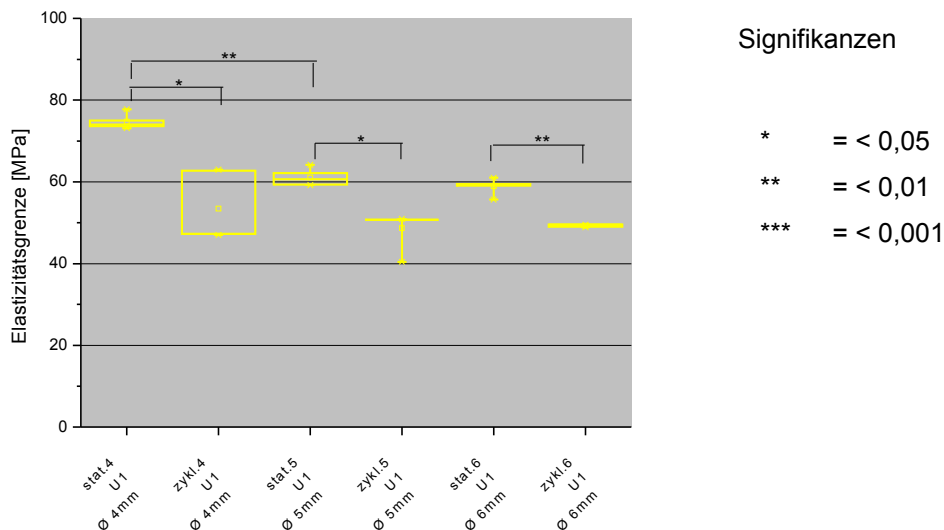


Abbildung 26: Darstellung der Elastizitätsgrenzen von U₁ im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von U₁ sind in Abbildung 26 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen der statischen Druckversuche ergaben lediglich für Zylinder mit 4 mm Durchmesser im Vergleich zu den Zylindern mit 5 mm Durchmesser einen signifikanten Unterschied ($p = 0,0006$).

Insgesamt war der Mittelwert bei den Zylindern mit nur 4 mm Durchmesser 18,25 % höher als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Deren Mittelwert wiederum lag 3,54 % über dem der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch reduzierte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 5 mm Durchmesser um 8,89 %; sie steigerte sich von diesen wiederum zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 1,19 %. Ein signifikanter Unterschied lag nicht vor ($p > 0,05$).

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich signifikant in Abhängigkeit der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch; $p = 0,0070$ ($\varnothing 4$ mm); $p = 0,0047$ ($\varnothing 5$ mm); $p = 0,0003$ ($\varnothing 6$ mm).

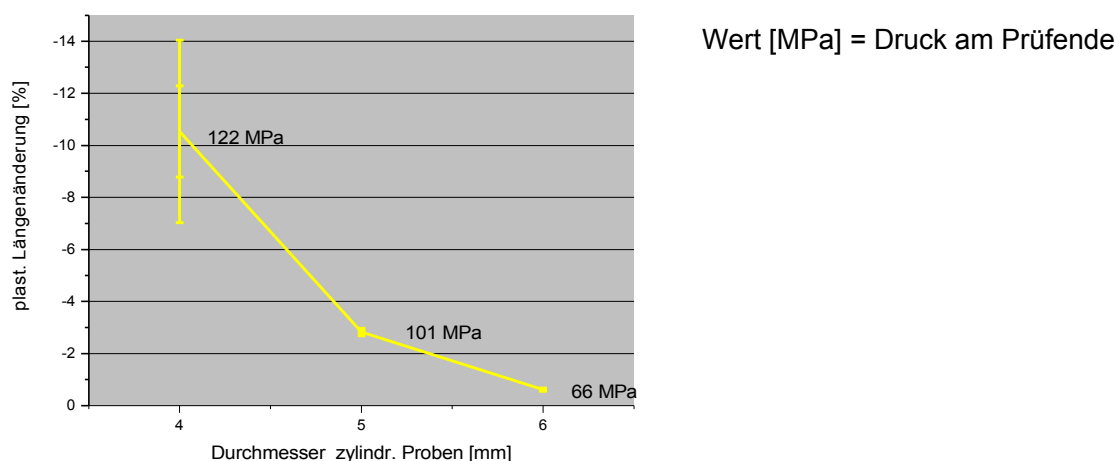


Abbildung 27: Plastische Längenänderung in Bezug auf die Anfangslänge von U_1 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die plastische Längenänderung in Abhängigkeit vom Durchmesser unter zyklischer Dauerbelastung ist in Abbildung 27 dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sank diese auf weniger als $1/10$.

Die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser war signifikant ($p = 0,0212$), ebenfalls die Differenz zwischen denen mit 4 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0111$). Nicht signifikant war der Unterschied zwischen den Zylindern mit 5 und 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

Material U₂

Tabelle 11: Druckfestigkeit von U₂ in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	135,93	± 1,00
5	136,94	± 1,01
6	136,91	± 1,50

Die Druckfestigkeiten von U₂ sind in Tabelle 11 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

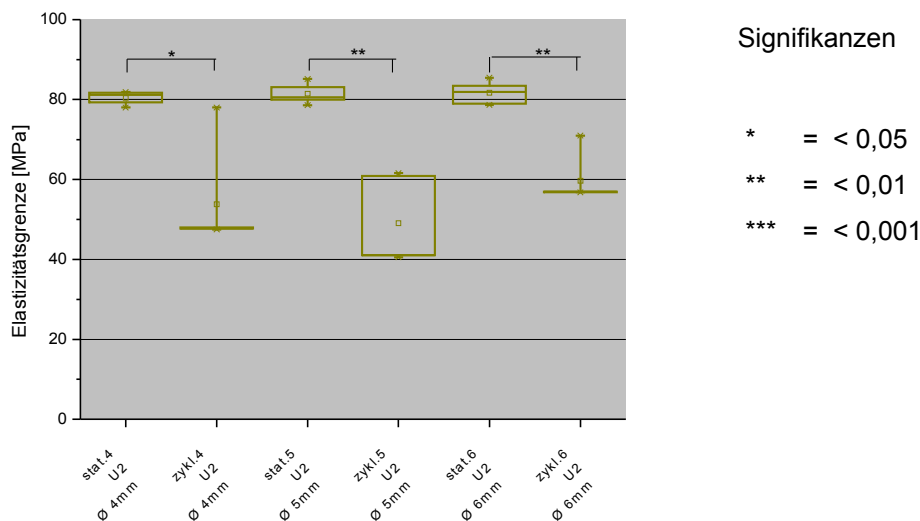


Abbildung 28: Darstellung der Elastizitätsgrenzen von U₂ im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von U₂ sind in Abbildung 28 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen der statischen Druckversuche ergaben keinen signifikanten Unterschied zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

Insgesamt war der Mittelwert der Elastizitätsgrenzen bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 1,32 % niedriger als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Letzterer lag 0,27 % unter den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch reduzierte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 5 mm Durchmesser um 8,83 %; sie steigerte sich von diesen zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 21,72 %. Ein signifikanter Unterschied lag nicht vor ($p > 0,05$).

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich signifikant in Abhängigkeit der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch $p = 0,0108$ ($\varnothing 4$ mm); $p = 0,0032$ ($\varnothing 5$ mm); $p = 0,0012$ ($\varnothing 6$ mm).

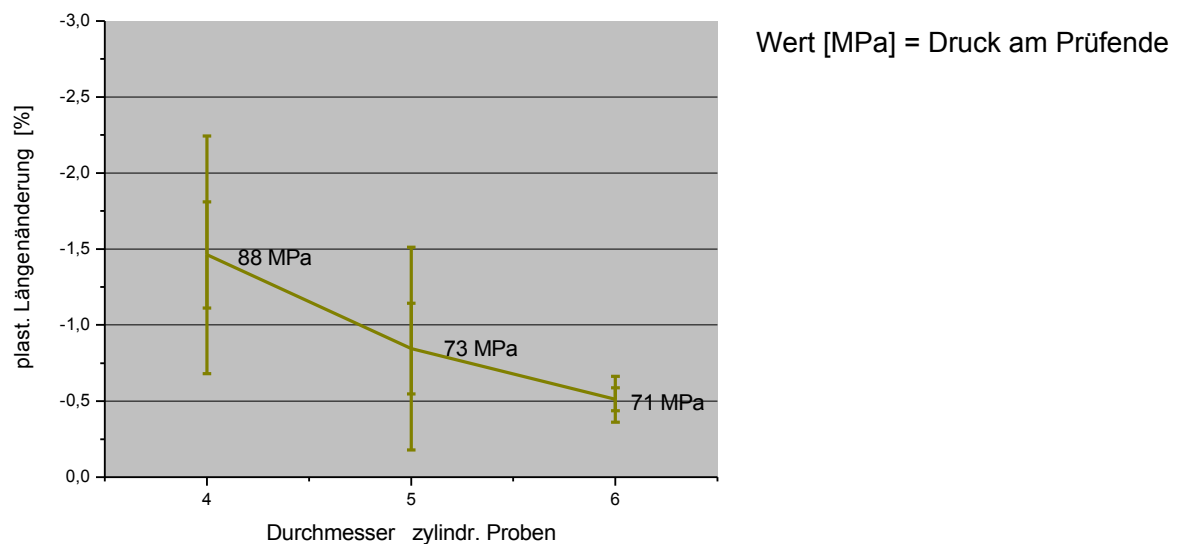


Abbildung 29: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von U_2 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die plastische Längenänderung in Abhängigkeit vom Durchmesser unter zyklischer Dauerbelastung ist in in Abbildung 29 dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sank diese auf $\frac{1}{3}$. Der Unterschied zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser war nicht signifikant ($p > 0,05$).

5.1.1.2 PEEK mit Füllstoff

5.1.1.2.1 Titandioxid

Material Ti-10

Tabelle 12: Druckfestigkeit von Ti-10 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	135,01	± 3,72
5	109,34	± 61,33
6	139,26	± 4,70

Die Druckfestigkeiten vom Material Ti-10 sind in Tabelle 12 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4 mm, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

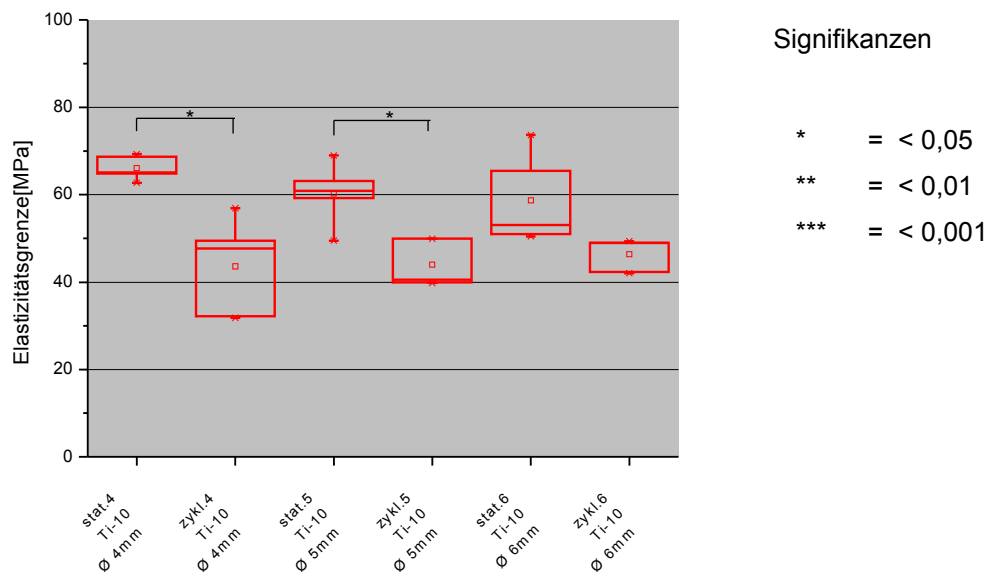


Abbildung 30: Darstellung der Elastizitätsgrenze von Ti-10 im Druck- und im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von Ti-10 sind in Abbildung 30 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen der statischen Druckversuche ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

Insgesamt war der Mittelwert bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 8,74 % höher als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser wiederum lag 2,67 % über den Ergebnissen der Prüfkörper mit 6 mm Durchmesser.

Beim zyklischen Dauerbelastungsversuch erhöhte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm Durchmesser zu denen mit 5 mm Durchmesser um 0,94 % und von diesen wiederum zu den Prüfkörpern mit 6 mm Durchmesser um 5,25 %. Ein signifikanter Unterschied lag nicht vor ($p > 0,05$).

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich bei den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung signifikant: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch $p = 0,0057$ (\varnothing 4 mm), $p = 0,0121$ (\varnothing 5 mm). Es gab keinen signifikanten Unterschied bei den zylindrischen Prüfkörpern mit 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

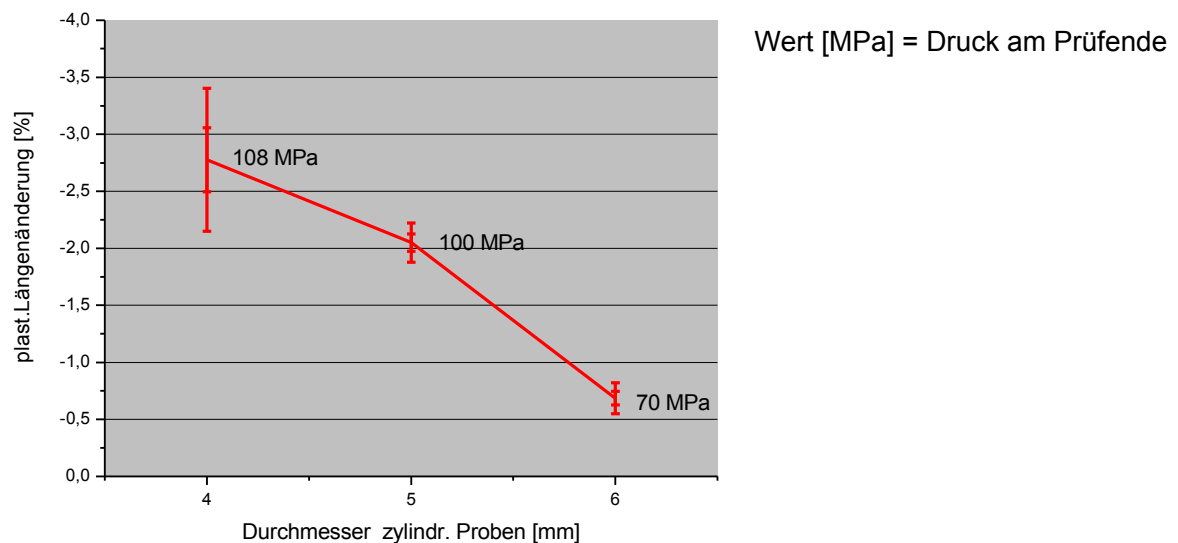


Abbildung 31: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von Ti-10 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

In Abbildung 30 ist die plastische Verformung bei zyklischer Dauerbelastung der Zylinder in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sank die plastische Längenänderung auf $\frac{1}{4}$. Die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser ist signifikant ($p = 0,0266$), ebenso die Differenz zwischen den Zylindern mit 5 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0001$) und denen mit 4 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0021$).

Material Ti-20

Tabelle 13: Druckfestigkeit von Ti-20 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	140,05	± 1,26
5	139,14	± 0,48
6	138,79	± 0,97

Die Druckfestigkeiten vom Material Ti-20 sind in Tabelle 13 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

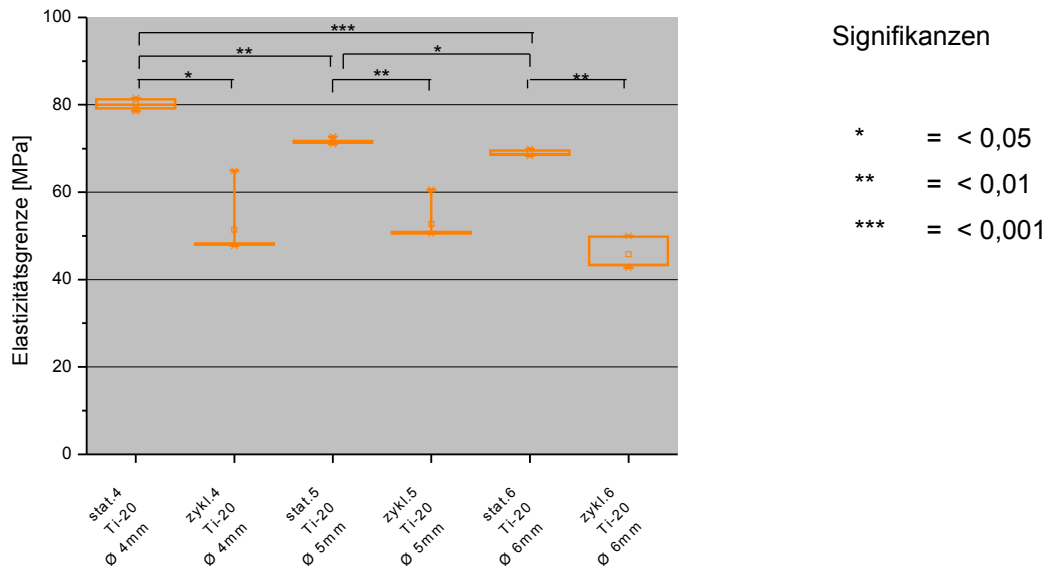


Abbildung 32: Darstellung der Elastizitätsgrenze von Ti-20 im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von Ti-20 sind in Abbildung 32 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser signifikante Unterschiede (Ø 4 mm vs. Ø 5 mm, $p = 0,0003$; Ø 5 mm vs. Ø 6 mm, $p = 0,0036$; Ø 4 mm vs. Ø 6 mm, $p = 0,0001$).

Insgesamt war der Mittelwert bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 10,51 % höher als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser wiederum lag 3,72 % über den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch steigerte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm zu denen mit 5 mm Durchmesser um 2,43 %. Die mittlere Elastizitätsgrenze reduzierte sich von diesen wiederum zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 12,9 %.

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch $p = 0,0017$ ($\varnothing 4$ mm); $p = 0,0007$ ($\varnothing 5$ mm); $p = 0,0002$ ($\varnothing 6$ mm).

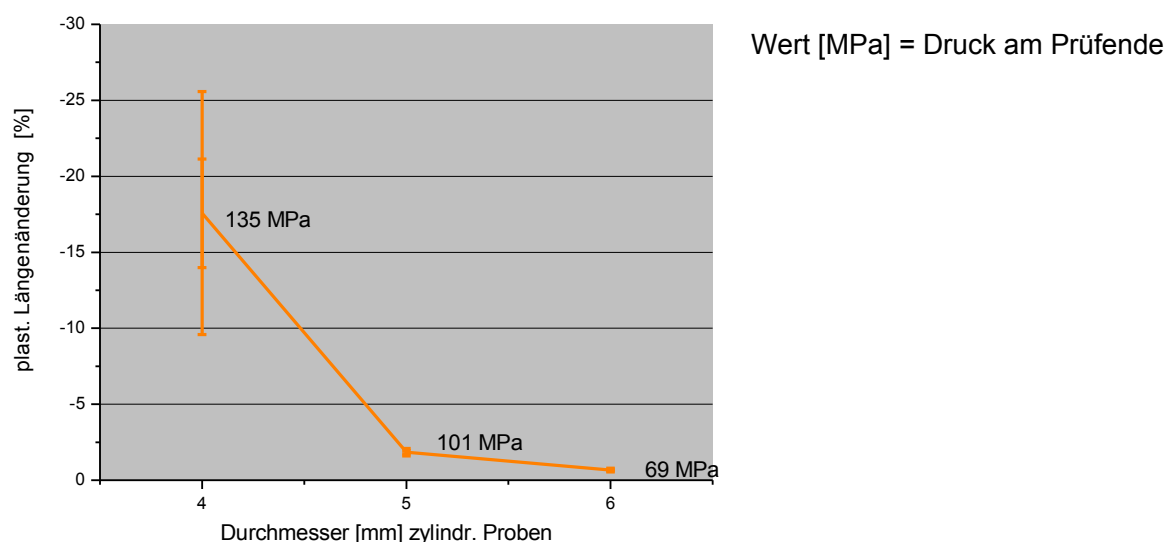


Abbildung 33: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von Ti-20 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die plastische Verformung der Zylinder von Ti-20 durch zyklische Dauerbelastung ist in Abbildung 33 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sank die plastische Längenänderung auf $1/25$. Die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser ist signifikant ($p = 0,0107$), so auch die Differenz zwischen den Zylindern mit 5 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0010$) und den Zylindern mit 4 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0089$).

Ergebnisse

5.1.1.2.2 Bariumsulfat

Material Ba-6

Tabelle 14: Druckfestigkeit von Ba-6 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	143,37	± 1,69
5	142,96	± 2,85
6	142,64	± 1,17

Die Druckfestigkeiten vom Material Ba-6 sind in Tabelle 14 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

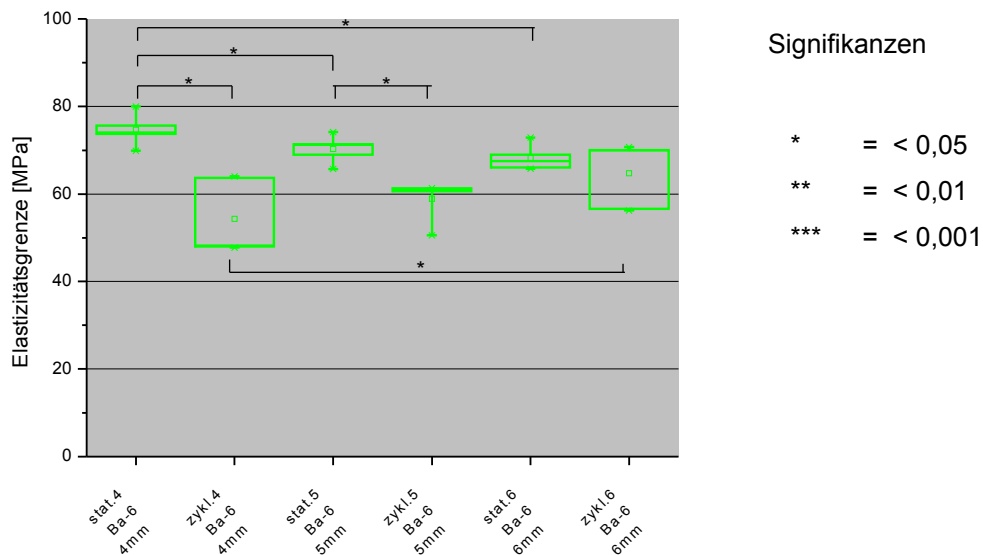


Abbildung 34: Darstellung der Elastizitätsgrenzen von Ba-6 im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von Ba-6 sind in Abbildung 34 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben für die Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 5 mm Durchmesser ebenso einen signifikanten Unterschied ($p = 0,0059$) wie für die Zylinder mit 4 mm Durchmesser im Vergleich zu denen mit 6 mm Durchmesser ($p = 0,0229$). Es gab keinen signifikanten Unterschied

für die Zylinder mit 5 mm im Vergleich zu denen mit 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

Insgesamt war der Mittelwert der Elastizitätsgrenzen bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 5,83 % höher als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser wiederum lag 2,89 % über den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch steigerte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm Durchmesser zu denen mit 5 mm Durchmesser um 8,52 % und von diesen wiederum zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 9,79 %.

Die Elastizitätsgrenzen aus den zyklischen Dauerbelastungsversuchen ergaben lediglich für die Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 6 mm Durchmesser einen signifikanten Unterschied ($p = 0,03$).

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich bei den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch $p = 0,0033$ (\varnothing 4 mm); $p = 0,0141$ (\varnothing 5 mm). Bei den Zylindern mit 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

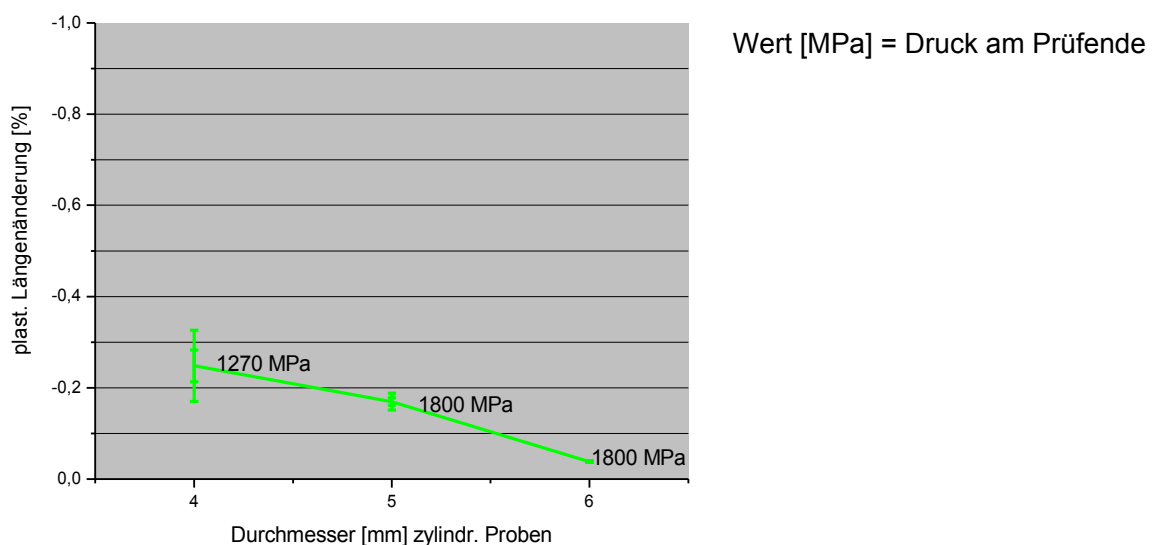


Abbildung 35: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von Ba-6 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die plastische Verformung der Zylinder von Ba-6 durch zyklische Dauerbelastung ist in Abbildung 35 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt. Mit steigendem

Ergebnisse

Durchmesser sank die plastische Längenänderung auf $1/_{10}$. Lediglich die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser ist signifikant ($p = 0,0379$).

Material Ba-20

Tabelle 15: Druckfestigkeit von Ba-20 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ø [mm]	\bar{x} [MPa]	SD [MPa]
4	142,07	$\pm 3,21$
5	141,95	$\pm 1,11$
6	141,22	$\pm 0,77$

Die Druckfestigkeiten vom Material Ba-20 sind in Tabelle 15 aufgelistet. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

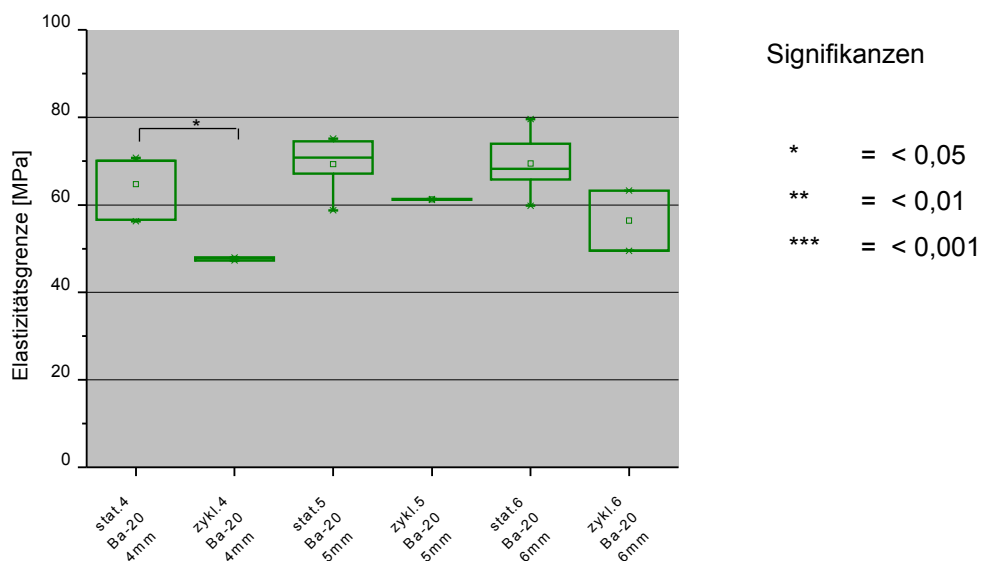


Abbildung 36: Darstellung der Elastizitätsgrenzen von Ba-20 im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von Ba-20 sind in Abbildung 36 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben für die Zylinder mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser keine signifikanten Unterschiede ($p > 0,05$).

Insgesamt war der Mittelwert bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 8,03 % niedriger als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser lag wiederum 0,32 % über den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch steigerte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm zu denen mit 5 mm Durchmesser um 28,49 %; sie reduzierte sich von diesen wiederum zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 7,94 %. Die Elastizitätsgrenzen aus den zyklischen Dauerbelastungsversuchen ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser ($p > 0,05$).

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich lediglich bei den Zylindern mit einem Durchmesser von 4 mm signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druckversuch vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch $p = 0,0421$.

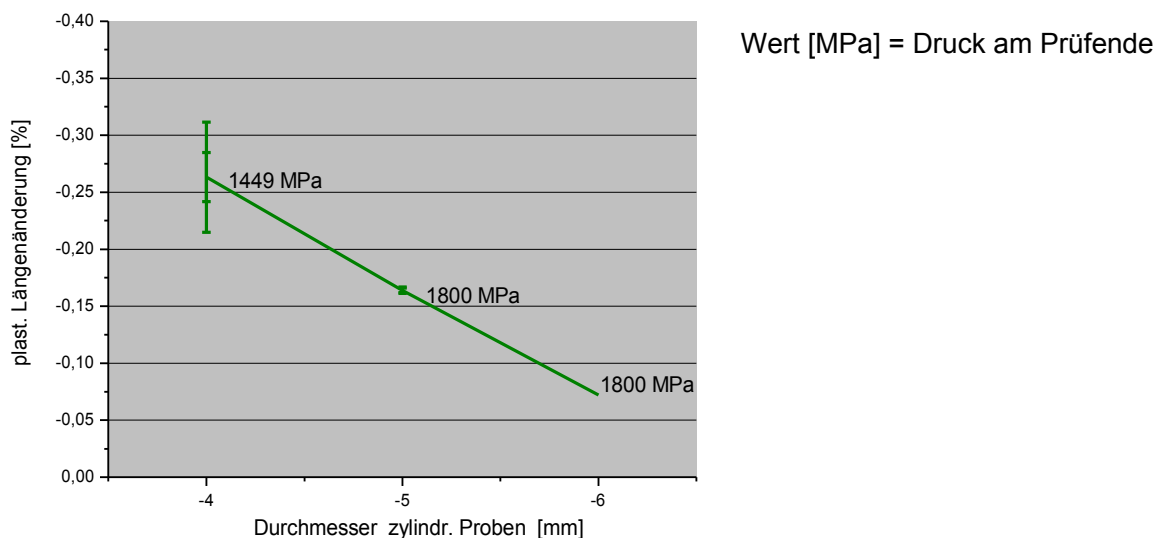


Abbildung 37: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von Ba-20 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die plastische Verformung der Zylinder von Ba-20 durch zyklische Dauerbelastung ist in Abbildung 37 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sinkt die plastische Längenänderung auf $\frac{1}{5}$. Lediglich die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser ist signifikant ($p = 0,0119$).

Ergebnisse

5.1.1.2.3 Glasfasern

Material G-30

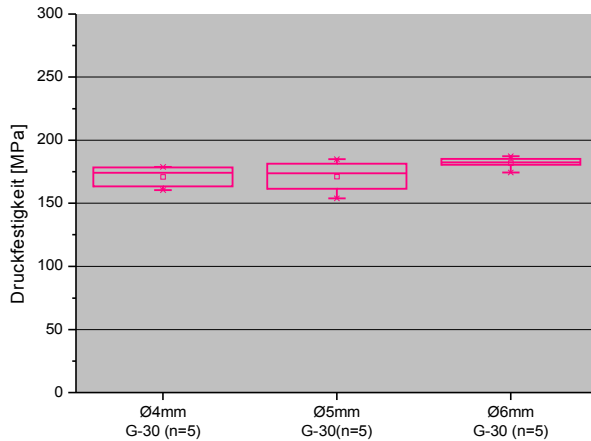


Abbildung 38: Darstellung der Druckfestigkeit von G-30 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die Druckfestigkeiten vom Material G-30 aus den statischen Druckversuchen sind in Abbildung 37 dargestellt. Ein signifikanter Unterschied ergab sich lediglich für die Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 6 mm Durchmesser ($p = 0,0114$).

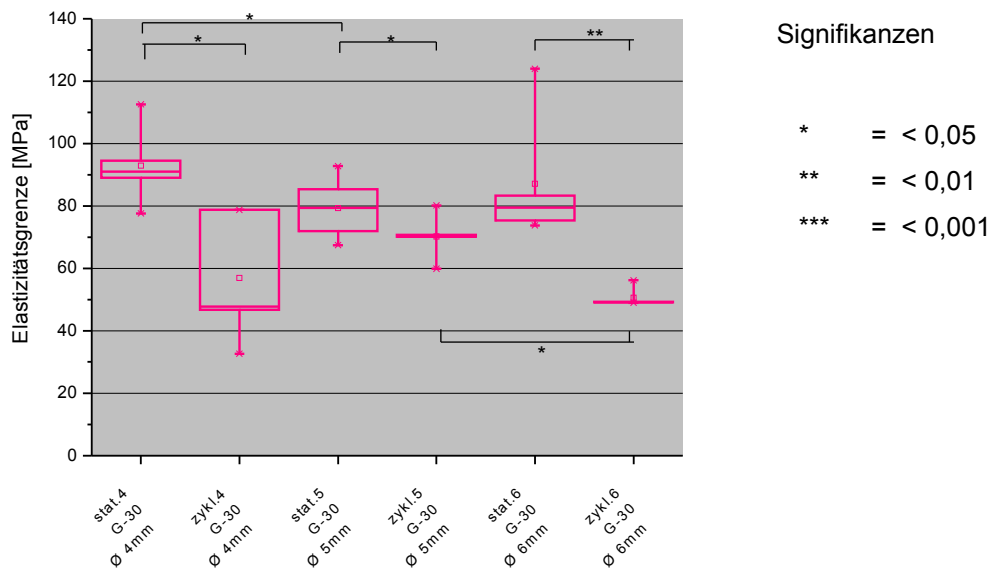


Abbildung 39: Darstellung der Elastizitätsgrenze von G-30 im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von G-30 sind in Abbildung 39 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben lediglich für die Zylinder mit 4 mm im Vergleich zu denen mit 5 mm Durchmesser einen signifikanten Unterschied ($p = 0,0057$).

Insgesamt lag der Mittelwert der Elastizitätsgrenzen bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 14,6 % höher als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser wiederum lag 9,82 % unter den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch steigerte sich die mittlere Elastizitätsgrenze der Zylinder mit 4 mm zu denen mit 5 mm Durchmesser um 23,31 %; sie reduzierte sich von diesen wiederum zu den Zylindern mit 6 mm Durchmesser um 27,98 %. Die Elastizitätsgrenzen ergaben lediglich für die Zylinder mit 5 mm Durchmesser im Vergleich zu denen mit 6 mm Durchmesser einen signifikanten Unterschied ($p = 0,0111$). Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch; $p = 0,007$ ($\varnothing 4$ mm); $p = 0,0047$ ($\varnothing 5$ mm); $p = 0,0003$ ($\varnothing 6$ mm).

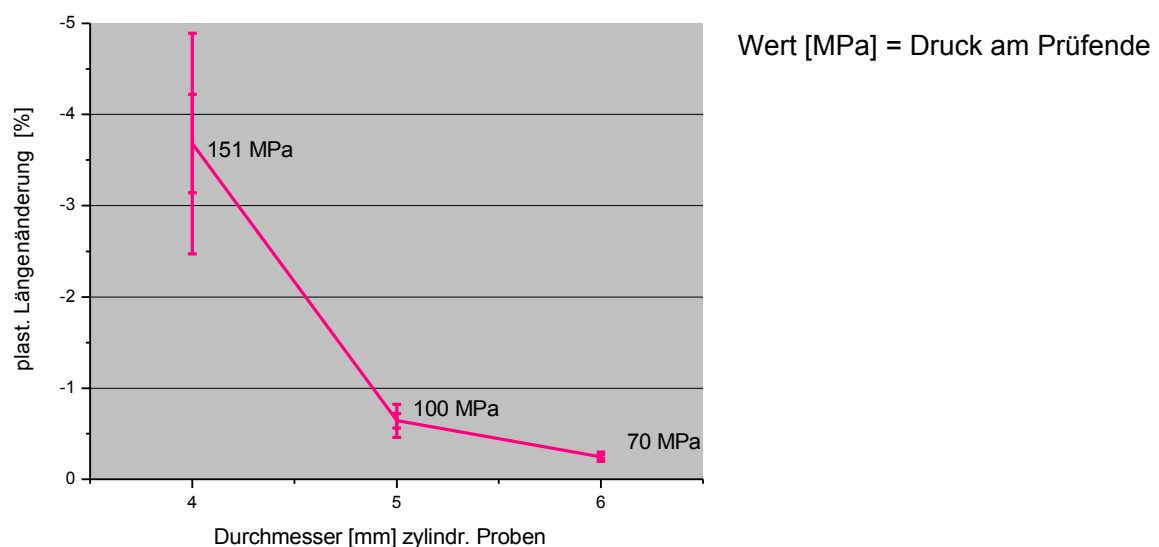


Abbildung 40: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von G-30 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Ergebnisse

Die plastische Verformung der Zylinder von G-30 unter zyklischer Dauerbelastung ist in Abbildung 40 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt. Mit steigendem Durchmesser sank die plastische Längenänderung auf $1/15$. Die Differenz zwischen den Zylindern mit 4 und 5 mm Durchmesser ist signifikant ($p = 0,0073$), so auch die Differenz zwischen den Zylindern mit 5 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0171$) und den Zylindern mit 4 und 6 mm Durchmesser ($p = 0,0021$).

5.1.1.2.4 Kurze Kohlefasern

Material C₁₋₃₀

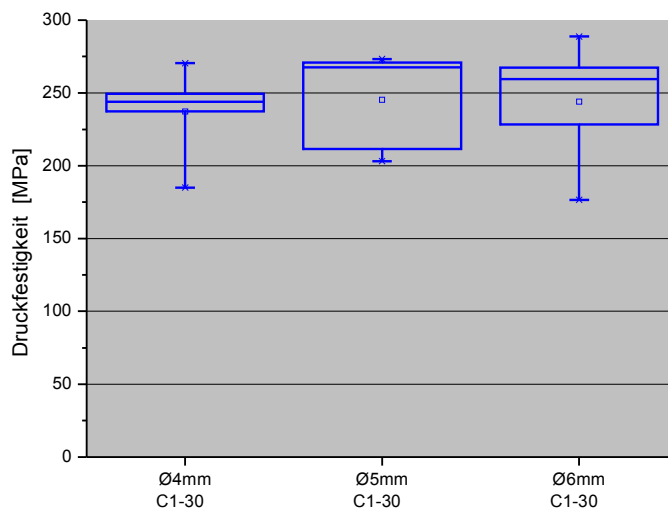


Abbildung 41: Darstellung der Druckfestigkeit von C₁₋₃₀ in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die Druckfestigkeiten des Materials C₁₋₃₀ sind in Abbildung 41 dargestellt. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

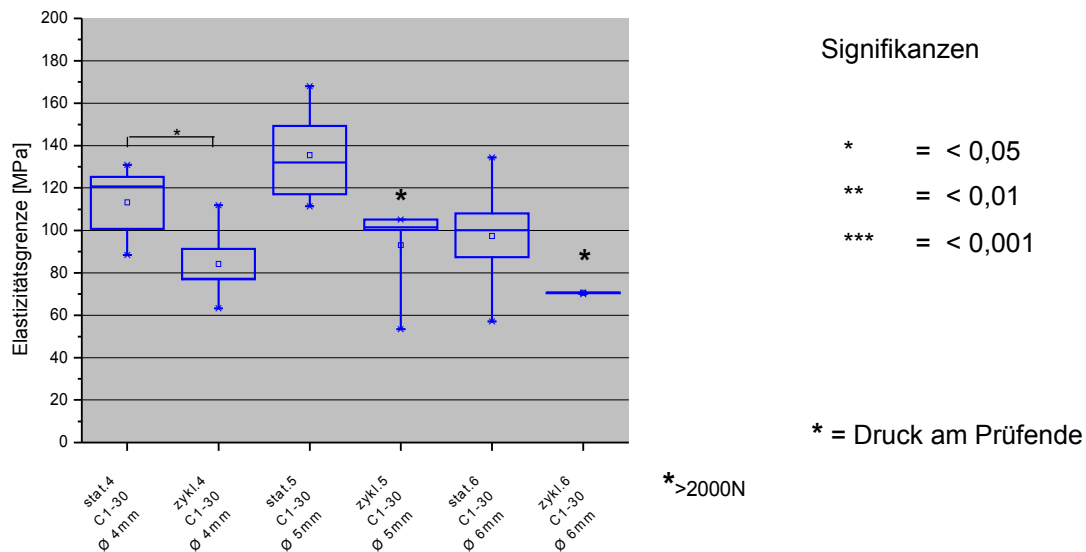


Abbildung 42: Darstellung der Elastizitätsgrenze von C₁₋₃₀ im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen von C₁₋₃₀ sind in Abbildung 42 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser keine signifikanten Unterschiede ($p > 0,05$). Insgesamt war der Mittelwert der Elastizitätsgrenzen bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 19,76 % niedriger als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser lag wiederum 28,14 % über den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Beim zyklischen Dauerbelastungsversuch konnte eine Elastizitätsgrenze lediglich an den Zylindern mit 4 mm Durchmesser ermittelt werden, da an denen mit 5 und 6 mm Durchmesser im Rahmen der Prüfvorschrift mit der finalen Kraft von 2000 N keine plastische Verformung auftrat. Daher wird für diese Zylinder der Vollständigkeit halber der Druck am Ende der Prüfvorschrift dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch ($p = 0,0293$).

Ergebnisse

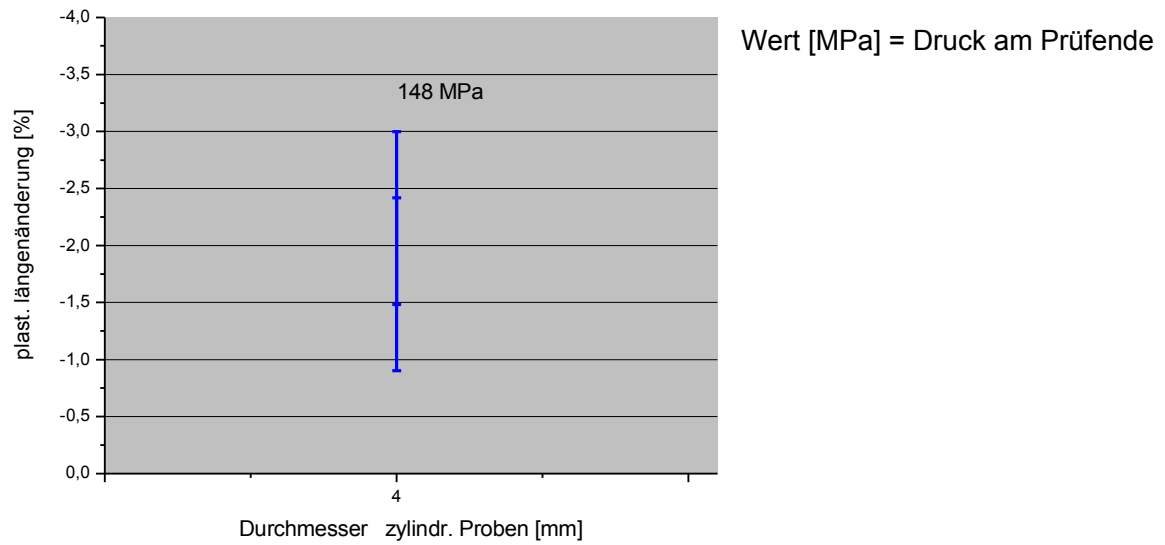


Abbildung 43: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von C₁-30 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch

Die plastische Verformung der Zylinder mit 4 mm Durchmesser des Materials C₁-30 unter zyklischer Dauerbelastung ist in Abbildung 43 dargestellt.

Material C₂-30

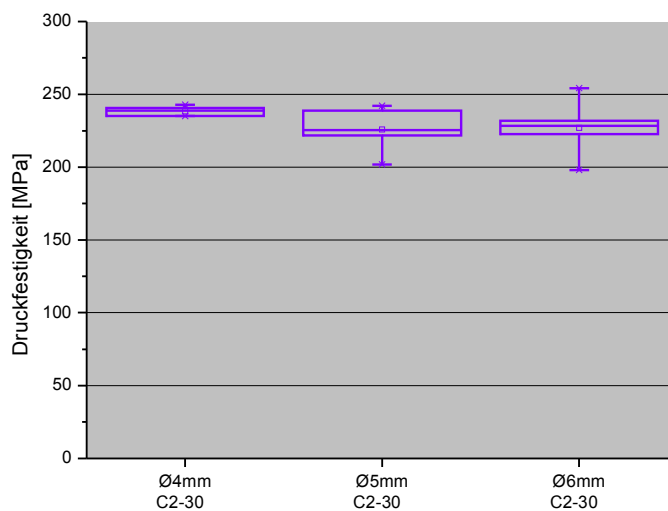


Abbildung 44: Darstellung der Druckfestigkeit von C₂-30 in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die Druckfestigkeiten von C₂-30 sind in Abbildung 44 dargestellt. Zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm Durchmesser gab es keinen signifikanten Unterschied ($p > 0,05$).

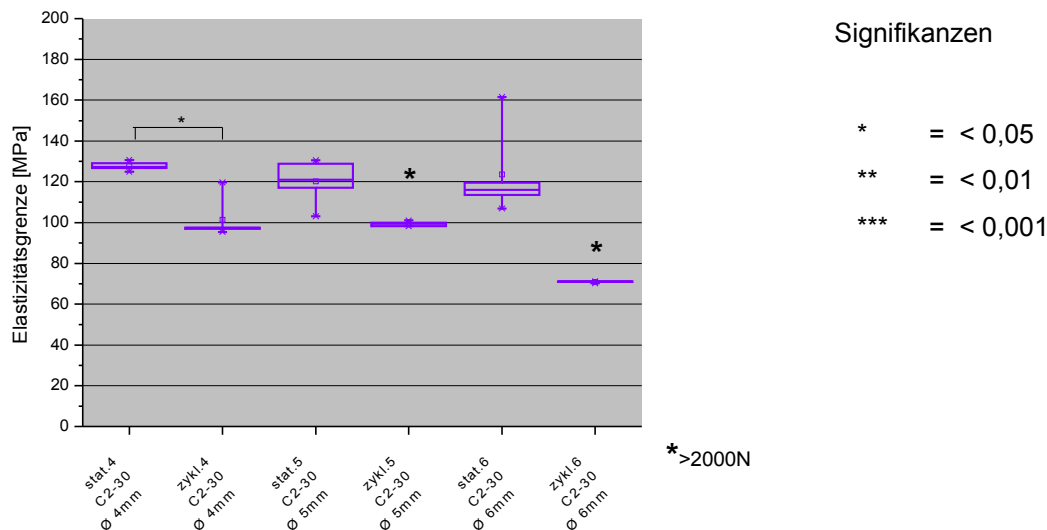


Abbildung 45: Darstellung der Elastizitätsgrenze von C₂-30 im statischen Druck- und im zyklischen Dauerbelastungsversuch in Abhängigkeit vom Durchmesser

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen des Materials C₂-30 sind in Abbildung 45 in Abhängigkeit vom Durchmesser dargestellt.

Die Elastizitätsgrenzen aus den statischen Druckversuchen ergaben zwischen den Zylindern mit 4, 5 und 6 mm keine signifikanten Unterschiede ($p > 0,05$). Insgesamt war der Mittelwert der Elastizitätsgrenzen bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser 5,96 % niedriger als bei denen mit 5 mm Durchmesser. Dieser lag wiederum 2,84 % über den Ergebnissen der Zylinder mit 6 mm Durchmesser.

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch konnte eine Elastizitätsgrenze lediglich an den Zylindern mit 4 mm Durchmesser festgestellt werden, da an den Zylindern mit 5 und 6 mm Durchmesser im Rahmen der Prüfvorschrift auch mit der finalen Kraft von 2000 N keine plastische Verformung auftrat. Für diese wird der Vollständigkeit halber der am Ende der Prüfvorschrift übertragene Maximaldruck dargestellt. Somit

Ergebnisse

kann ein tatsächlicher Vergleich der mittleren Elastizitätsgrenze aus beiden Versuchen (statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch) nicht erfolgen. Die Elastizitätsgrenzen unterschieden sich bei den Zylindern mit 4 mm Durchmesser signifikant in Abhängigkeit von der jeweils durchgeführten Prüfung: statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch ($p = 0,0027$).

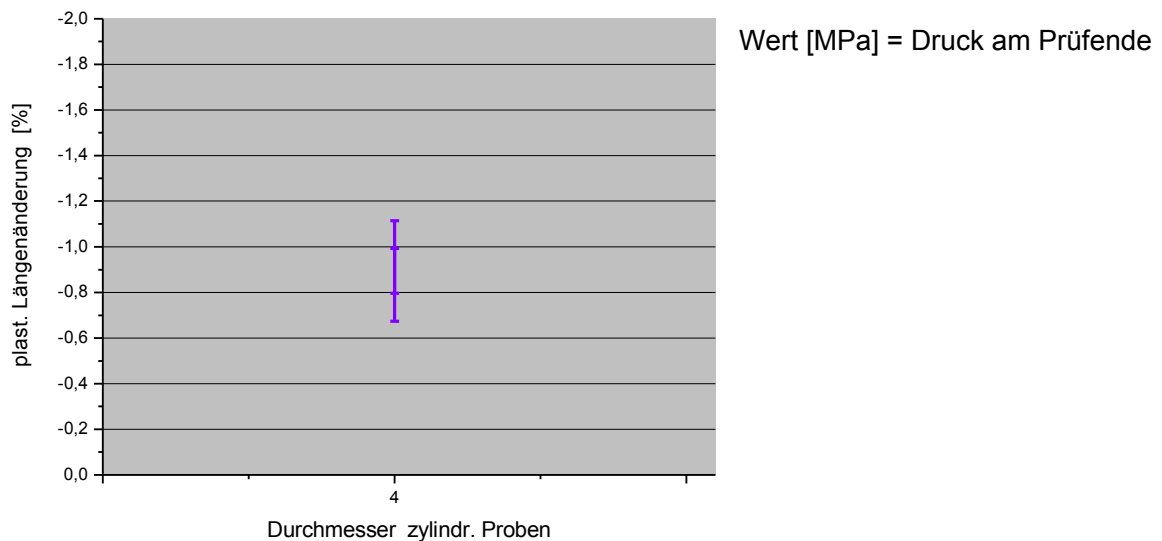


Abbildung 46: Plastische Längenabnahme in Bezug auf die Anfangslänge von C₂-30 in [%] im zyklischen Dauerbelastungsversuch

Die plastische Verformung der Zylinder mit 4 mm Durchmesser von C₂-30 unter zyklischer Dauerbelastung ist in Abbildung 46 dargestellt.

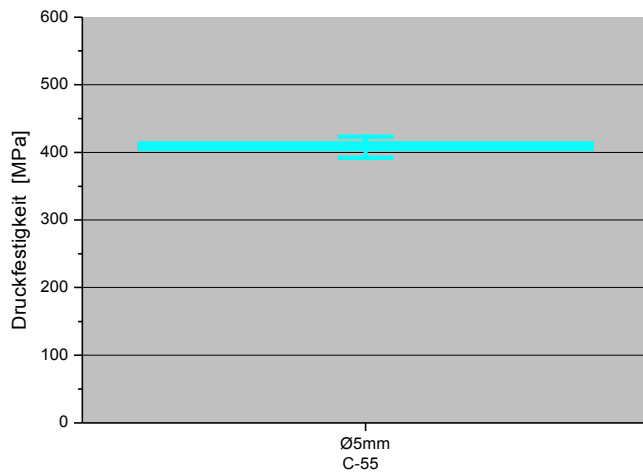
5.1.1.2.5 Endlofasern**Material C-55**

Abbildung 47: Darstellung der Druckfestigkeit von C-55

Die Ergebnisse der statischen Druckversuche sind in Abbildung 47 dargestellt.

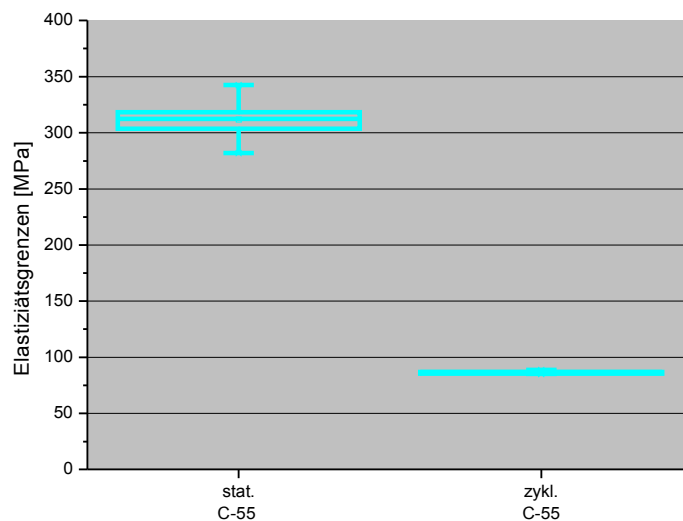


Abbildung 48: Vergleichende Darstellung der Elastizitätsgrenze von C-55 im statischen Druck- und im zyklischen Dauerbelastungsversuch

Ergebnisse

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen der Zylinder von C-55 (\varnothing 5 mm) sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Zylinder zeigten im Rahmen der zyklischen Dauerbelastung bis 2000 N keine plastische Verformung. Daher wird für diese lediglich der Vollständigkeit halber der am Ende der Prüfvorschrift auf die Zylinder übertragene Maximaldruck dargestellt. Ein tatsächlicher Vergleich zwischen den mittleren Elastizitätsgrenzen aus beiden Versuchen (statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch) kann nicht erfolgen.

Material C-60

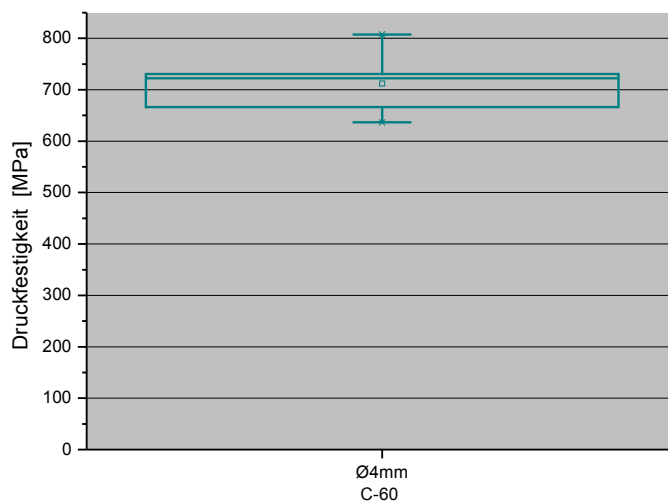


Abbildung 49: Darstellung der Druckfestigkeit von C-60

Die Druckfestigkeiten der Zylinder von C-60 sind in Abbildung 49 dargestellt.

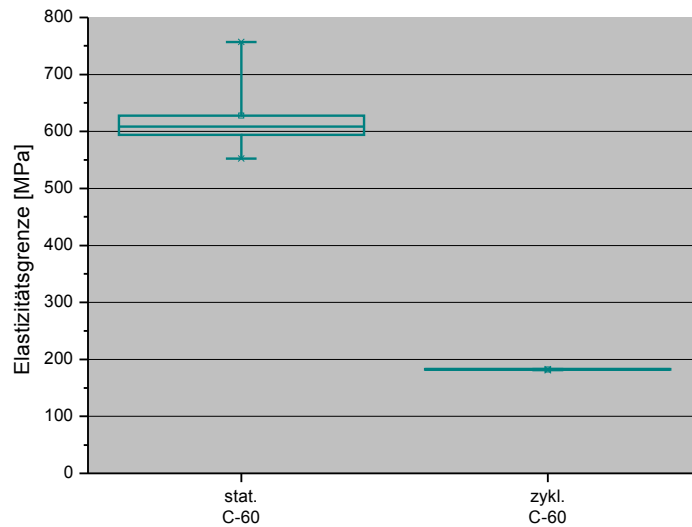


Abbildung 50: Vergleichende Darstellung der Elastizitätsgrenze von C-60 im statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuch

Die in den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen ermittelten Elastizitätsgrenzen der Zylinder von C-60 (\varnothing 4 mm) sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Zylinder zeigten im Rahmen der zyklischen Dauerbelastung bis 2000 N keine plastische Verformung, weshalb hier für diese lediglich der Vollständigkeit halber der am Ende der Prüfvorschrift übertragene Maximaldruck dargestellt wird. Somit kann ein tatsächlicher Vergleich zwischen den mittleren Elastizitätsgrenzen aus beiden Versuchen (statischer Druck- vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch) nicht erfolgen.

Ergebnisse

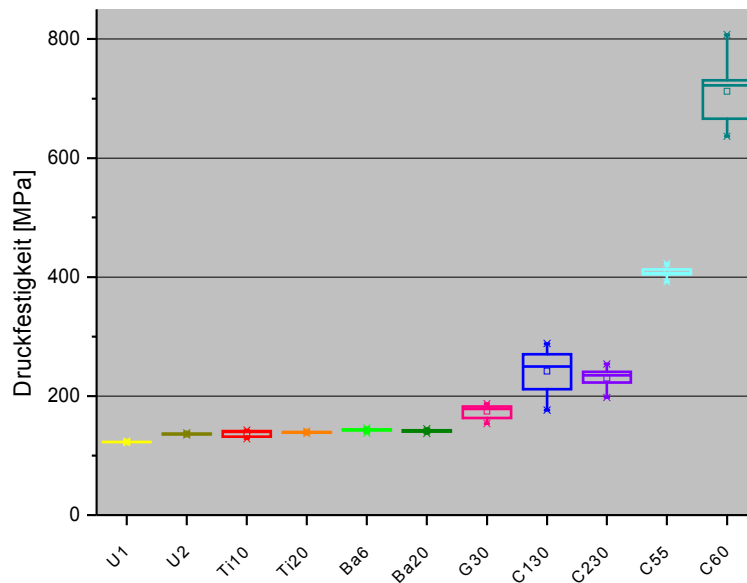


Abbildung 51: Vergleichende Zusammenfassung der Druckfestigkeiten [MPa] aller im statischen Druckversuch geprüften PEEK-Materialien nach Trockenlagerung

Die im statischen Druckversuch ermittelten Druckfestigkeiten (s. Abbildung 51) der PEEK-Materialien mit den gleichen Füllstoffen (U₁ und U₂; Ti-10 und Ti-20; Ba-6 und Ba-20; C₁-30 und C₂-30; C-55 und C-60) wurden verglichen. Die Druckfestigkeiten der Materialien U₁ und U₂ sowie C-55 und C-60 unterschieden sich signifikant: U₁ vs. U₂ ($p = 0,0004$); C-55 vs. C-60 ($p = 0,0008$). Der Mittelwert von U₂ war 9,82 % höher als der von U₁; der Mittelwert von C-60 lag mit 42,74 % deutlich über dem von C-55.

Die Elastizitätsgrenzen aus allen statischen Druckversuchen nach Trockenlagerung ergaben signifikante Unterschiede für die Paarungen Ti-10 und Ti-20 sowie für C₁-30 und C₂-30 (Ti-10 vs. Ti-20; $p = 0,2213$; C₁-30 vs. C₂-30; $p = 0,0225$). Der Mittelwert von C-60 lag 45,18 % über dem von C-55.

Tabelle 16 bietet einen Überblick aller Messergebnisse aus den statischen Druck- und zyklischen Dauerbelastungsversuchen nach Trockenlagerung der Prüfkörper.

Tabelle 16: Überblick aller Messergebnisse aus den Druckversuchen

Probe	E-Modul [GPa]		Elastizitätsgrenzen [MPa]	
	Statischer Druckversuch	Zyklischer Dauer-Belastungsversuch	Statischer Druckversuch	Zyklischer Dauer-Belastungsversuch
U ₁	3,00 ± 0,28	2,82 ± 0,15 *	64,93 ± 1,96 *	50,49 ± 5,66
U ₂	3,06 ± 0,15	3,47 ± 0,17 *	81,21 ± 3,41 *	54,18 ± 10,93
Ti-10	3,49 ± 0,22	3,58 ± 0,38	61,74 ± 6,75 *	44,66 ± 7,05 *
Ti-20	3,47 ± 0,62	3,36 ± 0,42	73,61 ± 0,90 *	49,98 ± 5,95 *
Ba-6	3,42 ± 0,32	4,61 ± 0,83	71,05 ± 3,21	59,33 ± 7,98
Ba-20	3,50 ± 1,37	4,59 ± 0,80	67,61 ± 5,80	52,62 ± 7,02
G-30	6,71 ± 1,48	6,31 ± 1,58	86,51 ± 14,57	59,26 ± 14,60
C ₁ -30	10,17 ± 2,98 *	9,74 ± 4,56	115,40 ± 23,21	84,15 ± 18,45 *
C ₂ -30	6,41 ± 0,75 *	10,38 ± 1,71	123,78 ± 11,66	101,37 ± 10,25 *
C-55	37,24 ± 5,96 *	52,74 ± 11,63	311,74 ± 22,05 *	86,64 ± 1,42 *
C-60	106,71 ± 14,83 *	70,17 ± 34,28	627,91 ± 77,14 *	182,42 ± 0,86 *

* Signifikanz

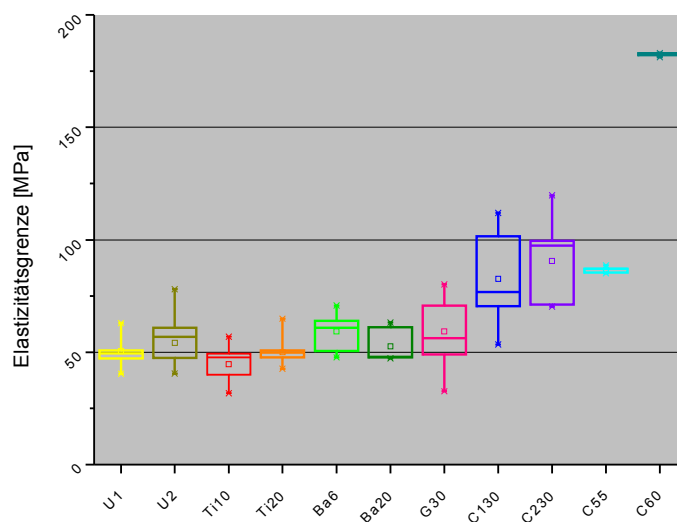


Abbildung 52: Vergleichende Zusammenfassung der ermittelten Elastizitätsgrenzen [MPa] aller im zyklischen Dauerbelastungsversuch geprüften PEEK-Materialien

Die Elastizitätsgrenzen aller im zyklischen Dauerbelastungsversuch geprüften PEEK-Materialien stellt Abbildung 52 dar. Die Zylinder mit 5 und 6 mm Durchmesser von

C₁-30 und C₂-30 sowie alle Zylinder von C-55 und C-60 zeigten im Rahmen der zyklischen Dauerbelastung bis 2000 N keine plastische Verformung. Deshalb wird für diese lediglich der Vollständigkeit halber der am Ende der Prüfvorschrift einwirkende Druck dargestellt. Ein tatsächlicher Vergleich der mittleren Elastizitätsgrenzen aus beiden Versuchen (statischer Druck vs. zyklischer Dauerbelastungsversuch) kann nicht erfolgen.

Um zu verdeutlichen, wie groß der Einfluss der zyklischen Dauerbelastung auf die Elastizitätsgrenze ist, wurden die Ergebnisse mit denen aus dem statischen Druckversuch verglichen (s. Tabelle 16). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei der zyklischen Dauerbelastung die Zylinder der Materialien C₁-30 und C₂-30 mit jeweils 5 und 6 mm Durchmesser mit der Kraft von 2000 N nicht deformiert wurden und die Elastizitätsgrenze lediglich aus der zyklischen Dauerbelastung der Zylinder mit 4 mm Durchmesser resultiert. Die Werte der beiden Materialien C-55 und C-60 müssen als Minimum angesehen werden, da sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen kaum deformiert worden sind.

Die Elastizitätsgrenze war im zyklischen Dauerbelastungsversuch im Durchschnitt 74,61 % niedriger als im statischen Druckversuch, wobei es eine Spannbreite von 19,75 % (Ba-6) bis zu 259 % (C-55) gab. Die Differenzen zwischen dem statischen Druck- und dem zyklischen Dauerbelastungsversuch waren signifikant ($p < 0,05$).

Aufgrund der Einstellungen der Prüfparameter in den zyklischen Dauerbelastungsversuchen hat das Gerät vor Erreichen der für die Bestimmung der Druckfestigkeit notwendigen Kraft abgeschaltet. Somit konnten, durch die Versuchsabfolge bedingt, in den zyklischen Dauerbelastungsversuchen keine Druckfestigkeiten ermittelt werden.

5.1.2. Biegeversuche

Die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeversuche werden im Folgenden für alle getesteten PEEK-Materialien nach Trockenlagerung zusammengefasst. Sie sind in Tabelle 17 aufgeführt und in Abbildung 53 grafisch dargestellt.

Tabelle 17: Biegemodul [GPa] und Biegefestigkeit [MPa] aller nach Trockenlagerung im Drei-Punkt-Biegeversuch geprüften PEEK-Materialien

Probe	N	Höhe [mm]	Länge [mm]	Biegemodul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]
U ₁	10	1,54 ± 0,04	2,48 ± 0,10	2,85 ± 0,41	170,37 ± 19,31
U ₂	10	1,21 ± 0,09	2,42 ± 0,07	2,73 ± 0,26	182,91 ± 12,59
Ti-10	10	1,42 ± 0,09	2,43 ± 0,07	3,14 ± 0,30 *	202,11 ± 4,08
Ti-20	10	1,18 ± 0,11	2,41 ± 0,10	3,78 ± 0,80 *	206,44 ± 37,84
Ba-6	5	1,39 ± 0,13	2,29 ± 0,11	2,73 ± 0,26	192,04 ± 10,24
Ba-20	5	1,30 ± 0,13	2,47 ± 0,02	2,87 ± 0,18	183,22 ± 3,52
G-30	10	1,49 ± 0,02	2,34 ± 0,10	5,07 ± 0,59	202,93 ± 15,51
C ₁ -30	10	1,46 ± 0,08	2,41 ± 0,07	8,68 ± 2,58 *	318,21 ± 46,32 *
C ₂ -30	10	1,51 ± 0,02	2,35 ± 0,05	4,09 ± 0,80 *	188,53 ± 34,45 *
C-55	5	1,26 ± 0,16	2,35 ± 0,20	20,34 ± 4,03 *	532,12 ± 164,16 *
C-60	5	1,32 ± 0,16	2,37 ± 0,14	47,27 ± 10,30 *	1009,63 ± 107,33 *

*Signifikante Unterschiede ($p < 0,05$) (Ti-10 vs. Ti-20; C₁-30 vs. C₂-30; C-55 vs. C-60)

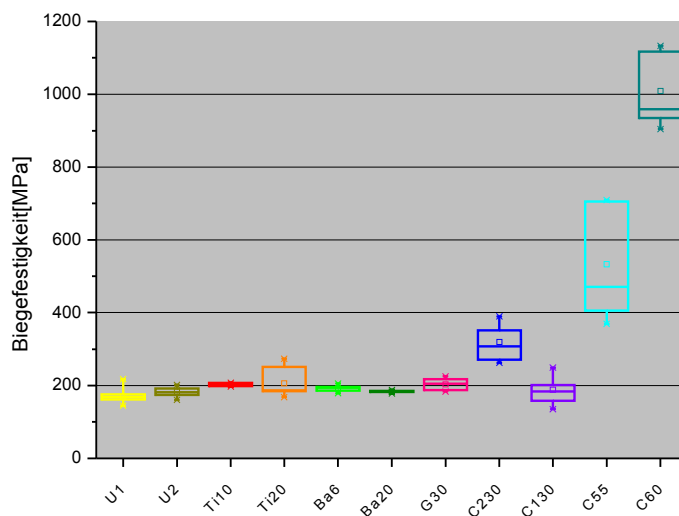


Abbildung 53: Vergleich der Biegefestigkeit [MPa] aller geprüften PEEK-Materialien

Es wurden die Biegefestigkeiten ähnlicher PEEK-Materialien (U₁ und U₂; Ti-10 und Ti-20; Ba-6 und Ba-20; C₁-30 und C₂-30; C-55 und C-60) betrachtet. C₁-30 und C₂-30 sowie C-55 und C-60 zeigten signifikante Unterschiede: C₁-30 vs. C₂-30 ($p=0,0132$), C-55 vs. C-60 ($p = 0,0016$). Der Mittelwert von C₂-30 war 40,94 % höher als der von C₁-30; der Mittelwert von C-60 lag 44,32 % über dem von C-55.

5.2. Versuche nach Inkubation

Die Idee, die mechanischen Eigenschaften der Materialien auch nach Inkubation zu prüfen, kam erst während der Versuche nach Trockenlagerung auf.

Für die nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen wurde nur eine Durchmessergröße ausgewählt, da sich herausgestellt hatte, dass der Durchmesser kaum einen Einfluss auf die Druckfestigkeit hat. Ausserdem standen nicht genügend Prüfkörper von allen Sorten zur Verfügung. Somit wurde je Material nur eine Durchmessergröße mit $n = 5$ inkubiert; bei einigen Serien konnten nur zwei Liegezeiten getestet werden.

5.2.1. Statische Druckversuche

Die Abhängigkeit der Druckfestigkeit (Mittelwert) von der Inkubationsdauer in Ringerlösung bei 37 °C ist in Abbildung 54 für die untersuchten PEEK-Materialien grafisch dargestellt und in Tabelle 18 zusammengefasst.

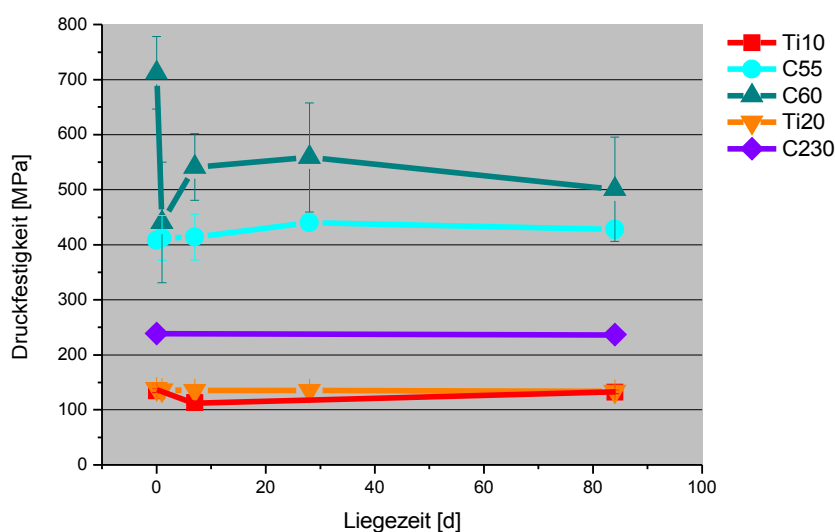


Abbildung 54: Druckfestigkeit [MPa] im statischen Druckversuch nach Inkubation in Abhängigkeit von der Liegezeit (7, 14, 28 und 84 Tage)

Es wird deutlich, dass die Druckfestigkeit als Folge der Lagerung in Ringerlösung bei 37 °C nur geringen nicht signifikanten Schwankungen ($p > 0,05$) unterliegt. Lediglich die Veränderung der Druckfestigkeit von C-60 vom Wert nach einem Tag zum Wert von 28 Tagen Inkubation sind signifikant ($p = 0,0298$) sowie der Trockenwert und der 84

Wert nach einer Liegezeit von 84 Tagen ($p = 0,006$). Die Druckfestigkeit von C-55 unterscheidet sich nach einer Lagerung von 24 Stunden zum Wert nach 84 Tagen Inkubation um 3,97%, die Druckfestigkeit von C-60 weist nach der gleichen Liegezeit einen Unterschied von 13,71% auf.

Tabelle 18: Druckfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Ringerlösung bei 37°C

		Liegezeit feucht 37° [Tage]				
		0	1	7	28	84
Ti-10	4	Druckfestigkeit \bar{x} / SD [MPa]				
			135,03 ± 3,72	-	-	-
Ti-20	6	138,79 ± 0,97	136,18 ± 0,72	135,45 ± 0,62	135,28 ± 0,42	134,05 ± 0,28
C ₂ -30	4	238,51 ± 3,43	-	-	-	236,70 ± 4,29
C-55	5	408,09 ± 11,34	412,36 ± 40,71	413,82 ± 41,54	440,03 ± 8,38	427,71 ± 15,68
C-60	4	712,67 ± 66,02	440,60 ± 109,42	541,26 ± 60,67	558,72 ± 98,95	501,03 ± 94,58

5.2.2. Zyklische Dauerbelastungsversuche

Der Einfluss der Liegezeit in Ringerlösung bei 37 °C auf die Elastizitätsgrenze bei den zyklischen Dauerbelastungstests ist in Abbildung 55 für die geprüften PEEK Sorten grafisch dargestellt.

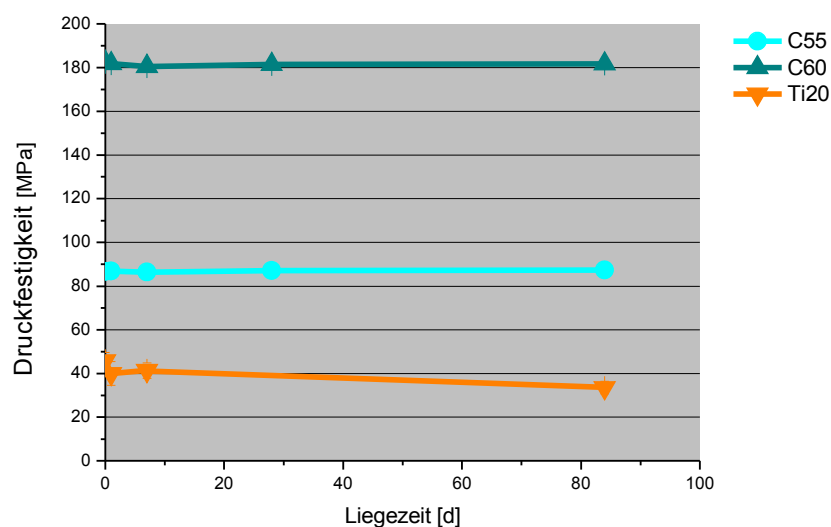


Abbildung 55: Elastizitätsgrenzen [MPa] im zyklischen Dauerbelastungsversuch nach Inkubation in Abhängigkeit von der Liegezeit (7, 14, 28 und 84 Tage)

Ergebnisse

Im zyklischen Dauerbelastungsversuch konnte für die Prüfkörper von C-55 und C-60 die Elastizitätsgrenze nicht evaluiert werden, da im Rahmen der Prüfvorschrift mit der finalen Kraft von 2000 N keine plastische Verformung auftrat.

Ein signifikanter Abfall der mittleren Elastizitätsgrenze trat bei Ti-20 vom Trockenwert zu dem nach Liegezeit von 84 Tagen auf ($p = 0,0008$), ebenso bei dem Wert nach Liegezeit von 7 Tagen zu dem nach 84 Tagen ($p = 0,03$).

Tabelle 19: Elastizitätsgrenze [MPa] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Ringerlösung

		Liegezeit feucht 37° [Tage]				
		0	1	7	28	84
Probenzahl		n = 5	n = 5	n = 5	n = 5	n = 5
Probe	Ø	Elastizitätsgrenze \bar{x} / SD				
	[mm]	[MPa]				
Ti-20	6	45,84 ± 3,72	40,02 ± 5,41	41,33 ± 3,54	41,06 ± 1,37	33,56 ± 2,90
C-55	5	86,64 ± 1,42	86,89 ± 1,21	86,44 ± 0,99	87,08 ± 1,47	87,39 ± 0,83
C-60	4	182,42 ± 0,83	181,57 ± 0,48	180,55 ± 1,85	181,49 ± 0,45	181,69 ± 0,81

5.2.3. Biegeversuche

Der Einfluss der Inkubationszeit in Ringerlösung bei 37 °C auf die Biegefestigkeit ist in Abbildung 56 grafisch dargestellt und in Tabelle 20 zusammengefasst.

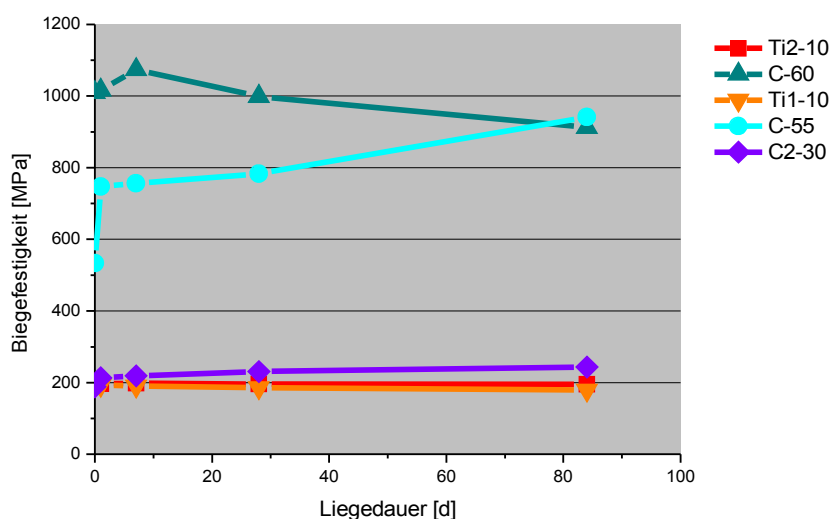


Abbildung 56: Biegefestigkeiten [MPa] im Drei-Punkt-Biegeversuch nach Inkubation in Abhängigkeit von der Liegezeit (7 d, 14 d, 28 d und 84 d)

Die Biegefestigkeit von Ti-10, Ti-20 und C-60 nahm während der Lagerung in Ringerlösung bei 37 °C ab. Die mittlere Biegefestigkeit von Ti-20 reduzierte sich signifikant vom Trockenwert zum Wert nach Liegezeit um 15,10 % ($p = 0,0027$). Die Abnahme der mittleren Biegefestigkeit von Ti-10 im gleichen Zeitraum um 2,89 % war dagegen nicht signifikant ($p > 0,05$). Eine signifikante Veränderung trat bei C-60 mit 10,66 % vom Trockenwert zum Wert von 84 Tagen nach Inkubation auf ($p = 0,0148$), ebenfalls vom Wert nach 7 Tagen zum Wert von 84 Tagen Liegezeit ($p = 0,0016$).

Die Biegefestigkeit von C-55 nahm während der Lagerung in Ringerlösung bei 37 °C zu. Der deutlichste Anstieg trat mit 40,37 % innerhalb der ersten 7 Tage auf. Bei längerer Inkubation nahm die Biegefestigkeit weiter zu und endete bei 84 Tagen Liegezeit mit einem Wert von $941,35 \pm 133,17$ MPa. Dies bedeutet einen Anstieg um mehr als 76 % des Trockenwertes. Die Veränderung der Biegefestigkeit vom Trockenwert bis zum Wert nach Liegezeit von 84 Tagen ist statistisch signifikant ($p = 0,0161$).

Tabelle 20: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Liegezeit in Ringerlösung bei 37 °C

		Lagerung feucht 37°				
		[Tage]				
		0	1	7	28	84
		n = 10 (*n=5)	n = 5	n = 5	n = 5	n = 5
Probe	Ø [mm]	Biegefestigkeit \bar{x} / SD				
		[MPa]				
Ti-10	4	201,55 ± 3,91	196,89 ± 5,90	198,30 ± 5,51	195,92 ± 6,27	195,89 ± 5,24
Ti-20	6	206,44 ± 37,84	192,96 ± 7,50	190,96 ± 3,60	186,03 ± 13,98	179,35 ± 11,26
C ₂ -30	4	188,53 ± 34,45	213,42 ± 22,48	219,04 ± 24,45	230,82 ± 63,40	243,27 ± 61,79
C-55	5	532,12 ± 164,16 *	746,94 ± 245,21	756,11 ± 149,80	782,93 ± 257,39	941,35 ± 133,17
C-60	4	1009,63 ± 107,33 *	1016,61 ± 66,27	1073,70 ± 55,50	998,75 ± 32,37	912,36 ± 72,23

* Signifikanz

6. DISKUSSION

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der biomechanischen Eigenschaften von 11 verschiedenen PEEK-Materialien mit Hilfe mechanischer Belastungstests (statischer Druck-, zyklischer Dauerbelastungs- und Drei-Punkt-Biegeversuch). Insbesondere sollten die resultierenden Ergebnisse mit den Angaben der Hersteller verglichen werden.

Im Folgenden werden die mechanischen Parameter Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, E-Modul und Elastizitätsgrenze der getesteten PEEK-Sorten unter Bezugnahme auf die in der Literatur vorhandenen Angaben bewertet, verglichen und diskutiert. Aus Mangel an vergleichbaren Untersuchungen ist dies nicht in allen Fällen möglich.

Ferner erfolgt eine Bewertung der getesteten PEEK-Sorten hinsichtlich ihrer Eignung als Basismaterial für ein Dentalimplantat.

6.1. Prüfverfahren (Zwick-Universalprüfmaschine)

Die Zylinder für die Druckversuche wurden manuell auf dem Probenteller unter dem Druckstempel positioniert. Um Fehler zu minimieren, wurde die exakte Mitte des Probentellers mit einem Folienstift markiert. Aufgrund der glatten Beschaffenheit sowohl der Oberfläche des Probentellers, als auch der Unterseite des Prüfstempels, ist nicht vollständig auszuschließen, dass es während des jeweiligen Versuches zu einem gewissen Verrutschen des Prüfkörpers gekommen sein könnte.

Bei den Drei-Punkt-Biegeversuchen wurde analog verfahren. Da die Bälkchen auf den beiden Auflagen positioniert waren, ist auch hier ein Verrutschen der Proben theoretisch nicht ausgeschlossen.

Es hat sich im Laufe der Versuchsreihen herausgestellt, dass die mit der Universalprüfmaschine der Firma Zwick durchgeführten mechanischen Tests neben einer hohen Reproduzierbarkeit auch eine hohe Sensitivität aufwiesen, da die Messergebnisse nur geringe Streuungen zeigten.

Die Prüfmethode erscheint aus diesen Gründen gut geeignet, Aussagen über die mechanischen Eigenschaften auch unterschiedlicher PEEK-Compounds zu treffen.

6.2. PEEK-Materialien

Abbildung 57 dient zur Veranschaulichung der untersuchten PEEK-Materialien. In dem weißen Kästchen unter den PEEK-Compounds steht jeweils die entsprechende Bezeichnung der PEEK-Sorten.

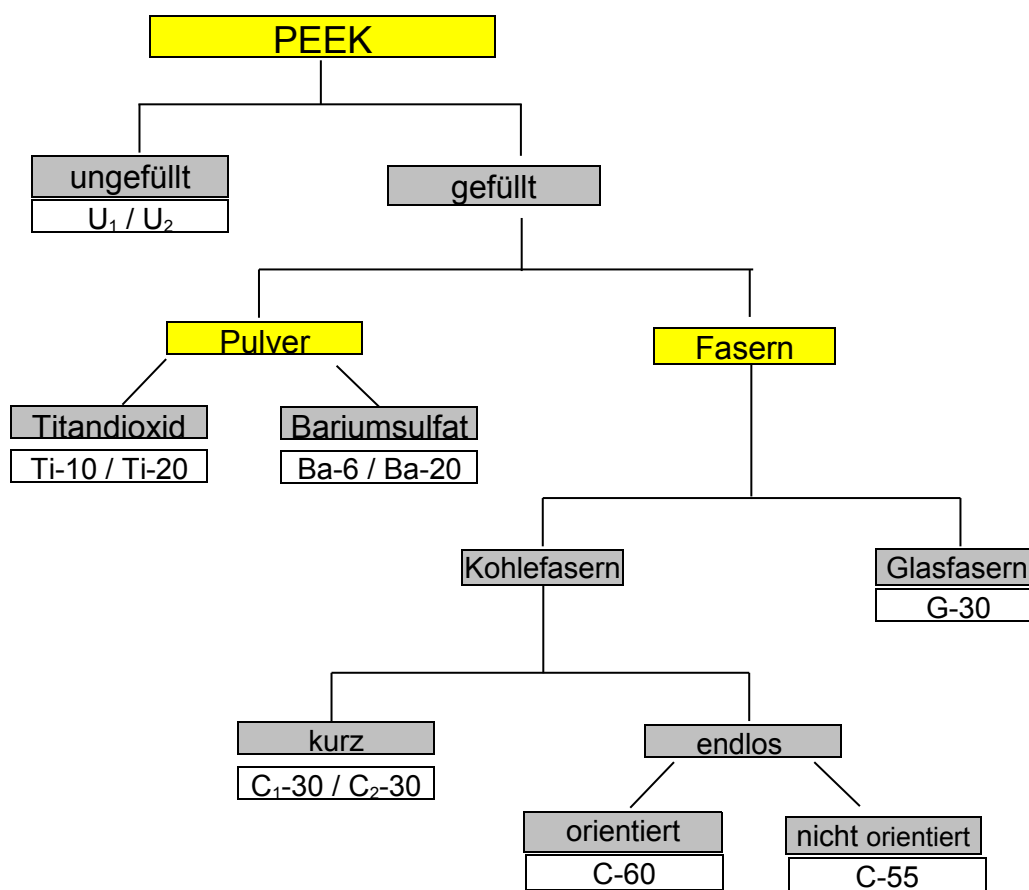


Abbildung 57: Schema der PEEK-Materialien sortiert nach Füllstoffen

Die Ergebnisse aller nach Trockenlagerung durchgeführten mechanischen Versuche sind in Tabelle 21 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 21: Gesamtüberblick aller Versuche (Trockenlagerung)

	Stat. Druckversuche			Dyn. Druckversuche		Biegeversuche	
	Druckfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]	Biegefestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
U ₁	123,20 ± 0,80	3,00 ± 0,28	64,93 ± 1,96	2,82 ± 0,15	50,49 ± 5,66	170,37 ± 19,31	2,85 ± 0,41
U ₂	136,61 ± 1,21	3,06 ± 0,15	81,21 ± 3,41	3,47 ± 0,17	54,18 ± 10,93	182,91 ± 12,59	2,73 ± 0,26
Ti-10	139,32 ± 1,05	3,49 ± 0,22	61,74 ± 6,75	3,58 ± 0,38	44,66 ± 7,05	202,11 ± 4,08	3,14 ± 0,30
Ti-20	137,31 ± 4,84	3,47 ± 0,62	73,61 ± 0,90	3,36 ± 0,42	49,98 ± 5,95	206,44 ± 37,84	3,78 ± 0,80
Ba-6	142,99 ± 1,90	3,42 ± 0,32	71,05 ± 3,21	4,61 ± 0,83	59,33 ± 7,99	192,04 ± 10,24	2,73 ± 0,26
Ba-20	141,75 ± 1,70	3,50 ± 1,37	67,61 ± 5,80	4,59 ± 0,80	52,62 ± 70,03	183,20 ± 3,52	2,87 ± 0,18
G-30	174,65 ± 10,32	6,71 ± 1,48	86,51 ± 14,57	6,31 ± 1,58	59,26 ± 14,60	202,93 ± 15,51	5,07 ± 0,59
C ₁ -30	242,22 ± 34,49	10,17 ± 2,98	115,40 ± 23,21	9,74 ± 4,56	84,15 ± 18,45	319,21 ± 46,32	8,68 ± 2,58
C ₂ -30	230,50 ± 15,08	6,41 ± 0,75	123,78 ± 11,66	10,38 ± 1,71	101,37 ± 10,25	188,53 ± 34,45	4,09 ± 0,80
C-55	408,09 ± 11,34	37,24 ± 5,96	311,74 ± 22,05	52,74 ± 11,63	# 86,64 ± 1,42	532,12 ± 164,16	20,34 ± 4,03
C-60	712,67 ± 66,02	106,71 ± 14,83	627,91 ± 77,14	70,17 ± 34,28	# 182,42 ± 0,86	1009,63 ± 107,33	47,27 ± 0,30

Prüfende

Aufgrund teils größerer Differenzen in den Ergebnissen auch bei ähnlich zusammengesetzten Materialien müssen gewisse Einflussfaktoren über die Zusammensetzung hinaus eine gewichtige Rolle für die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen PEEK-Sorten spielen.

Die PEEK-Materialien für die Versuche wurden von den verschiedenen Firmen als fertige Halbzeuge zur Verfügung gestellt, so dass sich voneinander abweichende Werte in erster Linie durch Unterschiede im Rahmen der Produktion erklären lassen, die jedoch nicht bekannt sind.

Die weitere Bearbeitung der nicht beeinflussbaren Ausgangsmaterialien im werkstoffkundlichen Labor dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Als mögliche Einflussfaktoren sind demzufolge zu diskutieren:

Produktion bei Herstellern

- Verarbeitungsverfahren (Extrusion, Spritzguss)
- Füllstoffzugabe (Pulver, Fasern) und deren Oberflächenbehandlung

Bearbeitung im werkstoffkundlichen Labor/ Probenherstellung

- Dimension
- Inkubation

6.2.1. Einflussfaktoren bei der Produktion

Materialien, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gleichen, sollten folglich entsprechend ähnliche Messergebnisse liefern. Aus Tabelle 21 wird deutlich, dass die Daten der beiden ungefüllten Materialien U_1 und U_2 z.T. signifikant differieren. Mit Ausnahme des E-Moduls fallen die Mittelwerte aller Messergebnisse von U_2 im Biegeversuch gegenüber U_1 höher aus. In den Druckversuchen sind die Unterschiede in Bezug auf Druckfestigkeit und Elastizitätsgrenze und in den zyklischen Dauerbelastungsversuchen bezüglich E-Modul hochsignifikant. Für U_2 liegt der E-Modul 23 % höher. Lediglich im Biegeversuch liegt der E-Modul von U_1 um 4% über dem von U_2 .

PEEK wird in der Literatur als ein zweiphasiges, teilkristallines Polymer beschrieben, das abhängig vom Herstellungsprozess i. d. R. einen Kristallinitätsgrad von 30 - 35 % aufweist. Da der Abkühlvorgang extrudierter Halbzeuge tendenziell länger dauert als beim Spritzgußverfahren, resultieren speziell bei der Herstellung von teilkristallinen Kunststoffen mitunter große Unterschiede im Kristallinitätsgrad. Da letzterer maßgeblich die mechanischen Eigenschaften beeinflusst, können sich ungefüllte PEEK-Sorten mit gleichem Molekulargewicht hinsichtlich, plastischem Verformungsverhalten, E-Modul und Dehnungsgrenze voneinander unterscheiden. So kommt es mit wachsender Kristallinität zu einer Zunahme des E-Moduls bei gleichzeitig abnehmender Zähigkeit (Kurtz und Devine 2007, Jaekel et al. 2011).

Die hier geprüften PEEK-Halbzeuge wurden laut Firmenangaben ausschließlich extrudiert, so dass unterschiedliche Herstellungsverfahren als möglicher Erklärungsansatz ausscheiden. Da die mechanischen Eigenschaften von U_1 und U_2 nicht durch Füllstoffzugabe beeinflusst sein können, sind die voneinander abweichenden Messergebnisse nur mit den beschriebenen Unterschieden der Kristallinität zu erklären. Diese müssen also auf Temperaturschwankungen während der Extrusion bzw. im Abkühlvorgang basieren.

Auch die Beeinflussung der mechanischen Kennwerte durch verschiedene Formen wie Rundstab, Platte oder Stange sowie Dicke und Durchmesser der Halbzeuge lassen sich möglicherweise auf einen mehr oder weniger ausgeprägten Kristallinitäts-

grad zurückführen. Damit würden sich die Differenzen der Messergebnisse von C₁-30 (Lieferung als Platte) und C₂-30 (Lieferung als viereckige Stange) erklären lassen.

Für die ähnlich zusammengesetzten Materialien Ti-10 und Ti-20, die als runde Stange bzw. als Platte geliefert wurden, könnte die Kristallisation neben der Füllstoffzugabe ebenfalls eine Rolle spielen.

6.2.1.1 Einfluss von Füllstoffen

Füllstoffe werden als Streckungsmittel eingesetzt, um Polymer zu sparen und einen preiswerteren Werkstoff zu erhalten. Gleichzeitig verändern Füllstoffe die Polymer-Eigenschaften (z. B. Festigkeit, Härte) und somit deren Anwendungsmöglichkeiten.

Die Wirkung der Füllstoffe beruht auf folgenden Faktoren (Janda 1990):

- Eigenfestigkeit der Füllstoffe
- Form der Füllstoffe
- Menge der Füllstoffe
- Haftung in der Polymermatrix
- Orientierung in der Polymermatrix

Der E-Modul eingesetzter Füllstoffe ist stets deutlich höher als der von ungefülltem PEEK. Nur so sind die Füllstoffe in der Lage, auf den Verbund einwirkende Kräfte möglichst vollständig aufzunehmen und sich bei Deformation der Matrix gegenseitig aufeinander abzustützen. Voraussetzung für diese verstärkende Wirkung ist eine feste Verbindung zwischen Füllstoff und Polymermatrix. Reicht die Haftung nicht aus, gleiten Matrix und Füllstoff unter Kraftereinwirkung aneinander vorbei (Janda 1990).

Die erwähnte feste Verbindung zwischen Füllstoff und Polymermatrix ist nur durch eine Oberflächenbehandlung des jeweils eingesetzten Füllstoffes zu erreichen. Die dafür zur Verfügung stehenden verschiedenen Verfahren sind von der chemischen Zusammensetzung der Füllstoffe abhängig. So erzeugt man bei Fasern aus Kohlenstoff durch eine oxidative Behandlung der Oberfläche funktionelle Gruppen, die mit den Monomeren der Polymermatrix kovalente Bindungen eingehen. Zusätzlich wird

häufig ein härterfreies Epoxidharz als Faserschutz aufgetragen. Das Hauptverfahren bei der Verwendung von Glas oder Kieselsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs ist die Silanisierung, bei der Stoffe entstehen, welche sowohl über einen anorganischen als auch einen organischen Anteil verfügen. Anorganische Füllstoffe werden einer Kondensationsreaktion unterzogen, in der sie einen vollständig hydrophoben Überzug aus Hydroxylgruppen erhalten, die sie wasserunlöslich machen. Bei der Verwendung von Kurzfasern oder Pulvern dürfen nur geringe Flüssigkeitsmengen bzw. Silane in Reinform verwendet werden, um eine Agglomeration zu verhindern (Janda 1990).

6.2.1.1.1 PEEK mit Pulveranteil

Die mit Pulver gefüllten Materialien sind im Vergleich zu den ungefüllten PEEK-Sorten, besonders in Bezug auf die Druck- bzw. Biegefestigkeit insgesamt nur unwesentlich verändert.

Der Einfluss unterschiedlicher Füllgrade auf den E-Modul ist in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: E-Modul ähnlich zusammengesetzter Materialien aus Druckversuch (links) und zyklischem Dauerbelastungsversuch (rechts)

E-Modul (Druckversuch) \bar{x} / S [GPa]		E-Modul (zykl. Dauerbelastung) \bar{x} / S [GPa]	
U_1	U_2	U_1	U_2
$3,00 \pm 0,28$	$3,06 \pm 0,15$	$2,82 \pm 0,15^*$	$3,47 \pm 0,17^*$
Ti-10	Ti-20	Ti-10	Ti-20
$3,49 \pm 0,22$	$3,47 \pm 0,62$	$3,58 \pm 0,38$	$3,36 \pm 0,42$
Ba-6	Ba-20	Ba-6	Ba-20
$3,42 \pm 0,32$	$3,50 \pm 1,37$	$4,61 \pm 0,83$	$4,59 \pm 0,80$

* Signifikanz

Für das ungefüllte PEEK liegen die Ausgangswerte mit 3,0 bzw. 3,06 GPa im unteren Bereich der für PEEK allgemein angegebenen Spanne von 3 - 4 GPa, aber deutlich niedriger als die von einigen Autoren explizit genannten 3,6 GPa (Kurtz und Devine 2007, van der Vegt und Govaert 2003).

Im Vergleich zum ungefüllten PEEK fallen die Messergebnisse bezüglich des E-Moduls aller pulvergefüllten Materialien (Ti-10, Ti-20, Ba-6, Ba-20) in den statischen

Druckversuchen ca. 15 % höher aus. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Pulveranteil der E-Modul zunimmt.

Mit steigendem Pulvergehalt geht nicht nur eine Zunahme des E-Moduls einher; es kommt parallel zu einer Steigerung der Druckfestigkeit (s. Tabelle 23), die sich annähernd proportional zu dem E-Modul verhält.

Eine Ausnahme bilden die Messergebnisse der mit höherem Pulveranteil gefüllten Materialien Ti-20 und Ba-20. Entgegen dem Trend ist bei ihnen eine Abnahme der Druckfestigkeit zu verzeichnen. Diese liegt bei Ti-20, dem mit 20 % angereicherten Material, 1,5 % unter der von Ti-10; für das Material Ba-20 ist sie 1 % niedriger als bei Ba-6.

Tabelle 23: Druckfestigkeit ähnlich zusammengesetzter Materialien (Druckversuche)

Druckfestigkeit	
\bar{x} / S [MPa]	
U₁	U₂
123,2 ± 0,80 *	136,61 ± 1,21 *
Ti-10	Ti-20
139,32 ± 1,05	137,31 ± 4,84
Ba-6	Ba-20
142,99 ± 1,90	141,75 ± 1,70

* Signifikanz

Eine ähnliche Tendenz zeigt die Auswertung der Elastizitätsgrenze. Diese ist im Vergleich zu Compounds mit geringerem Pulveranteil für Materialien mit einem höheren Pulvergehalt sowohl in den statischen Druck-, als auch in den zyklischen Dauerbelastungsversuchen reduziert. Lediglich Ti-20 bildet diesbezüglich eine Ausnahme. Im statischen Druckversuch zeigte diese Sorte eine um 16 % höhere Elastizitätsgrenze (s. Tabelle 23).

Tabelle 24: Elastizitätsgrenze ähnlich zusammengesetzter Materialien aus statischem Druckversuch (links) und zyklischem Dauerbelastungsversuch (rechts)

Statischer Druckversuch		Dynamischer Dauerbelastungsversuch	
Elastizitätsgrenze \bar{x}/S [MPa]		Elastizitätsgrenze \bar{x}/S [MPa]	
U_1	U_2	U_1	U_2
64,93 ± 1,96	81,21 ± 2,41	50,49 ± 5,66	54,18 ± 10,93
Ti-10	Ti-20	Ti-10	Ti-20
61,74 ± 6,75	73,61 ± 0,90	44,66 ± 7,05 *	49,98 ± 5,95 *
Ba-6	Ba-20	Ba-6	Ba-20
71,05 ± 3,23	67,61 ± 5,80	59,33 ± 7,98	52,62 ± 7,02

* Signifikanz

Auch bei den Drei-Punkt-Biegeversuchen steigt die Biegefestigkeit mit zunehmendem Pulveranteil an. Eine Ausnahme stellen hierbei die mit Bariumsulfat gefüllten PEEK-Sorten dar. Die Biegefestigkeit von Ba-20 ist gegenüber der von Ba-6 signifikant um 5 % reduziert (s. Tabelle 25).

Tabelle 25: Biegefestigkeit ähnlich zusammengesetzter Materialien (Drei-Punkt-Biegeversuche)

Biegefestigkeit	
\bar{x} / S [MPa]	
U_1	U_2
170,37 ± 19,31*	182,91 ± 12,59 *
Ti-10	Ti-20
202,11 ± 4,08	206,44 ± 37,84
Ba-6	Ba-20
192,04 ± 10,24 *	183,22 ± 3,52 *

Jaeckel und seine Mitarbeiter haben jeweils ein ungefülltes und ein mit 20 % BaSO₄ versetztes PEEK mit medizinischer Zulassung verglichen. Auch sie stellten heraus, dass die mechanischen Eigenschaften von PEEK sowohl durch die Temperatur während des Herstellungsprozesses und die Art des Füllstoffes als auch durch den Grad der Kristallinität deutlich beeinflusst werden können. Mit Hilfe des kleinen "Punch-Tests" können die mechanischen Eigenschaften effektiv charakterisiert

werden. Genauso wie bei anderen mechanischen Testergebnissen bestand eine direkte Proportionalität zwischen Kristallinität bzw. E-Modul und Steifigkeit der beiden Materialien (Jaekel et al. 2011).

Die Zugabe von Füllstoffen bewirkt neben der Verstärkung des Polymers gleichzeitig eine Versteifung und Zunahme des E-Moduls, da die einwirkende Kraft komplett auf die Füllstoffe übertragen wird. Pulver sind richtungsunabhängig (isotrop) in der Matrix verteilt, so dass – eine gleichmäßige Verteilung in der Matrix vorausgesetzt - in alle Richtungen die gleiche Verstärkungswirkung besteht. Bei einer schlechten Haftung des Pulvers an der Polymermatrix löst sich unter Kraffteinwirkung die Matrix vom Füllstoff. Durch eine große, auf einen derartigen Verbundstoff einwirkende Kraft, kommt es zu einem Herausfließen der Matrix aus dem Pulver. Ein Versagen von Verbundkunststoffen ist auch durch die Entstehung von Mikrorissen und folgender Ablösung von der Matrix möglich (Janda 1990).

Aufgrund der Messergebnisse entsteht der Eindruck, dass bei Materialien mit einem höheren Pulveranteil die durch den Füllstoff eigentlich bezweckte Verstärkungswirkung nachlässt. Diese Tendenz könnte durch eine inhomogene Verteilung des Pulvers in der Polymermatrix bedingt sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Festigkeit des Verbundes aufgrund der großen Pulvermenge weniger stabil ist.

6.2.1.1.2 PEEK mit Faseranteil

Kurze Fasern

Bei den Ergebnissen für die PEEK-Sorten mit 30 % Faseranteil (G-30, C₁-30 und C₂-30) ist besonders auffällig, dass im Druckversuch sowohl die Druckfestigkeit als auch die Elastizitätsgrenze des Glasfaser-verstärkten Materials (G-30) im Gegensatz zu den beiden mit Kohlefasern verstärkten Materialien deutlich niedriger ausfallen. Dies spiegelt sich auch in den Messergebnissen des E-Moduls und der Elastizitätsgrenze aus den dynamischen Dauerbelastungsversuchen wider, wie in Tabelle 26 zu erkennen ist.

Tabelle 26: Vergleich der PEEK-Materialien mit 30 % Faseranteil

	Statische Druckversuche			Dynamische Dauerbelastungsversuche	
	Druckfestigkeit	E-Modul	Elastizitätsgrenze	E-Modul (GPa)	Elastizitätsgrenze
	[MPa]	[GPa]	[MPa]	[GPa]	[MPa]
U₁	123,20 ± 0,80	3,00 ± 0,28	64,93 ± 1,96	2,82 ± 0,15	50,49 ± 5,66
U₂	136,61 ± 1,21	3,06 ± 0,15	81,21 ± 3,41	3,47 ± 0,17	54,18 ± 10,93
G-30	174,65 ± 10,32	6,71 ± 1,48	86,51 ± 14,57	6,31 ± 1,58	59,26 ± 14,60
C₁-30	242,22 ± 34,49	10,17 ± 2,98	115,40 ± 23,21	9,74 ± 4,56	84,15 ± 18,45
C₂-30	230,50 ± 15,08	6,41 ± 0,75	123,78 ± 11,66	10,38 ± 1,71	101,37 ± 10,25

Bei den Drei-Punkt-Biegeversuchen zeigen sich bezüglich der Biegefestigkeit ähnliche Verhältnisse, wobei die Differenz von C₂-30 zum Glasfaser-verstärkten Material lediglich gering ist. Ausnahmen bildet der E-Modul von C₂-30 sowohl im Biege- als auch im Druckversuch. Dieser lag leicht unter dem von G-30. Verglichen mit dem Messergebnis des mit kurzen Kohlefasern verstärkten Materials C₁-30 hat G-30 im Druckversuch einen relativ niedrigen E-Modul von 6,71 GPa (s. Tabelle 26). Bei hohen Steifigkeitsanforderungen ist er daher nicht geeignet.

Trotz identischer Zusammensetzung von C₁-30 und C₂-30 bezüglich Anteil und Länge der Kohlefasern sowie dem Molekulargewicht variieren die Messwerte besonders für C₁-30 zum Teil erheblich. Die Biegefestigkeiten weisen einen signifikanten Unterschied auf (s. Tabelle 26).

Tabelle 27: Vergleich der PEEK-Materialien mit 30 % Faseranteil

	Biegeversuche	
	Biegefestigkeit	E-Modul
	[MPa]	[GPa]
U₁	170,37 ± 19,31	2,85 ± 0,41
U₂	182,91 ± 12,59	2,73 ± 0,26
G-30	202,93 ± 15,51	5,07 ± 0,59
C₁-30	319,21 ± 46,32 *	8,68 ± 2,58
C₂-30	188,53 ± 34,45	4,09 ± 0,80

* Signifikanz

In Tabelle 28 sind die Einzelproben der Charge von PEEK-Sorte C₁-30 mit der höchsten und geringsten Biegefestigkeit einander gegenübergestellt.

Tabelle 28: Vergleich Bälkchen von Material C₁-30 (höchste vs. geringste Biegefestigkeit)

Proben-Nr.	E-Modul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]
C 12	5,70	262,57
C 24	11,81	389,42

Aufgrund der signifikanten Werte wurden die Bruchflächen der Bälkchen von C₁-30, welche extreme Ergebnisse zeigten (s. Tabelle 28), mit Hilfe des InfiniteFokus G4 (Fa. Alicona Imaging GmbH, Raaba bei Graz, Österreich) mikroskopisch untersucht. Beim Vergleich der in Abbildung 58 gezeigten Bruchflächen wird deutlich, dass bei der Probe mit der geringsten Biegefestigkeit (C12, Material C₁-30) mehr Faseranteile längs zur Bruchfläche verlaufen, während bei der Probe mit der höchsten Biegefestigkeit (C24, Material C₁-30) ein großer Faseranteil quer zur Bruchfläche verläuft. Dies lässt die Vermutung zu, dass beim Drei-Punkt-Biegeversuch Fasern, die von der eingeleiteten Kraft quer getroffen werden, zur Festigkeit des Materials beitragen.

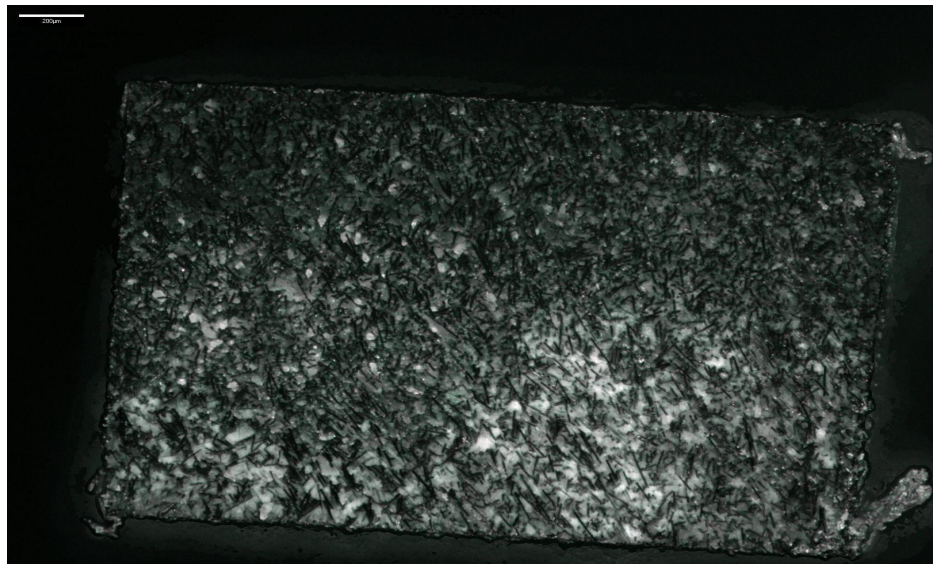


Abbildung 58: Bruchfläche von C₁-30 Proben aus Biegeversuchen, Maßstab 200 µm (InfiniteFokus G4, Fa. Alicona Imaging GmbH, Raaba bei Graz, Österreich); Probe "C12" mit der geringsten Biegefestigkeit

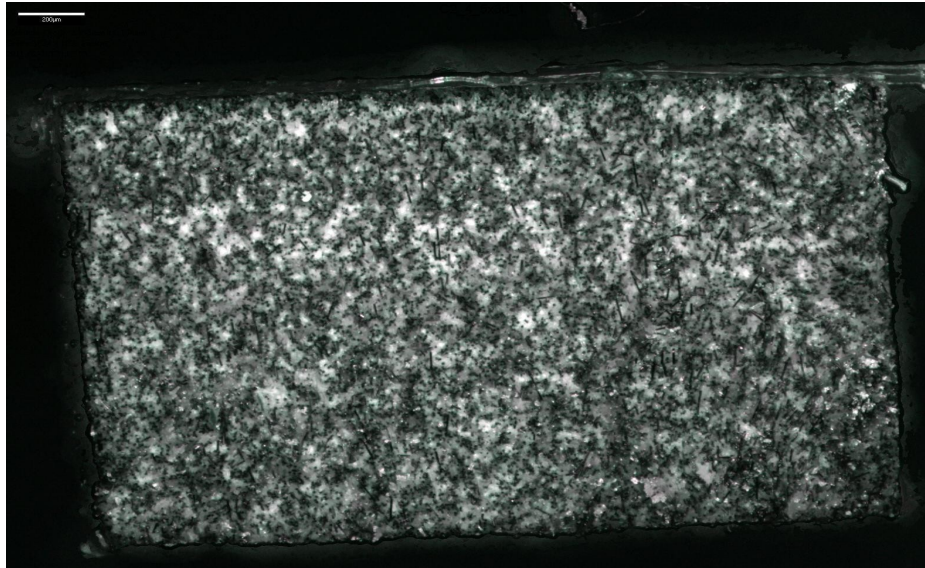
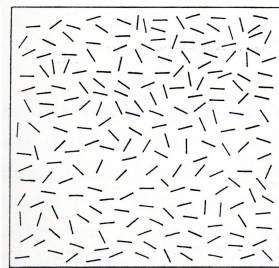


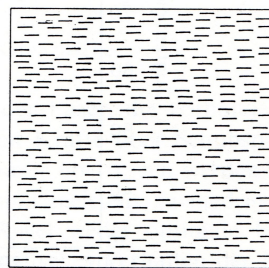
Abbildung 59: Bruchfläche von C₁-30 Proben aus Biegeversuchen, Maßstab 200 μm (InfiniteFokus G4, Fa. Alicona Imaging GmbH, Raaba bei Graz, Österreich); Probe "C24" mit der höchsten Biegefestigkeit

Auch Fasern müssen für die gute Haftung an der Matrix einer oxidativen Behandlung ihrer Oberfläche unterzogen werden. Untersuchungen zeigten, dass ein Verbundkunststoff mit entsprechend behandelten Fasern gegenüber einem solchen mit unbehandelten Fasern eine um den Faktor zwei höhere Scherfestigkeit besitzt. Im Fall eines Bruches unter hoher Belastung findet dieser nicht mehr an der Grenzfläche von Faser und Matrix statt, da die Haftfestigkeit des Gesamtverbundes über der einer reinen Matrix liegt, sondern der Bruch geht durch das gesamte Material (Janda 1990).

Anders als bei den stets isotrop angeordneten pulverförmigen Füllstoffen können mit Fasern verstärkte Polymere sowohl isotrope als auch anisotrope Ausrichtungen haben, wie in Abbildung 59 dargestellt ist. Gegenüber Pulvern als Füllstoff zeigt ein Faserverbund mit isotropen Eigenschaften eine bessere Festigkeit, die aber bei weitem nicht an die eines anisotrop ausgerichteten Verbundes heranreicht. Eine streng anisotrope Ausrichtung der Fasern bewirkt eine herausragende Festigkeit in Belastungsrichtung, die mit einer Verdoppelung des E-Moduls einhergeht. Mit steigendem Fasergehalt nimmt auch die mechanische Festigkeit zu. (Janda 1990).



unorientiert (isotrop)



orientiert (anisotrop)

Abbildung 60: Schematische Darstellung der Orientierung von Kurzfasern (aus Janda 1990)

Somit lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse von C₁-30 und C₂-30 plausibel mit der mikroskopisch nachweisbaren unterschiedlichen Anordnung der Fasern erklären.

Die unterschiedlichen Ausrichtungen der kurzen Fasern innerhalb der Halbzeuge beruhen offenbar auf dem Fließverhalten der in das Halbzeug mit seiner jeweiligen Geometrie einströmenden PEEK-Matrix, da sich die Fasern lokal parallel zur Fließrichtung orientieren.

Die unterschiedlichen Messergebnisse resultieren nicht nur von der Faserrichtung, sondern auch aus der höheren Faserdichte im Randbereich, wo die Fasern stärker parallel orientiert sind. Eine weitere mögliche Erklärung für die abweichenden Messergebnisse ist die eher zufällige Verteilung der Fasern in der PEEK-Matrix, wodurch Bereiche mit unterschiedlicher Dichte und Homogenität entstehen. Infolge dieser Verteilung differiert die Lage jeder Einzelfaser im Verhältnis zur Bruchfläche und die Kraftverteilung in Bezug auf die Richtung der Krafteinleitung. Die Willkür der Faseranordnung verleiht somit jedem faserverstärkten Probekörper eine gewisse Individualität.

Endlofasern

Die mit Endloskohlefasern gefüllten Sorten zeigen im Vergleich zu dem ungefüllten PEEK einen sprunghaften Anstieg sämtlicher mechanischer Eigenschaften. Aus den Tabellen 29 und 30 wird deutlich, dass bei den mit Endloskohlefasern verstärkten Materialien C-55 und C-60 alle Messergebnisse von C-60 ausnahmslos 75 % bis 200 % höher liegen als die von C-55.

Tabelle 29: Vergleich der PEEK-Materialien mit Endlosfasern

	Statische Druckversuche			Dynamische Druckversuche	
	Druckfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [MPa]
U₁	123,20 ± 0,80	3,00 ± 0,28	64,93 ± 1,96	2,82 ± 0,15	50,49 ± 5,66
U₂	136,61 ± 1,21	3,06 ± 0,15	81,21 ± 3,41	3,47 ± 0,17	54,18 ± 10,93
C-55	408,09 ± 11,34 *	37,24 ± 5,96 *	311,74 ± 22,05	52,74 ± 11,63	# 86,64 ± 1,42
C-60	712,67 ± 66,02 *	106,71 ± 14,83 *	627,91 ± 77,14	70,17 ± 34,28	# 182,42 ± 0,86

* Signifikanz

Prüfende

Tabelle 30: Vergleich der PEEK-Materialien mit Endlosfasern im Drei-Punkt-Biegeversuch

	Biegeversuche	
	Biegefestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
U₁	170,37 ± 19,31	2,73 ± 0,26
U₂	182,91 ± 12,59	2,85 ± 0,41
C-55	532,12 ± 164,16 *	20,34 ± 4,03
C-60	1009,63 ± 107,33 *	47,27 ± 10,30

* Signifikanz

Aufgrund der signifikant unterschiedlichen Ergebnisse der PEEK-Sorten mit Endloskohlefasern wurden auch diese mikroskopisch untersucht (Abbildung 61 und 62).

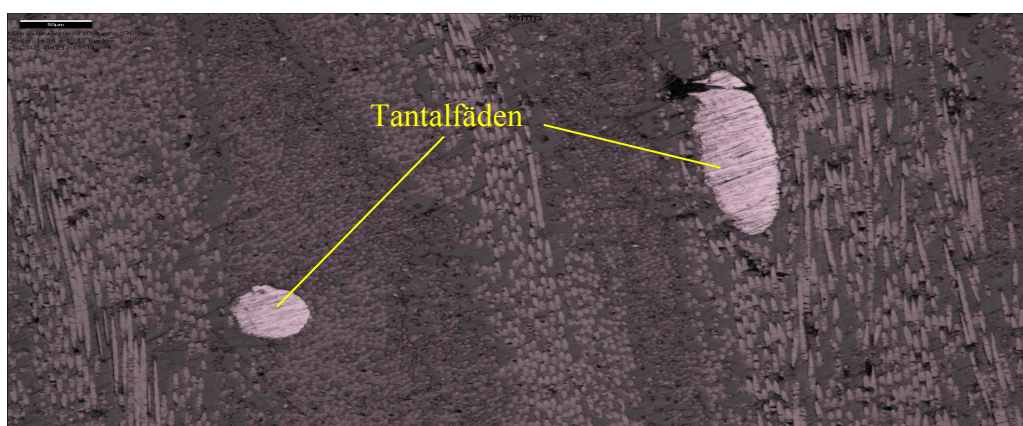


Abbildung 61: Längsschnitt durch Material C-55 mit Tantalfäden; Maßstab 50 µm; die Längsachse verläuft vertikal von oben nach unten (InfiniteFokus G4, Fa.Alicona Imaging GmbH, Raaba bei Graz, Österreich)

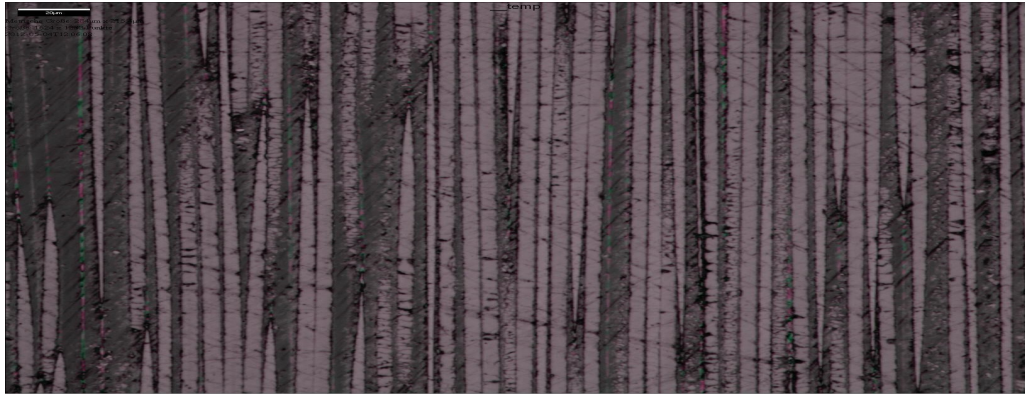


Abbildung 62: Längsschnitt durch Material C-60; Maßstab 20 μm ; die Längsachse verläuft vertikal von oben nach unten
(InfiniteFokus G4, Fa.Alicona Imaging GmbH, Raaba bei Graz, Österreich)

Im Längsschnitt erscheint der Faserverlauf bei C-55 unorientiert, während die Fasern von C-60 parallel zur Längsachse angeordnet sind. In Material C-55 wurden zusätzliche Tantalfäden integriert, die aufgrund ihrer Röntgenopazität zur Beurteilung des Implantates im Röntgenbild dienen. Welche Rolle sie bei mechanischen Belastungen spielen, ist unklar. Vermutlich tragen sie zur Erhöhung der Festigkeit bei.

Eine optimale Verstärkung durch Endlosfasern wird erreicht, wenn diese in der Matrix parallel zur einwirkenden Kraft in unidirektionaler Richtung verlaufen. Einwirkende Kräfte werden hierbei unmittelbar in die Fasern eingeleitet. Mit abnehmendem Grad der Anisotropie verringert sich dieser Verstärkungseffekt und es kommt zu einem Verlust der Festigkeit. Trifft eine Kraft senkrecht auf die Fasern, treten in der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix hohe Spannungen auf, die einen Bruch zur Folge haben können (Janda 1990).

Bestätigung finden die signifikanten Messergebnisse von C-55 und C-60 in der oben aufgeführten Erklärung, unterstützt durch die Mikroskopbilder, wobei die Fasern von C-60 im Druckversuch ausschließlich axial und im Drei-Punkt-Biegeversuch orthogonal belastet wurden.

Die Messergebnisse der mit kurzen Kohlefasern verstärkten Materialien mit jeweils einem Füllgrad von 30 % (G-30, C₁-30 und C₂-30) weisen gegenüber der ungefüllten PEEK-Sorte eine Steigerung des E-Moduls um den Faktor zwei bis drei auf. Bei den mit Endloskohlefasern gefüllten Materialien (C-55 bzw. C-60) zeigen sich hingegen Steigerungen um den Faktor 12 bis 37.

Der für die unterschiedlichen Anforderungen in der Zahnmedizin wichtige Größenbereich des E-Moduls wird bisher durch verschiedenste Werkstoffe wie Metalle, Keramiken und Kunststoffe abgedeckt. Aus Abbildung 63 geht hervor, dass PEEK und PEEK-Compounds diese Aufgabe im Dentalbereich ersetzen könnten.

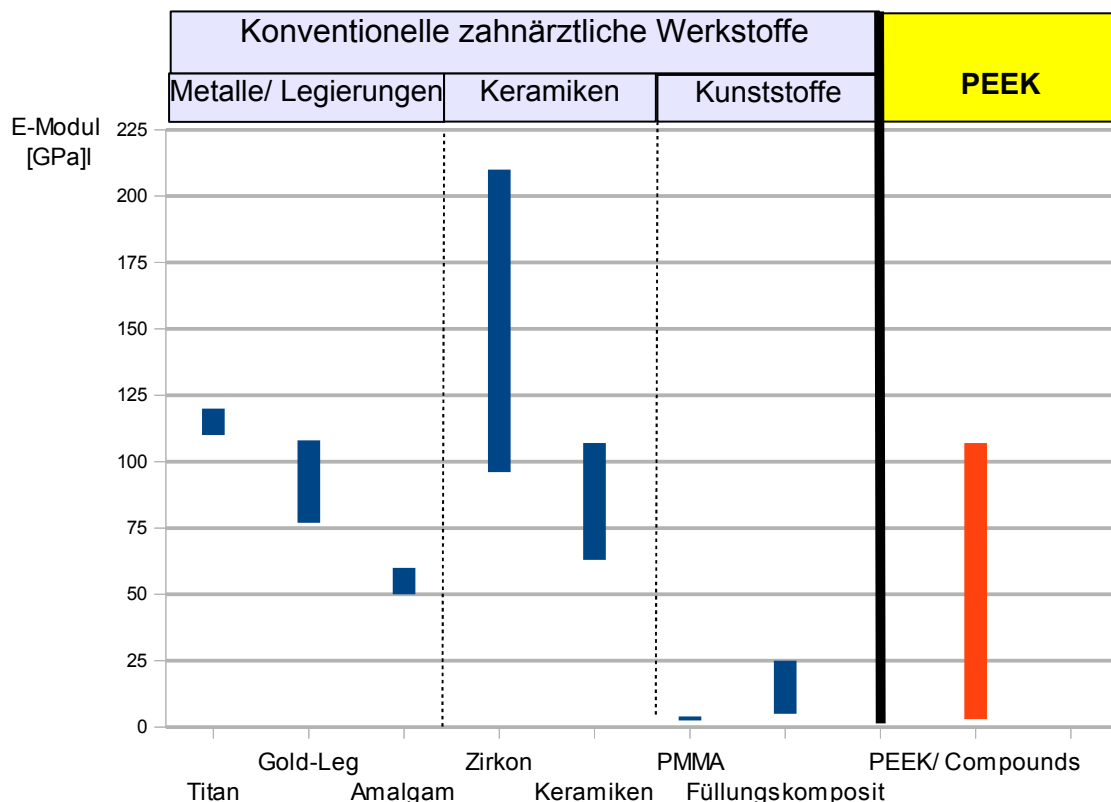


Abbildung 63: E-Moduli konventioneller zahnärztlicher Werkstoffe (O'Brien 2002) im Vergleich mit Ergebnissen von PEEK-Materialien der aktuellen Studie

Mit Blick auf die Auswertungen wird deutlich dass das mechanische Verhalten der PEEK-Sorten massgeblich durch die Füllstoffzugabe beeinflusst wird.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die vorliegenden Datenblätter der Firmen nicht ganz vollständig sind. Somit bleibt bei der Interpretation der Messergebnisse aus den mechanischen Untersuchungen der unterschiedlichen Materialien sowie beim Vergleich der Ergebnisse ähnlich zusammengesetzter PEEK-Sorten ein Unsicherheitsfaktor bestehen.

6.2.2. Einflussfaktoren bei der weiteren Bearbeitung

6.2.2.1 Dimension

Theoretisch sollte die Dimension eines Prüfkörpers keinen Einfluss auf die Messergebnisse aus den mechanischen Versuchen haben. Die E-Moduli der untersuchten PEEK-Materialien aus den Druckversuchen zeigen allerdings mit zunehmendem Durchmesser eine leicht steigende Tendenz, wobei sich signifikante Unterschiede lediglich bei G-30 beim Vergleich der Druckfestigkeiten der Zylinder mit einem Durchmesser von 4 und 6 mm erkennen lassen.

Die Herstellung der Prüfkörper wird als einfach beschrieben (Schwarz et al. 1988, Walther 1994, Anonymus 1998). Aufgrund der speziellen Eigenschaften der PEEK-Sorten in Bezug auf die Verarbeitung ("schmierend" bis "spröde") konnte dies in der vorliegenden Untersuchung nicht in jedem Fall bestätigt werden.

Bei der Herstellung von Stangen aus den Halbzeugen mit einer CNC-Fräsmaschine konnten Fehlerquellen weitestgehend ausgeschlossen werden, da dieses automatisierte Verfahren sicher reproduzierbar ist.

Geringfügige Abweichungen entstanden an den Schnittstellen der runden Stangen, wo durch die Diamantkreissäge die definitiven Zylinder für die Druckversuche abgetrennt wurden sowie beim Sägen der Bälkchen für die Drei-Punkt-Biegeversuche. Die Schnittflächen der Zylinder waren nicht in jedem Fall planparallel zueinander und die Bälkchen aufgrund der geforderten niedrigen Maße nicht identisch dimensioniert. Diese Differenzen machten eine Korrektur und anschließende Politur der Prüfkörper an der Poliermaschine PT232 (Fa. PRÄTECH, Berlin) mit Schleifpapier von 200er- bis 1200er Körnung erforderlich. Bei der Bearbeitung der Materialien mit der Diamantkreissäge und dem Schleifpapier könnte es theoretisch durch teilweise ungenügende Wasserkühlung zur Überhitzung gekommen sein. Diese thermische Beeinflussung könnte insbesondere in den Randbereichen der Prüfkörper eine Beeinflussung der kristallinen bzw. amorphen Anteile hervorgerufen haben, da neben der chemischen Natur der Grundbausteine und deren Länge auch die Anordnung der Makromoleküle das mechanische Verhalten von Kunststoffen bestimmt (Michaeli 2006).

Je höher der Anteil dicht gepackter Kristalle ist, desto härter aber auch spröder wird das Bauteil. Die amorphen Bereiche sind nötig, um den makromolekularen Werkstoffen eine gewisse Elastizität und Schlagzähigkeit zu geben (Menges et al 2002). Typische Veränderungen der Eigenschaften bei Zunahme der Kristallinität sind in der folgenden Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Einfluss zunehmender Kristallinität (Becker et al. 1998)

Eigenschaften nehmen zu	Eigenschaften nehmen ab
Steifigkeit, E-Modul	Schlagzähigkeit
Dichte	Dehnung
Streckspannung	Thermische Ausdehnung
Dimensionsstabilität	Kriechneigung

Eine mögliche Überhitzung beim Sägen, Korrigieren oder Polieren könnte bei einigen Prüfkörpern das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Bereichen verschoben haben, womit sich die z. T. differierenden Messergebnisse erklären liessen. Gerade bei den kleinen Prüfkörpern (Bälkchen) würde man theoretisch einen erkennbaren Einfluss durch die mögliche Überhitzung vermuten. Dagegen spricht, dass die Messergebnisse der Biegeversuche im Verhältnis sehr homogen ausgefallen sind.

6.2.2.2 Einfluss durch Inkubation

Einige Prüfkörper wurden vor den mechanischen Prüfungen bei konstant 37,0 °C bis zu 84 Tage in Ringerlösung gelagert, um mögliche Veränderungen durch Aufnahme von Flüssigkeit beurteilen zu können. Die Messergebnisse der inkubierten Prüfkörper sind verglichen mit denen nach Trockenlagerung wenig auffällig. Wenige größere Unterschiede bei den Messergebnissen sind hier zu vernachlässigen, da sie aufgrund der sehr geringen Anzahl der Prüfkörper (n= 5) eher als Ausreißer gewertet werden können.

Die Herstellerfirmen der PEEK-Materialien geben in ihren Datenblättern nur eine geringe Aufnahmetendenz von Wasser an. Die Wasseraufnahme von U₂ wird von der Fa. Invibio (Invibio, Lancashire, UK) mit 0,5 mg/cm³ angegeben, einem im Vergleich

Diskussion

zu allen anderen bisher im Dentalbereich eingesetzten Polymermaterialien sehr niedrigen Wert (s. Tabelle 32).

Tabelle 32: Auszug aus "Vergleich PEEK mit herkömmlichen Dentalkunststoffen"
(Schwitalla 2012)

	Füllungskomposite / Mikrohybridkomposite	PMMA	PEEK (Optima) Fa. Invibio
Wasseraufnahme [mg/cm ³]	1,2 - 2,2 / 0,5 - 0,6	0,3 - 0,7	0,5

Es ist festzustellen, dass die noch „wirklichkeitsgetreuer“ Belastung der Prüfkörper durch Inkubation über einen längeren Zeitraum von bis zu drei Monaten zu kaum abweichenden Ergebnissen gegenüber den Versuchen nach Trockenlagerung führt. Durch das Verhalten von Kunststoffen in Wasser kann es zu Gewichtsveränderungen kommen, die durch Wägung bestimmt werden. Ein Gewichtsverlust tritt beispielsweise durch Depolymerisationsvorgänge ein: Der Kontakt mit Wasser kann die Materialstruktur auflockern und es kommt zur Diffusion nicht gebundener Monomerteilchen. Andererseits kann das Gewicht durch Quellung des Materials im Wasser zunehmen (Moiseenko 2002)

Aus Arbeiten über das Verhalten von unverstärkten bzw. mit Glasfasern verstärkten Polyesterharzen unter Wassereinfluss ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften wesentlich durch die Formbeständigkeit des eingesetzten Kunststoffes und deren Beständigkeit gegenüber Chemikalien beeinflusst werden. Eine Verminderung der Grenzflächenhaftung zwischen Matrix und Füllstoff ist ebenfalls möglich, die zu einer Abnahme der Festigkeitseigenschaften führt. Sehr beständige Polyesterharze zeigten bei Lagerung in 80 °C warmen Wasser nach 12 Monaten nur einen Abfall der Biegefestigkeit von 10 % (Janda 1990).

Mehrere Autoren hoben bereits die ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit von PEEK hervor, das auch noch nach mehreren 1000 Stunden Lagerung in über 250 °C heißem Wasser unverändert bleibt (Stober et al 1984, Searle et al. 1985, Boinard et al. 2000)

7. SCHLUSSFOLGERUNG

Eine Grundvoraussetzung für die Anwendung von Kunststoffen in der zahnärztlichen Praxis ist eine ausreichende Biegefestigkeit, die mindestens 65 MPa betragen muss (DIN EN ISO 10477). Alle getesteten PEEK-Sorten haben dieses Mindestmaß deutlich überschritten.

Ausgehend von den ermittelten E-Moduli wurden die PEEK-Sorten entsprechend sortiert (s. Tabelle 33).

Tabelle 33: Rangfolge nach Höhe der E-Moduli aus Druck- bzw. Biegeversuchen

Druckversuche			Biegeversuche		
Rang	Material	E-Modul [GPa]	Rang	Material	E-Modul [GPa]
1	C-60	106,71 ± 14,83	1	C-60	47,27 ± 10,30
2	C-55	37,24 ± 5,96	2	C-55	20,34 ± 4,03
3	C₁-30	10,17 ± 2,98	3	C₁-30	8,68 ± 2,58
4	G-30	6,71 ± 1,48	4	G-30	5,07 ± 0,59
5	C₂-30	6,41 ± 0,75	5	C₂-30	4,09 ± 0,80
6	Ba-20	3,50 ± 1,37	6	Ti-20	3,78 ± 0,80
7	Ti-10	3,49 ± 0,22	7	Ti-10	3,14 ± 0,30
8	Ti-20	3,47 ± 0,62	8	Ba-20	2,87 ± 0,18
9	Ba-6	3,42 ± 0,32	9	U₁	2,85 ± 0,41
10	U₂	3,06 ± 0,15	10	Ba-6	2,73 ± 0,26
11	U₁	3,00 ± 0,28	10	U₂	2,73 ± 0,26

Es scheinen sich die mit Kohlefasern verstärkten PEEK-Sorten am ehesten für die Fertigung dentaler Implantate zu eignen.

Endlosfasern können ihre Verstärkungswirkung nur voll zur Geltung bringen, wenn ihr – im Idealfall unidirektionaler - Verlauf der Hauptbelastungsrichtung entspricht. Unter Beachtung dieser Tatsache könnten hochfeste und leichte Konstruktionen auch für dentale Anwendungen gefertigt werden.

Bei einer Belastung mit nicht einheitlicher Richtung wären hingegen PEEK-Sorten mit kurzen Kohlefasern zu bevorzugen. Auch das mit Glasfasern verstärkte PEEK bietet eine sinnvolle Alternative.

Die pulvergefüllten PEEK-Sorten und das ungefüllte PEEK-Material scheinen sich hingegen weniger gut für die Fertigung eines dentalen Implantates zu eignen, da ihre E-Moduli im Vergleich zu den vorher genannten Sorten deutlich niedriger ausfallen.

Letztere werden mittlerweile vermehrt durch Einsatz der CAD/ CAM Technik zur Fertigung qualitativ hochwertiger Rekonstruktionen aus PEEK in der Zahnmedizin herangezogen, Tendenz steigend.

Der E-Modul von Kunststoffen ist im Vergleich zu Metallen deutlich geringer. Er kann jedoch durch Zugabe von Verstärkungsfasern wie Glas- oder Kohlefasern deutlich erhöht werden. Die Elastizität von Kunststoffen kommt so näher an die von Metallen heran. Insbesondere die Biegefestigkeit und die Steifigkeit werden durch die Zugabe von Glas- bzw. Kohlefasern positiv beeinflusst, was auch eine bessere Dimensionsstabilität beinhaltet. Für die Entwicklung eines Implantates ist die dauerhafte Belastbarkeit unter maximalen Kaukräften entscheidend, um bestimmte Indikationsbereiche festzulegen.

Die Leistungsdaten von Kunststoffen können durch die Zugabe von Füllstoffen gezielt optimiert und eingestellt werden. Somit ist PEEK als Implantationsmaterial unter physikalischen Gesichtspunkten Metallen deutlich überlegen, da die Elastizität gezielt auf individuelle mechanische Knocheneigenschaften angepasst werden kann.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Mit der aktuellen Studie wurde die Eignung verschiedener kommerziell erhältlicher PEEK-Sorten als zahnärztlicher Werkstoff und für die Anfertigung eines dentalen Implantates untersucht. Zu diesem Zweck wurden mechanische Prüfungen des Belastungs-Verformungsverhaltens durchgeführt und eventuelle Einflüsse durch Lagerung in feuchtem Milieu evaluiert.

Es standen 11 verschiedene PEEK-Sorten zur Verfügung, die von den Firmen als Halbzeuge geliefert wurden. Es handelte sich dabei um zwei ungefüllte, sowie um neun gefüllte PEEK-Sorten mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen (Pulver und Fasern). Pulverförmige Füllstoffe waren Titandioxid (10 % und 20 %) und Bariumsulfat (6 % und 20 %). Zu den faserverstärkten PEEK-Materialien zählten Sorten mit Glasfasern (30 %), kurzen Kohlefasern (zwei mit je 30 %), sowie zwei Sorten mit Endlos-Kohlefasern (55 % und 60 %).

Im werkstoffkundlichen Labor wurden aus den gelieferten Halbzeugen 473 Zylinder für die Druckversuche und 191 Bälkchen für die Biegeversuche gefertigt. Insgesamt entstanden 664 Prüfkörper, von denen 384 bei Raumtemperatur trocken gelagert wurden. 180 Zylinder und 100 Bälkchen (mit Titandioxid gefüllte, bzw. mit unterschiedlichen Fasern verstärkte PEEK-Sorten) wurden für die Dauer von einem Tag bis zu drei Monaten bei konstanter Temperatur von 37 °C in physiologischer Kochsalzlösung inkubiert.

Die mechanischen Prüfungen (statische Druck-, zyklische Dauerbelastungs- und Drei-Punkt-Biegeversuche) erfolgten mit der Zwick-Universalprüfmaschine, um die unterschiedlichen Belastungen eines dentalen Implantates zu imitieren. Dabei wurden E-Modul, Druck- bzw. Biegefestigkeit und Elastizitätsgrenze der einzelnen Prüfkörper gemessen und mit dem Programm ORIGIN statistisch ausgewertet.

Die Bruchflächen der faserverstärkten Prüfkörper wurden aufgrund großer Differenzen der Messergebnisse mikroskopisch untersucht (Infinite Focus Alicona Imaging, Raaba bei Graz, Österreich).

Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Faserausrichtung. Ausgehend vom ungefüllten PEEK mit einem E-Modul von ~ 3,7 GPa nahm dieser

Zusammenfassung

bei den gefüllten PEEK-Sorten zu und ergab mit 105 GPa den höchsten Wert bei der mit 60 % unidirektional verlaufenden Endlos-Kohlefasern verstärkten PEEK-Sorte.

Das mechanische Verhalten der PEEK-Materialien wurde durch Art, Anteil und Anordnung der Füllstoffe maßgeblich beeinflusst, während eine Beeinflussung durch die Inkubation nicht konkret nachgewiesen werden konnte.

Es zeigte sich, dass prinzipiell alle hier untersuchten PEEK-Sorten in Bezug auf ihre Biegefestigkeit (> Mindestwert von 65 MP) als zahnärztlicher Werkstoff und somit vermutlich auch als Implantatmaterial geeignet sind.

9. LITERATURVERZEICHNIS

1. Adell R, Eriksson B, Lekholm U, Branemark PI, Jemt T. A long-term follow-up study of osseointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaws. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1990;5:347-59
2. Andreiotelli M, Wenz HJ, Kohal RJ. Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review. *Clin Oral Implants Res* 2009; 20(4):32-47
3. Anonymus. ISO 9693: 1999 Metal-ceramic dental restorative systems. International Organization for Standardization, Genf, 1998
4. Barkarmo S, Wennerberg A, Hoffman M et al. Nanohydroxyapatite-coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone. *J Biomed Mater Res* 2013;101:465-71
5. Bayer S, Komor N, Kramer A, Albrecht S, Mericske-Stern R, Enkling N. Retention force of plastic clips on implant bars: a randomized controlled trial. *Clin Oral Implants Res* 2012;23(12):1377-84
6. Bircher AJ, Stern WB. Allergic contact dermatitis from titanium spectacle frames. *Contact Dermatitis* 2001; 45:244-5
7. Becker GW, Bottenbruch L, Binsack R, Braun D. Technische Thermoplaste. 4. Polyamide, Hanser Verlag 1998, ISBN 3-446-16486-3
8. Blankenstein F. Alternative Prothesenbasiskunststoffe für Allergiker, Phobiker, Ästheten und Mikrostomiepatienten. *Zahntech Mag* 2012;16 (4):180-7
9. Boinard E, Pethrick RA, McFarlane CJ. The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine. *Polymer* 2000;41:1063-76
10. Bosler K, Mielecke P. Zahn-Implantat bei Pferden, hundkatzeperd 04/2011
11. Bosler K. Brücke statt Lücke - PEEK-Implantat im Langzeittest, hundkatzeperd 4/2012
12. Bradley JS, Hastings GW, Johnson-Nurse C. Carbon fibre reinforced epoxy as a high strength, low modulus material for internal fixation plates. *Biomaterials* 1980;1:38-40.
13. Branemark P, Adell R, Breme U, Hansson BO, Lindström J, Ohlsson A. Intra-osseous anchorage of dental protheses. I. Experimental studies. *Scand J Plast Reconstr Surg* 1969; 3(2):81-100

14. Brantigan JW, Steffee AD. A carbon fiber implant to aid interbody lumbar fusion. Two year clinical results in the first 26 patients. *Spine* 1993;18(14):2106-7
15. Brockmann M, Didaktik der Chemie, Freie Universität Berlin - Kunststoffe im Alltag, 2000; <http://www.chemie.fu-berlin.de/fb/fachdid/>
16. Brown IW, Ring PA. Osteolytic changes in the upper femoral shaft following porous-coated hip replacement. *J Bone Joint Surg Br* 1985; 67:218–221
17. Brown SA, Hastings RS, Mason JJ, Moet A. Characterization of short-fibre reinforced thermoplastics for fracture fixation devices. *Biomaterials* 1990;11:541–7
18. Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 1986;7:163-75
19. Buggy M, Carew A. Effect of thermal ageing on carbon fibre reinforced polyetheretherketone (PEEK), Part I: static and dynamic flexural properties. *J Mater Sci* 1994;29:1925–29
20. Buggy M, Carew A. Effect of thermal ageing on carbon fibrereinforced polyetheretherketone (PEEK), Part II: morphological changes. *J Mater Sci* 1994;29:2255–59
21. Bundesministerium für Bildung und Forschung. Richtlinien zur Förderung von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zum Thema „bioaktive Implantate“ innerhalb des Rahmenprogramms Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft (WING), 2007
22. Cady CM, Blumenthal WR, Gray III GT, Idar DJ. Determining the constitutive response of polymeric materials as a function of temperature and strain rate. *J Phys IV France* 2003;110:27-32
23. Cole KC, Casella IG. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in poly(etheretherketone)-carbon composites. *Polymer* 1993;34(4):740–5
24. Cole KC, Casella IG. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone). *Thermochim Acta* 1992; 211:209–28.
25. Corvelli AA, Biermann PJ, Roberts JC. Design, analysis, and fabrication of a composite segmental bone replacement implant. *J Adv Mater* 1997:2–8
26. Cook SD, Rust-Dawicki AM. Preliminary evaluation of titanium-coated PEEK dental implants. *J Oral Implantol* 1995; 21:176-81
27. Evonik Industries. Vestakeep PEEK-Polymers for Medical Applications, 2010
28. Foliensammlung Kunststoffe, Kunststoffverarbeitende Industrie e.V.
29. GE Plastics. Ausdrücke und Definitionen DE/10/2010
30. Green S, Schlegel JA. Polyaryletherketone - Biomaterial for use in medical implant applications

31. Ha SW, Kirch M, Birchler F et al. Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. *J Mater Sci Mater Med* 1997; 8(11):683-90
32. Hamdan S, Swallowe GM. Strain-rate and temperature dependence of the mechanical properties of polyetherktone and polyetherehterketone. *J Mater Sci* 1996;31:1415-23
33. Hay JN, Kemmish DJ. Thermal decomposition of poly(aryl) etheretherketones. *Polymer* 1987;28:2047–51.
34. Henry PJ, Laney WR, Jemt T et al. Osseointegrated implants for single-tooth replacement: a prospective 5-year multicenter study. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1996;14:450-455
35. Huang HH, Chiu YH, Lee TH et al. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities, *Biomaterials* 2003;24:3585-92
36. Huiskes R, Weinans H, van Rietbergen B. The relationship between stress-shielding and bone resorption around total hip stems and the effect of flexible materials. *Clin Orthop* 1992;274:124-34
37. Hunter A, Archer CW, Walker PS, Blunn GW. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials* 1995;16:287-95
38. Janda. *Kunststoffverbundsysteme*. VCH Verlagsgesellschaft 1990; ISBN 3-527-27864-8
39. Jaekel DJ, MacDonald DW, Kurtz SM. *Characterisation of PEEK biomaterials using the small punch test*, 2011, Elsevier Ltd.
40. Jemt T. Fixed implant-supported protheses in the edentulous maxilla: a five-year follow-up report. *Clin Oral Implants Res* 1994;5:142-47
41. Jokish KA, Brown SA, Bauer TW, Merritt K. Biological response to chopped-carbon-fiber-reinforced PEEK. *J Biomed Mater Res* 1992;26:133-46
42. Jung RE, Sailer I, et al.: In vitro color changes of soft tissues caused by restorative materials. *Int J Periodont Restorative Dent* 2007;27:251–57
43. Katzer A, Marquardt H, Westendorf J, Wening JV, von Foerster G. Polyetheretherketone - cytotoxicity and mutagenicity in vitro. *Biomaterials* 2002; 23:1749–59
44. Kelsey DJ, Springer GS, Goodman SB. Composite implant for bone replacement. *J Compos Mater* 1997;31:1593–632

45. Kemmish D. Update on the technology and applications of polyarylether ketones. Smithers Rapra Technology 2010, ISBN 978-1-84735-408-2
46. Koca OL, Eskitascioglu G, Usumez A. Three-dimensional finite element analysis of functional stresses in different bone locations produced by implants placed in the maxillary posterior region of the sinus floor. *J Prosthet Dent* 2005;93:38-44
47. Koch FP, Weng D, Krämer S, Biesterfeld S, Jahn-Eimermacher A, Wagner W. Osseointegration of one-piece zirconia implants compared with a titanium implant of identical design: a histomorphometric study in the dog. *Clin Oral Implants Res* 2010;21(3):350-6
48. Kohal RJ, Klaus G. A zirconia implant-crown system: a case report. *Int J Periodontics Restorative Dent* 2004; 24:147–53
49. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative soft and hard tissue responses to titanium and polymer healing abutments. *J Oral Implantol* 2011; 37:1782
50. Kurtz SM, Devine JN. Review: PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* 2007; 28(32):4845-69
51. Lambrich M. Ästhetisch und beständig: metallfreie Implantate. *ZWP* 2006;(2):6-9
52. Lane WA. Some remarks on the treatment of fractures. *Br Med J* 1895;1:861–3
53. Lee WT, Koak JY, Lim YJ, Kim SK, Kwon HB, Kim MJ. Stress shielding and fatigue limits of poly-etheretherketone dental implants. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2012;100(4):1044-52
54. Li HM, Fouracre RA, Given MJ, Banford HM, Wysocki S, Karolczak S. Effects on polyetheretherketone and polyethersulfone of electron and gamma irradiation. *Dielect Elect Insulation IEEE Trans* 1999;6(3):295–303
55. Liao K. Performance characterization and modeling of a composite hip prosthesis. *Exp Tech* 1994;33:8
56. Moiseenko TD. Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung verschiedener licht- und autopolymerisierender Kunststoffe zur Herstellung von intermaxillären Splinten im Rahmen der orthognathen Chirurgie. Berlin, Med. Fakt Diss 2002
57. Marya K, Dua JS, Chawla S, Sonoo PR, Aggarwal A, Singh V. Polyetheretherketone (PEEK) dental implants: a case for immediate loading. *Int J Oral Impl Clin Res* 2012;2(2):97-103
58. Mellinghoff J. Keramikimplantate: Was der Zahntechniker wissen sollte. *Zahntech Mag* 2012;16(5):240-8

59. Menges G, Haberstroh E, Michaeli W, Schmachtenberg E. *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser Verlag, 2002, ISBN 3-446-21257-4
60. Michaeli W. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, Hanser Verlag 2006, ISBN 3-446-40580-1
61. Mitchell DL, Synnott SA, VanDercreek. Tissue reaction involving an intraoral skin graft and CP titanium abutments: a clinical report. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1990;5(1):57-63
62. Morrison C, Macnair R, MacDonald C, Wykman A, Goldie I, Grant MH. In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials* 1995;16:987-92
63. Muller KE, Valentine-Thon E. Hypersensitivity to titanium: clinical and laboratory evidence. *Neuro Endocrinol Lett* 2006;27:31-5
64. Newesely H. *Dentalimplantate und ihre Werkstoffe*. *Naturwissenschaften* 1983;7(70):324-31
65. Norton J, Malik K.R, Narr J.A, Rehman I. *Recent developments in processing and surface modification of hydroxyapatite*, Maney Publishing 2006
66. O'Brien WJ. *Dental materials and their selection*, 3rd ed, Quintessence books 2002, ISBN 0-86715-406-3
67. *Quadrant Engineering Plastics Products. Technische Kunststoffe - Produktleitfaden für Konstruktionsingenieure*, 2011
68. Rae PJ, Brown EN, Orlor EB. The mechanical properties of polyetheretherketone (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response. *Polymer* 2007;48:598-615
69. Regis RR, Vecchia MP, Pizzolitto AC, Compagnoni MA, Souza PP, Souza RF. Antimicrobial properties and cytotoxicity of an antimicrobial monomer for application in prosthodontics. *J Prosthodont* 2012;21(4):283-90
70. Rivard CH, Rhalmi S, Coillard C. In vivo biocompatibility testing of peek polymer for a spinal implant system: a study in rabbits. *J Biomed Mater Res* 2002;62:488–98
71. Santing HJ, Meijer HJ, Raghoobar GM, Ozcan M. Fracture strength and failure mode of maxillary implant-supported provisional single crowns: a comparison of composite resin crowns fabricated directly over PEEK abutments and solid titanium abutments. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2012;14:882-9
72. Sarot JR, Contar CM, Cruz AC, de Souza Magini R. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. *J Mater Sci Mater Med* 2010;21:2079-85

73. Schirotti, G. Single-tooth implant restorations in the esthetic zone with PureForm ceramic crowns: 3 case reports. *J Oral Implantol* 2004;30:358-63
74. Schnuch A, Geier J, Lesssmann H, Uter W, Arnold R, Mackiewicz M. Untersuchungen zur Verbreitung umweltbedingter Kontaktallergien mit Schwerpunkt im privaten Bereich, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit: Umweltforschungsplan 2004, Bericht 299 61 219
75. Schuh A, Thomas P, Kachler W et al. Allergic potential of titanium implants. *Orthopade* 2005;34:327-33
76. Schulte W: The intra-osseous AL₂O₃ (Frialit) Tuebingen Implant. Developmental status after eight years (I-III). *Quintessence Int* 1984;15:1
77. Schwarz S, Lenz J, Schwickerath H. Zur Festigkeit des metallkeramischen Verbundes bei der Biegeprüfung. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988;43:1152-8
78. Schwitalla A. PEEK-Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung in der Zahnmedizin, 12. Schwarzheider Kunststoffkolloquium. 2012
79. Searle OB, Pfeiffer RH. Victrex poly(ethersulfone) (PES) and Victrex poly(etheretherketone) (PEEK). *Polym. Eng Sci* 1985; 25:(8):474-6
80. Skinner HB. Composite technology for total hip arthroplasty. *Clin Orthop Relat Res* 1988;Oct(235):224–36.
81. Solar RJ, Pollack SR. In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: an approach to understanding titanium release from implants, *J Biomed Mater Res* 1979;13:217-50
82. Stober EJ, Seferis JC, Keenan JD. Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments. *Polymer* 1984;25:1845-52
83. Thomas P, Bandl WD, Maier S, Summer B, Przybilla B. Hypersensitivity to titanium osteosynthesis with impaired fracture healing, eczema and T-cell hyperresponsiveness in vitro: case report and review of the literature. *Contact Dermatitis* 2006;55:199-202
84. Traini T, Pettinicchio M., et al.: Esthetic outcome of an immediately placed maxillary anterior single-tooth implant restored with a custom-made zirconia-ceramic abutment and crown: a staged treatment. *Quintessence Int* 2011;42:103-8
85. Uthoff HK, Poitras P, Backman DS. Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. *J Orthop Sci* 2006;11(2):118–26.

86. Valentine-Thon E, Muller KE, Guzzi G, Kreisel S, Ohnsorge P, Sandkamp M. LTT-MELISA® is clinically relevant for detecting and monitoring metal sensitivity. *Neuro Endocrinol Lett.* 2006;27(1):17-24
87. Van der Vegt AK, Goevert LE, Polymeren, van keten tot kunstof, 2003, ISBN 90-407-2388-5
88. von Baehr V, Mayer W, Liebenthal C, von Baehr R, Bieger W, Volk HD. Improving the in vitro antigen specific T cell proliferation assay: the use of interferon-alpha to elicit antigen specific stimulation and decrease bystander proliferation. *J Immunol Methods* 2001;251:63-71
89. Volpe S, Verrocchi D, Andersson P, Gottlow J, Sennerby L. Comparison of early bacterial colonization of PEEK and titanium healing abutments using real-time PCR. *Applied Osseointegration Res* 2008;6:54
90. Walther R. Vergleichende Untersuchung von vier Abscher-Verfahren zur Prüfung der Haftung Metall-Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen. Berlin, FU: Med Diss 1994
91. Watkin A, Kerstein RB. Improving darkened anterior peri-implant tissue color with zirconia custom implant abutments. *Compend Contin Educ Dent* 2008;29:238-42
92. Wennerberg A, Ide-Ektessabi A, Hatkamata S et al. Titanium release from implants prepared with different surface roughness. *Clinl Oral Impl Res* 2004;15:505-12.
93. Weingart D, Steinemann S, Schilli W et al. Titanium deposition in regional lymph nodes after insertion of titanium screw implants in maxillofacial region. *Int J of Oral Maxillofac Surg* 1994;23:450-2
94. Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD. In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *J Biomed Mater Res* 1990;24:207-15
95. William DF, McNamara A, Turner RM. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre reinforced PEEK in medical applications. *J Mater Sci Lett* 1987;6:188-90
96. Wintermantel E, Ha SW. *Medizintechnik – Life Science Engineering*. 5. Aufl. Springer-Verlag 2009; ISBN 978-3-540-93935-1
97. Wuchter M, Doring M. *Leichter zu Höchstleistungen, Kunststoffe international* 2011
98. Zeus Industrial Products, Inc. *Focus on: PEEK, Technical Whitepaper* 2005
99. Zhang G, Latour RA, Kennedy JM, Del Schutte H, Friedmann RJ. Long-term compressive property durability of carbon-fibre reinforced polyetheretherketone composite in physiological saline. *Biomaterials* 1996;17:781-9

Eidesstattliche Versicherung

„Ich, Ilona Kallage, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: “Bewertung des Belastungs-Verformungs-Verhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendungen“ selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung (siehe „Uniform Requirements for Manuscripts“ (URM) des ICMJE) kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) entsprechen den URM (s.o) und werden von mir verantwortet.

Meine Anteile an den ausgewählten Publikationen entsprechen denen, die in der untenstehenden gemeinsamen Erklärung mit dem Betreuer, angegeben sind. Sämtliche Publikationen, die aus dieser Dissertation hervorgegangen sind und bei denen ich Autor bin, entsprechen den URM (s.o) und werden von mir verantwortet.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§156,161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst.“

Berlin, den 26.05.2014

Ilona Kallage

Anteilerklärung an den erfolgten Publikationen

Ilona Kallage hatte folgenden Anteil an den folgenden Publikationen:

Publikation 1:

Ellmann D, Klar A, Müller WD, Schwitalla A, Lackmann J, Spintig T, Abou-Emara M,
Kallage I

„Herstellung von Halbzeugen für Implantate auf Basis von Kunststoff“

Patentanmeldung RH 410-01DE, 2013

Beitrag im Einzelnen: mechanische Versuche

Publikation 2:

Müller WD, Schwitalla A, Spintig T, Kallage I

„The influence of different fillers on the mechanical properties of PEEK“

25th European Conference on Biomaterials Madrid, Spain, Dezember 2013

Beitrag im Einzelnen: mechanische Versuche, statistische Auswertung, Grafiken

Berlin, den 26.05.2014

Prof. (UH) Dr. W.-D. Müller

Lebenslauf

„Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen

Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.“

Publikationen

Ellmann D, Klar A, Müller WD, Schwitalla A, Lackmann J, Spintig T,
Abou-Emara M, Kallage I

„Herstellung von Halbzeugen für Implantate auf Basis von Kunststoff“

Patentanmeldung RH 410-01DE, 2013

Müller WD, Schwitalla A, Spintig T, Kallage I

„The influence of different fillers on the mechanical properties of PEEK“

25th European Conference on Biomaterials Madrid, Spain, Dezember 2013

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. (UH) Dr. W.-D. Müller, der mit der freundlichen Überlassung des Dissertationsthemas diese Arbeit ermöglicht hat. Er stand mir mit seinen hilfreichen Anregungen und Ideen während der gesamten Dauer der Arbeit freundlich und unermüdlich zur Seite, insbesondere auch bei den immer wieder auftretenden technischen Problemen und trug entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Ich erhielt von ihm in jeder Hinsicht vertrauensvolle Förderung und Unterstützung.

Weiterhin bedanke ich mich ganz herzlich bei meinem Kollegen Dr. Andreas Schwitalla für die vielen interdisziplinären Gespräche, seine geduldige Hilfe bei den Messungen und dem Umgang mit der Zwick-Universalprüfmaschine sowie seine stets hilfreichen und kritischen Anmerkungen. Ich möchte mich auch für seinen freundlichen und unermüdlichen Beistand, insbesondere auch für seine Geduld beim Korrekturlesen bedanken.

An dieser Stelle sei auch Frau Christiane Schöpf für die geduldige und immer freundliche Hilfestellung zur Klärung und Durchführung technischer Fragen gedankt sowie Frau Lion für die abschließende Durchsicht der Arbeit.

Den drei Herstellerfirmen von PEEK danke ich für die Überlassung der PEEK-Materialien und der Fa. Rübeling und Klar Zahntechnik für die Unterstützung bei der Herstellung der Prüfkörper mittels CAD/CAM-Technik.