

Charakterisierung des Einflusses von variierenden Prozessparametern beim Pressintern auf die Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen

Masterarbeit

von

Dominik Haselwanter, BSc

erstellt

bei Isosport Verbundbauteile GmbH

und am

Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

eingereicht

am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

an der Montanuniversität Leoben



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr. Christian Gornik

Dipl.-Ing. Dr. Katharina Resch

Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gerald Pinter

Leoben, November 2010

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

An erster Stelle danke ich Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gerald Pinter vom Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK) an der Montanuniversität Leoben für die Ermöglichung, Korrektur und Begutachtung meiner Masterarbeit und für das Bereitstellen der Infrastruktur im IWPK.

Einerseits danke ich meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Dr. Katharina Resch von Seiten Institut Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK) für die fachkundige Betreuung und Anleitung sowie die Ausarbeitung der schriftlichen Arbeit. Die mit ihr geführten Gespräche auf wissenschaftlichem Niveau halfen mir die Beziehung zwischen Theorie und Praxis zu verstehen und dadurch auch die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen richtig und korrekt zu interpretieren. Mein Dank gilt auch jenen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, die mich durch die Einschulung an Prüfgeräten und der Unterstützung bei der praktischen Durchführung diese Arbeit vervollständigen ließen.

Andererseits möchte ich besonders meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. Christian Gornik von Seiten Isosport Verbundbauteile GmbH für die Ermöglichung der Durchführung der vorliegenden Arbeit danken. Er stand mir bei der Ausarbeitung der Experimente sowie wissenschaftlichen Unklarheiten stets konstruktiv zur Seite und schenkte mir dadurch einen Einblick in die Firma Isosport Verbundbauteile GmbH und die Wirtschaft. Ich bedanke mich weiters bei den Mitarbeitern der Abteilung Forschung und Entwicklung der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH für den fachlichen Austausch aber auch die persönliche Unterstützung.

Beiden Betreuern bin ich für deren ausgezeichnete wissenschaftliche und kollegiale Betreuung aber auch tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft besonderen Dank verpflichtet. Einen wesentlichen Grundbaustein für das Gelingen dieser Arbeit stellte das Bereithalten der vielen Informationsquellen meiner Betreuer dar.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin Sabine Jenewein für ihre Liebe und ihren Beistand.

INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	I
DANKSAGUNG	II
INHALTSVERZEICHNIS	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
KURZFASSUNG	IX
ABSTRACT	X
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)	3
2.2 Verarbeitung von UHMWPE	6
2.2.1 Ram-Extrusion	7
2.2.2 Presssintern	7
2.2.2.1 Schwierigkeiten und Besonderheiten beim Presssintern	10
2.3 Verschmelzung und Defekte von UHMWPE beim Presssintern	12
2.4 Einfluss der Prozessparameter beim Presssintern auf die Eigenschaften von UHMWPE	14
3 EXPERIMENTELLES	17
3.1 Werkstoffe	17
3.2 Sinterparameter und Probenherstellung	18
3.3 Temperaturmessung	20
3.4 Bestimmung des Gelwertes	21
3.5 Infrarot (IR)-Spektroskopische Untersuchungen	23
3.5.1 Grundlagen der Infrarot (IR)-Spektroskopie	23
3.5.2 Experimentelles	25
3.6 Thermische Untersuchungen	25
3.6.1 Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry (DSC)	25
3.6.2 Experimentelles	28
3.7 Mechanische Untersuchungen	29
3.7.1 Monotoner Zugversuch	29
3.7.1.1 Grundlagen des monotonen Zugversuches	29
3.7.1.2 Experimentelles	30
3.7.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	31
3.7.2.1 Grundlagen der dynamisch-mechanischen Analyse	31
3.7.2.2 Experimentelles	33
3.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)	34
3.8.1 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie	34
3.8.2 Experimentelles	36
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37

4.1	Temperaturverlauf in der Pressform beim Presssintern.....	37
4.2	Gelwert von mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben.....	39
4.3	Bestimmung des Oxidationsindexes mittels IR-Spektroskopie	42
4.4	Thermische Untersuchungen an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben.....	44
4.4.1	Oxidationstemperatur	44
4.4.2	Kristallinität	46
4.4.2.1	Einfluss des Sinterdrucks auf die Kristallinität	46
4.4.2.2	Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallinität.....	47
4.4.2.3	Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallinität	49
4.5	Mechanische Untersuchungen an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben mittels monotonem Zugversuch und DMA	50
4.5.1	Mechanische Eigenschaften aus dem Zugversuch	50
4.5.1.1	Einfluss des Sinterdrucks auf die mechanischen Kennwerte	51
4.5.1.2	Einfluss der Sintertemperatur auf die mechanischen Kennwerte.....	56
4.5.1.3	Einfluss der Sinterzeit auf die mechanischen Kennwerte.....	62
4.5.2	Viskoelastische Eigenschaften mittels DMA	67
4.6	Analyse der Oberflächenstruktur an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben mit unterschiedlicher Molmasse sowie unterschiedlicher Additivierung mittels REM	69
4.6.1	Einfluss der Molmasse auf die Oberflächenstruktur.....	69
4.6.2	Einfluss des Kalziumstearats auf die Oberflächenstruktur.....	74
4.6.3	Einfluss der Sinterparameter auf die Oberflächenstruktur	76
4.7	Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE	79
4.8	Einfluss des Kalziumstearats auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE	80
4.9	Einfluss der Pressform auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE	81
5	ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	84
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	88

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1: Prozessablauf der Ram-Extrusion (Quelle: Biomet, 1995).7

Abb. 2.2: Prozessablauf des Presssinterns (Quelle: Presssintern , 2010).9

Abb. 2.3: Zwei-Phasen-Prozess der Partikelverschmelzung von UHMWPE (Quelle: Wu et al., 2002). 13

Abb. 3.1: Typisches Absorptionsspektrum von UHMWPE zur Bestimmung des Oxidationsindexes (Kurtz et al., 2001).24

Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der DSC (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).26

Abb. 3.3: Schematische Kurve der Kraft F über der Längenänderung ΔL des Prüfkörpers eines Zugversuches (Quelle: Lang, 2006).30

Abb. 3.4: Aufgebrachte Deformation und resultierende, phasenverschobene Scherspannung als Funktion der Zeit (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).31

Abb. 3.5: Schematische Darstellung einer typischen DMA-Kurven eines amorphen Kunststoffes (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).32

Abb. 3.6: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Quelle: Rasterelektronenmikroskop, 2010).35

Abb. 4.1: Temperaturverlauf beim Vorpressen mit Temperatur über der Zeit....38

Abb. 4.2: Temperaturverlauf beim Sintern mit Temperatur über der Zeit.....39

Abb. 4.3: Gelwert in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2h.....40

Abb. 4.4: Gelwert in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.....41

Abb. 4.5: IR-Spektrum zur Ermittlung des Oxidationsindexes des Materials L92-KS und einem Sinterdruck von 5 MPa, einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 und 14 h.43

Abb. 4.6: DSC-Aufheizkurve zur Ermittlung der Oxidationstemperatur des Materials L50-KS.....45

Abb. 4.7: Kristallinität in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.47

Abb. 4.8: Kristallinität in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.....48

Abb. 4.9: Kristallinität in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.49

Abb. 4.10: Spannungs-Dehnungs-Verlauf des Materials L50-KS.51

Abb. 4.11: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.....52

Abb. 4.12: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.....53

Abb. 4.13: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h...54

Abb. 4.14: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.....55

Abb. 4.15: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.....57

Abb. 4.16: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.....58

Abb. 4.17: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.....59

Abb. 4.18: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.....60

Abb. 4.19: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.62

Abb. 4.20: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.63

Abb. 4.21: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.64

Abb. 4.22: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.65

Abb. 4.23: Speicher- und Verlustmodul (E' , E'') von unterschiedlich gesinterten Proben des Werkstoffs L92-KS.67

Abb. 4.24: Verlauf des Dämpfungsfaktors $\tan \delta$ von unterschiedlich gesinterten Proben des Werkstoffs L92-KS.68

Abb. 4.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L50-KS bei a) 100-facher, b) 500-facher und c) 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit...70

Abb. 4.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei a) 100-facher, b) 500-facher und c) 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit...71

Abb. 4.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L105-KS bei a) 100-facher, b) 500-facher und c) 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.73

Abb. 4.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92 bei a) 100-facher, b) 500-facher und c) 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.....75

- Abb. 4.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei a) 100-facher und b) 500-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 170 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.....77
- Abb. 4.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei a) 100-facher und b) 500-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 14 h Sinterzeit.....78

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung des Einflusses der Parameter Druck, Temperatur und Zeit beim Presssintern auf die mechanischen und morphologischen Eigenschaften von Folien aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) mit unterschiedlicher Molmasse. Über die Messung des Gelwertes wurde der Vernetzungsgrad der Folien analysiert. Die Kristallinität wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Der thermo-oxidative Abbau wurde mittels DSC und Infrarot-Spektroskopie charakterisiert. Die Untersuchung der Probenmorphologie erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Über monotone Zugversuche resultierte die Bestimmung der anwendungsrelevanten mechanischen Kennwerte Bruchdehnung und -spannung.

Unabhängig von den Verarbeitungsparametern wurden mit steigender Molmasse der UHMWPE-Typen eine Zunahme des Gelwertes und der Bruchspannung sowie eine Abnahme der Bruchdehnung und der Kristallinität detektiert. Morphologische Untersuchungen zeigten ein verstärktes Auftreten von Oberflächenunebenheiten gepaart mit Defekten und Fehlstellen im Werkstoff mit zunehmender Molmasse der Proben. Mit steigendem Sinterdruck war ein leichter Abfall der Kristallinität beobachtbar. Es wurde jedoch kein signifikanter Einfluss des Sinterdrucks auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Proben festgestellt. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur kam es zu einem deutlichen Anstieg des Gelwertes, der Bruchdehnung und -spannung, während die Kristallinität der Proben sich nur unwesentlich änderte. Zudem zeigten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen den Übergang von einer inhomogenen zu einer homogenen Oberflächenstruktur mit steigender Sintertemperatur. Die Sinterzeit zeigte keinen Einfluss auf Gelwert, Kristallinität, Bruchdehnung und -spannung der Proben. Überdies war auch bei langen Sinterzeiten kein thermo-oxidativer Abbau der Materialien feststellbar, was ein Indiz für eine hohe thermische Stabilität der untersuchten UHMWPE-Typen ist. Untersuchungen der Morphologie zeigten, dass die Anzahl von Fehlstellen und Defekten im Werkstoff mit zunehmender Sinterzeit abnahm.

ABSTRACT

Within this thesis the effect of the sintering parameters pressure, temperature and time at compression moulding on the mechanical and morphological characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) films with differing molecular weight was analyzed. By measuring the gel content the degree of cross-linking of the films was evaluated. The degree of crystallinity was analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermo-oxidative degradation was characterized by DSC and Infrared-Spectroscopy. The sample morphology was characterized applying Scanning Electron Microscopy (SEM). Tensile tests yielded the relevant mechanical properties strain at break and stress at break.

Independent on the processing parameters weight an increase of the gel content and the stress at break and a decrease of the strain at break and the crystallinity with increasing molecular of the samples were ascertained. Morphological investigations revealed stronger surface irregularities along with numerous defects for films produced from grades with higher molecular weight. With increasing sintering pressure a slight decrease of the crystallinity of the samples was observed. However, the sintering pressure did not affect the mechanical characteristics of the samples. An increase of the sintering temperature yielded an increase of the gel content, the strain at break and the stress at break. The sample crystallinity was not affected by the sintering temperature. Surface irregularities and defects were found to decrease with increasing sintering temperature. With increasing sintering time no significant changes of the gel content, the crystallinity, the strain at break and the stress at break were detected. Moreover, even at high sintering times no thermo-oxidative degradation of the samples was ascertained, which is an indication for high temperature stability of the investigated UHMWPE grades. Surface irregularities and defects were found to decrease with increasing sintering time.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Kunststoffverarbeitung wird von den zwei Hauptverarbeitungsmethoden - Extrusion und Spritzgießen - dominiert. Doch es verbergen sich bei der Verarbeitung von Kunststoffen viele weitere Nischen wie z.B. das Presssintern. Bei dieser Produktionsvariante werden Kunststoffe wie ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE), die aufgrund ihrer hohen Molmasse nur als hochviskoses Material vorliegen, verarbeitet.

Beim Presssintern wird UHMWPE-Pulver unter Einfluss von hoher Temperatur und hohem Druck für eine festgelegte Zeit im zähelastischen Zustand umgeformt. Durch Heizzufuhr über die Außenwände der Sinterform kommt es zu einer fortlaufenden Aufschmelzung der Pulverpartikel. Aufgrund der Wärmezufuhr von außen herrscht in der Sinterform während des Prozesses eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Kunststoff. Dadurch kommt es häufig zu Kristallinitätschwankungen im gesinterten Halbzeug. Zusätzlich kann es zu einer unvollständigen Homogenisierung des Schmelzmaterials kommen, wodurch die Defekte wie z.B. Fehlstellen auftreten oder es zur Ausbildung von Korngrenzen kommt.

Die mechanischen Eigenschaften des gesinterten Halbzeugs werden in erster Linie von den Sinterparametern Temperatur, Druck und Zeit bestimmt. Dementsprechend ist die Kenntnis über Zusammenhänge zwischen den Sinterparametern und den Eigenschaften des gesinterten Produkts von zentraler Bedeutung zur gezielten Einstellung der Produkteigenschaften. In der Literatur sind der Einfluss des Sinterdrucks oder der Sintertemperatur sowie unterschiedliche Additive auf die Materialeigenschaften von UHMWPE und UHMWPE-Blends diskutiert (Calumby et al., 2007; Gul et al., 2003; Parasnis und Ramani, 1998; Utsumi et al., 2002; Wu et al., 2002). Umfassende Untersuchungen zum Einfluss von Sinterdruck, Sintertemperatur und Sinterzeit sowie der Molmasse auf die Eigenschaften von UHMWPE sind in der Literatur nicht beschrieben.

Aus diesem Grund liegt die Hauptzielsetzung der vorliegenden Masterarbeit in der Untersuchung des Einflusses der Sinterparameter Druck, Temperatur und Zeit auf die mechanischen Eigenschaften von UHMWPE. Durch systematische Variation der Prozessparameter sollen zunächst Probekörper aus UHMWPE mit unterschiedlichen Molmassen, unterschiedlicher Additivierung und unterschiedlicher Korngrößenverteilung hergestellt werden. Die Charakterisierung der Eigenschaften dieser Probekörper soll neben der Bestimmung mechanischer Kennwerte auch die Analyse des Vernetzungsgrades (Gelwert), der Kristallinität sowie von möglicherweise auftretendem thermo-oxidativen Abbau umfassen. Darüber hinaus sollen mittels mikroskopischer Untersuchungen Informationen über den Einfluss der Sinterparameter auf die Probenmorphologie gewonnen werden. Aus den Ergebnissen sollen einerseits wesentliche Erkenntnisse zur Optimierung der Sinterparameter abgeleitet werden. Andererseits sollen umfassende Kenntnisse über Zusammenhänge zwischen der Materialformulierung und -struktur und der Probenmorphologie sowie der mechanischen Kennwerte aufgebaut werden.

2 GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden für die vorliegende Arbeit relevante Grundlagen über ultrahochmolekulares Polyethylen sowie dessen Verarbeitungsmöglichkeiten beschrieben.

2.1 Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)

Im Jahr 2009 betrug die gesamte Menge der weltweiten Kunststoffproduktion 230 Millionen Tonnen, wobei ein Viertel dieser Menge in Europa hergestellt wurde. Der Thermoplast Polyethylen (PE) deckt dabei jährlich rund 30 Prozent der weltweit produzierten Kunststoffe ab (PlasticsEurope, 2010). Dieser Kunststoff wird in die Klasse der Polyolefine eingereiht und besteht ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Das herkömmliche Herstellungsverfahren von PE beruht auf der Polymerisation von Ethylen mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren. Neuartige PE-Typen werden durch Polymerisation mit metallocenbasierenden Katalysatoren hergestellt (Gul et al., 2003; Streicher und Thomsen, 2002).

Der Kunststofftyp PE besitzt eine teilkristalline Morphologie, die aus einer Überlagerung von drei Phasen entsteht: einer kristallinen Komponente, einer schmelzeähnlichen amorphen Komponente und einer ungeordneten Komponente mit anisotroper Beschaffenheit (Zwischenphase). Verschiedene PE-Typen werden grundsätzlich nach ihrer Molmasse klassifiziert, wobei die Molmasse den bestimmenden Faktor für das anzuwendende Verarbeitungsverfahren darstellt. So wird Polyethylen hoher, mittlerer und niederer Dichte (PE-HD, PE-MD und PE-LD) in die Klasse der extrudierbaren Kunststoffe eingeteilt, die eine Molmasse unterhalb 5 Millionen g/mol besitzen. Folglich wird PE mit herkömmlichen Verarbeitungsmethoden wie z.B. Spritzgießen, Extrudieren und Blasformen gefertigt (Osswald et al., 2007).

Auch um ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) herzustellen, wird das Polymerisationsverfahren für PE verwendet. Der Unterschied liegt dabei jedoch in der Produktion längerer Molekülketten. Bei diesem Niederdruckverfahren entstehen für die Polymerisation lineare C-H-Kettenmoleküle durch Aktivierung der

π -Elektronenpaare der Doppelbindung des Ethylens und Entkoppelung der Radikale. Da es immer wieder zu zufälligen Abbruchsreaktionen kommt, wird dadurch die Herstellung der für UHMWPE benötigten Länge der Molekülketten erschwert. Als Katalysatoren kommen nur modifizierte Ziegler-Natta-Katalysatoren und boranaktivierte Metallkomplexe zum Einsatz, da andere Katalysatoren wie z.B. Metallocen zu einem schnelleren Kettenabbuch durch β -H-Eliminierung führen. Das durch die Polymerisation erhaltene UHMWPE-Rohmaterial liegt als Pulver mit Korngrößen von 50 - 500 μm vor (Bocionek, 2003; Streicher und Thomsen, 2002).

Im Schmelzzustand liegt UHMWPE als hochviskoses Material vor und kann deshalb nicht mit den üblichen Verfahren für gängige thermoplastische Kunststoffe verarbeitet werden. Grund dafür ist die hohe Molmasse von 5 - 10 Millionen g/mol, die zu einer hohen Verschlaufungsdichte und damit hohen Schmelzviskosität führt. Deshalb wird UHMWPE hauptsächlich nach dem Presssinterverfahren und Ram-Extrusionsverfahren verarbeitet. Bei diesen Verfahren wird unter Einfluss von hohem Druck und hoher Temperatur das hochmolekulare Molekül viskos und lässt sich somit in Form bringen. Durch die ungewöhnlich hohe Molmasse von UHMWPE ist es sogar bei diesen relativ langsamen Prozessen schwierig, eine komplette Verschmelzung und somit gleichmäßige Homogenisierung von UHMWPE zu erreichen, wie in Kapitel 2.3 Verschmelzung und Defekte von UHMWPE beim Presssintern näher beschrieben wird (Calumby et al., 2007; Gul et al., 2003; Wu et al., 2002).

Die Eigenschaften von UHMWPE hängen von zusätzlichen Additiven, Spurenelementen, der intrinsischen Viskosität und der Partikelgröße und -form des pulverförmigen Rohmaterials ab. Um die Qualität der Materialeigenschaften zu verbessern, werden Füllstoffe wie beispielsweise Ruß, Aluminium, Gallium-Indium, Alphatocopherol, Bor, Silikate und Kalziumstearat verwendet. Vor allem Ruß kommt häufig als UV-Stabilisator zum Einsatz. Um die Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes zu erhöhen, wird bevorzugt Aluminium beigemischt. Gallium-Indium bewirkt unter anderem eine Beseitigung der statischen Aufladung im Werkstoff. Für die Materialstabilisierung gegen Oxidation wird Alphatocopherol verwendet. Der Zusatz von Bor erreicht eine Absorption thermischer Neutronen. Bei

Additivierung mit Silikaten verbessern abriebfeste Silikatpartikel das Verschleißverhalten von UHMWPE. Kalziumstearat wird als häufiges Additiv dem Rohstoff hinzugefügt um als Radikalfänger von Chlor, als Korrosionsschutz, der korrosive Katalysatorreste bindet, und als Trennmittel während der Verarbeitung zu fungieren. Dadurch senkt Kalziumstearat die Wechselwirkung zwischen den Partikeln von UHMWPE, fördert gleichzeitig das Fließvermögen des schmelzähnlichen Materials und führt zu einem Kunststoff mit dichtem Gefüge. Die Verschmelzung unter benachbarten Partikeln wird verbessert und es entsteht eine Reduktion von strukturellen Defekten und eine zunehmende Verhinderung von Korrosion im Material. Trotz dieser Vorteile kann Kalziumstearat Fehlstellen und Hohlräume während der Verschmelzung des Pulvers verursachen und somit das Kunststoffprodukt schädigen (Biomet, 1995; IMS, 2004; Utsumi et al., 2002).

UHMWPE hebt sich durch teilweise einzigartige Materialeigenschaften von anderen Thermoplasten, insbesondere von herkömmlichen PE-Typen ab. Dies ist auf die hohe Molmasse zurückzuführen. Im Vergleich zu herkömmlichen PE-Typen zeigen UHMWPE-Typen deutlich verbesserte Eigenschaften unter anderem im Bereich der Kerbschlagzähigkeit und der Abriebfestigkeit. Aufgrund der höheren Molmasse steigert sich die Kerbschlagzähigkeit von 25 kJ/m² bei PE auf über 200 kJ/m² bei UHMWPE. Der volumetrische Verschleißwert von PE liegt bei 250 % und kann durch den Einsatz von UHMWPE auf 100 % gesenkt werden. Weiters zeigt UHMWPE eine hervorragende Formbeständigkeit in der Wärme aber auch bei Tieftemperaturen. Somit liegen die Grenzen der Gebrauchstemperatur von PE bei -75 bis +170 °C, während der Einsatz von UHMWPE zwischen -200 und +170 °C möglich ist. Die ausgezeichnete chemische Beständigkeit von UHMWPE gegenüber Säuren, Laugen und aggressiven Gasen ist eine weitere Materialeigenschaft. Außerdem besitzt UHMWPE ein gutes Arbeitsaufnahmevermögen bei hoher Beanspruchung und einen hohen Widerstand gegen Spannungsrissbildung. Diese Eigenschaften sind ausschlaggebend für den Einsatz in speziellen industriellen Anwendungen (Calumby et al., 2007; Ticona GmbH, 2001a; Ticona GmbH, 2004).

Als Ummantelungen von Hydraulikschläuchen und als Barrierschichten von Lebensmittelschläuchen ist UHMWPE aufgrund der langen Lebensdauer durch die

guten Verschleißigenschaften und der hervorragenden Abriebfestigkeit der Werkstoff der Wahl. UHMWPE kommt auch im medizinischen Bereich in Prothesen (künstliche Gelenke) wegen der hohen Schlagzähigkeit, des hohen Arbeitsaufnahmevermögens, des geringen Verschleißes und der geringen Neigung zur Spannungsrissebildung zum Einsatz. Durch den hohen Qualitätsstandard wird UHMWPE den Zulassungen und Konformitäten für die Medizintechnik gerecht. Für die Herstellung von Ski- und Langlauflächen wird UHMWPE aufgrund der Beständigkeit beim Einsatz bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt und der Begünstigung von hoher Wachaufnahme verwendet. Aufgrund der hohen Geräusch- und Schwingungsdämpfung, der hohen Verschleißfestigkeit und der guten Chemikalienbeständigkeit stellen Pumpen, Absperrklappen und Kugellagerschalen aus UHMWPE eine ausgezeichnete Alternative zu herkömmlichen Kugellagern aus Stahl dar. Außerdem wird UHMWPE-Mikropulver als leistungsfähiges Additiv in Kunststoffen, Farben, Beschichtungen, Gummis, Dichtungen und anderen Materialien zur Eigenschaftsverbesserung eingesetzt (Ticona GmbH, 2001b).

2.2 Verarbeitung von UHMWPE

Die zwei wesentlichsten Verfahren zur Verarbeitung von UHMWPE stellen die Ram-Extrusion und das Presssintern bzw. Formpressen dar. Bei beiden Verarbeitungsmethoden wird der Kunststoff bei hoher Temperatur aufgeschmolzen und die Schmelze mittels hohem Drucks in die gewünschte Form gebracht. Dabei wird UHMWPE nicht vollständig aufgeschmolzen, sondern es findet eine Erweichung mit Umgehung der flüssigen Phase statt. In der vorliegenden Arbeit wird also die Aufschmelzung von UHMWPE als eine Art Erweichen der Pulverpartikel angesehen. Die beiden Verarbeitungsmethoden unterscheiden sich grundsätzlich in der Verdichtung der Kunststoffschmelze. Die Verschmelzung ist auf die Veränderung des Drucks und die hohe Temperatur während der Verarbeitung von UHMWPE zurückzuführen, wobei es bei gesinterten Materialien prinzipiell zu einer besseren Verschmelzung kommt. Jede dieser Verarbeitungsmöglichkeiten hat ihre speziellen Vor- und Nachteile. Im Folgenden werden die beiden Verarbeitungsverfahren hinsichtlich Funktionsprinzip sowie der spezifischen Vor- und Nachteile diskutiert (Biomet, 1995).

2.2.1 Ram-Extrusion

Die Ram-Extrusion ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem stabförmige Halbzeuge mit variierenden Querschnitten produziert werden. In Abbildung 2.1 ist der Prozessablauf der Ram-Extrusion schematisch dargestellt.

Bei diesem Verfahren wird UHMWPE (Resin) über einen Einfülltrichter (Feed Hopper) in ein beheiztes Düsenwerkzeug befördert. Ein oszillierender Druckkolben (Ram) drückt die Schmelze durch die Düse und treibt weiteres Pulver in die beheizte Kammer. Am Ende der Düse verhindert ein Heizelement (Heating Unit) das Expandieren des hochviskosen Kunststoffes (Melted Resin) und unterbindet somit den Widerstand gegen den Druckkolben. Das Endprodukt dieses Verfahrens ist eine stabförmige Extrusionsware (Extruded Bar). Der Schmelzvorgang des Pulvers erfolgt im Düsenwerkzeug konzentrisch nach innen. Es bildet sich somit ein Kegel, bei dem sich nicht aufgeschmolzenes Material in der Mitte der Düse befindet. Durch Druckschwankungen des pulsierenden Druckkolbens kann sich nicht verdichtetes Material im stabförmigen Halbzeug ausbilden. Durch dieses Merkmal werden bei der Ram-Extrusion Verschmelzungen unterschiedlichen Grades hervorgerufen, die zu Qualitätsunterschieden und uneinheitlichen Eigenschaften im Endprodukt führen. Darin liegt der große Nachteil des Ram-Extrusionsverfahrens. Die bedeutenden Vorteile der Ram-Extrusion liegen in den minimalen Kosten der Anschaffung, der kostengünstigen Fertigung und der hohen Ausstoßleistung (Biomet, 1995).

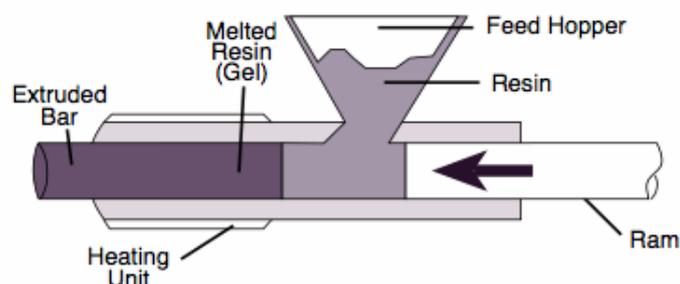


Abb. 2.1: Prozessablauf der Ram-Extrusion (Quelle: Biomet, 1995).

2.2.2 Pressintern

Das Pressintern ist ein diskontinuierliches Fertigungsverfahren. Es ermöglicht das Herstellen von Fertigteilen unter Umgehung der flüssigen Phase (= ohne

Schmelzen) durch das Zusammenwachsen der Kristallite des verwendeten Materials bei entsprechender Temperatur. Generell basiert der Presssintervorgang auf dem Verfestigen und dem in Form bringen des kristallinen, körnigen oder pulverförmigen Rohstoffes unter Aufbringen von hohem Druck und hoher Temperatur (vgl. Abb. 2.2). Während des Kreislaufs des Presssinterns spielen auch andere Parameter wie z.B. die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom aufgebrauchten Druck und die Abkühlrate eine wichtige Rolle (Calumby et al., 2007).

In Abbildung 2.2 ist der Prozessablauf des Presssinterns schematisch dargestellt. Um eine Kunststoffkomponente in Form zu pressen, wird die benötigte Menge an Pulver in die Pressform eingefüllt und in einer Presse weiterverarbeitet. Dort wird das Pulver in der verschlossenen Rondenform zwischen zwei beheizbaren Pressbacken mittels Druckstempel eingeklemmt und vorerst bei Raumtemperatur vorverdichtet. Das Aufbringen hohen Maschinendrucks presst die überschüssige Luft aus der Form, damit sich anschließend beim Sintern unter hoher Temperatur und Druck keine Lufteinschlüsse mehr bilden können. Anschließend wird der gewünschte Druck aufgebracht und die benötigte Temperatur über Heizelemente in den Pressbacken eingestellt. Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des eingesetzten hochmolekularen Kunststoffs schmelzen die Partikel auf. Aufgrund der langen Polymerketten des UHMWPE wird das Material auch unter hoher Temperatureinwirkung nie richtig schmelzen. Es liegt in einem zähelastischen Zustand vor. Während dieser Phase werden die Porenräume zwischen den Pulverteilchen immer kleiner und es bilden sich neue Kristalle aus. Dabei verfestigt sich das Material und liegt nach dem Abkühlen der Sinterform als Ronde vor. Um die Produktion abzuschließen, wird das hergestellte Halbzeug nachbearbeitet. Dabei wird die Presssinterronde mit einem Schälmesser der Länge nach abgeschält. Je nach Einsatzort und Anwendungsfall werden die Abmessung und die Größe der Schälfolien eingeteilt. In einzelnen Fällen werden die Folien mit unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden modifiziert um das notwendige Eigenschaftsprofil für spezielle Anwendungen zu erreichen. Beispielsweise werden Folien für den Einsatz als Ski- und Langlauf Flächen einer Coronabehandlung unterzogen. Aufgrund dieses elektrochemischen Verfahrens

zur Oberflächenmodifikation von Kunststoffen ist der Einsatz spezieller Druckverfahren für das Design der Laufflächen möglich.

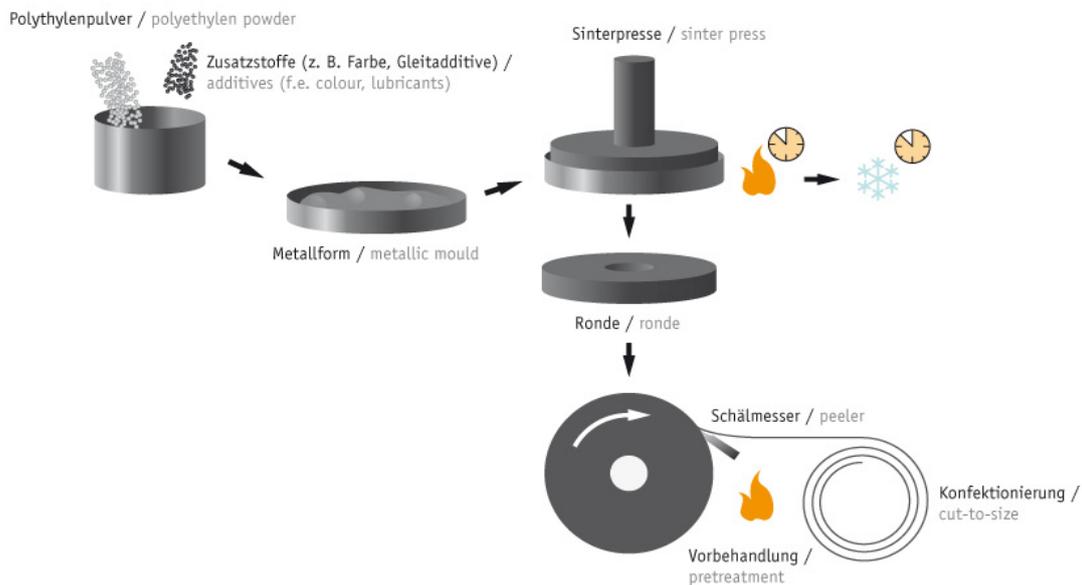


Abb. 2.2: Prozessablauf des Presssinterns (Quelle: Presssintern, 2010).

Während des Presssinterns sorgt der aufgebrachte Druck für die Entfernung des Lufteinschlusses und die Abnahme der Porosität und der Leerstellen. Durch den Druck erhöht sich während des Schmelzvorgangs der Schmelzpunkt des Polymers. Dadurch bleibt die anfängliche Kristallinität erhalten und es wird verhindert, dass sich neue Kristalle bilden. Obwohl der Schmelzpunkt von UHMWPE bei 130°C liegt, wird für ein vollständiges Aufschmelzen mit ausreichender Entschlafung eine Mindesttemperatur von 170 °C benötigt (Parasnis und Ramani, 1998).

Da UHMWPE eine niedrige Wärmeleitfähigkeit von 0,41 W/mK bei Raumtemperatur aufweist, benötigt die durchgehende Erweichung des Materials beim Presssintern eine lange Zeit (Ticona GmbH, 2004). Durch den Wärmeeinfluss über die Pressbacken von oben und von unten entsteht ein nicht gleichmäßiges Temperaturprofil innerhalb des Materials. Nachdem das angegebene Druck- und Temperaturprofil gefahren wurde, kommt es zur Abkühlung der Rondenform. Da die Randschichten der Ronde schneller abkühlen als die Mittelschicht, bilden sich dort vermehrt amorphe Strukturen. Nach Ablauf der Kühlzeit wird die Ronde entformt und entgratet.

Die Vorteile des Presssinterns sind Kontrolle über die Oberflächenrauheit, Optimierung der angelegten Temperatur und des Drucks für einen individuellen Strukturaufbau der Erzeugnisse und Verwendung einfacher Produktionsmaschinen. Die Struktur der Kunststoffoberfläche, die an den Druckstempel grenzt, wird während der Verarbeitung vom Druckstempel geordnet. Wenn bereits zu Beginn eine gleichmäßige Materialverteilung mit ebener Oberfläche vorliegt, werden die Fehlstellen im Kunststoff während des Aufschmelzvorgangs reduziert. Ein weiterer Vorteil beim Presssintern besteht darin, dass im Gegensatz zur Ram-Extrusion höhere Drücke während der finalen Verschmelzphase aufgebracht werden können (Biomet, 1995).

Nachteile beim Presssintern ergeben sich in erster Linie durch die ungleichmäßige Temperaturverteilung in der Ronde. Somit ergeben sich vom Außen- zum Innenbereich der Ronde unterschiedliche Materialdichten, die die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes beeinflussen. Die Abweichung der Schüttdichte des Kunststoffpulvers kann zu unterschiedlichem Strukturaufbau der Pulvermenge in vereinzelt Bereichen der Pressform führen. Durch die dazu führenden Druckunterschiede, die sich über die Pressform verteilen, entstehen während der Formgebung unterschiedliche Merkmale und Eigenschaften des Produktes. Es kann zudem auch zu einem thermischen Abbau des Materials durch die lange Temperaturbelastung kommen (Biomet, 1995).

2.2.2.1 Schwierigkeiten und Besonderheiten beim Presssintern

Beim Presssinterprozess können nur kristalline, körnige oder pulverförmige Stoffe verarbeitet werden. Bei der Verwendung von Granulat würden zu große Luft-einschlüsse entstehen. Die Problematik bei pulverförmigen Rohstoffen ist jedoch die schwierigere Befüllung der Sinterform und die steigende Gesundheitsbelastung für die Mitarbeiter durch die Mikropartikel. Um der Blasenbildung durch Feuchtigkeit vorzubeugen, sollte das Pulver vor der Verarbeitung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet werden. Die Lagerung und der Transport von pulverförmigem Material führen zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Partikel bei unterschiedlicher Korngröße. So gelangen kleinere Partikel durch eigenständige Bewegungen im Material in den unteren Bereich des Materialbehälters während größere Partikel im oberen Teil bleiben. Deshalb ist es

notwendig den pulverförmigen Rohstoff vor der Verarbeitung mit einem Mischwerkzeug zu durchmengen um eine gleichmäßige Korngrößenverteilung zu erreichen und damit für einen homogenen Endwerkstoff zu sorgen (Biomet, 1995).

Eine weitere Besonderheit beim Sinterprozess ist das erstmalige Kaltverpressen des Pulvers um die eingeschlossene Luft zu entfernen. Durch das Ausströmen der Luft wird auch ein wenig Material aus der Sinterform herausgedrückt, das manuell abgesaugt werden muss. Würde das überschüssige Pulver auf der Stahlform erhitzt werden, würde es sich nicht mehr entfernen lassen. Deshalb wird auch für die Entformung des fertigen Werkstoffes nach dem Sinterprozess ein silikonfreies Formtrennmittel entweder in kleiner Menge in das Pulver gemischt oder auf die Sinterform aufgetragen (Biomet, 1995).

Die Verarbeitungsparameter des Presssinterns wie Temperatur, Druck und Zeit hängen von der Pulvermenge, der Fläche und Geometrie der Sinterform ab und müssen individuell ermittelt werden. Beim Aufbringen eines geringen Drucks und einer geringen Temperatur kommt es zu einer schlechteren Aufschmelzung der Pulverpartikel und einem Produkt mit schlechteren Materialeigenschaften. Ein hoher Sinterdruck und eine hohe Sintertemperatur führen zwar zu einem guten Schmelzzustand der Partikel, wobei aber die Kettenbeweglichkeit durch das geringere freie Volumen aufgrund des hohen Drucks eingeschränkt wird. Somit entsteht ähnlich wie bei geringen Verarbeitungsparametern eine ungleichmäßige Homogenisierung durch mangelnde Vereinigung der Partikel, verursacht durch die hohe Zahl an Verknäuelungen der Moleküle (Wu et al., 2002). Die Dauer der Sinterzeit spielt auch eine große Rolle beim Sinterprozess, da eine zu lange Belastung von Druck und Temperatur zu Materialschädigung führen kann. Durch den Angriff von Luftsauerstoff auf Kunststoffpartikel über einen längeren Zeitraum nimmt die Kettenspaltung zu und erhöht dadurch die eintretende Oxidation. Die genannten Gründe zeigen, dass die Sinterparameter den Aufschmelzprozess der Pulverpartikel stark beeinflussen können und deshalb für jedes Endprodukt individuell bestimmt werden müssen (Wu et al., 2002).

Der oxidative Materialabbau und die Verschleißerscheinung sind die Haupteinflussgrößen für die Verkürzung der Lebensdauer von Prothesen und Implantaten aus UHMWPE. Für die Herstellung von orthopädischen Implantaten

wird das Presssintern gegenüber der Ram-Extrusion bevorzugt, da eine bessere Kontrolle über den Sinterprozess möglich ist. (Parasnis und Ramani, 1998).

2.3 Verschmelzung und Defekte von UHMWPE beim Presssintern

Das Zusammenführen von hochviskosem UHMWPE für eine komplette Verschmelzung und somit gleichmäßige Homogenisierung ist ein komplexer Prozess. Durch mikroskopische Untersuchungen wird erkenntlich, dass sich im Kunststoffmaterial der durch den Sinterprozess hergestellten Halbzeuge Verschmelzungsdefekte und auch unaufgeschmolzene Partikel befinden können. Diese wirken sich auf die Eigenschaften des Materials aus. Rissbildung und -fortpflanzung werden mit den auftretenden Fehlstellen durch die unzureichende Verschmelzung in Verbindung gebracht. Somit besteht eine signifikante Beziehung zwischen dem Bestehen von Störstellen im Material und dem Ausbrechen von Delamination und Rissbildung. Mit der Reduzierung von Verschmelzungsdefekten oder Korngrenzen sollte die Schädigung von UHMWPE zurückgehen (Gul et al., 2003; Utsumi et al., 2002).

Während des Sinterprozesses entstehen zwei ausgeprägte Typen an Verschmelzungsanomalien. Einerseits ergeben sich Fehlstellen und Lücken hervorgerufen durch unvollständige Pulververdichtung. Andererseits bilden sich Zonen erweiterter Verformbarkeit von Korngrenzen zwischen benachbarten Partikeln aus. Durch die langsame Eigendiffusion von UHMWPE bilden sich Korngrenzen während des Schmelzvorganges aus, was zu einer unvollständigen Homogenisierung führt (Wu et al., 2002).

Die Entstehung von Defekten in UHMWPE ist durch zwei verschiedene Phasen der Homogenisierung während des Formpressens geprägt (vgl. Abb. 2.3). In der ersten Phase werden benachbarte Pulverpartikel durch Oberflächenkontakt über der Schmelztemperatur aneinander gepresst. Weiters gleicht sich die Partikelform an und es herrscht enger Kontakt zwischen den Partikeln auf molekularer Ebene. Zu dieser Zeit befinden sich keine Defekte im Kunststoff. Die erste Phase der Verschmelzung hängt von Eigenschaften wie der Schmelzviskosität, dem Verarbeitungsdruck und dem Formfaktor der Oberflächenstrukturen ab. Sobald die Partikeloberflächen in molekularem Kontakt stehen, tritt die zweite Phase in Kraft.

Dabei beginnt die Eigendiffusion der Moleküle über die Korngrenzen hinaus zu wachsen und sorgt für molekulare Verbindung zwischen den Partikeln. Zuerst kommt es zu einer Verschlaufung der Kettenenden bis hin zur eigenen Blockade der Verknäuelung durch die langen Molekülketten. Bei UHMWPE läuft der Prozess der Eigenverschlaufung über die gesamte Länge der Polymerkette mit ihren vielen Seitenketten jedoch sehr langsam ab. Die zweite Phase ist abgeschlossen, sobald sich die Moleküle zufällig anordnen und eine neu gebildete molekulare Anordnung besteht. Durch molekulare Verknüpfung sind die Pulverpartikel aneinander gebunden und es entsteht ein neue Anordnung des Partikelbaus (Wu et al., 2002).

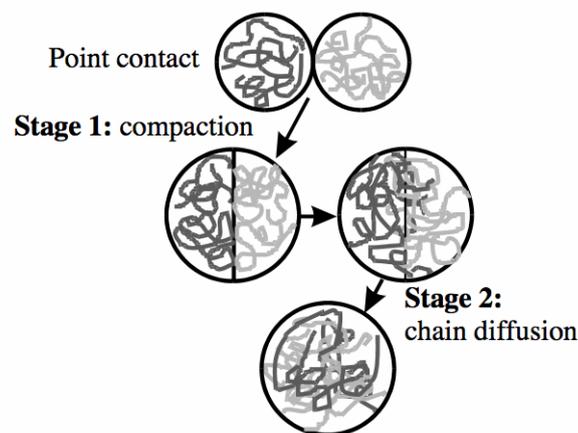


Abb. 2.3: Zwei-Phasen-Prozess der Partikelverschmelzung von UHMWPE (Quelle: Wu et al., 2002).

Wenn die erste Phase unvollständig abläuft, befinden sich im Pressformteil verbleibende Leerstellen an den Korngrenzen der ursprünglichen Partikel. Die Fehlstellen nach der Verschmelzung werden auf unzureichende Vereinigung der Partikel zurückgeführt.

Wenn die zweite Phase unvollständig abläuft, sind keine Defekte an den Grenzflächen der Partikel erkennbar. Jedoch tritt eine lokale Deformation an den Korngrenzen auf, nachdem das Formteil unter Zugbeanspruchung belastet wird. Eine eintretende Belastung des Bauteils führt zum Lösen der Verschlaufungspunkte und der strukturellen Anordnung. Dabei werden Leerstellen innerhalb der Struktur erzeugt, die durch zunehmende Belastung bis zum Eintreten des Bruchs wachsen. Demnach können Defekte zum Materialversagen führen. Partikel-

Korngrenzen bleiben trotzdem deformierbarer als das restliche Hauptmaterial (Gul et al., 2003; Utsumi et al., 2002; Wu et al., 2002).

Die Verschmelzung der Pulverpartikel und möglich entstehende Defekte hängen zum Großteil von den Einstellparametern während des Presssinterns ab. Die Korngrenzen hingegen bleiben im Formteil immer bestehen. Die Qualität des Endprodukts wird unter anderem von der Anzahl der auftretenden Fehlstellen bestimmt. Um den Einfluss der Defekte im Formteil möglichst klein zu halten, wird ein optimaler Prozessablauf benötigt. Grundsätzlich gilt, dass es mit Zunahme der Verarbeitungstemperatur zur besseren Verschmelzung des Kunststoffes aufgrund besserer Beweglichkeit der Kettenmoleküle und zur Abnahme der Fehleranfälligkeiten und der Sichtbarkeit von Korngrenzen kommt (Calumby et al., 2007; Gul et al., 2003).

2.4 Einfluss der Prozessparameter beim Presssintern auf die Eigenschaften von UHMWPE

Es wurden bereits einige Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter beim Presssintern auf die Eigenschaften von UHMWPE durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss des Sinterdrucks oder der Sintertemperatur oder unterschiedlicher Additive auf die Materialeigenschaften von verschiedenen UHMWPE-Typen und -Blends charakterisiert. Diese werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Parasnis und Ramani (1998) beschäftigten sich mit dem Einfluss von variierendem Druck beim Presssintern auf die Materialeigenschaften von UHMWPE. Der angelegte Druck sorgte für das Entfernen der überschüssigen Luft im Material und senkte dadurch die Hohlräume und Porosität im Material. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten eine Erhöhung des Schmelzpunktes des Polymers mit steigendem Verarbeitungsdruck. Dadurch entstand eine erhöhte Kristallinität und Verschmelzung des Polymers. Dieser Effekt bestätigte sich jedoch nur bis zum Erreichen eines kritischen Drucks. Jeder weitere Druckanstieg über diesen kritischen Punkt hinaus führte zu einem Abfall der Kristallinität und einer schlechteren Materialverdichtung. Die maximale Kristallinität, der höchste Elastizitätsmodul, aber auch die größte Oxidation traten bei dem gleichen Drucklevel von 15 MPa auf. Diese optimalen Materialeigenschaften wurden auf die

beste Aufschmelzung und Verdichtung der Partikel beim Druck von 15 MPa zurückgeführt. Bei zu hoher Druckbeanspruchung des Materials blieb eine höhere Anzahl an unaufgeschmolzenen Partikeln im hergestellten Werkstoff zurück, da es zu einer Reduktion der Kettenbeweglichkeit durch weniger freies Volumen kam. In der Literaturquelle wurde nicht der Materialdruck angegeben und ist somit nicht direkt vergleichbar mit den Druckwerten in der vorliegenden Arbeit.

Wu et al. (2002) konzentrierten sich auf den Einfluss der Sintertemperatur und -zeit auf das Eigenschaftsprofil von UHMWPE. Die Untersuchungen mit der geringsten Sintertemperatur und -zeit führten zu einer schlechten Materialverdichtung mit vielen Defekten. Mit Steigerung der Temperatur und Zeit wurde eine homogenere Materialstruktur mit deutlich weniger Fehlstellen festgestellt. Dadurch kam es bei Verarbeitungstemperaturen bis zu 175 °C und gleichzeitig längeren Verarbeitungszeiten zu einem rapiden Anstieg der Bruchdehnung. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einer leichten aber sichtbaren Oxidation und somit zum Abfall der mechanischen Eigenschaften. Es wurde vermutet, dass die Oxidation zur Kettenspaltung führte und somit die steigende Belastbarkeit des Werkstoffes durch Zunahme von Verschmelzungsdefekten aufhob. Die durchgeführte Arbeit zeigte zudem, dass Fehlstellen und Defekte im Material unter anderem Initiatoren für Rissbildung sind.

Gul et al. (2003) untersuchten das Ausmaß der Verschmelzung mit wechselnden Verarbeitungstemperaturen bei der Ram-Extrusion und beim Presssintern. Dabei wurde die Anwesenheit von Defekten und unaufgeschmolzenen Partikeln bei beiden Verarbeitungsmethoden nachgewiesen. Mit zunehmender Verarbeitungstemperatur nahmen Fehlstellen im Material durch die steigende Kettenbeweglichkeit ab. Ab einer Temperatur von 250 °C waren keine Korngrenzen mehr nachzuweisen. Außerdem wurde eine bessere Verschmelzung bei Materialien mit geringerer Molmasse festgestellt, da die geringere Verschlaufung zu einer besseren Materialverdichtung führte.

Utsumi et al. (2002) analysierten den Einfluss von Kalziumstearat als Additiv bei UHMWPE auf die Materialeigenschaften beim Presssintern. Kalziumstearatgefüllte Materialien erreichten eine höhere Bruchdehnung und eine geringere Oxidation als ungefüllte Materialien. Weiters zeigten sich weitaus weniger Defekte in der

Mikrostruktur. Diese Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz von Kalziumstearat zu einer engeren Packungsdichte führte. Durch ein besseres Fließvermögen des Materials entstand eine höhere Pressbarkeit mit einer dementsprechend besseren Verschmelzung der Partikel.

3 EXPERIMENTELLES

Dieses Kapitel beschreibt die untersuchten Werkstoffe, die während dem Sinterprozess verwendeten Einstellparameter und die durchgeführten Analysemethoden. Weiters werden die getroffenen Einstellungen und Parameter der Messgeräte und die anschließende Auswertung dargelegt.

3.1 Werkstoffe

Bei den in dieser Arbeit charakterisierten Stoffen handelt es sich um vier verschiedene UHMWPE Typen, die sich durch ihr Molekulargewicht unterscheiden. In Tabelle 3.1 sind die von der Firma Ticona GmbH (Kelsterbach, Deutschland) hergestellten Kunststoffe mit Angaben zum Verarbeitungsort (Labor und Produktion), zur Bezeichnung, zum Handelsnamen, zur Charge, zur Molmasse und zum Stabilisator angegeben. Diese vier Ausgangsmaterialien wurden in Pulverform von der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH (Eisenstadt, Österreich) bereitgestellt und auch dort für die nachfolgenden Untersuchungen verarbeitet.

Tabelle 3.1: Darstellung, Nomenklatur und Beschreibung der verschiedenen UHMWPE-Typen.

	Bezeichnung	Handelsnamen	Charge	Molmasse [g/mol]	Stabilisator
Labor	L50-KS	GUR 4120	388221	5.000.000	Kalziumstearat
	L92-KS	GUR 4150	398123	9.200.000	Kalziumstearat
	L105-KS	GUR 4170	341370	10.500.000	Kalziumstearat
	L92	GUR 4050	170204	9.200.000	-
Produktion	P50-KS	GUR 4120	416345	5.000.000	Kalziumstearat
	P92-KS	GUR 4150	403762	9.200.000	Kalziumstearat
	P105-KS	GUR 4170	384911	10.500.000	Kalziumstearat

Aus der Bezeichnung der verwendeten Kunststoffe lassen sich der Herstellungs-ort, die Molmasse und das eingesetzte Additiv ableiten (vgl. Tabelle 3.1). Der erste Buchstabe der Bezeichnung steht für den Herstellungsort. Durch Multiplikation der Ziffern mit einem Wert von 100.000 g/mol ergibt sich die mittlere Molmasse. Die Buchstaben hinter dem Bindestrich geben Auskunft über den verwendeten Stabilisator. Jene Buchstaben stehen für die Zuordnung von L für Laborware, P für Produktionsware und KS für Kalziumstearat.

3.2 Sinterparameter und Probenherstellung

Für die vorliegende Arbeit wurden gesinterte Proben sowohl an der Laborpresse hergestellt, als auch Sinterproben direkt aus der Produktion entnommen. In Tabelle 3.2 sind die Prozessparameter für die Rondenherstellung sowohl an der Laborpresse als auch an der Produktionspresse zusammengefasst. Der Durchmesser und die Einfüllmenge beziehen sich auf die Rondenform. Da die Lagerung pulverförmiger Kunststoffe mit unterschiedlichen Korngrößen zu einer einseitigen Verteilung führt (vgl. Kapitel 2.2.2.1 Schwierigkeiten und Besonderheiten beim Presssintern), wurde das Kunststoffpulver vor dem Presssintern in einem Labor-mischer (Typ CUTPRT5MN230, CAM International; Bellaria-Igea Marina, Italien) gemischt. Die in Tabelle 3.2 angegebene Vormischzeit ist jene Zeit, in der eine Pulvermischung mit gleichmäßiger Korngrößenverteilung hergestellt wurde. Aufgrund der geringeren Einfüllmenge lag die Vormischzeit für die Laborronden bei 0,25 min, während in der Produktion das Rohmaterial 5 min lang gemischt wurde.

An der Laborpresse wurden Proben mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellt. Während des Sinterns gab es für die Sintertemperatur, den Sinterdruck und die Sinterzeit einen Standardwert von 200 °C, 5 MPa und 2 h (in Tabelle 3.2 dick markiert). Diese Standardeinstellungen ergaben sich aus der langjährigen Erfahrung der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH im Presssintern von UHMWPE. Um die Einflüsse der einzelnen Prozessparameter auf die Materialeigenschaften zu charakterisieren, wurden unterschiedliche Konstellationen der Parameter verwendet. Es wurde immer nur der Wert für eine Einflussgröße geändert, die zwei anderen Parameter behielten den Standardwert. Zusätzlich zu den Standardeinstellungen wurden für den Sinterdruck 2 und 8 MPa,

für die Sintertemperatur 170 und 230 °C und für die Sinterzeit 4, 6 und 14 h verwendet. Dadurch war eine individuelle Feststellung des Einflusses der jeweiligen Kenngrößen möglich. Somit ergaben sich für jedes Material auf der Laborpresse acht Einstellmöglichkeiten und acht produzierte Ronden. Dies wurde für die Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS durchgeführt.

Bei den Proben aus dem Produktionsprozess mit den Bezeichnungen P50-KS, P92-KS und P105-KS wurde ein einzelnes Temperaturprofil gefahren. Die Prozessparameter lagen dabei für den Sinterdruck bei 4,2 MPa, für die Sintertemperatur bei 220 °C und für die Sinterzeit bei 11 h.

Tabelle 3.2: Einstellparameter beim Sinterprozess auf der Labor- und der Produktionspresse.

		Labor					Produktion
Grunddaten	Durchmesser [mm]	120					800
	Einfüllmenge [g]	220					26.000
	Vormischzeit [min]	0,25					5
Vorpressen	Vorpressdruck [MPa]	9					5,4 – 8,6
	Vorpresstemperatur [°C]	Raumtemperatur					Raumtemperatur
	Vorpresszeit [min]	1					3 – 30
Sintern	Sinterdruck [MPa]	2	5	8	-	-	4,2
	Sintertemperatur [°C]	170	200	230	-	-	220
	Sinterzeit [h]	-	2	4	6	14	11
Abkühlen	Abkühldruck [MPa]	Konstant					8,6
	Abkühlrate [°C/min]	~ 6					~ 0,5
	Abkühlzeit [h]	0,5					6

Zusätzlich wurde um den Einfluss des Kalziumstearats auf die Verarbeitung zu bestimmen, mit dem Material L92 ohne Kalziumstearat eine Ronde mit den Standardeinstellungen auf der Laborpresse produziert.

Um den Einfluss der Korngröße der UHMWPE-Typen auf die Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden für das Material L92-KS zwei Ronden aus Pulver mit einer Korngröße von 0 bis 100 μm und aus Pulver mit einer Korngröße von 100 bis 200 μm mit den Standardeinstellungen produziert. In Tabelle 3.3 sind die Korngrößenverteilungen der verwendeten Materialien aufgelistet. Die Bestimmung der Korngröße und der Kornverteilung von UHMWPE wurde durch eine Siebanalyse nach DIN 53 477 durchgeführt.

Tabelle 3.3: Korngrößenverteilungen der Labormaterialien in %.

		Material			
		L50-KS	L92-KS	L105-KS	L92
Verteilung	315 μm	0	0	0	0,2
	200 μm	2,3	2,3	2,5	5,4
	100 μm	68,5	67,9	66,6	56,4
	< 100 μm	29,2	29,8	30,9	38,0

Nach dem Sinterprozess wurden die Ronden mit einer Drehbank (Kainz und Kirchmayr KG Werkzeugmaschinen; Wien, Österreich) geschält. Dabei wurden Folien mit einer Stärke von 0,4 mm hergestellt, an denen die nachfolgend aufgelisteten spektroskopischen, thermischen, mechanischen und mikroskopischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

3.3 Temperaturmessung

In diesem Unterkapitel wird der Ablauf für die Temperaturmessung am UHMWPE während der Formgebung im Sinterprozess dargelegt. Um die tatsächliche Temperatur im Außen- und Innenbereich einer Sinterronde zu messen, wurden zwei Temperaturfühler in die Rondenform eingeführt. Dazu wurde eine Nut in den Stempel der Pressform eingebracht, die die Zufuhr der Temperaturfühler ermöglichte. Weiters wurde die aktuelle Temperatur mittels Schnittstelle an ein Computersystem weitergeleitet, um dort die Temperatur aufzuzeichnen. Als

Resultat ergab sich eine Temperatur-Zeit-Kurve für den Sinterprozess, die den echten Temperaturverlauf im Innen- und Außenbereich der Ronde darstellte.

Als Temperaturfühler wurden zwei hitzebeständige Glasfaser-Anschlussleitungen mit durchgehendem Metallgeflecht der Type J (RS Components GmbH; Mörfelden-Walldorf, Deutschland) eingesetzt. Diese Temperaturfühler mit vorverdrahteter geschweißter Messspitze sind schnell ansprechende Thermofühler, die sich durch Genauigkeit und besonders schnelle Reaktionszeit auszeichnen. Der messbare Temperaturbereich erstreckt sich von -50 bis +400 C°.

Für die Übertragung des Messsignals wurden die Thermofühler mittels Blockklemme mit einem modularen Datenerfassungs- und Schaltsystem (Datenlogger) verbunden. Das verwendete Messdatenerfassungssystem 34970A (Hewlett-Packard GmbH; Wien, Österreich) bestand aus einem Grundgerät mit drei Steckplätzen und einem 6,5 stelligem internen Digital-Multimeter, das durch einfaches Einstecken acht entsprechender Module als kompakter Datenlogger, vollwertiges Messdatenerfassungssystem oder Schalteinheit konfiguriert wurde. Um eine Synchronisation mit weiteren Messgeräten zu erreichen, wurde die Digitalschnittstelle RS232 verwendet.

Mit der Software BenchLink Data Logger (Agilent Technologies Österreich GmbH; Wien, Österreich) wurden die Messwerte auf den PC übertragen und dort mit den entsprechenden Einstellungen in einem Temperatur-Zeit-Diagramm zusammengefasst. Es wurde jeweils ein Kanal für den Außenbereich und den Innenbereich der Sinterronde verwendet. Das Scanintervall betrug zwei Sekunden, der Offset wurde nach durchgeführter Kalibrierung auf -4 °C gesetzt.

3.4 Bestimmung des Gelwertes

Die Bestimmung des Gelwertes dient zur Charakterisierung des Vernetzungszustandes von Polymeren. Der Gelwert ist ein Maß für die unlöslichen Bestandteile von UHMWPE, die entweder vernetzt oder so stark verschlauft sind, so dass sie sich nicht mehr lösen. Dabei kann weder von der Firma Isosport Verbundbauteile GmbH noch vom Materialhersteller Ticona GmbH bestätigt werden, ob es sich beim Gelwert um eine chemische Vernetzung oder physikalische Verschlaufung handelt. Als Gelwert wird vorliegend das Verhältnis

von den Anteilen einer Probe aus UHMWPE, die in einem geeigneten Lösungsmittel (beispielsweise Toluol oder Xylol) nicht löslich sind, zu der Summe aller löslichen Anteile und nicht-löslichen Anteile des Basispolymers verstanden. Das physikalische Stofftrennverfahren Extraktion zieht mit Hilfe eines Extraktionsmittels (Lösungsmittel) die lösliche Komponente aus einem festen Stoffgemisch. Bei der Durchführung des Versuchs wird jener Massenanteil der Probe ermittelt, der in einem bestimmten Lösungsmittel unlöslich ist. Der Gelwert wurde in Anlehnung an DIN 53 738 bestimmt. Es wurde für jede Probe nur eine Messung im Innenbereich der Ronde durchgeführt, da die Bestimmung des Gelwertes zeitintensiv, aber auch sehr genau ist.

Für die Versuchsdurchführung wurde ein Stück vom Innenbereich des gesinterten Halbzeugs in einem Größenbereich von 0,2 - 0,3 g entnommen. Nachdem auch das Gewicht einer Metallgitterhülse auf einer Analysewaage exakt bestimmt wurde, wurde der Kunststoff in das Behältnis gegeben und diese in einem Soxhlet platziert. Als Lösungsmittel wurde o-Xylol, versetzt mit 1% Antioxidationsmittel (Irganox1010, Ciba-Geigy GmbH, Frankfurt, Deutschland), verwendet. In Rundkolben kamen 250 ml des Lösungsmittelgemisches zusammen mit 4 Siedesteinen, die den sogenannten Siedeverzug verhindern. Dabei bewegen sich die Steine bereits beim Erwärmen des Lösungsmittels und stellen so sicher, dass die Flüssigkeit beim Siedepunkt zu kochen beginnt und nicht überhitzt (Isosport Verbundbauteile GmbH, 2007).

Nach dem Zusammensetzen der Apparatur wurde der Versuch gestartet. Die Kühler wurden in Betrieb genommen und die Heizhauben an den Rundkolben mittels Laborheber angebracht. Die Heizhauben waren so einzustellen, dass in den Heiß-Extraktoren etwa 20 Überläufe pro Stunde stattfanden. Die Extraktionen hatten bei einer Temperatur von $\geq 143,6$ °C zu erfolgen. Die Extraktionsdauer betrug mindestens sechs Stunden. Danach wurden die Metallgitterhülsen mit den extrahierten Proben aus den Apparaturen genommen und in Bechergläsern im Vakuum-Trockenschrank bei 125 °C mindestens zwölf Stunden getrocknet. Während der ersten Stunde der Trocknungsphase war wegen der o-Xylol-Dämpfe unbedingt Vakuum anzulegen. Nach dem Trocknungsprozess von mindestens zwölf Stunden mussten die Metallgitterhülsen inklusive Proben mindestens zwei

Stunden lang bei Raumtemperatur abkühlen (Isosport Verbundbauteile GmbH, 2007).

Im Anschluss waren die Metallgitterhülsen mit den Proben genau auszuwiegen. Zur Berechnung des Gelwertes wird die Gleichung 3.1 verwendet, wobei m_1 die Masse in g der Metallgitterhülse vor der Extraktion, m_2 die Masse in g der Probe vor der Extraktion und m_3 die Masse in g der Metallgitterhülse mit der Probe nach der Extraktion ist (Isosport Verbundbauteile GmbH, 2007).

$$\text{Gelwert} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.5 Infrarot (IR)-Spektroskopische Untersuchungen

Die bei unterschiedlichen Prozessparametern gesinterten Proben wurden hinsichtlich eines möglichen oxidativen Abbaus (Oxidationsindex) mittels IR-Spektroskopie untersucht.

3.5.1 Grundlagen der Infrarot (IR)-Spektroskopie

Die Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie und der Anregung von Energiezuständen in Molekülen.

Der bei der Infrarot (IR)-Spektroskopie eingesetzte Wellenbereich der elektromagnetischen Strahlung liegt zwischen 400 und 4000 cm^{-1} und wird auch als mittlerer Infrarotbereich (MIR) bezeichnet. Bei dieser Methode kommt es aber nicht zur Anregung von Elektronenzuständen, da die Energien der ausgestrahlten IR-Photonen gering sind. Vielmehr werden die Moleküle zu Rotations- und Schwingungsbewegungen angeregt. Wird eine Probe mit einem breiten Spektrum an infrarotem Licht bestrahlt, so werden die Frequenzen, die den Resonanzfrequenzen der Schwingungsformen im Molekül und deren ganzzahligem Vielfachen entsprechen, absorbiert (Böcker, 1997). Die Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen sind besonders charakteristisch. Somit lassen sich mit der IR-Spektroskopie die funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls bestimmen. Durch die Gesamtschwingung des Moleküls ergibt sich ein charakteristisches Spektrum (Fingerabdruck), welches zur Identifizierung der Substanz verwendet wird (Günzler und Heise, 1996).

Um die Schädigung bzw. Oxidation von UHMWPE durch eine IR-spektroskopische Analyse zu quantifizieren, wird üblicherweise der Oxidationsindex angegeben. Bei Eintritt von Oxidation verändert sich das Spektrum von UHMWPE und die Oxidationsstabilität des Materials lässt sich bei genauer Betrachtung von bestimmten funktionellen, schwingenden Gruppen nachweisen. Laut Norm DIN 53 383 ist die Oxidationsstabilität die Widerstandsfähigkeit von Substanzen gegen Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur. Im Speziellen erhöht sich der Peak der Carbonylbande bei einer Wellenzahl von 1720 cm^{-1} im Verhältnis zum Peak der Methylbande bei einer Wellenzahl von 1370 cm^{-1} mit zunehmender Oxidation. Daher ist das Verhältnis dieser Peaks signifikant für den oxidativen Abbau. Um auf den Oxidationsindex zu schließen, werden die Flächen unter den Peaks der Carbonyl- und der Methylgruppe berechnet und ins Verhältnis gesetzt (Goldman et al., 1997; Kurtz et al., 2001).

In Abb. 3.1 ist ein typisches Spektrum von thermisch geschädigtem Polyethylen im Wellenzahlbereich zwischen 1200 und 2200 cm^{-1} dargestellt. Darin sind die Peaks der Methylgruppe bei 1370 cm^{-1} und der Carbonylgruppe bei 1720 cm^{-1} gezeigt. Die Schwingung der Carbonylgruppe bewegt sich zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} , wobei sich diese in Anteile von Säure bei 1697 cm^{-1} , Ketone bei 1720 cm^{-1} und Ester bei 1738 cm^{-1} aufgliedern (Goldman et al., 1997). Der Peak bei 1370 cm^{-1} gehört zu einer empfindlichen Art der kristallinen Bande im Polyethylen und bildet sich aus den Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen. Diese Bande ist

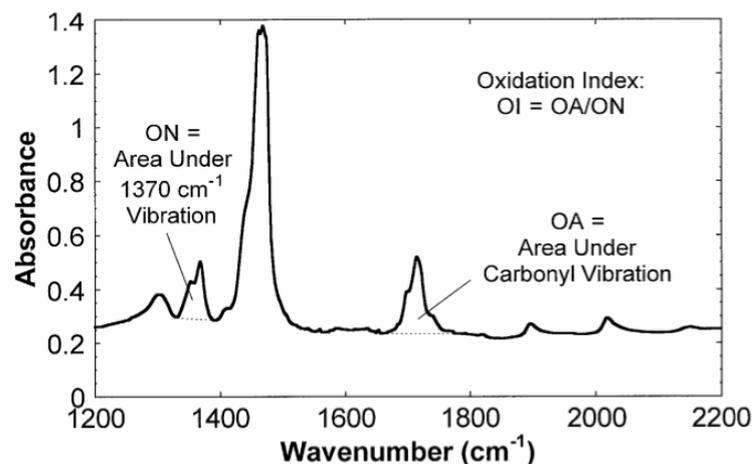


Abb. 3.1: Typisches Absorptionsspektrum von UHMWPE zur Bestimmung des Oxidationsindexes (Kurtz et al., 2001).

charakteristisch für die amorphen Regionen im Polymer. Je nach Schweregrad der Oxidation verändern sich die Höhen dieser Peaks (Kurtz et al., 2001).

Der Oxidationsindex wird mit Gleichung 3.2 berechnet, wobei $A_{1720\text{ cm}^{-1}}$ die Fläche des Peaks der Carbonylbande und $A_{1370\text{ cm}^{-1}}$ die Fläche des Peaks der Methylbande ist. Mit steigender Oxidation nimmt der berechnete Wert zu.

$$\text{Oxidationsindex} = \frac{A_{1720\text{ cm}^{-1}}}{A_{1370\text{ cm}^{-1}}} \quad (3.2)$$

3.5.2 Experimentelles

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit im ATR-Modus durchgeführt. Dafür wurde ein FT-IR-Spektrometer vom Typ Spectrum GX (Perkin Elmer Instruments GmbH; Überlingen, Deutschland) verwendet. Um den Oxidationsindex bestimmen zu können, wurden die Folien mit einer konstanten Anpresskraft von 100 N auf den ATR-Kristall (Zink-Selenid-Kristall) gedrückt. Die Messungen erfolgten mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} . Die Verstärkung war mit einem Wert von 1, die Blendenöffnung mit 7,1 mm, die Scangeschwindigkeit mit 2 mm/sec und der Filter mit 30 000 Hz festgelegt.

Zum Ausgleich der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe und um einen guten Vergleich zwischen den gemessenen Spektren zu ermöglichen, wurden die Messergebnisse von der Software durch den sogenannten Spectral Calculator auf die Nulllinie korrigiert. Mit Hilfe eines Auswertetools der Software wurden die Flächen der Peaks der Carbonylgruppe im Wellenzahlbereich von $1709\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$ und der Methylgruppe im Wellenzahlbereich von $1335\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

3.6 Thermische Untersuchungen

Mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde der Einfluss der Sinterparameter auf die Kristallinität und die Oxidationstemperatur von UHMWPE untersucht.

3.6.1 Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) zeigt das thermische Verhalten von Stoffen unter Einwirkung von

Temperatur. Mit dieser Methode lässt sich eine Vielzahl von Stoffzuständen feststellen. Es werden Wärmeumsätze bei physikalischen Umwandlungen (z. B. Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) und chemischen Umwandlungen (z. B. Kristallisation, Härtingsverlauf, Zersetzen) ersichtlich. Ebenso ist es möglich die spezifischen Wärmekapazitäten der untersuchten Stoffe zu ermitteln (Masberg, 1999).

Die Abb. 3.2 stellt die Messanordnung für die DSC dar. Die Messzelle besteht aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Die Temperaturen beider Messstellen werden durch wärmeleitende Metallscheiben in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Sobald sich eine Temperaturabweichung zwischen Probe und Referenz ergibt, deutet es auf eine thermische Veränderung der Probe hin. Aus der mittels DSC bestimmten Temperaturdifferenz ΔT lässt sich nach vorangegangener Kalibrierung mit Indium auf die Wärmestromänderung ΔQ schließen. Die Vorteile dieser Methode liegen vor allem in der meist robusten Bauart, in der einfachen Handhabung und der problemlosen Messung von ausgasenden Proben.

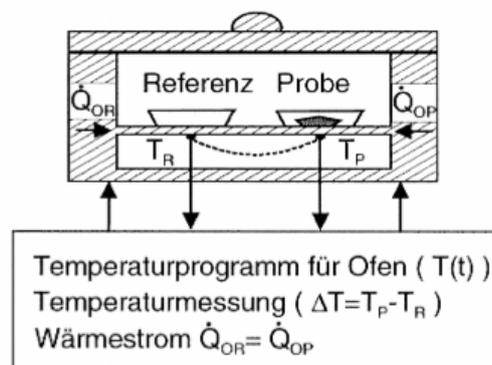


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der DSC (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).

Die DSC erlaubt die Identifikation und Analyse von Kunststoffen. Bei amorphen Thermoplasten wird die Glasübergangstemperatur T_g aus dem stufenförmigen, endothermen Übergang gewonnen. Das gängigste Auswerteverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist die Ermittlung jener Temperatur, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht ist.

Bei teilkristallinen Thermoplasten wird unter anderem die Schmelzpeaktemperatur T_S und die Schmelzenthalpie ΔH bestimmt. Teilkristalline Kunststoffe bestehen

aus Kristalliten mit unterschiedlicher Lamellendicke, wobei bei der Schmelzpeaktemperatur die meisten Kristallite aufschmelzen. Diese uneinheitliche Struktur spiegelt die Schmelzkurve wieder und sorgt somit für einen relativ breiten Schmelzbereich. Weiters hängt das Schmelzprofil stark von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe und der Temperatur-Zeit-Behandlung während des Aufheizens ab. Die Schmelzenthalpie ist vergleichbar mit der notwendigen Energie, die zum Aufschmelzen kristalliner Anteile benötigt wird. Dabei wird die Fläche unter dem Schmelzpeak zwischen zwei zuvor festgelegten Grenzen integriert. Mit dieser gemessenen Enthalpieänderung wird der Kristallinitätsgrad K , der kristalline Anteil im Verhältnis zu einem Vergleichswert für vollständige Kristallisation, ermittelt. Mit der Gleichung 3.3 wird der Kristallinitätsgrad K mit der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH und den Literaturwert für 100 % kristallines Material ΔH^0 berechnet (Ehrenstein et al., 2003).

$$\text{Kristallinitätsgrad } K = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Der Kristallinitätsgrad eines Kunststoffes hängt von der chemischen Struktur und den Abkühlbedingungen beim Verarbeitungsprozess ab. Eine hohe Abkühlgeschwindigkeit während der Verarbeitung und niedrige Werkzeugwandtemperaturen beim Sintern führen zu einem geringen Kristallinitätsgrad. Die Steifigkeit, Festigkeit und auch die Sprödigkeit von Formteilen nehmen mit steigender Kristallinität zu. Dadurch wirkt sich die Kristallinität direkt auf die Materialeigenschaften von Kunststoffen aus (Ehrenstein et al., 2003).

Im Weiteren gibt die Differentialthermoanalyse Informationen über die Stabilität von Werkstoffen gegenüber dem thermisch-oxidativen Angriff, indem Oxidationsreaktionen in der DSC aufgrund einer exothermen Reaktion von Kunststoffen mit Sauerstoff festgestellt werden. Alterungseffekte werden durch die Oxidationstemperatur T_{OX} bestimmt. Beim Aufheizen der Probe mit definierter Heizrate wird die exotherme Oxidationsreaktion durch ein Abweichen der Basislinie der DSC-Kurve deutlich. Durch Bestimmung dieser Onsettemperatur wird in der Regel die Oxidationstemperatur ermittelt (Ehrenstein et al., 2003).

Die im Kunststoff gespeicherten Informationen über die thermische und mechanische Vorgeschichte werden im Kurvenprofil des 1. Aufheizens einer DSC-

Messung ersichtlich. Dadurch lassen sich Hinweise auf Verarbeitungsbedingungen feststellen. Obwohl sich keine direkte Zuordnung beispielsweise von Kristallinität und Massetemperatur bestimmen lässt, ist ein Vergleich zweier Stoffe mit unterschiedlichen Prozessbedingungen und möglichen Erklärungen deren Einflüsse auf Materialeigenschaften möglich. Nach kontrollierter Abkühlung wird die Vorgeschichte gelöscht und die 2. Aufheizkurve dient zur Bestimmung von Materialkennwerten.

3.6.2 Experimentelles

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde ein Differenzkalorimeter (DSC) des Typs DSC 205 F1 (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG; Selb, Deutschland) verwendet. Die Probekörper wurden mit Hilfe eines Stanleymessers aus den geschälten Folien geschnitten. Mit der Analysewaage des Typs GR-200-EC (A&D Instruments LTD.; Ahrensburg, Deutschland) wurde eine konstante Probenmenge von 5 mg in einen 40 µl Aluminium-Tiegel eingewogen. Der Tiegel wurde mit einem durch einen Nadelstich perforierten Deckel mittels Tiegelpresse verschlossen. Beim Einlegen der Prüfkörper in die Aluminium-Tiegel wurde darauf geachtet, dass eine große Auflagefläche zwischen Prüfkörper und Tiegelboden vorlag. Der Tiegel wurde abschließend leicht eingedrückt, damit sich die Probe durch die Erhitzung nicht aufbeugen konnte und somit den Kontakt zum Tiegelboden verliert.

In Tabelle 3.4 sind die angepassten DSC-Messparameter aufgelistet. Sämtliche Messungen wurden mit einem Run im Aufheiz-/Abkühlmodus durchgeführt. Eine einmalige Erwärmung der Proben über die Schmelztemperatur des teilkristallinen Polyethylens zeigt die thermische Vorgeschichte des vorangegangenen Sinterns. Alle Messungen wurden unter Luftatmosphäre durchgeführt. Es wurde für jede Probe eine Messung im Innenbereich der Ronde durchgeführt.

Aus den Messkurven (massespezifischer Wärmefluss vs. Temperatur) wurde die Schmelztemperatur, die Schmelzenthalpie und die Oxidationstemperatur in Anlehnung an DIN EN ISO 11357 mittels Netzsch Proteus Thermal Analysis Software ermittelt. Die Integrationsgrenzen für die Ermittlung der Schmelzenthalpie wurden für alle Proben bei einer unteren Grenze von 70 °C und einer

oberen Grenze von 160 °C festgelegt. Die theoretische Schmelzenthalpie für 100 % kristallines UHMWPE liegt bei 293 J/g (Wunderlich und Czornyj, 1977).

Tabelle 3.4: Messparameter für die thermoanalytischen Untersuchungen.

		UHMWPE Proben zur Bestimmung der Schmelzenthalpie	UHMWPE Proben zur Bestimmung der Oxidationstemperatur
Aufheizen	Starttemperatur [°C]	20	
	Heizrate [°C/min]	20	
	Endtemperatur [°C]	180	300
Abkühlen	Starttemperatur [°C]	180	300
	Heizrate [°C/min]	20	
	Endtemperatur [°C]	20	

3.7 Mechanische Untersuchungen

Um den Einfluss der Sinterparameter Druck, Temperatur und Zeit auf die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden monotone Zugversuche und dynamisch-mechanische Analysen an unter unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben durchgeführt.

3.7.1 Monotoner Zugversuch

Zur Bewertung der Festigkeitseigenschaften von UHMWPE und der Einfluss der Verarbeitungsparameter wurde der monotone Zugversuch angewendet.

3.7.1.1 Grundlagen des monotonen Zugversuches

Der Zugversuch ist ein genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung um Festigkeits- und Verformungseigenschaften von Werkstoffen unter monoton ansteigender Zugbelastung zu beurteilen. Dabei werden das Spannungs-Dehnungsdiagramm mit der Verformungskurve des Werkstoffs und die daraus entnommenen Werkstoffkennwerte ermittelt. Um die erforderliche Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu sichern, wird beim Zug-

versuch ein ungekerbter Prüfkörper mit einachsigem Spannungszustand unter definierten Beanspruchungsbedingungen bis zum Bruch gedehnt. Zur Dokumentation und Auswertung eines Zugversuches wird aus den Messgrößen Kraft F und Längenänderung ΔL des Prüfkörpers ein Spannungs-Dehnungsdiagramm erstellt. Die Messung von Kraft und Weg für die Verformungskurve erfolgt meistens mit Hilfe von Kraftmessdosen auf Basis von Dehnmessstreifen oder der Ermittlung der Längenänderung der Probe aus dem Verformungsweg des Querhauptes. Eine schematische Kurve mit der Kraft F über der Längenänderung ΔL ist in Abb. 3.3 dargestellt. Mit dem Aufbringen der Zugbeanspruchung setzt beim Probekörper die elastische Verformungsphase ein und es steigt die Kraft proportional mit der Längenänderung der Probe an. Überschreitet die Spannung die sogenannte Elastizitätsgrenze, kommt zur elastischen (reversiblen) Dehnung eine plastische (bleibende) Dehnung hinzu. Bei Erreichen des Maximums der Verformungskurve beginnt sich der Prüfquerschnitt merklich einzuschnüren. Bei weiterer Längenänderung über die Gleichmaßdehnung hinaus nimmt die von der Probe ertragene Kraft aufgrund der Probeneinschnürung ab, bis es schließlich zum Bruch kommt (Grellmann und Seidler, 2005; Strobl, 1997).

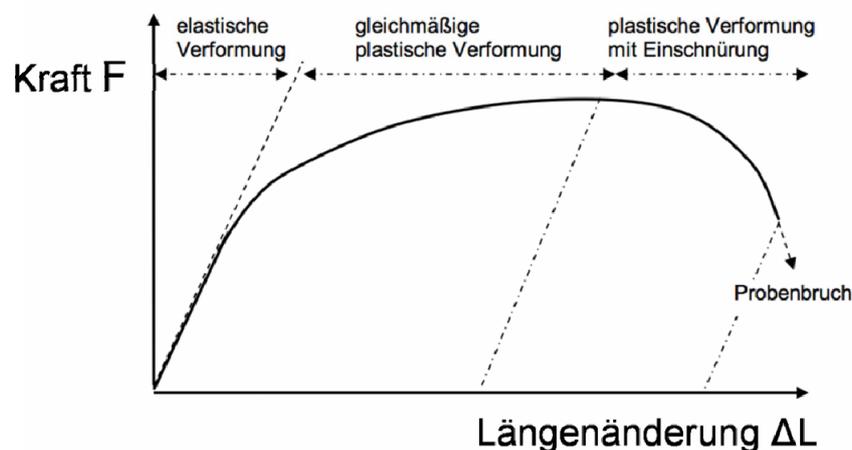


Abb. 3.3: Schematische Kurve der Kraft F über der Längenänderung ΔL des Prüfkörpers eines Zugversuches (Quelle: Lang, 2006).

3.7.1.2 Experimentelles

Die Zugversuche wurden auf einer Zugprüfmaschine des Typs BT1-EXMARCO-BL der Firma Zwick/Roell Z020 (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Die Probekörper waren Schulterstäbe laut ISO 527-2 A. Das Prüfverfahren wurde so gewählt, dass die Einspannlänge 63,5 mm und die Messlänge des Standardweges 15 mm

betragen. Die Vorkraft lag bei 1 N. Zur Bestimmung des E-Moduls durch die Messfühler wurde eine Geschwindigkeit von 1 mm/min gewählt. Der Bereich der E-Modulermittlung lag bei 0,05 – 0,25 % Dehnung. Nachdem der E-Modul bekannt war, erhöhte sich die Prüfgeschwindigkeit auf 200 mm/min. Die Kraftabschalt-schwelle lag bei 95 % der Maximalkraft. Bei einer Dehnung von 350 % kam es zu einer Umschaltung zwischen Messfühler und Längenmessung über das Querhaupt um die Dehnung weiterhin zu ermitteln. Es wurden Messungen an Proben sowohl aus dem Außen- als auch dem Innenbereich der Ronden durchgeführt. Es wurde der Mittelwert jeweils aus fünf Einzelmessungen gebildet. Für die Auswertung wurden die Parameter Bruchdehnung und -spannung gewählt.

3.7.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Um den Einfluss der Sinterparameter auf die Formbeständigkeit von UHMWPE bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zu überprüfen, wurden Untersuchungen mittels dynamisch-mechanischer Analyse durchgeführt.

3.7.2.1 Grundlagen der dynamisch-mechanischen Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) ist eine thermische Methode, bei der eine Probe einer geringen - meist sinusförmigen - dynamischen Belastung (Torsion, Biegung, Kompression, Scherung oder Zug) als Funktion der Zeit, Frequenz und/oder Temperatur ausgesetzt ist (vgl. Abb. 3.4). Diese Versuche

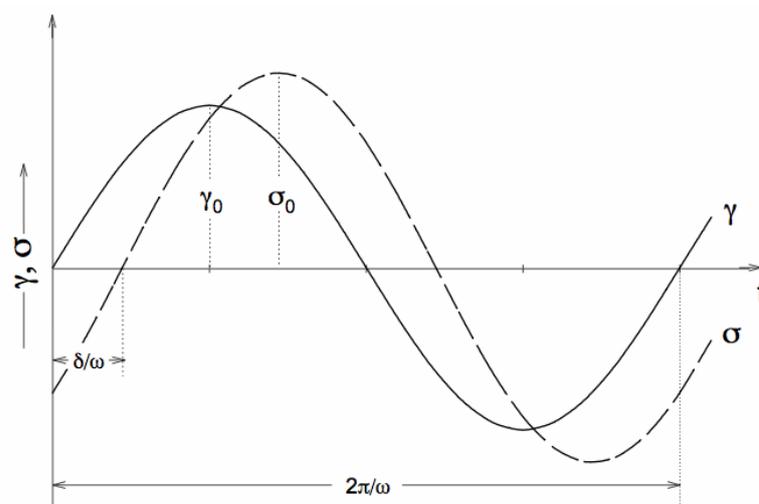


Abb. 3.4: Aufgebrachte Deformation und resultierende, phasenverschobene Scherspannung als Funktion der Zeit (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).

liefern Informationen über physikalische Eigenschaften von Kunststoffen, im Besonderen über Materialeigenschaften im viskoelastischen Bereich. In diesem Fall ergibt sich für die Sprungantwort und die Deformationsanregung dieselbe Frequenz. Bei den dynamischen Versuchen werden die Amplituden der Verformung und der Spannung und die zeitliche Phasenverschiebung zwischen dem Verformungs- und Spannungssignal gemessen. Mit Hilfe dieser Werte werden die Kenngrößen der komplexe Modul E^* , der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' und der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta$ ermittelt.

Den Glasübergang vom Glaszustand oder energieelastischen Zustandsbereich (links neben dem Verlustmodulpeak) in den gummi- oder entropieelastischen Zustandsbereich (rechts neben dem Verlustmodulpeak) zeigt Abb. 3.5 schematisch. In diesem Übergangsbereich beginnen sich die zuvor starren, unbeweglichen Molekülverschlaufungen zu lösen. Durch das vorhandene freie Volumen folgen die Mikrobrownschen Bewegungen der schwingenden Belastung. So kommt es zur Umsetzung des möglichen Maximums an innerer Reibung und nichtelastischer Verformung pro Schwingungsbewegung. Der Verlustmodul, der ein Maß für die vom Material dissipierte Energie oder für die umgewandelte Energie von mechanischer in Wärmeenergie ist, erreicht damit ebenfalls ein Maximum. Der Speichermodul beschreibt den Teil der mechanischen Energie, die bei einem Scher- oder Dehnungsexperiment vom System gespeichert werden kann. Der Speichermodul, der die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs

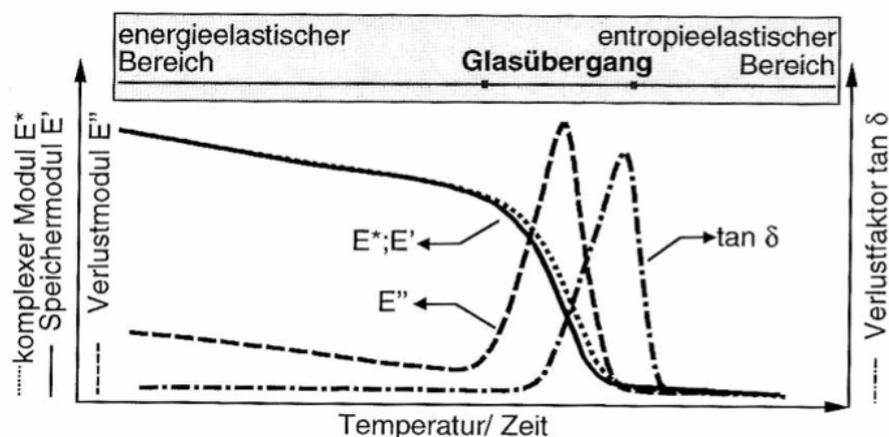


Abb. 3.5: Schematische Darstellung einer typischen DMA-Kurven eines amorphen Kunststoffes (Quelle: Ehrenstein et al., 2003).

darstellt und proportional zur maximal während einer Belastungsperiode elastisch gespeicherten Energie ist, fällt im Glasübergang bei Erwärmung auf ein Tausendstel bis Zehntausendstel seines ursprünglichen Wertes. Der mechanische Verlustfaktor wird durch Division des Verlustmoduls durch den Speichermodul bestimmt und führt dazu, dass das Kurvenmaximum des Verlustfaktors erst bei höheren Temperaturen durch den Abfall des Speichermoduls erreicht wird (Ehrenstein et al., 2003).

Für die Untersuchung dünner Folien, Fasern und Proben mit niedrigem bis mittlerem Modul sind Messungen im Zugmodus besonders geeignet. Bei einer Zugmessung wird der Probekörper unten und oben fest eingespannt und in axialer Richtung dynamisch im Zugschwellbereich belastet, um ein Knicken der Probe zu vermeiden. Die DMA reagiert sehr sensibel auf Unterschiede im Steifigkeitsverhalten eines Materials, deshalb wird sie für die direkte Bestimmung von Modul- und Dämpfungswerten eingesetzt. Die Moduländerung ist deutlicher ausgeprägt als vergleichsweise die Wärmekapazitätsänderung in der DSC-Messung, wodurch eine empfindliche Messung der Glasübergänge möglich ist.

3.7.2.2 Experimentelles

Die thermo-mechanischen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe wurden mit einem Gerät vom Typ DMA/SDTA861e (Mettler Toledo GmbH; Schwerzenbach, Schweiz) im linear-viskoelastischen Bereich bestimmt. Die wegkontrollierte Bestimmung des Speichermoduls E' , des Verlustmoduls E'' und des mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Temperatur erfolgte im Zugmodus unter Stickstoffatmosphäre. Für die dynamisch-mechanische Analyse wurden Probekörper mit einer Breite von 3,7 mm und einer Länge von 9 mm aus den dünnen Folien hergestellt. Die Foliendicke lag bei 0,4 mm. Zuerst wurden Eingangsuntersuchungen durchgeführt, um die geeigneten Kraft- und Wegamplituden zu ermitteln und die passende Methode zu entwickeln. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Messparameter zur wegkontrollierten Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften im Zugmodus

	UHMWPE
Starttemperatur [°C]	- 70
Heizrate [°C/min]	2
Endtemperatur [°C]	20
Frequenz [Hz]	1
Kraftamplitude [N]	12
Wegamplitude [μm]	10
Auto Offset [%]	110

3.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

Um morphologische Änderungen durch Zugbeanspruchung zu untersuchen, wurde die Oberflächenstruktur der Zugprüfkörper mit einem Rasterelektronenmikroskop analysiert.

3.8.1 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikroskopie wird zur Morphologie- und Topographieanalyse von polymeren Werkstoffen verwendet. Dabei steht eine Vielzahl verschiedener Messsysteme zur Verfügung, welche sich in ihrer Eignung zur Auflösung und Darstellung lateraler Strukturen in verschiedenen Größenordnungsbereichen unterscheiden. Daher ist es von zentraler Bedeutung aus diesem vielfältigen Spektrum die zur Lösung für die jeweilige Fragestellung am besten geeignete Messmethode auszuwählen. Die Bandbreite an Messtechniken erstreckt sich von Licht- und Konfokalmikroskopie bis hin zu Rastersondentechniken und Rasterelektronenmikroskopie. In der aufgezählten Reihenfolge der Mikroskope steigt die Eignung zur Bestimmung lateraler Strukturen sowie ihrer Größe (Bennett, 1992).

Die Rasterelektronenmikroskopie wird als Verfahren zur Oberflächenanalyse eingesetzt. Dabei rastert ein Elektronenstrahl zeilenweise über das abzubildende

Objekt und erzeugt durch Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt ein vergrößertes Oberflächenbild. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) verfügt über eine maximal 100.000-fache Vergrößerung, bei der Bilder mit großer Schärfentiefe abgebildet werden.

Der Arbeitsbereich eines REM liegt zwischen einem Nanometer und einem Millimeter. Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die Kathode erzeugt einen Elektronenstrahl, der im anliegenden Vakuum durch die Anode angezogen wird. Der Strahl wird durch die Kondensorlinse gebündelt und anschließend durch eine Ablenkeinheit geführt. Die Objektivlinse dient als Fokus, wodurch der Elektronenstrahl als kleiner Punkt auf der Probenoberfläche auftrifft. Die Ablenkeinheit besteht aus Spulen, welche durch eine zugeführte, veränderliche Spannung ein Magnetfeld erzeugen. Somit wird der Elektronenstrahl kontrolliert abgelenkt und die Probe wird durch dieses Magnetfeld in einem bestimmten Muster abgerastert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe treten eine Reihe komplexer Wechselwirkungen auf. Es werden abgegebene Sekundärelektronen der Probe vom Detektor gesammelt und in eine Spannung umgewandelt und verstärkt. Die verstärkte Spannung verändert dann die Intensität des Lichtpunktes auf dem Schirm und bildet die gemessene

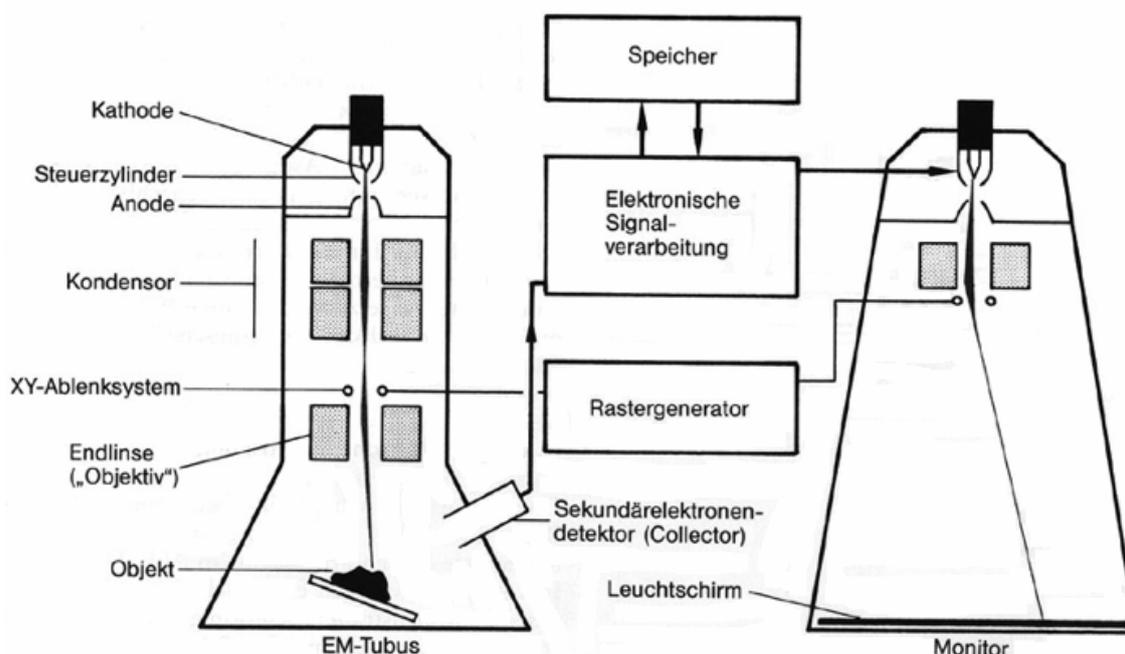


Abb. 3.6: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Quelle: Rasterelektronenmikroskop, 2010).

Oberfläche ab. Bei einer Erhebung der Probe nimmt die Zahl der freigesetzten Sekundärelektronen zu und führt zu helleren Punkten im Messbild. Somit ergeben sich für Vertiefungen dunklere Abbildungen (Flegler et al., 1995; Reimer und Pfefferkorn, 1977).

3.8.2 Experimentelles

Um die Oberflächenstruktur der Zugprüfkörper unter dem rasterelektronischen Mikroskop zu analysieren, mussten diese vorbehandelt werden. Der gewünschte Teil der Zugprüfkörper wurde mit Hilfe eines Stanleyessers abgeschnitten und mit einem dünnen Kunststoffklebestreifen (Art. Nr. G3347; Christine Gröpl Elektronenmikroskopie, Tulln, Österreich) auf die Aluminium Probehalterung (Art. Nr. G399; Christine Gröpl Elektronenmikroskopie, Tulln, Österreich) aufgebracht. An den Rändern der Proben wurde Silberlack (Acheson Silver; Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) aufgetragen um beim Sputtern (Balt-tec SCD005, Bal-tec AG, Balzers, Liechtenstein) einen Goldüberzug auf den Proben zu ermöglichen. Somit waren die Proben leitfähig und konnten im Rasterelektronenmikroskop (DSM 962; Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) untersucht werden.

Die Messung erfolgte für die Probenkörper unter einer individuellen Spannung zwischen 3 und 6 kV. Der Abstand zwischen Kathode und Probe variierte je nach Probe zwischen 8 und 14 mm.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche an den unter verschiedenen Prozessbedingungen an der Laborpresse und an der Produktionspresse gesinterten Proben diskutiert. Sämtliche Proben werden auf ihre Vernetzbarkeit (Gelwert), ihre Oxidationsbeständigkeit (Spektroskopie), ihre thermischen Übergänge (DSC), ihre Brucheigenschaften (Zugversuch), ihr thermo-mechanisches Verhalten (DMA) und ihre Oberflächenstruktur (REM) untersucht und verglichen. Darauf aufbauend werden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erstellt und daraus mögliche Versagensmechanismen abgeleitet.

4.1 Temperaturverlauf in der Pressform beim Presssintern

Abbildung 4.1 zeigt den Temperaturverlauf im Material im Innen- und Außenbereich beim Kaltverpressen bei Raumtemperatur um das Material vorzupressen. Dabei kommt es beim Aufbringen eines Drucks von 9 MPa bei Raumtemperatur zu einem leichten Anstieg der Temperatur in der Sinterform. Die Vorpresszeit von einer Minute hält die Temperatur konstant. Durch den Druck auf die Sinterform ergibt sich eine Druckverteilung im UHMWPE, die möglicherweise im Innenbereich am größten ist. Daher kommt es zu einer leicht höheren Temperatur in der Mitte der Sinterform. Beim Entlasten der Sinterform sinkt die Temperatur des Materials auf Raumtemperatur zurück. Damit das überschüssige Material, das durch das Vorpressen mit der entweichenden Luft herausgedrückt wird, nicht an der erhitzten Sinterform kleben bleibt, wird das pulverförmige UHMWPE abgesaugt. Nach dem Reinigen der Sinterform beginnt der eigentliche Sinterprozess mit dem Aufbringen des Sinterdrucks und der Einstellung der Sintertemperatur. Hier kommt es zu einem neuerlichen Anstieg der Temperatur in der Sinterform auf 25 °C durch die Druckerhöhung. Nach weiteren drei Minuten ist die Sinterform durch Heizelemente durchgehend erhitzt und die Temperatur des UHMWPE in der Sinterform beginnt somit zu steigen. Der Außenbereich der Sinterform nimmt dementsprechend die Temperatur schneller an und die Temperaturkurve beginnt früher zu steigen.

Durch die hohe anfängliche Druckeinwirkung nimmt die Temperatur des UHMWPE in der Rondenform leicht zu und unterstützt somit die Verdichtung des Pulvers und die Entfernung der Hohlräume (Parasnis und Ramani, 1998).

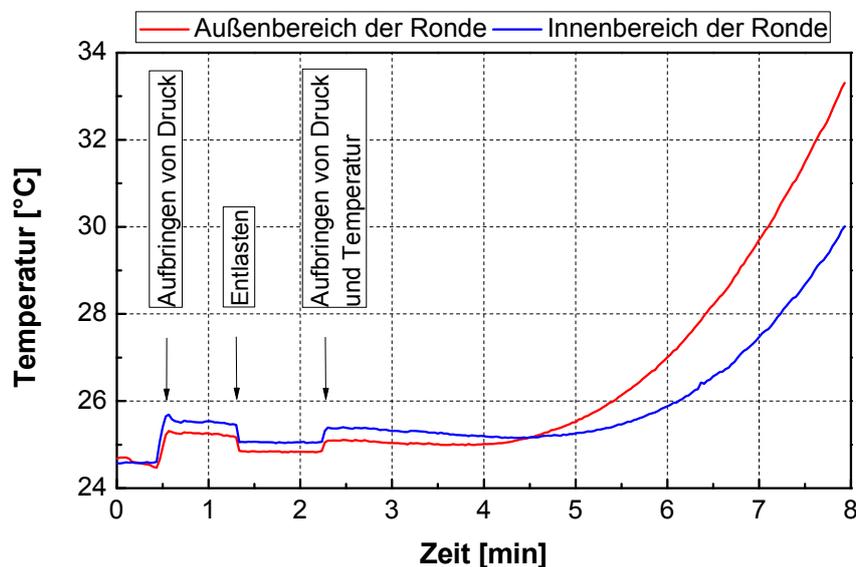


Abb. 4.1: Temperaturverlauf beim Vorpressen mit Temperatur über der Zeit.

Beim Sinterprozess entsteht durch den Wärmeeinfluss über die Sinterform ein ungleichmäßiges Temperaturprofil. Abbildung 4.2 zeigt den typischen Temperaturzyklus der Probe L50-KS beim Presssintern im äußeren und inneren Bereich der Sinterform mit den Verarbeitungsparametern der Sintertemperatur von 200 °C, des Sinterdrucks von 5 MPa und der Sinterzeit von 2 h. Der dargestellte Temperaturverlauf ist charakteristisch für UHMWPE. Dabei ist ein schnellerer Anstieg der Temperatur im Außenbereich im Vergleich zum Innenbereich zu erkennen. Da Kunststoffe generell eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, dauert die gleichmäßige Temperaturverteilung über den gesamten Querschnitt entsprechend länger. Somit kommt es in der Mitte der Ronde zu einer Verzögerung der Temperierung von zwei bis fünf Minuten. Bei 140 °C kommt es zu einem Knick der Kurve, der auf das Erreichen der Schmelztemperatur des Polyethylens zurückzuführen ist. Dabei kommt es zur Erweichung des Materials und die Partikel treten in molekularen Kontakt (Wu et al., 2002). Dieser Prozess geschieht kontinuierlich vom Außenbereich zum Innenbereich, weshalb die Temperaturkurve des Innenbereichs jener des Außenbereichs nachhinkt. Bei Erreichen der eingestellten Endtemperatur decken sich die Kurven. Zu Beginn der Abkühlphase

kommt es zu einem abrupten Abfall der Temperaturkurven, wobei die Temperaturveränderung wiederum im Außenbereich schneller aufgenommen wird. Bei einer Temperatur von 120 °C ist eine Abweichung der Kurve des Innenbereichs erkennbar, die auf die Rekristallisationstemperatur schließen lässt. Durch die schnellere Abkühlung im Außenbereich ist dort ein für die Rekristallisation signifikanter Peak nicht wahrnehmbar.

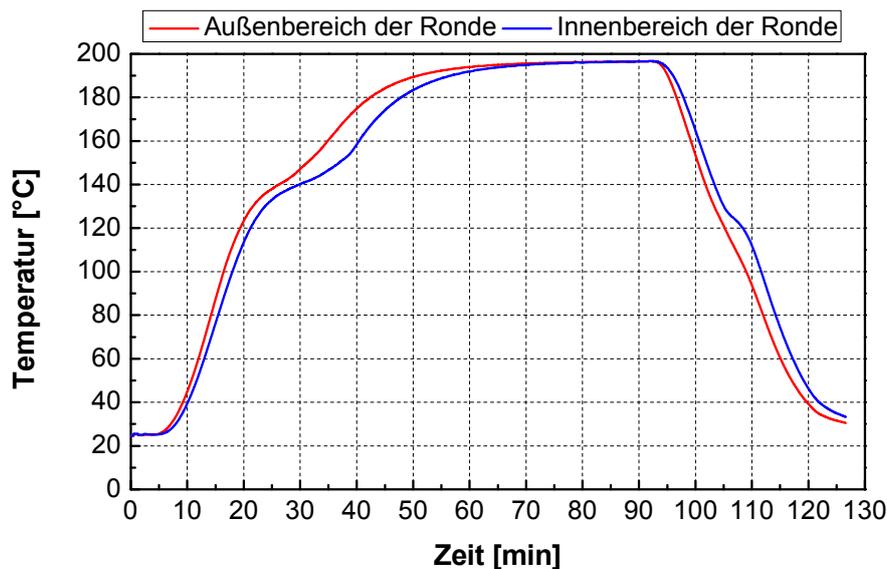


Abb. 4.2: Temperaturverlauf beim Sintern mit Temperatur über der Zeit.

4.2 Gelwert von mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben

Der Gelwert wurde bei den gesinterten Proben aus Material L50-KS, L92-KS und L105-KS bestimmt um den Einfluss der Molmasse und der Verarbeitungsparameter Sintertemperatur und Sinterzeit auf die Vernetz- und Verschlaufbarkeit von UHMWPE festzustellen. Der Gelwert wurde in Abhängigkeit vom Sinterdruck nicht bestimmt, da sich bereits bei vorangegangenen Untersuchungen kein Einfluss des Sinterdrucks auf den Gelwert zeigte.

Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1 zeigen die Änderung des Gelwertes der drei UHMWPE-Typen mit steigender Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gelwert mit steigender Molmasse zunimmt. Dies ist auf eine zunehmende Verschlaufung der Molekülketten mit steigender Molmasse und damit Kettenlänge zurück-

zuführen. Weiters ist zu erkennen, dass der Gelwert mit Erhöhung der Sinter-temperatur ansteigt. Beim Werkstoff L50-KS nimmt der Gelwert von 25 auf 44 % mit dem Temperaturanstieg von 170 auf 200 °C zu und bleibt bis zur Sinter-temperatur von 230 °C konstant. Der Gelwert zeigt beim Material L92-KS mit zunehmender Temperatur beim Sintern einen konstanten Anstieg von 58 % bei 170 °C auf 80 % bei 230 °C. Der Gelwert vom Werkstoff L105-KS zeigt eine Zunahme von 68 auf 85 % mit Steigerung der Sinter-temperatur von 170 auf 200 °C und bleibt bei weiterer Erhöhung der Sinter-temperatur konstant.

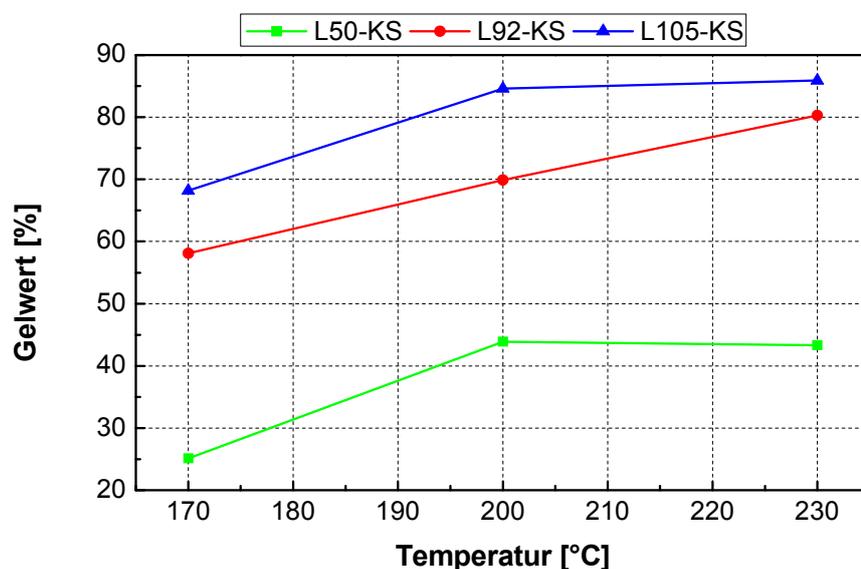


Abb. 4.3: Gelwert in Abhängigkeit der Sinter-temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2h.

Tabelle 4.1: Gelwert in Abhängigkeit der Sinter-temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2h, dargestellt in Abb. 4.3.

		Gelwert [%]		
		170	200	230
Material	Temperatur [°C]	170	200	230
	L50-KS	25,1	43,9	43,3
	L92-KS	58,1	69,9	80,3
	L105-KS	68,2	84,6	85,9

Die Variation der Sinter-temperatur zeigt einen signifikanten Einfluss auf den Gelwert von UHMWPE. Mit steigender Sinter-temperatur nimmt der Gelwert

anfänglich stark zu und bleibt dann konstant. Es kommt vermutlich bei einer Sinter Temperatur von 170 °C zu einer unvollkommenen Aufschmelzung der Pulverpartikel, was zu weniger Verschlaufungs- und Vernetzungspunkten im Material führt. Ab einer Sinter Temperatur von 200 °C bleibt der Gelwert annähernd konstant. Somit ist eine Temperatur von mindestens 200 °C beim Presssintern erforderlich, um eine gute Verschmelzung des UHMWPE-Pulvers zu erreichen.

In Abb. 4.4 und Tabelle 4.2 ist der Gelwert von L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C dargestellt. Der Gelwert nimmt mit zunehmender Sinterzeit zunächst leicht zu und fällt ab einer Sinterzeit von 4 bzw. 6 h wieder ab. Der Gelwert liegt beim Werkstoff L50-KS bei unterschiedlichen Sinterzeiten in einem Bereich zwischen 43 und 49 %. Bis zu einer Sinterzeit von 6 h erhöht sich der Gelwert und sinkt dann wieder. Beim Material L92-KS kommt es mit steigender Sinterzeit zunächst zu einer Zunahme des Gelwertes von 70 auf 74 %. Anschließend fällt er auf 58 % ab. Der Gelwert liegt beim Werkstoff L105-KS bei der Erhöhung der Sinterzeit von 2 auf 6 h in einem Bereich zwischen 85 und 87 % und zeigt bei 14 h Sinterzeit einen Abfall auf 75 %.

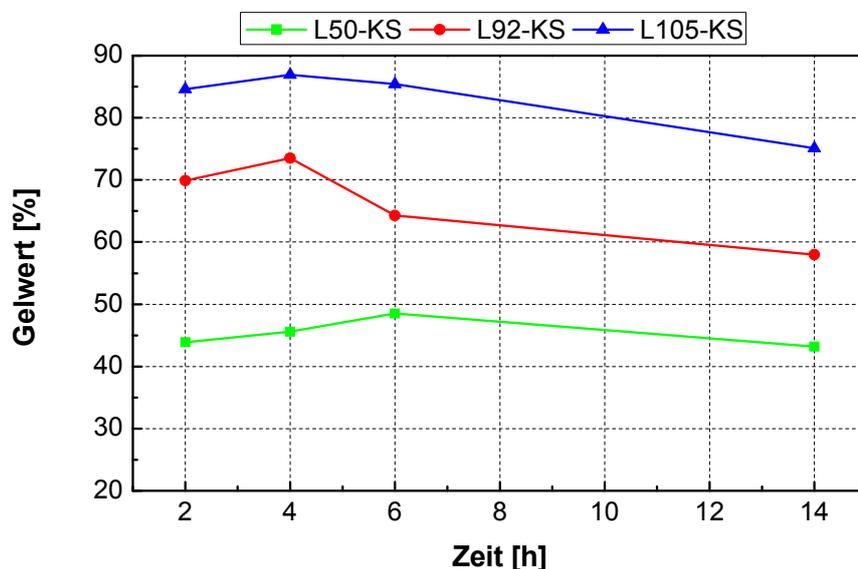


Abb. 4.4: Gelwert in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C.

Tabelle 4.2: Gelwert in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.4.

		Gelwert [%]			
		Zeit [h]	2	4	6
Material	L50-KS	43,9	45,6	48,5	43,2
	L92-KS	69,9	73,5	64,3	58,0
	L105-KS	84,6	86,9	85,4	75,1

Die unterschiedliche Sinterzeit beeinflusst den Gelwert von UHMWPE insofern, als es bei einer Sinterzeit von 14 h zu einem Abfall des Gelwertes kommt. Dies kann vermutlich auf einen nicht-oxidativen Kettenabbau zurückgeführt werden. Aufgrund der langen Sinterzeit lösen sich wahrscheinlich die physikalischen Verschlaufungspunkte von UHMWPE, was zu einem leichten Abfall des Gelwertes führt. Die chemische Vernetzung bleibt jedoch erhalten. Zudem ist der Abfall des Gelwertes mit zunehmender Sinterzeit bei UHMWPE höherer Molmasse stärker ausgeprägt.

4.3 Bestimmung des Oxidationsindexes mittels IR-Spektroskopie

Mittels IR-Spektroskopie wurde der Oxidationsindex bei den Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS mit den Sinterzeiten von 2 und 14 h und 5 MPa Sinterdruck und 200 °C Sintertemperatur bestimmt, um einen möglichen thermo-oxidativen Abbau des Materials durch langandauernde thermische Belastung festzustellen. Abbildung 4.5 zeigt zwei IR-Spektren der Proben L92-KS für eine Sinterzeit von 2 bzw. 14 h. Die dargestellten Spektren sind charakteristisch für UHMWPE und somit repräsentativ für die beiden anderen UHMWPE-Typen. Zur Bestimmung des Oxidationsindex werden die Banden bei 1370 und 1720 cm^{-1} , die für den thermo-oxidativen Abbau charakteristisch sind, herangezogen. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede bei den benötigten Banden in den Spektren der mit unterschiedlichen Sinterzeiten hergestellten Proben. Somit ist im Spektrum für das betrachtete Material keine thermo-oxidative Schädigung durch langandauernde thermische Belastung festzustellen. Im Bereich von 1600 cm^{-1} verändert sich das

Spektrum und es kommt zu einem Peak bei der mit einer Sinterzeit von 14 h hergestellten Probe. Es könnte sich hierbei um die Diffusion des Stabilisators Kalziumstearat an die Oberfläche der Sinterprobe aufgrund der langen Sinterzeit handeln. Der sichtbare Peak könnte zur Bande der Carboxylatanionen im Kalziumstearat gehören. Diese für Carboxylatanionen charakteristische Bande bildet sich aus den Schwingungen der COO⁻-Gruppen und liegt zwischen 1550 und 1610 cm⁻¹ (Pretsch et al., 2010).

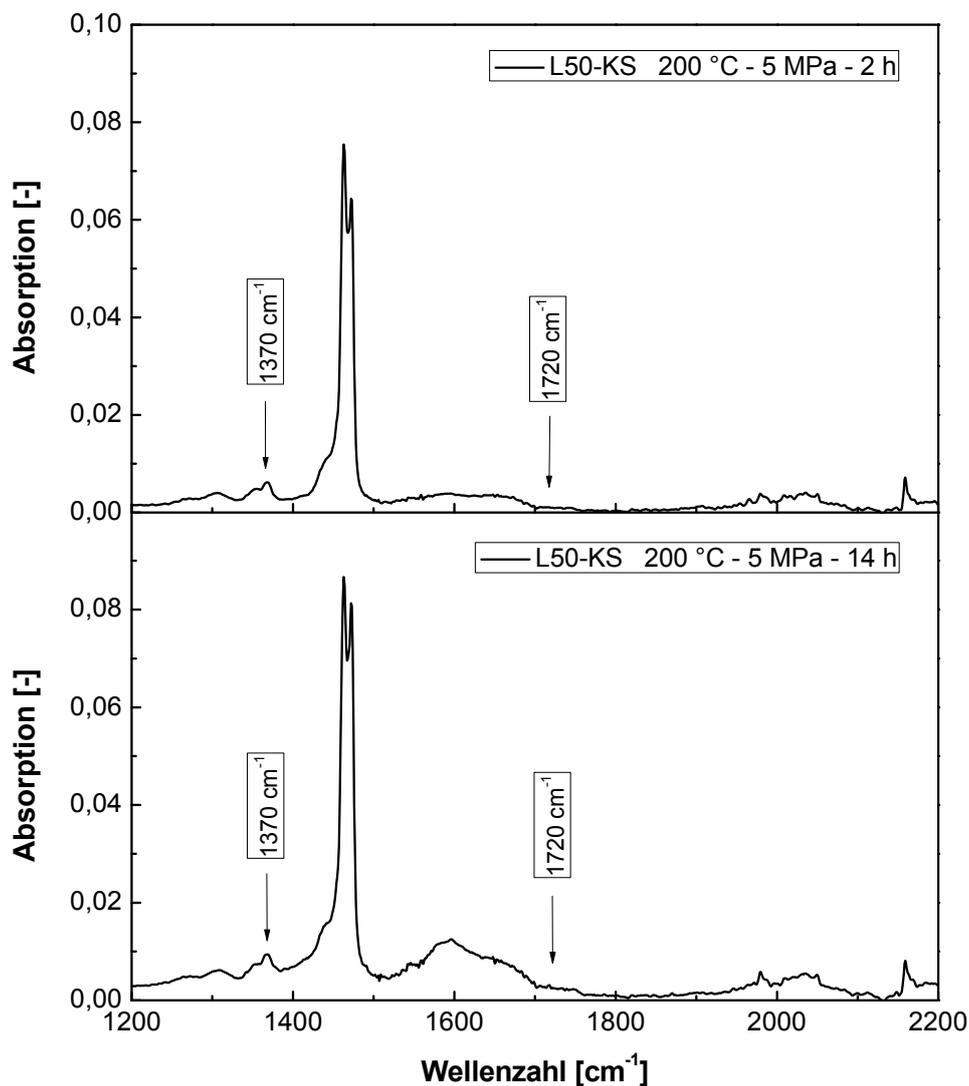


Abb. 4.5: IR-Spektrum zur Ermittlung des Oxidationsindexes des Materials L92-KS und einem Sinterdruck von 5 MPa, einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 und 14 h.

Durch die Bestimmung der Flächen der Methyl- und Carbonylbande und anschließende Berechnung des Oxidationsindex lässt sich der thermo-oxidative Abbau von UHMWPE eindeutiger bestimmen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 4.3 berechnete Oxidationsindizes der Probekörper L50-KS, L92-KS und L105-KS nach dem Sintern dargestellt. Der Oxidationsindex nimmt bei einer Sinterzeit von 2 h mit zunehmender Molmasse zu und liegt im Bereich zwischen 0,018 und 0,019. Mit zunehmender Sinterzeit steigt der Oxidationsindex auf Werte zwischen 0,034 für L50-KS und 0,045 für L105-KS. Dabei ist eine stärkere Zunahme des Oxidationsindex mit steigender Molmasse festzustellen. Generell nimmt der Oxidationsindex der betrachteten Proben nur geringe Werte an, weshalb die Materialien keinen thermo-oxidativen Abbau zeigen. Wu et al. (2002) zeigten bereits, dass aufgrund des fehlenden Luftsauerstoffs beim Sinterprozess keine Oxidation des Materials stattfindet.

Tabelle 4.3: Oxidationsindex der Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS mit Sinterzeiten von 2 und 14 h und einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.

Material	L50-KS		L92-KS		L105-KS	
Sinterzeit [h]	2	14	2	14	2	14
Oxidationsindex [-]	0,0182	0,0341	0,0187	0,0393	0,0191	0,0446

4.4 Thermische Untersuchungen an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben

Mittels DSC wurden die Oxidationstemperaturen und Kristallinitäten der bei unterschiedlichen Prozessparametern gesinterten Materialien ermittelt.

4.4.1 Oxidationstemperatur

Mit Hilfe der DSC wurde die Oxidationstemperatur T_{OX} bestimmt um die Stabilität der eingesetzten Werkstoffe gegenüber dem thermisch-oxidativen Angriff zu überprüfen. Es wurden Sinterproben aus den Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS bei den Sinterzeiten von 2 und 14 h und bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C untersucht.

Abbildung 4.6 zeigt eine DSC-Aufheizkurve der Probe L50-KS mit 2 h Sinterzeit. Die abgebildete Kurve ist repräsentativ für die weiteren UHMWPE-Typen L92-KS und L105-KS. Bei 138 °C zeigt sich der charakteristische Schmelzpeak von UHMWPE. Die Oxidationstemperatur, die sich aus dem exothermen Abfall der Kurve ergibt, liegt bei ca. 220 °C.

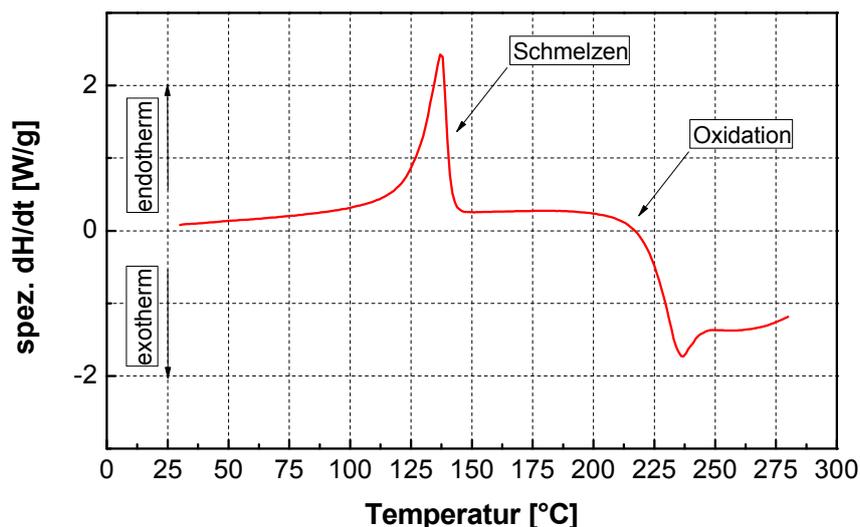


Abb. 4.6: DSC-Aufheizkurve zur Ermittlung der Oxidationstemperatur des Materials L50-KS.

In Tabelle 4.4 sind die Oxidationstemperaturen der Materialien bei den Sinterzeiten von 2 und 14 h zusammengefasst. Die Oxidationstemperaturen der untersuchten UHMWPE-Typen liegen zwischen 219 und 221 °C. Beim Material L50-KS erhöht sich die Oxidationstemperatur bei Erhöhung der Sinterzeit von 2 und 14 h um 0,2 °C. Bei den Materialien L92-KS und L105-KS ändert sich die Oxidationstemperatur mit zunehmender Sinterzeit um 0,5 °C bis 0,9 °C. Diese geringen Temperaturabweichungen können auf die Messungenauigkeit der DSC zurückgeführt werden. Es ist somit keine Veränderung der Oxidationstemperatur mit zunehmender Sinterzeit feststellbar. Dadurch bestätigt sich das Ergebnis der IR-Spektroskopie, das keinen thermo-oxidativen Abbau der Materialien zeigte.

Tabelle 4.4: Oxidationstemperatur der Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS mit Sinterzeiten von 2 und 14 h und einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.

Material	L50-KS		L92-KS		L105-KS	
Sinterzeit [h]	2	14	2	14	2	14
Oxidationstemperatur [°C]	220,7	220,9	220,1	220,5	218,5	219,4

4.4.2 Kristallinität

Im Folgenden werden der Einfluss des Sinterdrucks, der Sintertemperatur und der Sinterzeit auf die Kristallinität von UHMWPE diskutiert.

4.4.2.1 Einfluss des Sinterdrucks auf die Kristallinität

In Abb. 4.7 und Tabelle 4.5 ist die Kristallinität des Innenbereichs der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h dargestellt. Prinzipiell liegen die ermittelten Kristallinitätsgrade der Sinterproben zwischen 35 und 40 %. Im Vergleich zu Polyethylen sind diese gering, beispielsweise weist PE-HD gewöhnlich eine Kristallinität von 65 % auf (Schubnell, 2000). Der Werkstoff L50-KS hat jedoch als Rohstoff eine Kristallinität von 52 %. Die geringeren Kristallinitätsgrade von UHMWPE als Sinterprobe können darauf zurückgeführt werden, dass die hohe Zahl an Verschlaufungen aufgrund der höheren Molmasse die molekulare Beweglichkeit einschränkt (Wu et al., 2002). Damit entfällt ein wesentlicher kristallisationsfördernder Parameter. Dementsprechend nimmt die Kristallinität mit zunehmender Molmasse weiter ab, wie in Abb. 4.7 deutlich zu erkennen ist. Beim Material L50-KS nimmt die Kristallinität mit steigendem Druck von 42 auf 38 % weiter ab. Durch den höheren Druck kommt es zu einer Verringerung des freien Volumens, wodurch die Beweglichkeit der Moleküle weiter eingeschränkt wird und die Kristallisationsneigung abnimmt. Bei den Materialien L92-KS und L105-KS lässt sich keine eindeutige Tendenz hinsichtlich sinkenden Kristallinitätsgrades mit zunehmendem Sinterdruck feststellen. Die Kristallisationswerte von L92-KS und L105-KS liegen in einem Bereich zwischen 35 und 37 %. Ein weiterer Grund für die geringeren Kristallinitätsgrade von UHMWPE könnte am

aufgebrachten Sinterdruck liegen. Parasnis und Ramani (1998) zeigten, dass ein optimaler Presslevel des Sinterdrucks bei 15 MPa liegt. Da der Druck in der Literatur nicht als Materialdruck angegeben wurde, ist hier jedoch kein direkter Vergleich möglich.

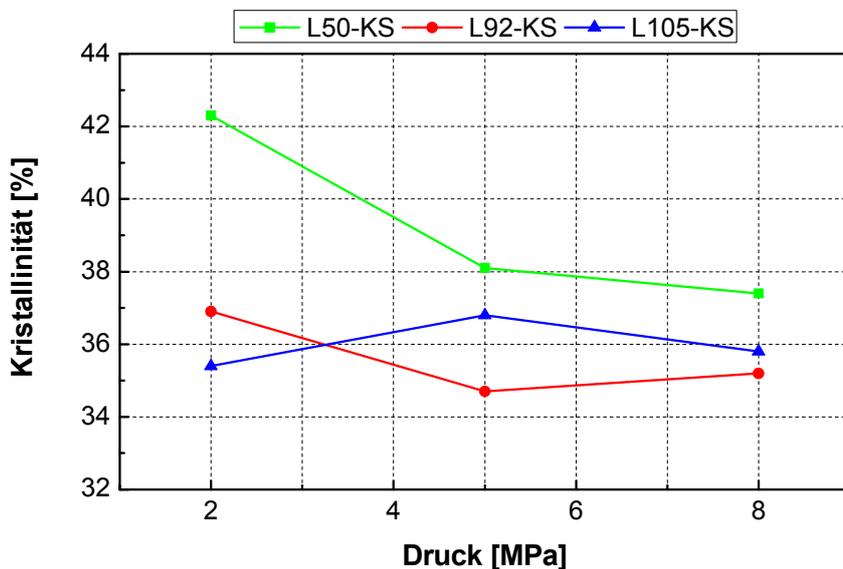


Abb. 4.7: Kristallinität in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sinter-temperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.5: Kristallinität in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sinter-temperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.7.

		Kristallinität [%]		
		Druck [MPa]	2	5
Material	L50-KS	42,3	38,1	37,4
	L92-KS	36,9	34,7	35,2
	L105-KS	35,4	36,8	35,8

4.4.2.2 Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallinität

Den Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallinität von UHMWPE-Materialien zeigen die Abb. 4.8 und die Tabelle 4.6. Darin ist die Kristallinität des Innenbereichs von Werkstoff L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit der

Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und bei einer Sinterzeit von 2 h dargestellt. Beim Material L50-KS nimmt die Kristallinität mit steigender Sintertemperatur von 41 % zuerst auf 38 % ab und erhöht sich anschließend wieder auf 40 %. Beim Material L92-KS fällt die Kristallinität mit steigender Sintertemperatur von 37 % zuerst auf 35 % und nimmt anschließend auf 36 % zu. Ein Grund für die höhere Kristallinität bei einer Sintertemperatur von 170 °C könnte die unzureichende Verschmelzung der UHMWPE-Pulverpartikel bei dieser Temperatur sein. Auch die Bestimmung des Gelwertes zeigte bei 170 °C eine unvollständige Verschlaufung und Vernetzung des Materials. Vermutlich sind die kristallinen Anteile bei weniger aufgeschmolzenen Partikeln höher. Wu et al. (2002) zeigten, dass UHMWPE als pulverförmiger Rohstoff höhere Kristallinitäten als gesinterte UHMWPE-Materialien hat. Ab einer Sintertemperatur von 200 °C sind die Kristallinitätsgrade geringer. Dies korreliert mit dem Gelwert, der eine bessere Verschlaufung ab einer Sintertemperatur von 200 °C zeigte. Bei dem Material L105-KS lässt sich keine Abhängigkeit der Kristallinität von der Sintertemperatur feststellen. Die Kristallisationswerte liegen in einem Bereich zwischen 36 und 37 %.

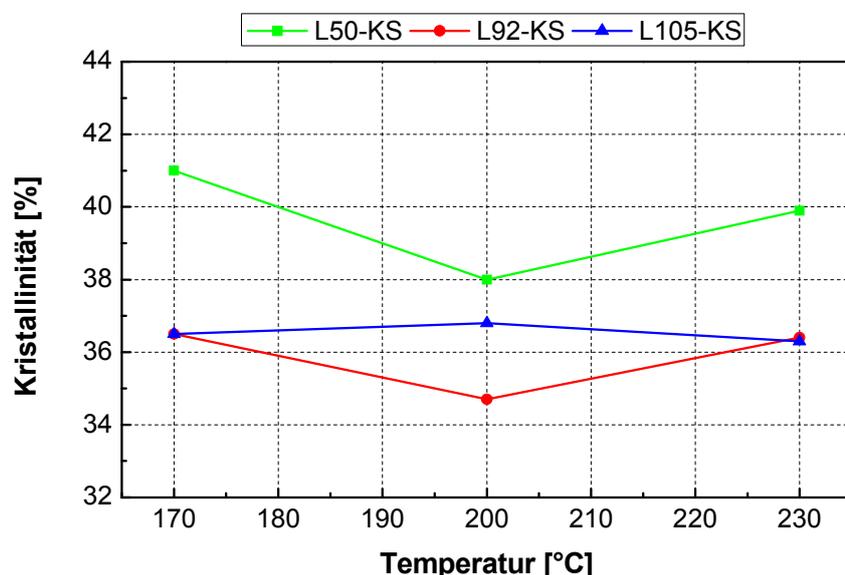


Abb. 4.8: Kristallinität in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.6: Kristallinität in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.8.

		Kristallinität [%]		
		170	200	230
Material	Temperatur [°C]			
	L50-KS	41,0	38,0	39,9
	L92-KS	36,5	34,7	36,4
	L105-KS	36,5	36,8	36,3

4.4.2.3 Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallinität

In Abb. 4.9 und Tabelle 4.7 ist die Kristallinität des Innenbereichs von Werkstoff L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C abgebildet. Es lässt sich kein Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallinität feststellen. Beim Material L50-KS schwankt die Kristallinität zwischen 38 und 40 %. Das Material L92-KS zeigt Kristallinitäten zwischen 35 und 38 %. Für das Material L105-KS ergeben sich Kristallinitätsgrade zwischen 35 und 37 %.

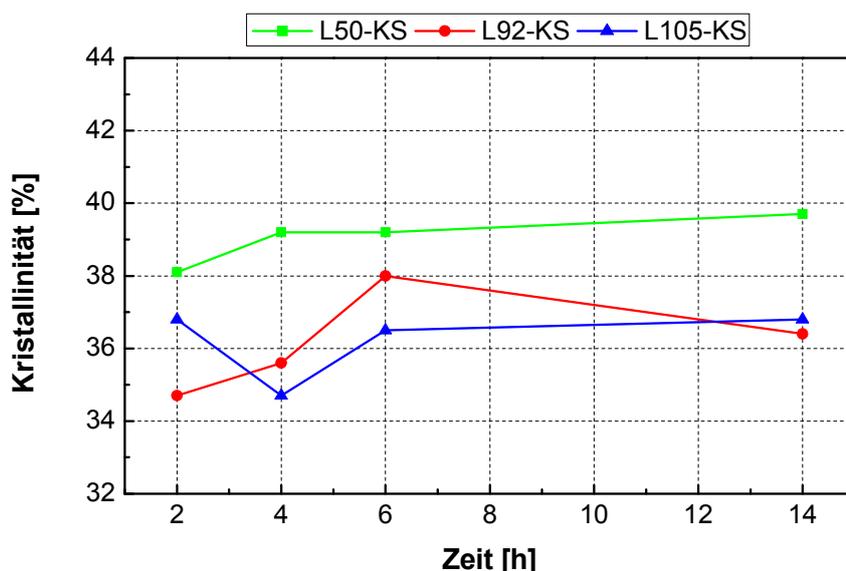


Abb. 4.9: Kristallinität in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C.

Tabelle 4.7: Kristallinität in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.9.

Zeit [h]		Kristallinität [%]			
		2	4	6	14
Material	L50-KS	38,1	39,2	39,2	39,7
	L92-KS	34,7	35,6	38	36,4
	L105-KS	36,8	34,7	36,5	36,8

4.5 Mechanische Untersuchungen an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben mittels monotonem Zugversuch und DMA

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden die Methoden monotoner Zugversuch und dynamisch-mechanische Analyse angewendet um die mechanischen Eigenschaften für die verwendeten Materialien festzustellen.

4.5.1 Mechanische Eigenschaften aus dem Zugversuch

Abbildung 4.10 zeigt den typischen Spannungs-Dehnungs-Verlauf des Materials L50-KS. Der dargestellte Verlauf ist repräsentativ für die von allen UHMWPE-Werkstoffen durchgeführten Zugversuche. Darin ist die elastische und plastische Verformung der Prüfkörper deutlich erkennbar. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve steigt zuerst steil an und flacht dann ab. Der steile Anstieg der Spannung zeigt die elastische Verformung der Prüfstäbe. Die Streckgrenze stellt das Ende der elastischen Zone dar und liegt in einem Bereich zwischen 20 und 25 MPa Spannung und 5 % Dehnung. Die Prüfkörper werden dann mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit gleichmäßig plastisch verformt. Dabei steigt die Spannung mit zunehmender Dehnung an und erreicht bei 350 % Dehnung einen Wert von 50 MPa. Das Ende der Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt das Materialversagen durch einen Sprödbruch.

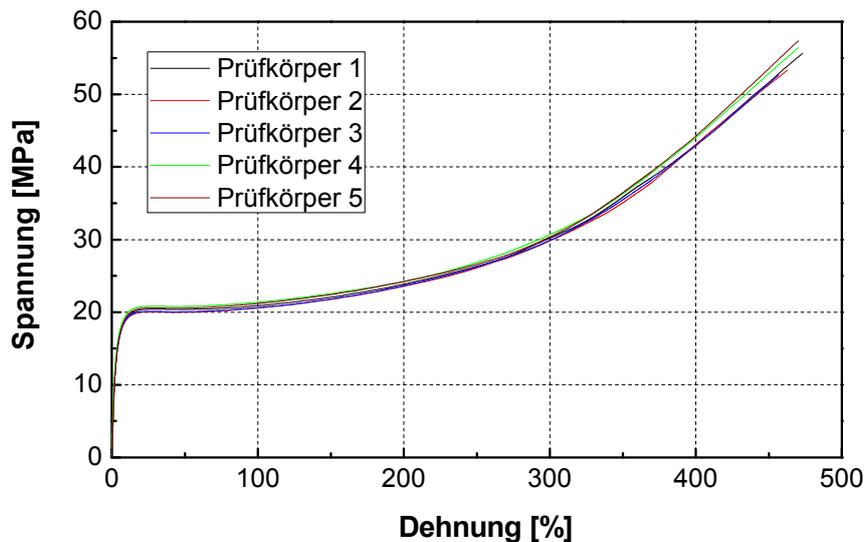


Abb. 4.10: Spannungs-Dehnungs-Verlauf des Materials L50-KS.

4.5.1.1 Einfluss des Sinterdrucks auf die mechanischen Kennwerte

In Abb. 4.11 und Tabelle 4.8 ist die Bruchdehnung als Funktion des Sinterdrucks des Außenbereichs von L50-KS, L92-KS und L105-KS bei einer Sinter Temperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h dargestellt. Die Bruchdehnung sinkt mit zunehmender Molmasse. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass es mit zunehmender Molmasse zu mehr Vernetzungs- und Verschlaufungspunkten kommt, was dazu führt, dass das Material in der plastischen Verformungsphase nicht mehr so dehnbar ist. Beim Material L50-KS liegen die Werte der Bruchdehnung in einem Bereich zwischen 460 und 490 %. Der Werkstoff L92-KS zeigt Bruchdehnungen zwischen 420 und 450 % bei variierendem Sinterdruck. Das Material mit der höchsten Molmasse L105-KS weist die niedrigste Bruchdehnung, mit Werten zwischen 380 und 410 % auf. Es lässt sich insbesondere auch unter Beachtung der Streubalken kein Einfluss des Sinterdrucks auf die Bruchdehnung feststellen. Die hohen Standardabweichungen sind auf mögliche Fehlereinflüsse bei der Prüfkörperherstellung und der Durchführung der Zugversuche wie z.B. beim Einspannen der Prüflinge sowie auf schwankende Versuchsbedingungen wie z.B. unterschiedliche Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit zurückzuführen.

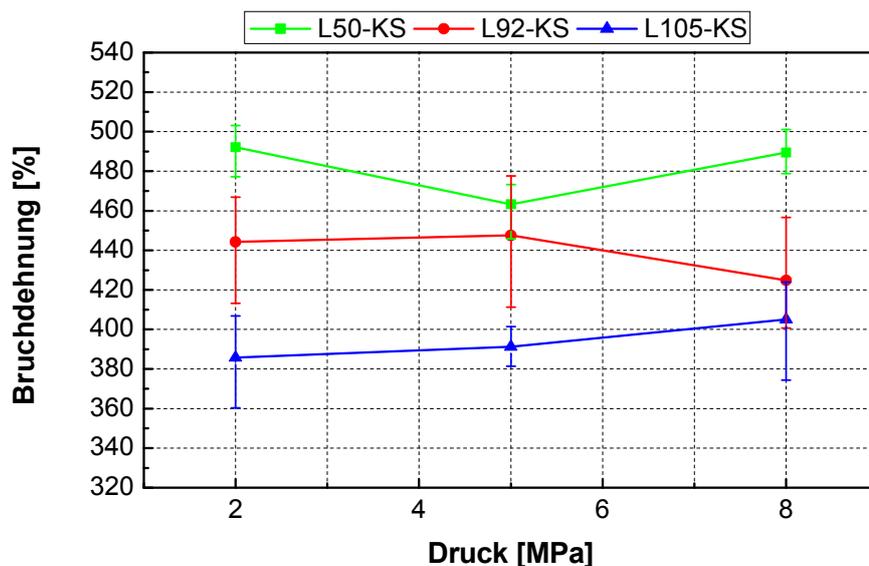


Abb. 4.11: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.8: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.11.

		Bruchdehnung [%]		
		2	5	8
Material	Druck [MPa]	2	5	8
	L50-KS	491,1	463,2	489,5
	L92-KS	444,3	447,5	424,8
L105-KS	385,7	391,3	405,1	

In Abb. 4.12 und Tabelle 4.9 ist die Bruchspannung als Funktion des Sinterdrucks des Außenbereichs von L50-KS, L92-KS und L105-KS bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h abgebildet. Die Bruchspannungswerte der unterschiedlichen Proben bewegen sich in einem ähnlichen Bereich zwischen 54 und 65 N/mm². Dementsprechend ergibt sich kein Einfluss der Molmasse auf die Bruchspannung. Die Bruchspannung vom Material L50-KS fällt mit steigendem Druck von 57 auf 54 N/mm² ab. Beim Material L92-KS steigt die Bruchspannung mit zunehmendem Druck zuerst von 58 auf 61 N/mm² an und fällt daraufhin auf 54 N/mm² ab. Die Werte der Bruchspannung des Werkstoffs L105-KS erhöhen sich

mit steigendem Druck von 55 auf 64 N/mm². Es lässt sich kein eindeutiger Einfluss des Sinterdrucks auf die Bruchspannung im Außenbereich der Materialien feststellen. Bei Untersuchungen von Parasnis und Ramani (1998) stellte sich heraus, dass UHMWPE bei monotoner Zugbelastung weniger Energie aufnehmen konnte, je höher der Sinterdruck bei der Herstellung war. Dadurch sinkt die Belastbarkeit des Materials. Dies kann darauf zurück-geführt werden, dass die Beweglichkeit der Kettenmoleküle mit zunehmendem Druck sinkt.

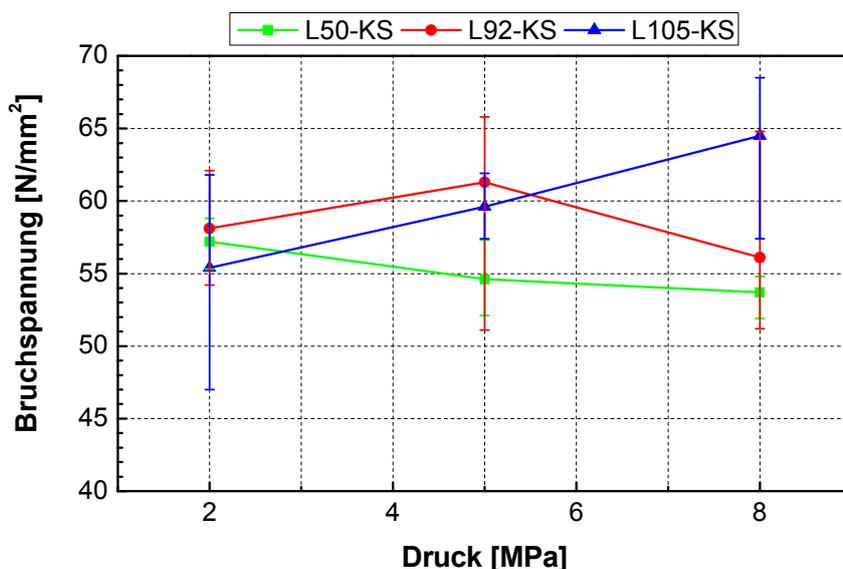


Abb. 4.12: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.9: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.12.

		Bruchspannung [N/mm ²]		
		2	5	8
Material	L50-KS	57,2	54,6	53,7
	L92-KS	58,1	61,3	56,1
	L105-KS	55,4	59,6	64,5

Die Bruchdehnung des Innenbereichs von L50-KS, L92-KS und L195-KS ist in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer

Sinterzeit von 2 h in Abb. 4.13 und Tabelle 4.10 dargestellt. Es ergibt sich prinzipiell ein ähnlicher Verlauf wie für den Außenbereich. Beim Material L50-KS steigt die Bruchdehnung kontinuierlich leicht an und befindet sich zwischen 460 und 480 %. Die Bruchdehnung von Werkstoff L92-KS fällt mit steigendem Sinterdruck von 450 auf 430 % ab. Beim Material L105-KS sinkt die Bruchdehnung mit zunehmendem Sinterdruck zunächst von 430 auf 390 % ab und steigt dann wieder auf 420 % an. Im Allgemeinen zeigt der Druck auch im Innenbereich keinen Einfluss auf die Bruchdehnung.

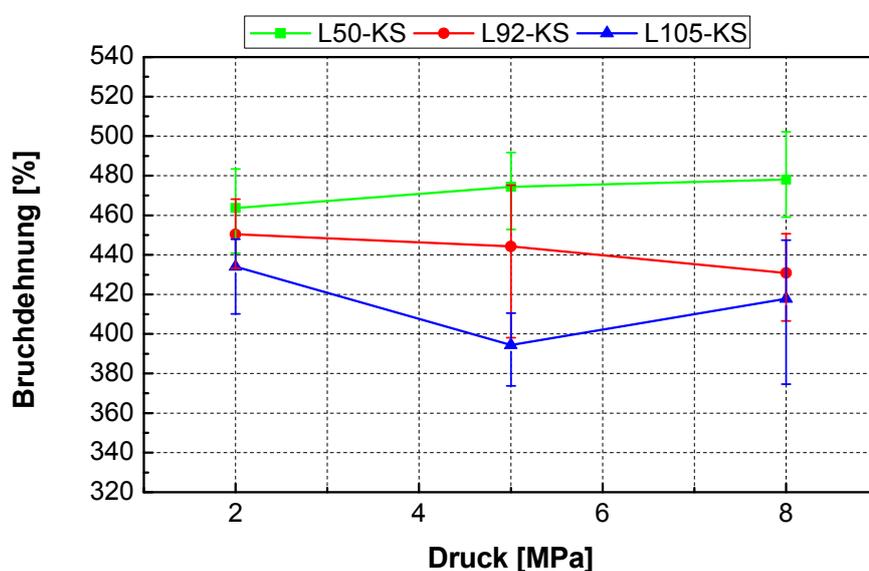


Abb. 4.13: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.10: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sintertemperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.13.

		Bruchdehnung [%]		
		Druck [MPa]	2	5
Material	L50-KS	463,7	474,4	478,1
	L92-KS	450,4	444,2	430,8
	L105-KS	434,0	394,4	417,8

Abbildung 4.14 und Tabelle 4.11 zeigen die Bruchspannungen des Innenbereichs der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS als Funktion des Sinterdrucks bei 200 °C Sinter Temperatur und 2 h Sinterzeit. Die Bruchspannungen der Materialien L50-KS und L92-KS zeigen zunächst mit zunehmendem Sinterdruck einen Anstieg von 48 auf 55 N/mm² und erreichen anschließend annähernd ein Plateau. Beim Werkstoff L105-KS nimmt die Bruchspannung kontinuierlich mit steigendem Druck von 57 auf 61 N/mm² zu. Wie auch schon im Außenbereich der Sinterronde lässt sich auch im Innenbereich kein signifikanter Einfluss des Sinterdrucks auf die Bruchspannung feststellen.

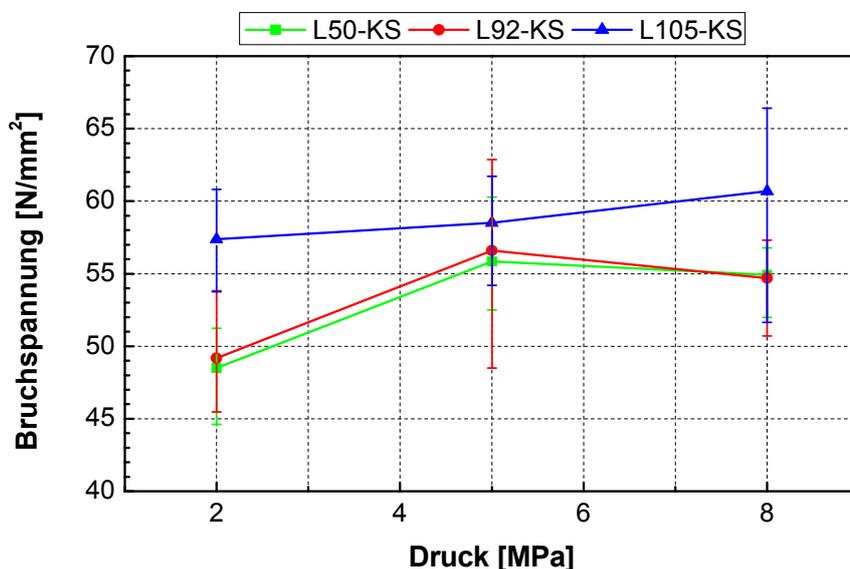


Abb. 4.14: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sinter Temperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.11: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit des Sinterdrucks bei einer Sinter Temperatur von 200 °C und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.14.

		Bruchspannung [N/mm ²]		
		Druck [MPa]	2	5
Material	L50-KS	48,5	55,9	54,9
	L92-KS	49,2	56,6	54,7
	L105-KS	57,4	58,5	60,7

Die Variation des Sinterdrucks zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf die Bruchdehnung und -spannung bei den untersuchten UHMWPE-Materialien, wenn auch eine anfängliche Verbesserung der Festigkeitseigenschaften mit zunehmendem Druck festzustellen ist. Die Steigerung des Sinterdrucks führt zu einer besseren Verschmelzung des Materials. Gleichzeitig entweicht die überflüssige Luft in der Sinterform und die Anzahl an Fehlstellen und die Porosität beginnt zu sinken. Dadurch erhöhen sich die Bruchdehnung und -spannung von UHMWPE bis zu einem Verarbeitungsdruck von 5 MPa. Bei einem Sinterdruck über 5 MPa sinken die Werte der Bruchdehnung und -spannung. Dies könnte auf die Einschränkung der Beweglichkeit der Schmelze zurückgeführt werden. Der zunehmende Druck verringert das freie Volumen und die Schmelztemperatur von UHMWPE steigt an. Deshalb können die Pulverpartikel nicht vollständig aufgeschmolzen werden und es bilden sich mehr Defekte im Werkstoff, die zu geringeren Festigkeiten führen (Parasnis und Ramani, 1998). Mit zunehmender Molmasse wird die molekulare Beweglichkeit durch die hohe Zahl an Verschlaufungen weiter eingeschränkt. Dies führt dazu, dass das Material mit der geringsten Molmasse L50-KS die höchste Bruchdehnung hat. Aufgrund der vielen Verschlaufungspunkte kommt es beim Werkstoff mit der höchsten Molmasse L105-KS zu der höchsten Bruchspannung.

4.5.1.2 Einfluss der Sintertemperatur auf die mechanischen Kennwerte

In Abb. 4.15 und Tabelle 4.12 ist die Bruchdehnung des Außenbereichs der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h dargestellt. Generell steigt die Bruchdehnung der untersuchten Materialien bei einer Erhöhung der Sintertemperatur von 170 auf 200 °C an. Beim Material L50-KS nimmt die Bruchdehnung mit steigender Sintertemperatur zunächst von 410 auf 460 % zu und bleibt anschließend konstant. Die Bruchdehnung von L92-KS steigt mit der Erhöhung der Sintertemperatur zuerst von 390 auf 450 % und fällt daraufhin bei weiterer Temperaturerhöhung auf 420 % ab. Beim Werkstoff L105-KS nimmt die Bruchdehnung mit steigender Sintertemperatur konstant von 350 auf 410 % zu. Wu et al. (2002) zeigten eine deutliche Erhöhung der Bruchdehnung mit zunehmender Sintertemperatur. Dies konnte auf die Verbesserung der Material-

verdichtung und die Reduktion der Defekte im Werkstoff bei höheren Sinter-temperaturen zurückgeführt werden.

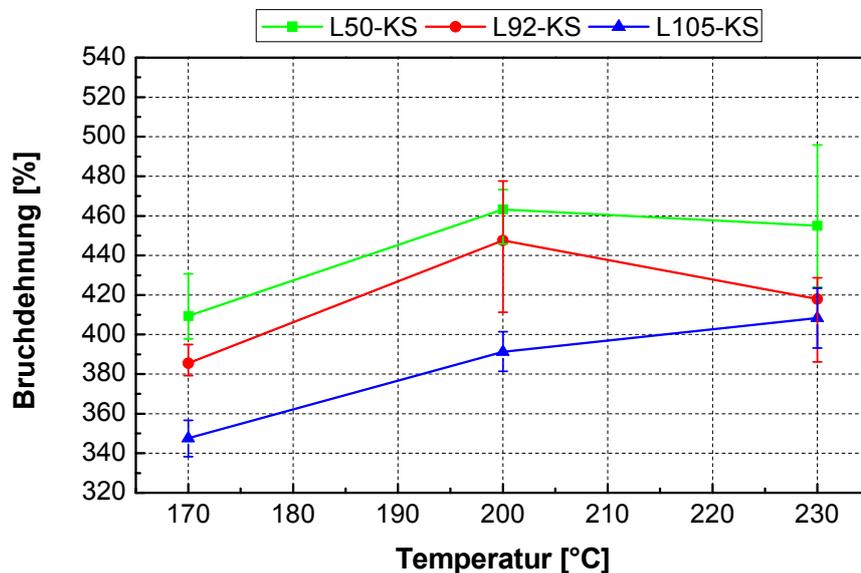


Abb. 4.15: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinter-temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.12: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinter-temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.15.

		Bruchdehnung [%]		
		170	200	230
Material	Temperatur [°C]	170	200	230
	L50-KS	409,4	463,2	455,0
	L92-KS	385,5	447,5	417,9
L105-KS	347,6	391,3	408,3	

Abbildung 4.16 und Tabelle 4.13 zeigen die Bruchspannung der Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS als Funktion der Sintertemperatur bei 5 MPa Sinterdruck und 2 h Sinterzeit. Die Bruchspannungen nehmen bei Erhöhung der Sinter-temperatur von 170 auf 200 °C zunächst zu. Die Bruchspannung von Werkstoff L50-KS steigt mit zunehmender Sintertemperatur zuerst von 47 auf 55 N/mm² und fällt dann auf 51 N/mm² ab. Beim Material L92-KS erhöht sich die Bruchspannung

mit steigender Sintertemperatur erst von 49 auf 61 N/mm² und nimmt bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur auf 55 N/mm² ab. Der Werkstoff mit der höchsten Molmasse L105-KS zeigt eine durchgehende Zunahme der Bruchspannung mit Erhöhung der Sintertemperatur von 51 auf 62 N/mm². Bei einer Sintertemperatur von 170 °C sind die Bruchspannungen der untersuchten Materialien annähernd gleich. Bei 230 °C Sintertemperatur differieren die Bruchspannungen stark und sind deutlich höher als bei einer Sintertemperatur von 170 °C. Vermutlich verbessert sich die Vernetzung und Verschlaufung im Werkstoff mit steigender Molmasse und Sintertemperatur, wodurch eine höhere Bruchspannung entsteht.

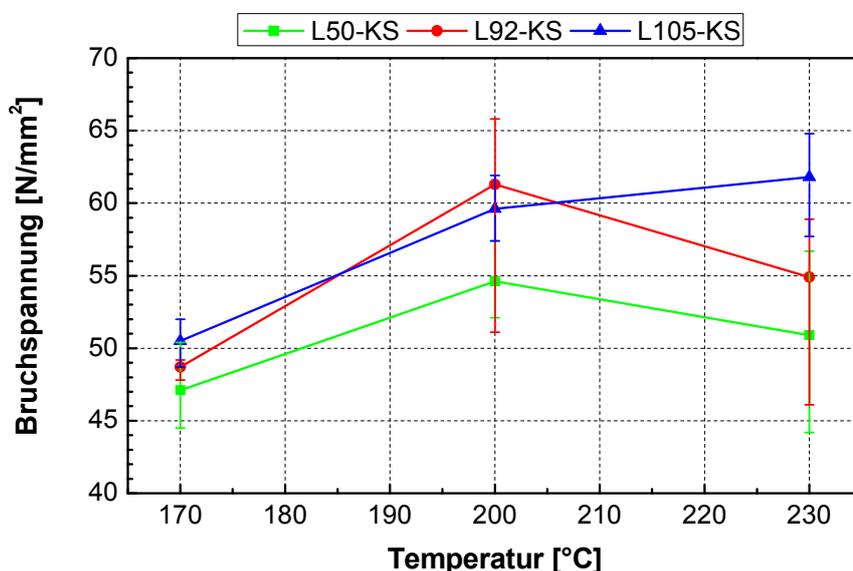


Abb. 4.16: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.13: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.16.

Temperatur [°C]		Bruchspannung [N/mm ²]		
		170	200	230
Material	L50-KS	47,1	54,6	50,9
	L92-KS	48,7	61,3	54,9
	L105-KS	50,5	59,6	61,8

Abbildung 4.17 und Tabelle 4.14 zeigen die Bruchdehnung des Innenbereichs der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h. Im Vergleich zum Außenbereich sind die Werte der Bruchdehnung leicht höher, was auf eine bessere Verdichtung des Materials im Kern der Ronden hindeutet. Bei L50-KS nimmt die Bruchdehnung mit steigender Sinter Temperatur kontinuierlich von 420 auf 490 % zu. Die Bruchdehnung vom Werkstoff L92-KS steigt mit Erhöhung der Sinter Temperatur von 400 auf 480 %. Das Material L105-KS zeigt eine stetige Zunahme der Bruchdehnung mit steigender Sinter Temperatur von 380 auf 430 %.

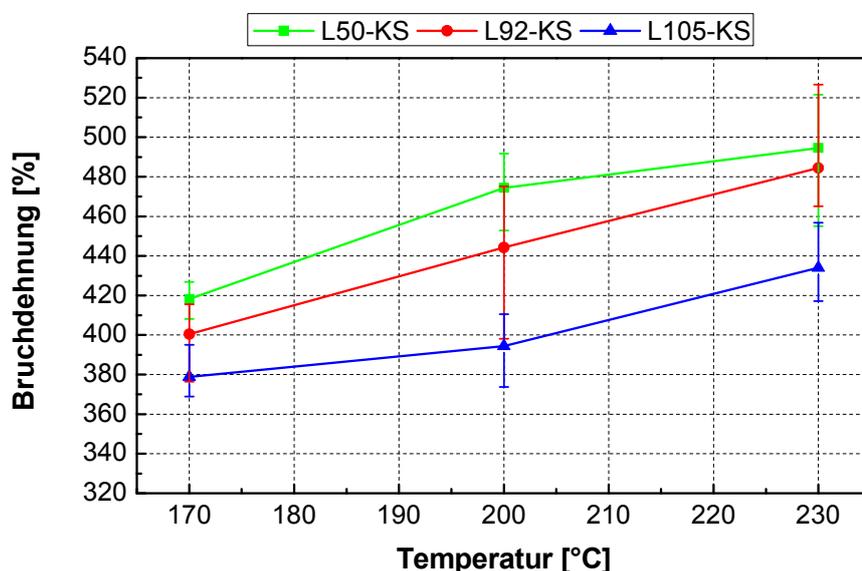


Abb. 4.17: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.14: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.17.

Temperatur [°C]		Bruchdehnung [%]		
		170	200	230
Material	L50-KS	418,2	474,4	494,5
	L92-KS	400,4	444,2	484,5
	L105-KS	378,9	394,4	434,0

Es zeigt sich trotz großer Streubreite eine Zunahme der Bruchdehnung mit der Erhöhung der Prozesstemperatur im Innenbereich der Ronde.

In Abb. 4.18 und Tabelle 4.15 sind die Bruchspannungen des Innenbereichs der untersuchten Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS als Funktion der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h dargestellt. Im Innenbereich ergeben sich ähnliche Bruchspannungen bei zunehmender Sinter Temperatur wie im Außenbereich. Bei Material L50-KS steigt die Bruchspannung bei Erhöhung der Sinter Temperatur zuerst von 48 auf 56 N/mm² an und fällt anschließend auf 52 N/mm² ab. Die Bruchspannung vom Werkstoff L92-KS erhöht sich mit steigender Sinter Temperatur zunächst von 49 auf 57 N/mm² und mündet in ein Plateau. Bei L105-KS kommt es zunächst zu einer Zunahme der Bruchspannung mit wachsender Sinter Temperatur von 53 auf 59 N/mm², welche bei weiterer Temperaturerhöhung konstant bleibt. Der Abfall der Bruchspannung ab einer Sinter Temperatur von 200 °C bei Material L50-KS kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund der niedrigeren Molmasse, im Vergleich zu den anderen Materialien, eine weitere Erhöhung der Sinter Temperatur eine abnehmende Materialverdichtung bewirken kann. Die großen Standardabweichungen der Bruchspannungen sind vermutlich auf ungleichmäßige Versuchsbedingungen zurückzuführen.

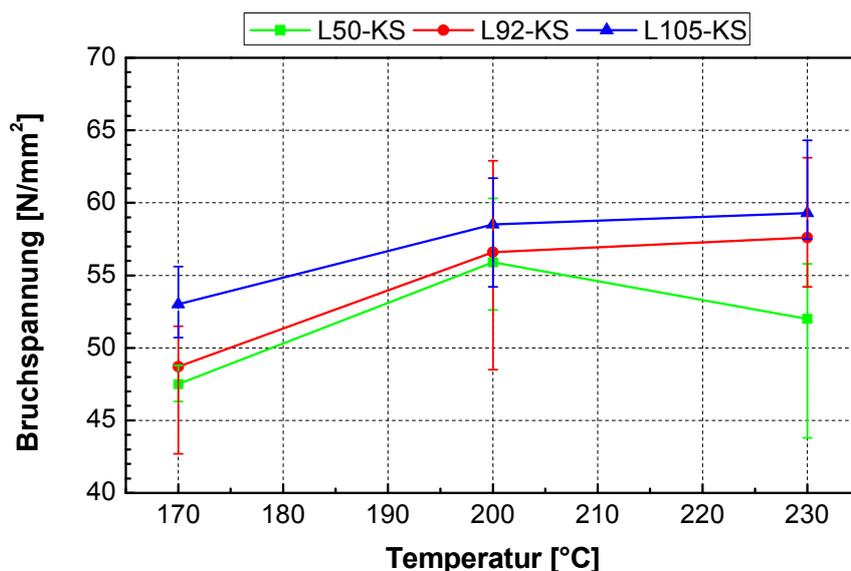


Abb. 4.18: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h.

Tabelle 4.15: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinter-temperatur bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinterzeit von 2 h, dargestellt in Abb. 4.18.

Temperatur [°C]		Bruchspannung [N/mm ²]		
		170	200	230
Material	L50-KS	47,5	55,9	52
	L92-KS	48,7	56,6	57,6
	L105-KS	53,0	58,5	59,3

Die Abbildungen der Bruchdehnung und -spannung als Funktion der Sinter-temperatur zeigen grundsätzlich, dass die Festigkeitseigenschaften der Materialien bei Erhöhung der Sintertemperatur von 170 auf 200 °C ansteigen. Dies lässt sich auf eine vollständige Verschmelzung der kristallinen Phase bei entsprechend erhöhter Temperatur durch ausreichende Entwirrung und Ketten-Verbindung zurückführen (Parasnis und Ramani, 1998). Der Grad an Verschmelzung der Partikel und Verdichtung des Volumens hängt von der Ketten-beweglichkeit von UHMWPE ab, die sich mit Steigerung der Verarbeitungs-temperatur verbessert. Gleichzeitig wird die Anzahl an Verschmelzungsfehlstellen, die mögliche Bruchinitiatoren sind, gesenkt. Daher kommt es bei 200 °C zu einer gleichmäßigeren Verschmelzung der Materialpartikel der untersuchten Werkstoffe und dies führt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Bei einer Sintertemperatur von 230 °C zeigt das Material L105-KS eine weitere Erhöhung der Bruchspannung. Bei den Materialien L50-KS und L92-KS fällt die Bruchspannung bei 230 °C Sintertemperatur wieder ab. Die Vernetzung und Verschlaufung von L105-KS wird bei diesen Temperaturen vermutlich durch die hohe Molmasse verbessert. Eine gute Materialverdichtung und optimiertes Dehnungsverhalten wird durch geringere Molmasse und breitere molekulare Gewichtsverteilung erreicht. Eine höhere Molmasse bewirkt eine zusätzliche Behinderung der eigenen Kettenmoleküle bei der Materialverdichtung (Gul et al., 2003; Wu et al., 2002).

4.5.1.3 Einfluss der Sinterzeit auf die mechanischen Kennwerte

In Abb. 4.19 und Tabelle 4.16 sind die Bruchdehnungen des Außenbereichs der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C dargestellt. Grundsätzlich zeigt sich keine Änderung der Bruchdehnung mit zunehmender Sinterzeit. Beim Material L50-KS liegt die Bruchdehnung bei unterschiedlichen Sinterzeiten zwischen 440 und 470 %. Die Bruchdehnung von L92-KS variiert zwischen 420 und 460 %, wobei ein leichter Abfall bei erhöhter Sinterzeit feststellbar ist. Der Werkstoff L105-KS zeigt eine Bruchdehnung bei unterschiedlichen

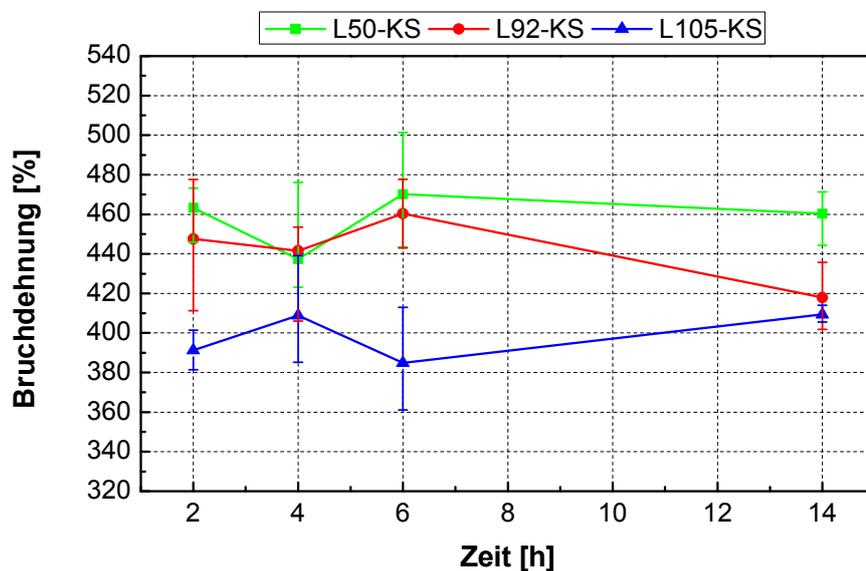


Abb. 4.19: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.

Tabelle 4.16: Bruchdehnung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.19.

Zeit [h]		Bruchdehnung [%]			
		2	4	6	14
Material	L50-KS	463,2	437,4	470,1	460,3
	L92-KS	447,5	441,6	460,3	417,9
	L105-KS	391,3	408,9	384,8	409,4

Sinterzeiten zwischen 380 und 410 %. Die Sinterzeit hat keinen Einfluss auf die Bruchdehnung des äußeren Rondensbereichs der untersuchten Materialien.

Die Bruchspannungen des Außenbereichs der verwendeten Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS werden als Funktion der Sinterzeit bei 5 MPa Sinterdruck und 200 °C Sinter Temperatur in der Abb. 4.20 und Tabelle 4.17 gezeigt. Das Material L50-KS weist bei unterschiedlichen Sinterzeiten eine Bruchspannung zwischen 50 und 55 N/mm² auf. Beim Werkstoff L92-KS liegt die Bruchspannung bei einer Sinterzeit zwischen 2 und 6 h in einem Bereich von 60 und 66 N/mm² und sinkt mit zunehmender Sinterzeit auf 52 N/mm². Das Material L105-KS zeigt

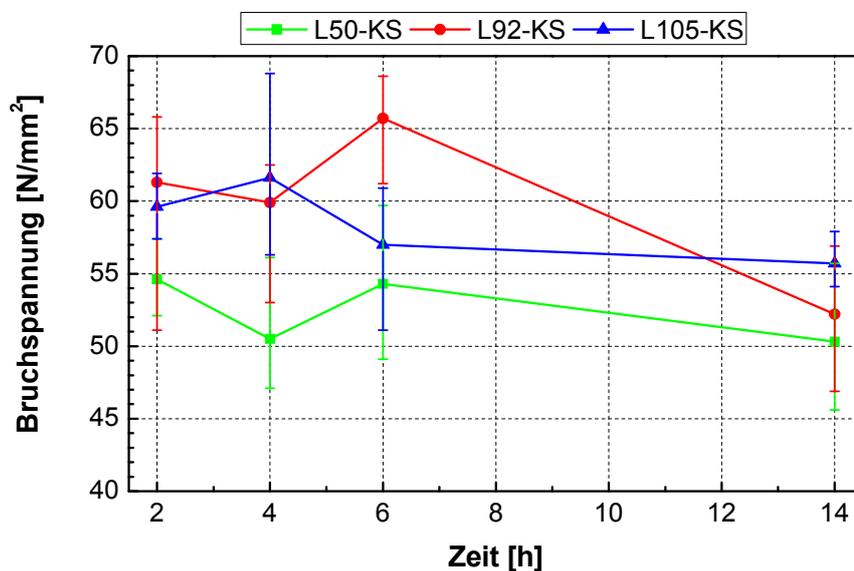


Abb. 4.20: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C.

Tabelle 4.17: Bruchspannung des Außenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.20.

		Bruchspannung [N/mm ²]			
		2	4	6	14
Material	Zeit [h]				
	L50-KS	54,6	50,5	54,3	50,3
	L92-KS	61,3	59,9	65,7	52,2
	L105-KS	59,6	61,6	57,0	55,7

eine Bruchspannung bei unterschiedlichen Sinterzeiten von 56 und 62 N/mm². Grundsätzlich lässt sich kein eindeutiger Einfluss der Sinterzeit auf die Bruchspannung im Außenbereich der Sinterenden der untersuchten Werkstoffe feststellen.

In Abb. 4.21 und Tabelle 4.18 sind die Bruchdehnungen im Innenbereich der Ronde der Werkstoffe L50-KS, L92-KS und L105-KS in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinteremperatur von 200 °C dargestellt. Der Vergleich zwischen den Bruchdehnungen im Außen- und Innenbereich zeigt leicht höhere Werte der Bruchdehnung im Innenbereich der Sinterenden. Es herrscht vermutlich in der Mitte der Ronde eine bessere Materialverdichtung, was zu besseren Festigkeitseigenschaften von UHMWPE führt. Die Bruchdehnung von L50-KS liegt bei unterschiedlichen Sinterzeiten in einem Bereich zwischen 440 und 500 %. Beim Material L92-KS zeigt die Bruchdehnung bei verschiedenen Sinterzeiten einen konstanten Verlauf im Bereich zwischen 430 und 450 %. Der Werkstoff L105-KS hat eine Bruchdehnung zwischen 390 und 430 % bei unterschiedlichen Sinterzeiten. Prinzipiell ist kein eindeutiger Einfluss der Sinterzeit auf die mechanischen Eigenschaften von UHMWPE festzustellen.

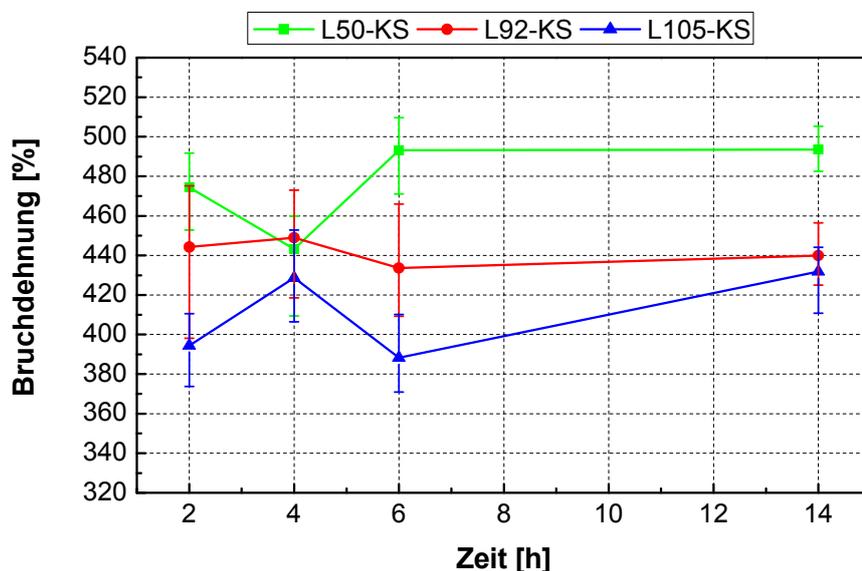


Abb. 4.21: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinteremperatur von 200 °C.

Tabelle 4.18: Bruchdehnung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.21.

Zeit [h]		Bruchdehnung [%]			
		2	4	6	14
Material	L50-KS	474,4	443,2	493,1	493,5
	L92-KS	444,2	448,9	433,6	439,9
	L105-KS	394,4	428,6	388,3	431,8

Abbildung 4.22 und Tabelle 4.19 zeigen die Bruchspannung des Innenbereichs der Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS als Funktion der Sinterzeit bei 5 MPa Sinterdruck und 200 °C Sintertemperatur. Es ergibt sich wie schon im Außenbereich ein zackiger Verlauf der Bruchspannungen. Die Bruchspannungen des Innenbereichs der untersuchten Materialien bewegen sich in ähnlichen Bereichen außer dem Material L50-KS bei 4 h. Beim Werkstoff L50-KS befindet sich die Bruchspannung bei unterschiedlichen Sinterzeiten in einem Bereich zwischen 48 bis 56 N/mm². Die Bruchspannung von L92-KS liegt bei verschiedenen Sinterzeiten zwischen 54 und 62 N/mm². Das Material L105-KS

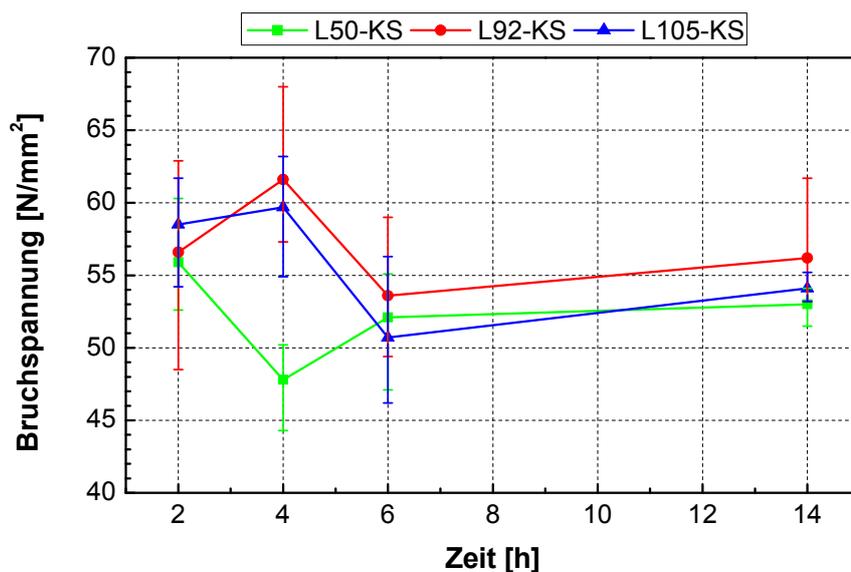


Abb. 4.22: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sintertemperatur von 200 °C.

Tabelle 4.19: Bruchspannung des Innenbereichs in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einem Sinterdruck von 5 MPa und einer Sinter Temperatur von 200 °C, dargestellt in Abb. 4.22.

		Bruchspannung [N/mm ²]			
		2	4	6	14
Material	Zeit [h]				
	L50-KS	55,9	47,8	52,1	53
	L92-KS	56,6	61,6	53,6	56,2
	L105-KS	58,5	59,7	50,7	54,1

weist eine Bruchdehnung bei unterschiedlichen Sinterzeiten zwischen 51 und 60 N/mm² auf. Die Sinterzeit zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Bruchspannung im Innenbereich der Ronden.

Grundsätzlich zeigen die Abbildungen der Bruchdehnung und -spannung in Abhängigkeit der Sinterzeit, dass die Sinterzeit für die mechanischen Kennwerte eine untergeordnete Rolle spielt. In der Regel nimmt die Bruchspannung mit zunehmender Sinterzeit leicht ab, die Bruchdehnung jedoch bleibt bei Erhöhung der Sinterzeit annähernd konstant. Dies beweist eine thermische Stabilität der untersuchten Werkstoffe gegenüber langandauernde Temperatur- und Druckbelastung. Auch bei der Überprüfung des Oxidationsindex mittels IR-Spektroskopie und der Oxidationstemperatur mittels DSC konnte kein thermisch-oxidativer Abbau festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass bei den untersuchten Werkstoffen eine vollständige Aufschmelzung der Partikel nach einer Sinterzeit von 2 h geschieht. Die Materialien L50-KS, L92-KS und L105-KS haben bereits bei einer Sinterzeit von 2 h Werte der mechanischen Zugeigenschaften im maximalen Bereich erreicht. Die weitere Erhöhung der Sinterzeit bringt keine weitere Verbesserung der Festigkeitseigenschaften von UHMWPE mit sich. Zudem dürfte im Kern der Ronden vermutlich eine gleichmäßigere Materialverteilung herrschen, was zu leicht höheren Werten der Bruchdehnung und -spannung führt.

4.5.2 Viskoelastische Eigenschaften mittels DMA

Um die Einflüsse der Sinterparameter auf die Steifigkeit und das Energieaufnahmevermögen von UHMWPE zu überprüfen, wurden vier Proben aus Material L92-KS dynamisch-mechanische Analysen durchgeführt. Dabei wurde eine Sinterprobe mit den Standardeinstellungen bei 5 MPa, 200 °C und 2 h, zwei Proben bei einer Sintertemperatur von 170 und 230 °C und 5 MPa und 2 h und eine Probe bei einer Sinterzeit von 14 h und 5 MPa und 200 °C verwendet.

In Abb. 4.23 sind der Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Temperatur der

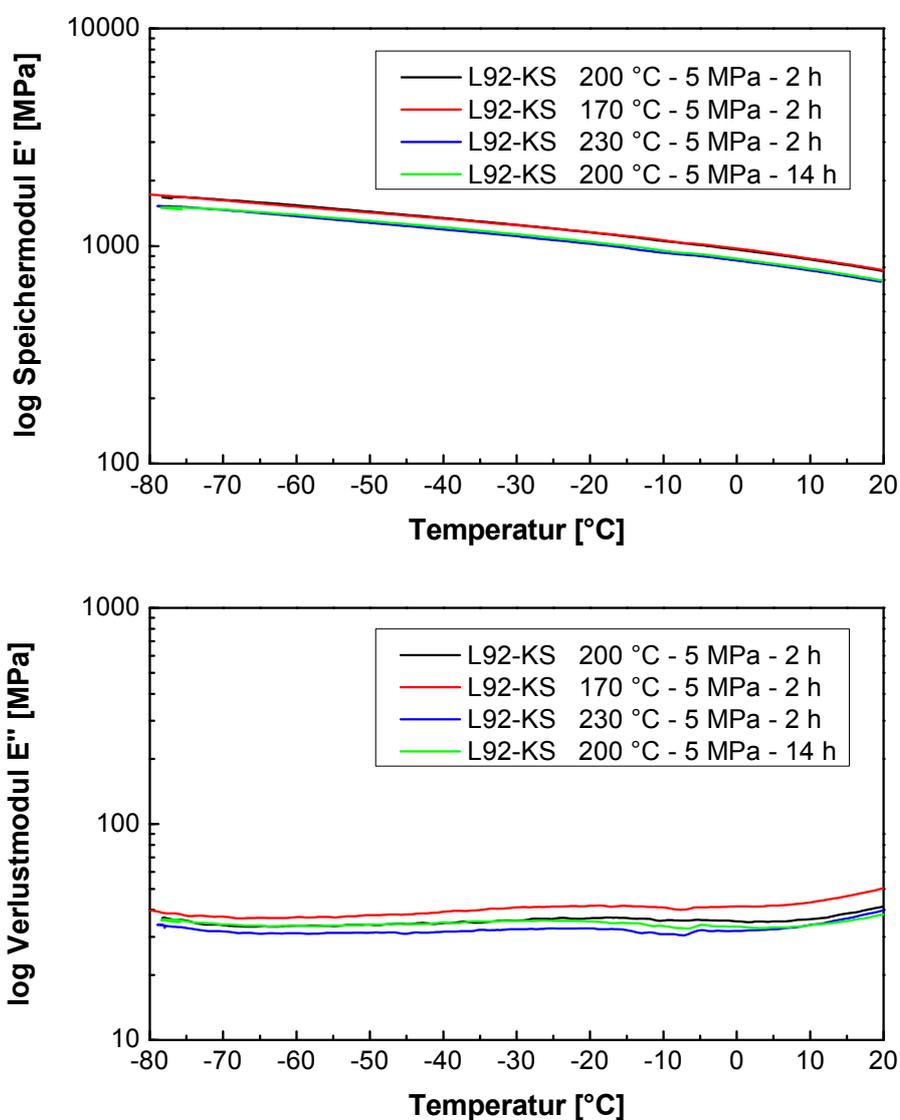


Abb. 4.23: Speicher- und Verlustmodul (E' , E'') von unterschiedlich gesinterten Proben des Werkstoffs L92-KS.

vier angeführten Proben dargestellt. Es ergeben sich lediglich insignifikante Unterschiede für die bei unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten Proben, wobei sich die höchsten Werte für den Speicher- und Verlustmodul für die Probe L92-KS 170°C ergeben. Der Speichermodul ist ein Maß für die Steifigkeit und zeigt ein vermutlich steiferes Verhalten für die Probe mit der geringsten Sinter Temperatur.

Die drei anderen UHMWPE-Proben mit unterschiedlichen Sinterparametern zeigen ähnliche Speicher- und Verlustmoduli ohne signifikante Unterschiede.

Laut Angaben des Materialherstellers sollte sich ein möglicher nicht-oxidativer Abbau der gesinterten Proben im Verlustfaktor $\tan \delta$ bei -30 °C abbilden. Aus diesem Grund ist in Abb. 4.24 der Verlustfaktor $\tan \delta$ der vier Materialproben als Funktion der Temperatur dargestellt. Daraus ist eine Zunahme von $\tan \delta$ mit steigender Probentemperatur ersichtlich. Im Temperaturbereich von -30 °C ist keine Änderung des Kurvenverlaufs erkennbar. Aus diesem Grund kann darauf geschlossen werden, dass durch den Sintervorgang kein nicht-oxidativer Abbau des Materials stattgefunden hat.

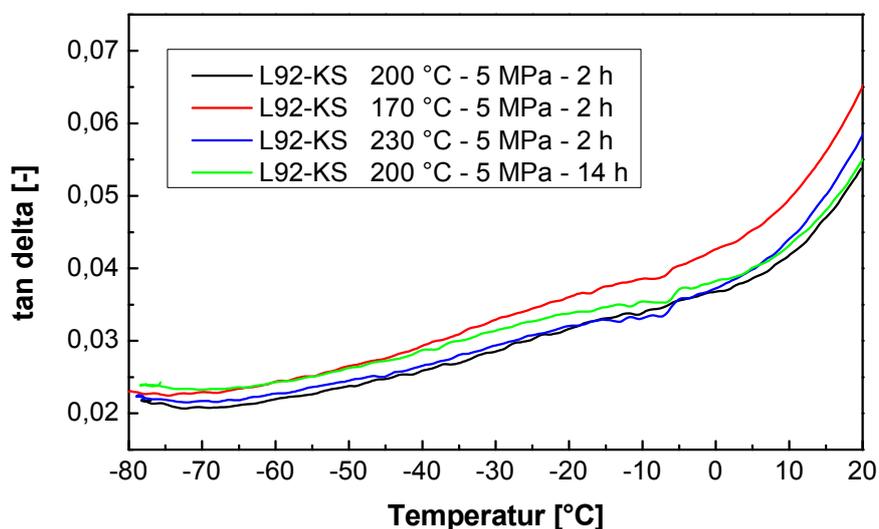


Abb. 4.24: Verlauf des Dämpfungsfaktors $\tan \delta$ von unterschiedlich gesinterten Proben des Werkstoffs L92-KS.

4.6 Analyse der Oberflächenstruktur an mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben mit unterschiedlicher Molmasse sowie unterschiedlicher Additivierung mittels REM

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen diskutiert. Es wird auf den Einfluss von Molmasse, Kalziumstearat und Sinterparameter auf die Oberflächenstruktur von UHMWPE eingegangen. Die Probekörper für die mikroskopischen Untersuchungen waren deformierte Zugprüfkörper.

4.6.1 Einfluss der Molmasse auf die Oberflächenstruktur

In Abb. 4.25 sind ein Überblicksbild bei 100-facher Vergrößerung und Detailbilder bei 500-facher und 2000-facher Vergrößerung von Sinterprobe L50-KS, hergestellt bei den Standardsintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit, dargestellt. Abbildung 4.25a zeigt eine homogene Oberflächenstruktur von L50-KS. Die Partikel sind gut miteinander verschmolzen und lassen nur leicht Korngrenzen erahnen. Diese durchziehen das Stoffgefüge als feine weiße Adern und kennzeichnen den Kontakt der einzelnen Partikel. Die gleichmäßige Oberflächenstruktur lässt auf eine gute Verdichtung des Werkstoffes und eine einheitliche Materialstruktur schließen. Abbildung 4.25b zeigt ein repräsentatives Detailbild der Topographie des Materials L50-KS bei 500-facher Vergrößerung und Abb. 4.25c zeigt ein Detailbild mit besonderen Erscheinungsmerkmalen bei 2000-facher Vergrößerung. Auch bei höheren Vergrößerungen erscheint die Struktur von L50-KS glatt und kompakt verschmolzen. Bei höherer Vergrößerung wirkt die Oberfläche wie ein schuppenartiges Geflecht. Wu et al. (2002) entdeckten ähnliche Strukturen, die sie als verbundene UHMWPE Fibrillen mit molekularem Kontakt über Korngrenzen hinaus interpretierten. In diesem Fall entstanden die Verschmelzungsdefekte bei ausreichender Verdichtung der Partikel und bei Abbau von Poren und Lücken (Wu et al., 2002).

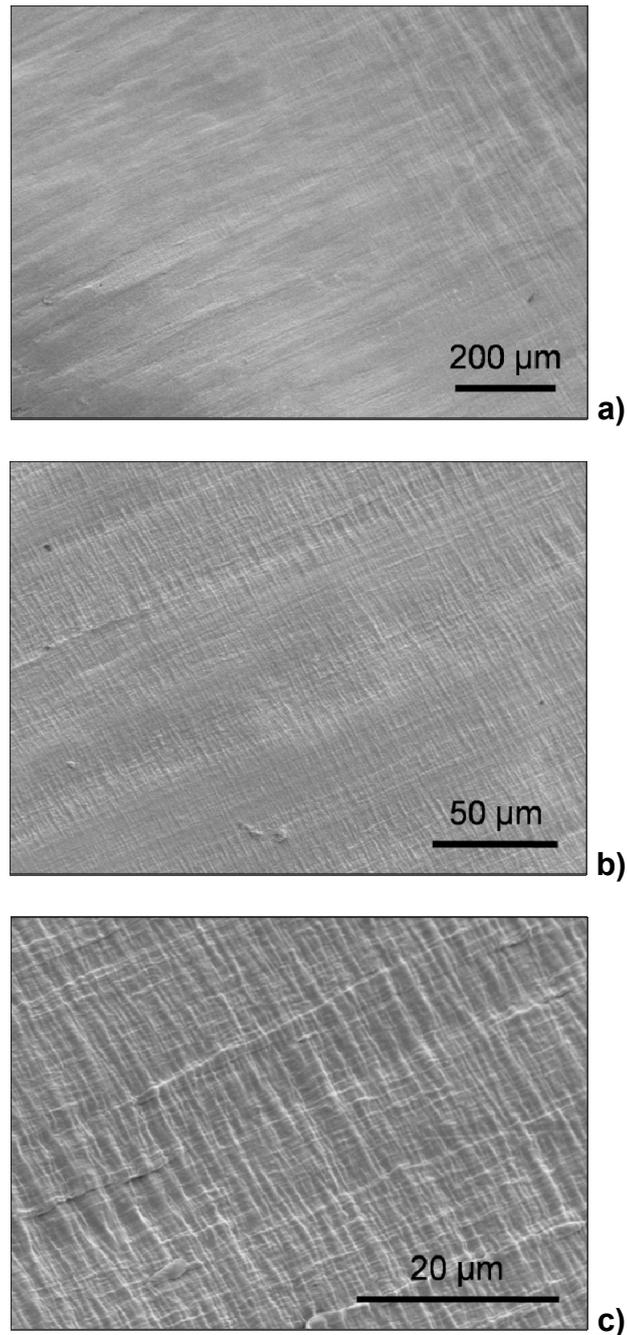


Abb. 4.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L50-KS bei **a)** 100-facher, **b)** 500-facher und **c)** 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.

Abbildung 4.26 zeigt ein Überblicksbild bei 100-facher Vergrößerung und Detailbilder bei 500-facher und 2000-facher Vergrößerung des Materials L92-KS, hergestellt bei den Standardsintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit. Die Oberflächenstruktur dieser Probe präsentiert sich in Abb. 4.26a sehr unruhig mit vielen Unebenheiten. Kennzeichnend für diese Struktur sind runde Vertiefungen mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm über

der gesamten Oberfläche. Teilweise erstrecken sich längliche und runde Einschnitte über die Probe, die die Topographie nicht einheitlich erscheinen lassen. Es liegt eine ungleichmäßige Materialstruktur mit scheinbaren Defekten vor. Repräsentative Detailbilder der Topographie mit Vergrößerung von 500 und 2000 sind in Abb. 4.26b bzw. Abb. 4.26c gezeigt. Diese zeigen Schleifriefen mit

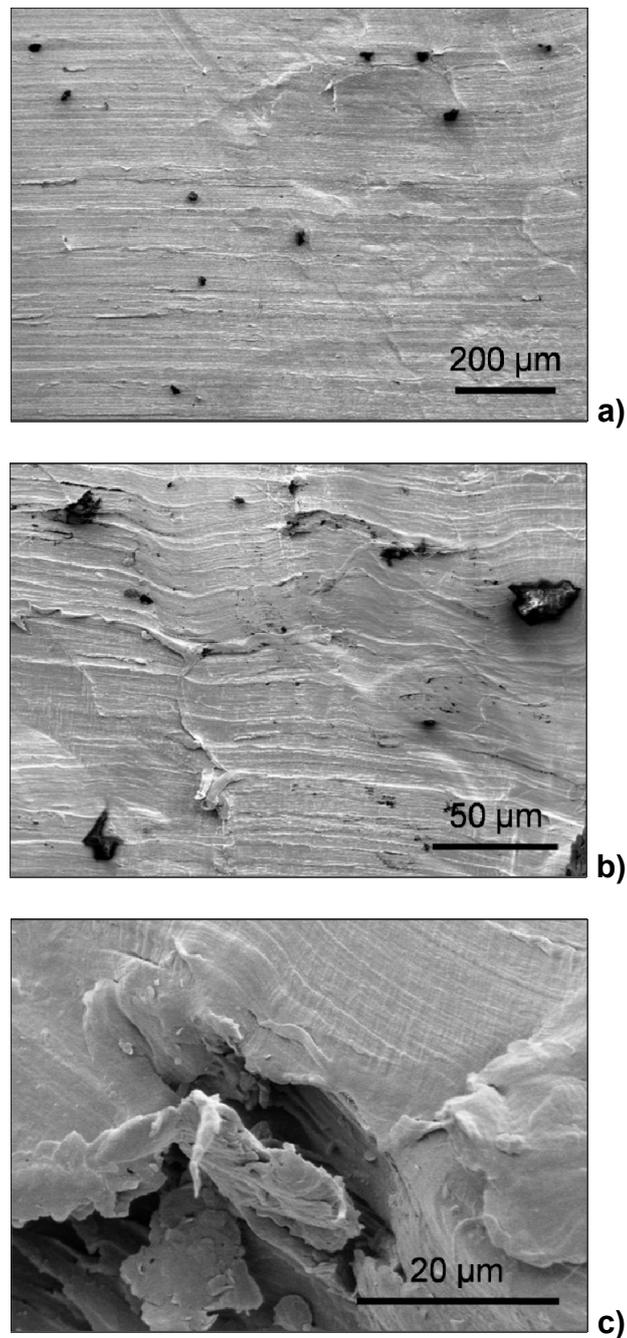


Abb. 4.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei **a)** 100-facher, **b)** 500-facher und **c)** 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.

vereinzelt dunklen Punkten, sodass die Struktur hügelig erscheint. Bei zunehmender Vergrößerung ist eindeutig eine tiefe Lücke im Materialgefüge zu erkennen. Dies könnte auf einen wachsenden Riss oder auf eine luftgefüllte Pore hinweisen.

In Abb. 4.27 sind ein Überblicksbild bei 100-facher Vergrößerung und Detailbilder bei 500-facher und 2000-facher Vergrößerung des Werkstoffs L105-KS, hergestellt bei den Standardsintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit dargestellt. Abbildung 4.27a zeigt eine ungleichmäßige Oberflächenstruktur mit runden Merkmalen. Dabei wirken die bis zu 50 µm großen Rundungen wie unterschiedliche Materialmorphologien, die zwischen den Partikeln sitzen. Davon abgesehen ist die Topographie kompakt verdichtet, was sogar Korngrenzen kaum sichtbar macht. Ein repräsentatives Detailbild der Topographie des Werkstoffs L105-KS ist in Abb. 4.27b bei 500-facher Vergrößerung dargestellt. Der Phasenübergang zwischen glatter Oberfläche und einem wahrscheinlich unvollständig aufgeschmolzenen Partikel ist darin gut zu erkennen. Ein Detailbild mit besonderen Erscheinungsmerkmalen ist in Abb. 4.27c bei 2000-facher Vergrößerung gezeigt. Darin ist eine leichte Erhebung eines Feststoffes und angrenzend das aufgeschmolzene Material erkennbar. Dies könnte auf ein Korn des Kalziumstearats zurückzuführen sein.

Ein Vergleich der REM-Bilder der drei Materialien mit unterschiedlicher Molmasse zeigt, dass die Topographie mit zunehmender Molmasse unruhiger wird und mehr Fehlstellen im Material auftreten. Eine bessere Materialverdichtung bzw. -vernetzung kann durch niedrigere Molmasse und breitere molekulare Gewichtsverteilung entstehen (Gul et al., 2003). Daher zeigt die Probe L50-KS mit der niedrigsten Molmasse (Abb. 4.25a) eine homogene Struktur während die Proben L92-KS (Abb. 4.26a) und L105-KS (Abb. 4.27a) mit höherer Molmasse Defekte zeigen, welche auf erschwerte Verarbeitung hindeuten. Auf der Oberfläche des Werkstoffes L92-KS scheinen sich Luftporen zu befinden. Beim Material L105-KS befinden sich wahrscheinlich unaufgeschmolzene Partikel auf der Oberflächenstruktur, die zu unterschiedlichem Gefüge führen. In anderen Untersuchungen wurden bereits Verschmelzungsanomalien auf agglomeriertes Kalziumstearat als Additiv zurückgeführt (Gul et al., 2003). Es ist anzunehmen,

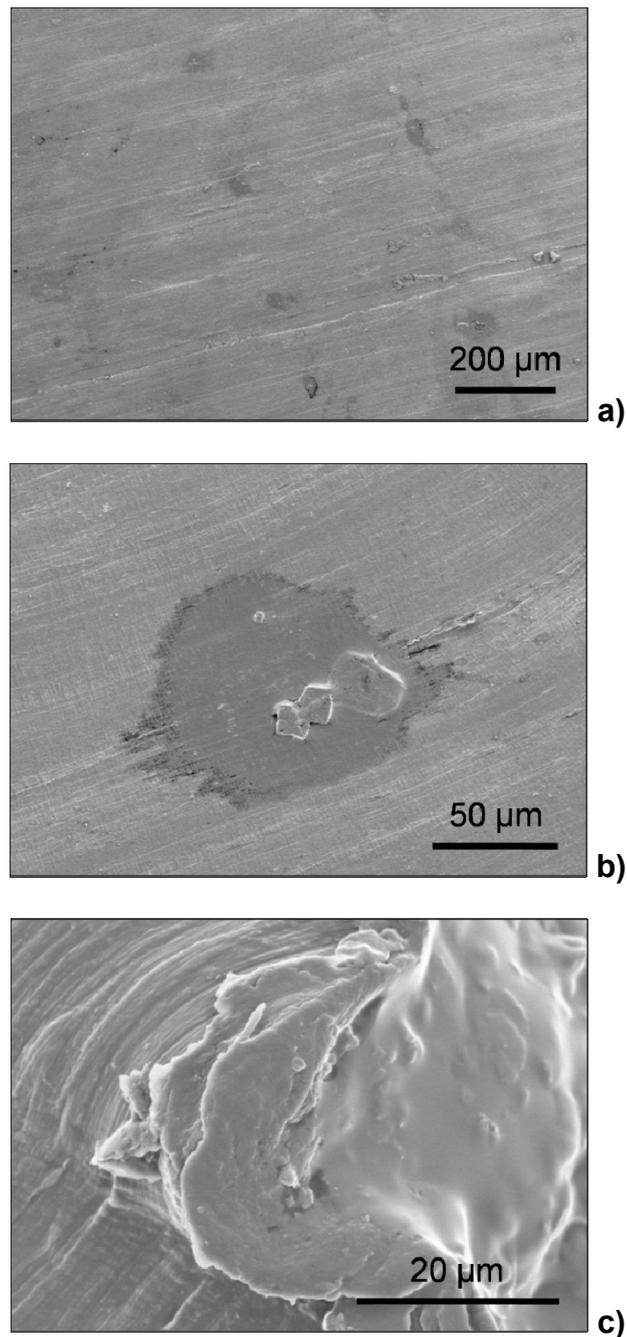


Abb. 4.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L105-KS bei **a)** 100-facher, **b)** 500-facher und **c)** 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.

dass mit Steigerung der Molmasse eine zunehmende Behinderung der Materialverdichtung auftritt. In den Werkstoffen mit der höheren Molmasse befinden sich Fehlstellen, die vielleicht ihren Ursprung in der Aufschmelzung und Homogenisierung des Polymers in dem 2-Phasen-Prozess (vgl. Kapitel 2.3 Verschmelzung und Defekte von UHMWPE beim Presssintern) haben (Wu et al.,

2002). Die zunehmende Anzahl an Verschlaufungen, hervorgerufen durch die hohe molare Masse, erschwert dem Additiv Kalziumstearat eventuell auch als Trennmittel vollständig zu fungieren.

Die höhere molare Masse führte zu einer höheren Anzahl an Verschlaufungen, wodurch der Gelwert und die Bruchspannung stiegen. Mit zunehmender Molmasse waren ein Anstieg der Festigkeit und ein Sinken der Elastizität von UHMWPE beobachtbar. Durch die wachsende Festigkeit des Materials kommt es zum Abfall der Kristallinität und der Bruchdehnung. Die Oberflächenstruktur erklärt das frühere Materialversagen, indem die Topographie mit Zunahme der Molmasse unruhiger wird und die Anzahl an Defekten und Fehlstellen im Werkstoff steigt.

4.6.2 Einfluss des Kalziumstearats auf die Oberflächenstruktur

Abbildung 4.28 zeigt ein Überblicksbild der Topographie bei 100-facher Vergrößerung und Detailbilder bei 500-facher und 2000-facher Vergrößerung des Werkstoffs L92 ohne Kalziumstearat, hergestellt bei den Standardsinter-einstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit. Es sind unterschiedlich dunkle und helle Bereiche der Topographie von L92 in Abb. 4.28a sichtbar, die auf die Verteilung von Partikel hinweisen könnten. Die ganze Topographie ist durch Schleifriefen gekennzeichnet, die durch das Abschälen der Folien eingebracht werden. Ansonsten wirkt die Materialstruktur glatt mit vereinzelt kleinen punktförmigen Erhebungen.

Verglichen mit der Oberflächenstruktur des Werkstoffs L92-KS mit Kalziumstearat (Abb. 4.26) zeigt sich, dass die schwarzen Punkte bei der Probe L92-KS dominieren. Die Oberfläche der Probe L92 zeigt unterschiedlich hell- und dunkelgraue Bereiche mit Höhenunterschieden, die vielleicht auf den fehlenden Einfluss des Trennmittels zurück-zuführen sind. Davon abgesehen wirkt die Topographie des ungefüllten Materials L92 deutlich ruhiger und glatter als der kalziumgefüllte Werkstoff L92-KS.

Abbildung 4.28b zeigt ein repräsentatives Detailbild der Topographie des Materials L92 bei 500-facher Vergrößerung und Abb. 4.28c zeigt ein Detailbild mit besonderen Erscheinungsmerkmalen bei 2000-facher Vergrößerung. Es ist eine relativ glatte Oberfläche zu sehen, die ein 20 µm großes mögliches Sinterkorn und

weitere kleine punktförmige Gebilde aufweist. Bei 2000-facher Vergrößerung sieht die Erhebung wie ein Korn aus, das auch eine klare Oberflächenstrukturierung erkennen lässt. Grundsätzlich ist aufgrund verschiedener Strukturmerkmale kein signifikanter Einfluss von Kalziumstearat auf die Oberflächenmorphologie feststellbar.

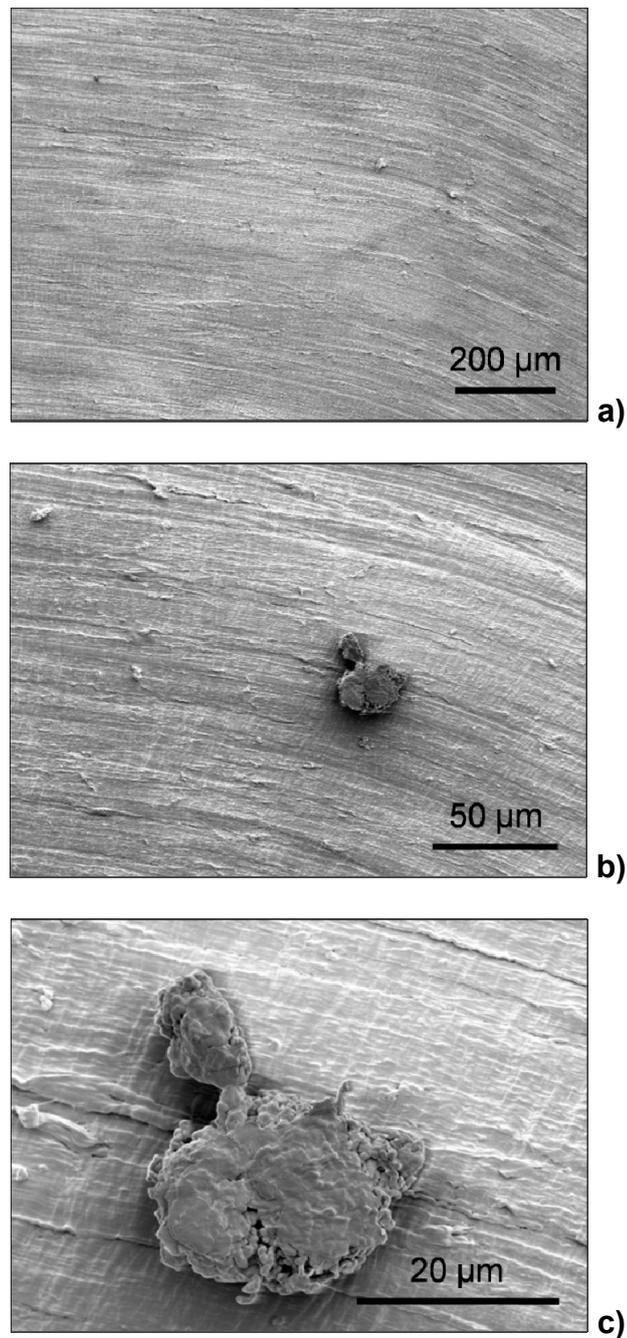


Abb. 4.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92 bei **a)** 100-facher, **b)** 500-facher und **c)** 2000-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.

Der Einsatz von Kalziumstearat führt zu einer dichteren Packungsordnung, die zu stärkerer Verschmelzung zwischen den Partikeln und weniger strukturellen Defekten führt. Proben, die mit Kalziumstearat gefüllt sind, haben weichere und homogenere Oberflächenstrukturen (Utsumi et al., 2002).

4.6.3 Einfluss der Sinterparameter auf die Oberflächenstruktur

In Abb. 4.29 sind ein Überblicksbild bei 100-facher Vergrößerung und ein Detailbild bei 500-facher Vergrößerung des Werkstoffs L92-KS, hergestellt bei den Sinterereinstellungen von 5 MPa Druck, 170 °C Temperatur und 2 h Zeit dargestellt. Abbildung 4.29a zeigt das Überblicksbild der Oberfläche, die eine feine Struktur mit verschiedenen Grauzonen aufweist. Es lassen sich unterschiedliche Partikel und kleine spikeartige Erhebungen erahnen. Ein Detailbild der Oberflächenstruktur der bei einer Sintererempertur von 170 °C hergestellten Probe von Werkstoff L92-KS ist in Abb. 4.29b bei 500-facher Vergrößerung gezeigt. Die Oberfläche wirkt leicht zerklüftet mit quer verlaufenden Striemen und punktförmigen schwarzen Merkmalen.

Beim Vergleich des Materials L92-KS, hergestellt bei einer Sintererempertur von 200 °C (Abb. 4.26) und 170 °C (Abb. 4.29), fällt auf, dass die bei höherer Sintererempertur hergestellte Probe eine durchgehend graue Oberflächenstruktur mit schwarzen punktförmigen Merkmalen zeigt, während die bei niedrigerer Sintererempertur hergestellte Probe eine fleckenartige Topographie hat. Die Bilder deuten darauf hin, dass bei einer niedrigeren Sintererempertur eine unvollständige Aufschmelzung der Partikel stattfindet, was die dunklen Erhebungen erklären würde, die wie unaufgeschmolzenes Material erscheinen. Die Voraussetzung zur Entstehung von Defekten im Sintermaterial sind mangelhaft aufgeschmolzene Korngrenzen. In mehreren Untersuchungen wurden die Bruchstellen im Werkstoff in Zusammenhang mit dieser Art von Defekten gebracht. Somit sind unter anderem Fehlstellen im Kunststoff für die Bruchinitiation und -fortpflanzung verantwortlich (Wu et al., 2002).

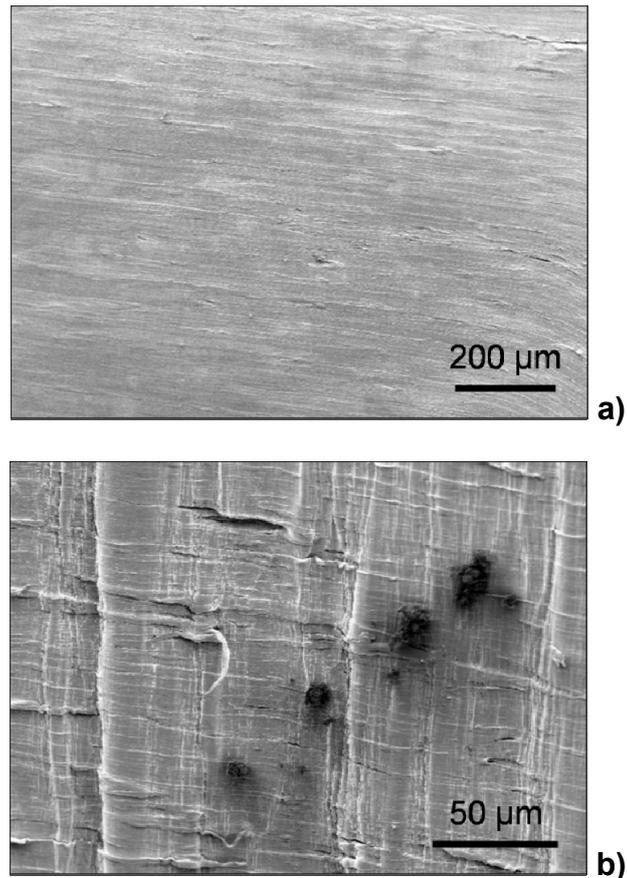


Abb. 4.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei **a)** 100-facher und **b)** 500-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 170 °C Sintertemperatur und 2 h Sinterzeit.

Mit steigender Sintertemperatur verbesserte sich die Verschmelzung der Pulverpartikel und es erhöhte sich dadurch der Gelwert, die Bruchdehnung und -spannung (vgl. Kapitel 4.2 Gelwert von mit unterschiedlichen Sinterparametern hergestellten UHMWPE-Proben und Kapitel 4.5.1.2 Einfluss der Sintertemperatur auf die mechanischen Kennwerte). Die zunehmende Materialverdichtung ist auch in der Oberflächenstruktur erkennbar. Bei geringer Sintertemperatur wirkt die Topographie des Materials leicht unruhig und fleckenartig, das vermutlich auf unaufgeschmolzene Partikel deutet. Mit Erhöhung der Sintertemperatur scheint die Struktur kompakt und durchgehend grau zu sein.

Abbildung 4.30 zeigt ein Überblicksbild der Topographie bei 100-facher Vergrößerung und ein Detailbild bei 500-facher Vergrößerung des Werkstoffs L92-KS, hergestellt bei den Sintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 14 h Zeit. Abbildung 4.30a zeigt das Überblicksbild der Oberfläche, die eine einheitlich graue und glatte Struktur aufweist. Es sind deutlich Korngrenzen und

längliche Schlieren, die vermutlich durch das Abschälen der Folien eingebracht worden sind, zu erkennen. Ein Detailbild der Oberflächenstruktur der bei 14 h Sinterzeit hergestellten Probe von Werkstoff L92-KS ist in Abb. 4.30b bei 500-facher Vergrößerung gezeigt. Darin sind quer verlaufende Striemen und bis zu 50 μm große Erhebungen sichtbar.

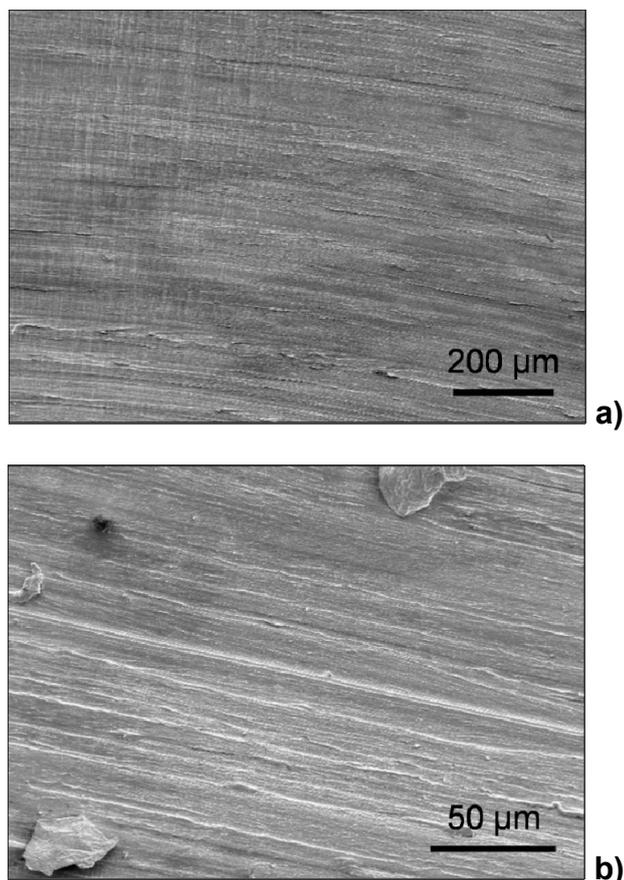


Abb. 4.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Materials L92-KS bei **a)** 100-facher und **b)** 500-facher Vergrößerung bei 5 MPa Sinterdruck, 200 °C Sintertemperatur und 14 h Sinterzeit.

Beim Vergleich des Materials L92-KS, hergestellt bei einer Sinterzeit von 2 h (Abb. 4.26) und 14 h (Abb. 4.30) fällt auf, dass beide Oberflächenstrukturen kompakt erscheinen, was auf eine vollständige Aufschmelzung und Verdichtung der Pulverpartikel zurückzuführen ist. Grundsätzlich wirken die Strukturen homogen mit sichtbaren Korngrenzen. Die Topographie der bei kürzerer Sinterzeit hergestellten Probe zeigt schwarze punktförmige Merkmale, die auf der Oberfläche der bei längerer Sinterzeit hergestellten Probe nicht vorhanden sind. Durch die längere Sinterzeit werden vermutlich Fehlstellen und Defekte im Werkstoff

reduziert. Die quer verlaufenden Striemen kommen wahrscheinlich vom Abschälen der Ronden und zeigen sich auf beiden Oberflächen.

Die Sinterzeit zeigte jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des UHMWPE. Mit zunehmender Sinterzeit fällt der Gelwert leicht ab und die Bruchdehnung und -spannung bleiben konstant. Die Topographie wirkt bei kurzer und langer Sinterzeit kompakt und homogen mit sichtbaren Korngrenzen.

4.7 Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE

Um den Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften von UHMWPE zu bestimmen, wurden Untersuchungen aus Sinterproben, hergestellt bei den Standardsintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit, aus Rohstoffen mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen durchgeführt. Die Tabelle 4.20 beinhaltet die ermittelten Werte der Kristallinität, der Bruchdehnung und des Gelwertes der Probe L50-KS mit zufällig verteilter Korngröße, der Probe L50-KS¹ mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0 – 100 µm und der Probe L50-KS² mit einer Korngrößenverteilung zwischen 100 – 200 µm.

Tabelle 4.20: Vergleich der ermittelten Materialdaten Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE unterschiedlicher Korngrößenverteilungen.

Material	Korngröße [µm]	Kristallinität [%]		Bruchdehnung [N/mm ²]		Gelwert [%]
		Außen	Innen	Außen	Innen	Innen
L50-KS	0 – 300	37,9	38,1	463,2	474,4	43,9
L50-KS ¹	0 – 100	37,9	39,7	466,7	487,3	44,5
L50-KS ²	100 – 200	37,7	40,1	466,7	488,3	46,3

Die Kristallinität im Außenbereich der Ronden zeigt keine Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung und liegt bei 38 %. Im Innenbereich schwankt die Kristallinität minimal in einem Bereich zwischen 38 und 40 %. Die ermittelten Werte der Bruchdehnung liegen im Außenbereich zwischen 463 und 467 %. Im

Innenbereich der Ronden kommt es zu einer Bruchdehnung im Bereich zwischen 474 und 489 %. Der Gelwert bewegt sich in Abhängigkeit der Korngröße zwischen 44 und 46 %. Dementsprechend kann kein Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften der gesinterten Proben festgestellt werden.

4.8 Einfluss des Kalziumstearats auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE

Um den Einfluss der Kalziumstearats auf die Eigenschaften von UHMWPE zu bestimmen, wurden Untersuchungen aus Sinterproben, hergestellt bei den Standardsintereinstellungen von 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit, durchgeführt. In der Tabelle 4.21 sind die ermittelten Werte der Kristallinität, der Bruchdehnung und des Gelwertes der Werkstoffe L92-KS mit Kalziumstearat und L92 ohne Kalziumstearat aufgelistet.

Die Kristallinität des Werkstoffs L92 ist sowohl im Außen- als auch im Innenbereich höher als die Kristallinität von L92-KS. Im Außenbereich liegt die Kristallinität zwischen 36 % für L92-KS und 39 % für L92 und im Innenbereich kommt es zu einer Kristallinität im Bereich zwischen 35 und 37 %. Der monotone Zugversuch zeigt, dass es beim Material mit Kalziumstearat zu höheren Bruchdehnungen kommt. Im Außenbereich erreicht der Werkstoff L92-KS eine Bruchdehnung von 447 %, wobei die Bruchdehnung von L92 nur bei 407 % liegt. Die Bruchdehnung des Innenbereichs der Ronden zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Materialien und befindet sich bei ungefähr 440 %. Der Gelwert liegt bei L92-KS bei 70 % und bei L92 bei 90 %. Die Verwendung von Kalziumstearat als Additiv zeigt einen deutlich niedrigeren Vernetzungsgrad.

Die deutlichen Unterschiede bei der Bruchdehnung im Außenbereich und beim Gelwert zeigen, dass Kalziumstearat einen Einfluss auf das Presssintern hat. Als Trennmittel bewirkt Kalziumstearat eine bessere Aufteilung der UHMWPE-Partikel im Material und führt zu einer besseren Packungsdichte (Utsumi et al., 2002). Daher hat L92-KS vermutlich eine höhere Bruchdehnung und einen niedrigeren Gelwert.

Tabelle 4.21: Vergleich der ermittelten Materialdaten Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE mit und ohne Kalziumstearat.

Material	Kristallinität [%]		Bruchdehnung [N/mm ²]		Gelwert [%]
	Außen	Innen	Außen	Innen	Innen
L92-KS	35,7	34,7	447,5	444,2	69,9
L92	38,6	37,4	407,5	436,8	88,3

4.9 Einfluss der Pressform auf die Eigenschaften Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE

In diesem Kapitel werden Eigenschaftskennwerte von an der Laborpresse und an der Produktionspresse gesinterten Proben verglichen. Die Tabelle 4.22 beinhaltet die Kristallinität, die Bruchdehnung und den Gelwert der Proben aus dem Labor L50-KS, L92-KS und L105-KS, hergestellt bei den Sintereinstellungen 5 MPa Druck, 200 °C Temperatur und 2 h Zeit, und der Proben aus der Produktion P50-KS, P92-KS und P105-KS, hergestellt bei den Sintereinstellungen 4,2 MPa Druck, 220 °C Temperatur und 11 h Zeit. Die abweichende Sinterzeit ist auf die unterschiedliche Größe der Pressform zurückzuführen.

Beim Vergleich der Proben L50-KS und P50-KS zeigen sich gute Übereinstimmungen der Eigenschaftswerte. Die Kristallinität liegt im Außenbereich der Ronde von L50-KS bei 38 % und von P50-KS bei 39 %. Im Innenbereich schwankt die Kristallinität zwischen 38 % für die Laborware und 41 % für die Produktionsware. Die Bruchdehnung zeigt gute Deckung der Labor- und Produktionswerte, wobei diese im Außenbereich der Ronde zwischen 460 und 465 % liegt. Im Innenbereich befindet sich die Bruchdehnung für L50-KS und P50-KS in einem Bereich zwischen 475 und 480 %. Der Gelwert der Labor- und Produktionsware stimmt gut überein, da der Vernetzungsgrad bei L50-KS bei 44 % und bei P50-KS bei 46 % liegt.

Die Gegenüberstellung der Eigenschaftswerte der Proben L92-KS und P92-KS zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Kristallinität liegt im Außenbereich der Ronde von der Laborware bei 36 % und von der Produktionsware bei 37 %. Der

Innenbereich zeigt eine Kristallinität von 35 % bei L92-KS und von 39 % bei P92-KS. Die Bruchdehnung im Außenbereich schwankt zwischen Labor und Produktion in einem Bereich zwischen 410 und 450 %. Der Vergleich der Bruchdehnung im Innenbereich der Ronde zeigt eine gute Übereinstimmung mit 445 % für L92-KS und mit 440 % für P92-KS. Beim Gelwert kommt es zu einem leichten Unterschied zwischen Labor- und Sinterware. Bei der Probe L92-KS liegt der Gelwert bei 70 %, während er bei Probe P92-KS bei 57 % liegt.

Auch bei den Proben L105-KS und P105-KS stimmen die Eigenschaftswerte gut überein. Im Außenbereich der Ronde liegt die Kristallinität der Laborware bei 37 % und der Produktionsware bei 38 %. Die Kristallinität im Innenbereich liegt bei 37 % für L105-KS und bei 39 % für P105-KS. Die Bruchdehnung der Labor- und Sinterware deckt sich im Außenbereich und liegt bei 390 %. Beim Vergleich von Labor und Produktion schwankt die Bruchdehnung im Innenbereich der Ronde in einem Bereich zwischen 395 und 410 %. Der Gelwert unterscheidet sich bei beiden Proben und liegt bei L105-KS bei 85 % und bei P105-KS bei 76 %.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich bei den verwendeten Sinterparametern keine Unterschiede im Materialverhalten von an der Laborpresse und an der Produktionspresse hergestellten Proben ergeben.

Tabelle 4.22: Vergleich der ermittelten Materialdaten von UHMWPE beim Presssintern im Labor und in der Produktion.

Material	Kristallinität [%]		Bruchdehnung [N/mm ²]		Gelwert [%]
	Außen	Innen	Außen	Innen	Innen
L50-KS	37,9	38,1	463,2	474,4	43,9
P50-KS	39,4	40,7	461,0	478,9	45,5
L92-KS	35,7	34,7	447,5	444,2	69,9
P92-KS	37,2	38,7	412,8	438,6	56,9
L105-KS	36,8	36,8	391,3	394,4	84,6
P105-KS	37,7	38,5	389,0	411,7	75,6

Beim Vergleich der Kristallinität zwischen Außen- und Innenbereich der Ronden der untersuchten Werkstoffe ist zu erkennen, dass die Kristallinität der Produktionswaren im Innenbereich leicht höher als im Außenbereich ist. Grund dafür ist die ungleichmäßige Temperaturverteilung über den gesamten Querschnitt der Ronden. Durch die langsamere Abkühlung im Innenbereich bilden sich dort mehr kristalline Anteile aus und die Kristallinität ist höher. Da der Querschnitt der Laborronden sehr klein ist, tritt dieser Effekt bei der Laborware nur bedingt ein.

Bei der Bruchdehnung ergeben sich teilweise leichte Unterschiede zwischen Labor und Produktion. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der unterschiedlich große Querschnitt der Ronden zu unterschiedlicher Materialverschmelzung führt. Beim kleinen Querschnitt der Laborrunde liegt der Außen- und Innenbereich nah beieinander und die Bruchdehnung zeigt dadurch ähnliche Werte. Bei der Produktionsrunde kommt es zu einer langsameren Temperaturverteilung über den großen Querschnitt, was zu leicht unterschiedlichen Bruchdehnungen führen dürfte. Außerdem entsteht im Innenbereich der Ronden vermutlich eine bessere Materialverdichtung, da es im Innenbereich zu höheren Bruchdehnungen kommt.

Beim Gelwert zeigt die Gegenüberstellung von Labor- und Produktionsware eine Abweichung des Vernetzungsgrades bei Materialien mit höherer Molmasse. Es bilden sich aufgrund der höheren Molmasse wahrscheinlich mehr Vernetzungs- oder Verschlaufungspunkte von UHMWPE aus, die sich in kleineren Rondenquerschnitten besser verbinden können. Auch hier würde damit der unterschiedlich große Querschnitt der Labor- und Produktionsrunde den Unterschied im Gelwert erklären.

5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) wird üblicherweise über das Verfahren des Presssinterns verarbeitet, da es aufgrund der hohen Molmasse im Schmelzzustand nur als hochviskoses Material vorliegt. Dabei wird UHMWPE-Pulver unter Einfluss von hoher Temperatur und hohem Druck für eine festgelegte Zeit im zähelastischen Zustand umgeformt. Aus diesem Grund werden die mechanischen Eigenschaften des gesinterten Halbzeugs vorrangig von den Sinterparametern Temperatur, Druck und Zeit bestimmt. Dementsprechend ist die Kenntnis über Zusammenhänge zwischen diesen Sinterparametern und den Eigenschaften des gesinterten Produkts von zentraler Bedeutung um die Produkteigenschaften gezielt einstellen zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit wurden Untersuchungen zur Charakterisierung des Einflusses der Parameter Druck, Temperatur und Zeit beim Presssintern auf die mechanischen und morphologischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) durchgeführt. Dabei wurden UHMWPE-Typen mit unterschiedlicher Molmasse von 5 Mio., 9,2 Mio. und 10,5 Mio. g/mol und unterschiedlicher Korngrößenverteilung sowie unterschiedlicher Additivierung und systematischer Veränderung der Einflussgrößen Druck, Temperatur und Zeit zu einer Ronde gesintert und anschließend als Folie abgeschält. Die Analyse der Materialien erfolgte hinsichtlich des Vernetzungsgrades durch die Messung des Gelwertes. Die Kristallinität wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Der thermo-oxidative Abbau wurde mittels DSC und Infrarot (IR)Spektroskopie charakterisiert. Die Untersuchung der Probenmorphologie erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Über monotone Zugversuche resultierte die Bestimmung der anwendungsrelevanten mechanischen Kennwerte Bruchdehnung und -spannung.

Die Messung des Temperaturverlaufs des Außen- und Innenbereichs in der Pressform beim Presssintern zeigte eine leichte Temperaturerhöhung des Materials beim Kaltverpressen. Beim Aufbringen des Drucks über den gesamten

Querschnitt der Sinterform und der Zufuhr der Temperatur über die Außenwände entstand ein ungleichmäßiges Temperaturprofil. Dabei war ein schnelleres Annehmen der Temperatur des Materials im Außenbereich im Vergleich zum Innenbereich zu erkennen.

Der Gelwert charakterisierte den Vernetzungs- und Verschlaufungsgrad der UHMWPE-Typen. Eine Zunahme des Gelwertes mit steigender Molmasse wurde festgestellt. Mit zunehmender Sintertemperatur kam es zunächst zu einem deutlichen Anstieg des Gelwertes. Ab einer Sintertemperatur von 200 °C blieb der Gelwert relativ konstant. Mit Erhöhung der Sinterzeit wurde eine leichte Abnahme des Gelwertes festgestellt, wobei die Materialien mit höherer Molmasse eine stärkere Abnahme des Gelwertes zeigten als Materialien mit niedrigerer Molmasse.

Weder mittels IR-Spektroskopie noch mittels DSC konnte ein thermo-oxidativer Abbau der Materialien detektiert werden. Die Materialien zeigten auch durch langandauernde thermische Belastung aufgrund des fehlenden Luftsauerstoffs beim Presssintern keinen thermo-oxidativen Abbau.

Prinzipiell wurde eine Abnahme der Kristallinität mit zunehmender Molmasse der Materialien festgestellt. Mit zunehmendem Sinterdruck kam es bei den Materialien mit der geringeren Molmasse zum Abfall der Kristallinität, der auf eine Verringerung des freien Volumens und Einschränkung der Beweglichkeit der Moleküle mit zunehmendem Druck zurückgeführt wurde. Die Kristallinität nahm bei den Materialien mit der geringeren Molmasse mit steigender Sintertemperatur leicht ab. Es wurde kein Einfluss der Sinterzeit auf die Kristallinität der Proben festgestellt.

Grundsätzlich kam es beim monotonen Zugversuch bei Sinterproben mit höherer Molmasse zu einer niedrigeren Bruchdehnung und einer höheren Bruchspannung als bei Proben mit niedrigerer Molmasse. Beim Vergleich der mechanischen Kennwerte im Außen- und Innenbereich der Sinterronde zeigten sich leicht höhere Werte für die Bruchdehnung im Innenbereich. Es konnte kein signifikanter Einfluss des Sinterdrucks auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten UHMWPE-Materialien festgestellt werden. Die Erhöhung der Sintertemperatur von 170 auf 200 °C führte bei allen Proben zu einem rapiden Anstieg der Bruch-

dehnung und mündete mit weiters zunehmender Sintertemperatur in einem Plateau. Die Bruchspannung stieg mit zunehmender Sintertemperatur konstant an. Es stellte sich heraus, dass eine Temperatur ab 200 °C eine deutlich verbesserte Materialverschmelzung bewirkte. Die mechanischen Kennwerte Bruchdehnung und -spannung zeigten keine Abhängigkeit von der Sinterzeit. Dies korrelierte ausgezeichnet mit den Ergebnissen aus thermischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen, die keinen thermo-oxidativen Abbau der Materialien zeigten.

Ein möglicher nicht-oxidativer Abbau konnte mittels dynamisch-mechanischer Analyse nicht nachgewiesen werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten eine homogene und kompakte Oberflächenstruktur für das Material mit der geringsten Molmasse. Mit Zunahme der Molmasse wurde die Topographie der Werkstoffe zerklüfteter und enthielt eine größere Anzahl an Fehlstellen und Defekten. Bei der Charakterisierung des Einflusses des Additivs Kalziumstearat auf die Oberfläche von UHMWPE, zeigte die Topographie des Materials ohne Kalziumstearat unterschiedlich hell- und dunkelgraue Bereiche mit Höhenunterschieden, was vermutlich auf das Fehlen des Trennmittels Kalziumstearat zurückzuführen ist. Die zunehmende Sintertemperatur erreichte eine durchgehend einheitliche Oberflächenstruktur, wobei eine geringere Aufschmelzung der Partikel nicht mehr sichtbar war. Bei unterschiedlichen Sinterzeiten wurden ähnlich homogene Topographien festgestellt, wobei mit Erhöhung der Sinterzeit die Fehlstellen und Defekte im Werkstoff abnahmen.

Die thermischen und mechanischen Untersuchungen mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen zeigten keinen Einfluss auf die Materialdaten Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von UHMWPE. Der Vergleich von UHMWPE mit und ohne Kalziumstearat zeigte deutlich höhere Werte der Bruchdehnung bei Verwendung von Kalziumstearat. Die ermittelten Materialdaten Kristallinität, Bruchdehnung und Gelwert von den im Labor und in der Produktion hergestellten Werkstoffen zeigten eine gute Übereinstimmung.

In einer zukünftigen Versuchsreihe sollte der Einfluss unterschiedlicher Additive besser charakterisiert werden. Dabei könnten auch Additive für eine höhere Wärmeleitfähigkeit des Materials verwendet werden, um ein gleichmäßigeres

Temperaturprofil während des Sinterprozesses zu erhalten. Außerdem sollten Untersuchungen über die Bewegung und Verteilung der Additive innerhalb des Materials vor allem bei einer langandauernden thermischen Belastung durchgeführt werden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

Bennett, J. M. (1992). „Recent developments in surface roughness characterization“, Measurement Science and Technology 3, 1119.

Biomet (1995). „Resin and Consolidation Issues with UHMWPE“, Form No. Y-BEM-069/093095/H.

Bocionek, D. (2003). „Herstellung von Kern-Schale-Verbundpolymeren mit einem Kern aus ultrahochmolekularem Polyethylen und einer Schale aus HD-Polyethylen“, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Deutschland.

Böcker, J. (1997). „Spektroskopie“, 1. Auflage, Bogel, Würzburg, Deutschland.

Calumby, R., Cardinali, D., Roxo, G., Rocha, E., Porto, J. (2007). „UHMWPE - Effect of compression molding processing parameters on sheet properties“, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Auflage, Hanser, München, Deutschland.

Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L. (1995). „Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen“, Spektrum, Heidelberg, Deutschland.

Goldman, M., Lee, M., Gronsky, R., Pruitt, L. (1997). „Oxidation of ultrahigh molecular weight polyethylene characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry“, Journal of Biomedical Materials Research 37, 43.

Grellmann, W., Seidler, S. (2005). „Kunststoffprüfung“, Hanser, München, Deutschland.

Gul, R.M., McGarry, F.J., Bragdon, C.R., Muratoglu, O.K., Harris, W.H. (2003). „Effect of consolidation on adhesive and abrasive wear of ultra high molecular weight polyethylene“, Biomaterials 24, 3193.

Günzler, H., Heise, H.M. (1996). „IR-Spektroskopie“, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland.

IMS (2004). „Extruded and press-sintered running bases“, Gurit-Heberlein AG, <http://www.ims-plastics.com>, Innsbruck, Österreich.

Isosport Verbundbauteile GmbH (2007). „Gelwertbestimmung in Anlehnung an DIN 53 738“, Prüfanweisung PA FE 007 der Firma Isosport, Eisenstadt, Österreich.

Presssintern (2010). Isosport Verbundbauteile GmbH, Eisenstadt, Österreich, http://www.isosport.com/de/images/stories/sintern_web2.gif.

Jauffrès, D., Lame, O., Vigier, G., Doré, F. (2007). „Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction“, *Polymer* 48, 6374.

Kurtz, S.M., Muratoglu, O.K., Buchanan, F.J., Currier, B., Gsell, R., Shen, F.W., Yau, S.S. (2001). „Interlaboratory studies to determine optimal analytical methods for measuring the oxidation index of UHMWPE“, *Biomaterials* 22, 2875.

Lang, R.W. (2006). „Werkstoffprüfung der Kunststoffe“, Vorlesungsskriptum am Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Österreich.

Masberg, S. (1999). „Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken“, Dissertation, Fakultät für Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Deutschland.

Osswald, T.A., Schmachtenberg, E., Brinkmann, S., Baur, E. (2007). „Saechtling Kunststoff Taschenbuch“, 30. Aufl., Hanser, München, Deutschland.

Parasnis, N.C., Ramani, K. (1998). „Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE“, *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 9, 165.

PlasticsEurope (2010). „Plastics – the Facts 2010“, An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009, PlasticsEurope Association of Plastics Manufacturers, Brüssel, Belgien.

Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M. (2010). „Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen“, 5. Aufl. Springer, Berlin, Deutschland.

- Rasterelektronenmikroskop (2010). Universität Ulm, Deutschland, <http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/rem2000/rem.html>.
- Reimer, L., Pfefferkorn, G. (1977). „Raster-Elektronenmikroskopie“, Springer, Berlin, Deutschland.
- Schubnell, M. (2000). „Nachweis von kleinen Anteilen von PE-LD und PE-HD“, UserCom 2, 18.
- Streicher, R.M., Thomsen, M. (2002). „Polyethylen als Implantatwerkstoff“, Springer, Berlin, Deutschland.
- Strobl, G. (1997). „The Physics of Polymers“, Springer, Berlin, Deutschland.
- Ticona GmbH (2001a). „GUR[®] PE-UHMW - Normen“, Beuth GmbH, Berlin, Deutschland.
- Ticona GmbH (2001b). „Hochleistungskunststoffe für innovative Anwendungen“, <http://www.ticona.com>, Frankfurt am Main, Deutschland.
- Ticona GmbH (2004). „GUR[®]- Ultrahochmolekulares Polyethylen (PE-UHMW)“, B245 BR-04-2004, Frankfurt am Main, Deutschland.
- Utsumi, M., Nagata, K., Suzuki, M., Mori, A., Sakuramoto, I., Torigoe, Y., Kaneeda, T., Moriya, H. (2002). „Effects of Calcium Stearate Addition of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene in Direct Compression Molding“, Journal of Applied Polymer Science 87, 1602.
- Wu, J.J., Buckley, C.P., O'Connor, J.J. (2002). „Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions“, Biomaterials 23, 3773.
- Wunderlich, B., Czornyj, G. (1977). „A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene“, Macromolecules 1977, 906.