

Kunststoffe im Wandel der Zeit

Kunststoffe und deren neuzeitliche Anwendungsmethoden genießen in der Zahntechnik nicht den Respekt, der dieser Materialgruppe gebühren sollte.

Ganz anders stellt sich dieses Thema in der restlichen Industrie dar. Egal ob hochtechnologische Bereiche wie Flugzeugbau, Raumfahrt oder Extremtechnik z.B. Formel 1 - immer mehr Bauteile werden aus hochentwickelten Kunststoffen gefertigt. Sie bieten eine Vielzahl von Vorteilen bei vergleichsweise einfacher Herstellung.

Bis heute ist unverständlich, warum in den zahntechnischen Laboratorien in der Kunststofftechnik die Verwendung von Chemoplasten die Hauptverfahren darstellen. In der Industrie wurden schon in den 50-iger Jahren diese Verfahren fast vollständig aufgegeben und durch die Spritzgusstechnik ersetzt. Die schlechten physikalischen, wie auch chemischen Werte ließen das chemoplastische Verfahren aus diesem Industriebereich

fast vollkommen verschwinden (mangelnde Bruchstabilität, hohe Schrumpfung, Oberflächenrauigkeit, Restmonomere usw.).

Zahnärzte und Zahntechniker sollten sich den modernen Hochleistungskunststoffen mehr öffnen, bieten sie doch eine Vielzahl von neuen Möglichkeiten.

Chemoplaste

Chemoplaste werden alle Kunststoffe genannt, die entweder aus Pulver und Flüssigkeit oder aus pastösen Konsistenzen, (industriell vorgemischt und in Kartuschen abgefüllt), bestehen. Eine Abbindereaktion wird durch Wärmezufuhr, in der Mikrowelle, unter einer UV-Lampe oder im Drucktopf ausgelöst. Durch eine **chemische Reaktion** wird das Material **ausgehärtet**. Daher der Name **Chemoplast**.

Genau in dieser **chemischen Reaktion** liegt das Problem dieser Kunststoffart. Die Flüssigkeitsanteile, die sogenannten **Monomere (MMA)** werden in ein **Polymer (PMMA)** umgewandelt und dabei entsteht eine Schrumpfung. Reine Monomerflüssigkeit besitzt eine ca. 20%-ige Schrumpfung, die durch nichts kompensierbar ist. (Einer der Gründe für den Ausstieg der Großindustrie aus diesem Verfahren.) Die daraus resultierende Ungenauigkeit ist für ein zahntechnisches Produkt (Prothese, Krone usw.) nicht tragbar.

Durch Verwendung von vorpolymerisiertem Pulver oder Füllstoffen, hat man versucht die Schrumpfung auf ein akzeptables Maß zu reduzieren. **Diese liegt, bei einer maximalen Sättigung der Flüssigkeit mit PMMA, bei ca. 5 %.**

Eine gewisse Monomermenge muss verwendet werden, da sonst kein ausreichender Verbund der Polymere miteinander gewährleistet ist. Dies würde zu einer erhöhten Porosität, Bruchgefahr und Plaquebildung führen. Wie schon anfangs erwähnt, die **Schrumpfung** resultiert aus der **Monomerflüssigkeit** und ist somit **nicht abwendbar**. Beim normalen Pulver-Flüssigkeitsverfahren liegt die Schrumpfung bei ca. 5 - 6%. Unterschiedliche Messverfahren der einzelnen Hersteller verhindern eine transparente Gegenüberstellung der Schrumpfungswerte.

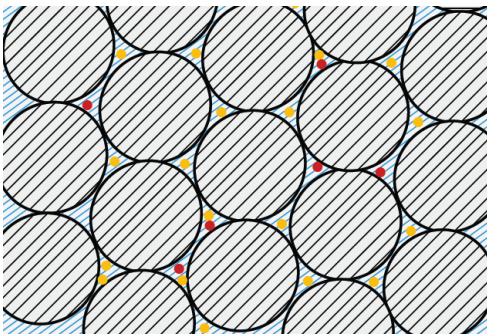
Der nächste Punkt sind die **toxischen Inhaltsstoffe**, die bei diesem Verfahren verwendet werden müssen.

Monomere neigen allgemein leicht zur unkontrollierten Polymerisation (Aushärtung).

Da die **Flüssigkeit** über einen gewissen Zeitraum lagerfähig sein muss, werden chemische **Verzögerer (Inhibitoren)** beigemischt. Diese giftigen Substanzen werden für das chemische Verfahren benötigt. Eine Vielzahl an weiteren bedenklichen Stoffen sind in jeder Monomerflüssigkeit enthalten. Dem **Pulver (PMMA)** werden gleichzeitig Startradikale beigemischt, welche eine gezielte Polymerisation auslösen sollen. **Benzoylperoxid/Laurylperoxid** heißen diese ebenfalls sehr bedenklichen, auch allergieauslösenden Stoffe. Diese sind für die meisten Kunststoff- Allergien verantwortlich und stellen wie die Monomere **hoch allergene Inhaltsstoffe** dar.

Chemoplast

schematische Darstellung



hellgrau: PMMA Pulver

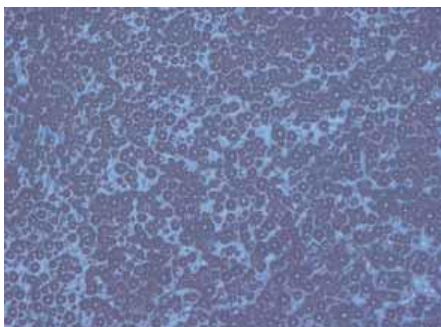
hellblau: Monomerflüssigkeit

gelb: Inhibitor (Verzögerer)

rot: Startradikal (Peroxide)

Chemoplast

Typische inhomogene Struktur
(Froscheffekt)



Thermoplast

dichte homogene Struktur



Kunststoffe sind einfach nicht gleich Kunststoffe!!

*

Vereinfacht dargestellt bedeutet dies:

Nur wo der Inhibitor (Verzögerer) auf das Startradikal trifft wird eine vollständige Polymerisation ausgelöst. Der Rest bleibt als so genanntes „Restmonomer“ im Endprodukt übrig. Die Erhöhung der Anzahl der Startradikalen würde zu einem „toxischen“ Endprodukt führen.

Nach einem gewissen „Ausdampfen“, Dauer ca. ½ -1 Jahr, lässt meist das Brennen auf der Schleimhaut nach, ein Beweis für die Überreste einer chemischen Reaktion. Ein erneutes Brennen auf der Schleimhaut z. B.: nach einer Unterfütterung, die eventuell alle 1-2 Jahre durchgeführt werden muss, ist keine Seltenheit.

Unzählige Untersuchungen weisen auf die allergieauslösende Wirkung von Monomeren hin. In der Lebensmittelindustrie sind solche Stoffe verboten.

Beim so genannten Problem-Patienten (Mundkrebs, Chemotherapie, geschädigte Schleimhaut) sind Verzögerungen im Heilungsprozess sehr häufig zu beobachten. Bei Patienten mit gesunder Mundschleimhaut und einer guten Mundflora, treten heftige Reaktionen nur selten, Rötungen dagegen häufiger auf.

Thermoplaste

Was unterscheidet nun ein **Thermoplast** vom **Chemoplast**?

Wie auch bei Chemoplast ist das Grundprodukt eine durchsichtige Flüssigkeit, in den meisten Fällen eine organische Verbindung, die aus der Erdölindustrie stammt. Die Polymerisation erfolgt unter industriellen Bedingungen, die nicht mit dem „Polymerisieren“ im zahntechnischen Labor verglichen werden kann. Hochkomplizierte Fertigungsstraßen sind dazu nötig. Dabei entstehen sehr lange Molekülketten.

Vereinfacht dargestellt bedeutet dies: Je länger die Molekülkette, desto schwieriger die Herstellung, jedoch umso höher die Qualität. Meist ist der Fertigungsprozess ein sehr gut gehütetes Firmengeheimnis. Bei dieser industriellen Polymerisation kann sämtliches MMA in ein PMMA umgewandelt werden. Reinheitsgrade von 99,95 % können dabei erreicht werden, die verbleibenden 0,05 % sind zelltoxisch unproblematisch. 100 % sind in der Chemie nicht umsetzbar, sogenannte Spurenelemente sind unvermeidlich.

Ebenso wurde die komplette Schrumpfung vollzogen. Die Weiterverarbeitung ist nun eigentlich das wahre Geheimnis. Durch Wärmezufuhr werden thermoplastische Kunststoffe in eine verarbeitungsfähige Konsistenz gebracht und die Weiterverarbeitung geschieht ohne zusätzliche **Monomere**.

Für das thermoplastische Verfahren wird eine Spritzgussmaschine benötigt, mit der das Spezialgranulat, (in Kartuschen geliefert) in eine Form (Prothese, Kronen, Modellgussarbeiten) gespritzt wird. Die Qualität, die dabei erreicht wird, ist überragend. Die Schrumpfung wird auf eine „Thermische Schrumpfung“ reduziert! (0,3%). Selbst Kunststoffkronen, die länger als 5 Jahre im Mund eingesetzt sind, weisen eine sehr geringe Plaque-Affinität und kaum Verfärbungen auf.

Restmonomergehalt:

Thermoplast 0,05 %

Chemoplast bis zu 5 %

Prothesen aus thermoplastischem Kunststoff sind nachweislich extrem stabil gegen Bruch. Ablagerungen haben wenig Angriffsmöglichkeit am mikroskopisch homogenen Material. Plaqueansammlung kann sehr leicht mit einer Bürste entfernt werden.

TREND-Multicolor - TREND-FlexiStrong - TREND-Mono  

sind körperverträgliche Stoffe.



Um es deutlich zu sagen, auch bei den Thermoplasten gibt es sehr bedenkliche Inhaltstoffe, wie die Gruppe der **Acetal-Kunststoffe**, die ein hohes Maß an Formaldehyd enthalten, auch hier gilt, **Kunststoff ist nicht gleich Kunststoff**.

Basiswissen über Kunststoffe

Einleitung

1. Prothesenkunststoffe gehören zu den am meisten verwendeten zahnmedizinischen Materialien. Derzeit werden in Europa etwa 400 Tonnen jährlich verarbeitet. Dies entspricht ca. 10 Millionen Prothesen. Aufgrund einer steigenden Lebenserwartung der Bevölkerung und voraussichtlich weiteren Sparmaßnahmen seitens der Krankenkassen ist davon auszugehen, dass der Bedarf an preisgünstigen, herausnehmbaren prothetischen Versorgungen steigen wird (JANDA (1996)).

2. Seit über 50 Jahren dominiert das Polymethylmethacrylat (PMMA) den Markt an Prothesenkunststoffen. In dieser Zeit hat es eine Vielzahl von Entwicklungen neuer Werkstoffe im Bereich der Kunststoffe gegeben, doch konnte keines dieser Materialien sich langfristig gegenüber dem PMMA behaupten. Hierfür ist die Kombination von Eigenschaften verantwortlich, die für die Prothesenkunststoffe entscheidend sind. PMMA-Kunststoffe sind preiswert, besitzen ein gutes physikalisches und chemisches Verhalten, eine einfache Ver- und Bearbeitbarkeit, eine gute Reparierbarkeit, eine sehr gute Farbstabilität, einen guten Verbund zu Kunststoffzähnen und eine sehr gute Transparenz und Ästhetik.

3. Die Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Prothesenkunststoffe brachten bislang in einigen Eigenschaften gegenüber dem PMMA Verbesserungen, doch waren gleichzeitig andere verschlechtert. Keiner der Werkstoffe konnte in der Gesamtheit der Eigenschaften deutliche Vorteile gegenüber den PMMA-Kunststoffen aufweisen. Dabei sind Forderungen nach Optimierung der Prothesenkunststoffe vorhanden. Die Verarbeitung, das allergisierende Potential einzelner Inhaltsstoffe, die Passungenauigkeit, die Ästhetik und auch mechanische Eigenschaften stellen Bereiche dar, in denen eine Verbesserung angestrebt wird.

Literaturhinweise Kontaktallergie auf Prothesenkunststoffe

Das wachsende Auftreten von Allergien führt dazu, dass immer häufiger Zahnärzte in der Praxis mit Patienten konfrontiert werden, die eine Allergie gegen die klassischen Prothesenkunststoffen aufweisen. Auch die das Material verarbeitenden Gruppen in den zahntechnischen Laboratorien sind zunehmend von Allergien betroffen. Nach heutigem Wissenstand sind diese Allergien in den meisten Fällen auf die sogenannten **Restmonomere** (MMA) und **Startradikale** zurückzuführen.

Das reine PMMA (Pulver ohne Benzoylperoxid) ist ein absolut bedenkenloser Grundstoff. Erst durch die Verarbeitung (**chemisches Verfahren**), entstehen die allergieauslösenden Substanzen.

Bei Allergien (griechisch: allos= ein anderer, argon= Werk, Wirkung) handelt es sich um eine gestörte immunologische Auseinandersetzung des Organismus mit einer körperfremden Substanz. Der Erstkontakt mit dem Fremdstoff verläuft klinisch stumm, der Zweitkontakt aber mit Symptomen von Krankheitswerten. Körpereigenes Gewebe wird durch eine überschießende Antwort des erworbenen Immunsystems geschädigt. (BROS- TOFF et al (1995))

Verschiedene Inhaltsstoffe der Prothesenkunststoffe stellen potentielle Allergene dar, die eine Allergie auslösen können. Hierzu zählen Stoffe aus den Bereichen der Kunststoff-Monomere, der Polymerisations-Initiatoren, der Polymerisations-Akzeleratoren, Polymerisations-Inhibitoren und der Farbpigmente. (GEBHARDT et al. (1996)

Wie schon beschrieben, dominieren Prothesenkunststoffe auf MMA-/PMMA-Basis den Markt der Prothesenbasiswerkstoffe. MMA ist ein Atemgift. Die toxische Dosis liegt jedoch weit über der, die bei der Verarbeitung erreicht wird. Auf der Haut ist MMA ein hochwirksames Lösungsmittel, das zu einem irritativen, nicht allergischen Kontaktekzem führen kann. Bei fortlaufender Schädigung ist nach einiger Zeit die Ausbildung eines allergischen Kontaktekzems möglich.

Neben MMA sind weitere allergisierende Bestandteile in Kunststoffen enthalten. Das als Radikallieferant während der Polymerisation notwendige Benzoylperoxid besitzt allergene Eigenschaften. Auch entstehen während der Polymerisation des Materials Doluol- und Formaldehyd-Derivate, die ebenfalls wirksame Allergene sind. (WELKER et al. (1996)

TSUCHIYA et al. (1994) untersuchten drei Prothesenbasisstoffe, ein Autopolymerisat, ein Heißpolymerisat und ein durch Mikrowellen polymerisierendes Material auf ihre jeweilige Löslichkeit von MMA und Formaldehyd. Es wurden nachweisbare Mengen an MMA und Formaldehyd von allen drei Kunststofftypen freigesetzt. Die im Speichel gemessene Formaldehydkonzentration lag im zytotoxischen Bereich.

SCHUSTER et al. (1995)) konnten nachweisen, dass gelöste Bestandteile aus Prothesenbasismaterialien den zellulären Lipidmetabolismus beeinflussten. In einer durchgeführten in vitro Studie wurde an Hamsterschleimhaut nach Lagerung in einem gewonnenen Eluat aus PMMA Prothesenmaterialien ein verlangsamter Lipidmetabolismus mit einer beschleunigten Zellmembranalterung festgestellt.

Zahntechniker und Patienten stellen den Personenkreis dar, der von einer möglichen Allergie gegen die Inhaltsstoffe konventioneller Prothesenkunststoffe besonders betroffen sind.

MÜRER et al. (1995) untersuchten Hautprobleme von finnischen Zahntechnikerlehrlingen über einen Zeitraum von 12 Monaten. Ein signifikanter Anstieg an Hautproblemen war zu verzeichnen, der auf die Verarbeitung von Acrylaten zurückgeführt wurde. Die Untersuchung zeigte, dass Zahntechniker ein achtfach höheres Risiko als die Durchschnittsbevölkerung aufweisen, Hautprobleme an den Händen zu entwickeln.

KAABER et al. (1979) untersuchten 53 Patienten mit einem „Burning Mouth Syndrom“. Mit Hilfe eines Patch-Testes wurden die Patienten auf bestehende Allergien gegen MMA-/PMMA Prothesenkunststoffe und deren Bestandteile getestet. Bei 28 % der Untersuchten konnte die vom Patienten getragene Prothese als Ursache der Beschwerden ausgemacht werden.

Eine weitere Gruppe der modernen Prothesenkunststoffe bilden die Thermoplaste. Sie liegen als polymerisierter Werkstoff vor. Diese Polymere bestehen aus hochmolekularen Fadenmolekülen, die, im Gegensatz zu vernetzten Polymeren, miteinander nur über Nebervalenzkräfte wechselwirken. Diese Valenzen werden durch Temperaturerhöhung zunächst reversibel aufgehoben. Das Material wird fließfähig und kann unter Druck in eine vorbereitete Hohlform gespritzt werden. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, zersetzen sich die Thermoplaste. (JANDA (1996) Da das Material bei seiner Verarbeitung schon industriell auspolymerisiert ist, kann es in seiner Zusammensetzung frei von möglichen Allergenen, wie z.B. Benzoylperoxid oder Formaldehyd- Derivaten gehalten werden. Durch die Erwärmung bis in den plastischen Bereich des Materials kommt es jedoch vereinzelt zu einer Depolymerisation der Moleküle, so dass nach der Verarbeitung der Materialien ein gewisser Anteil an freiem MMA nachweisbar ist. (WIRZ (1984)

Epikutantestungen von Zahnprothesenmaterialien

Die Epikutantestung (Patch-Test) stellt ein Verfahren dar, dass seit ca. 100 Jahren in der Dermatologie angewendet wird, um eine bestehende Allergie auf bestimmte Stoffe nachzuweisen. Das vermutete Allergen wird in vorgegebener Konzentration für mindestens 48 Stunden auf die Haut aufgebracht und mit Pflaster fixiert. Nach 10 Minuten, 24, 48 und gegebenenfalls 72 Stunden wird die Reaktion der Haut auf die Testsubstanzen ausgewertet. (BAHMER (1996))

Wichtige Grundlagen für Dental-Werkstoffe

Folgende den Werkstoff betreffende Prüfungen sind von der Norm vorgeschrieben:

- Plastizität beim Stopfen
- Farbbeständigkeit
- Transluzenz
- Porosität
- Wasseraufnahme
- Löslichkeit
- Biegefestigkeit
- Elastizitätsmodul
- Verbundfestigkeit zu Prothesenzähnen
- Restmonomergehalt

Porosität

Auf Hohlraumbildung beruhende Strukturfehler schwächen das Gefüge, verschlechtern die physikalische und biologische Wertigkeit des Prothesenkunststoffes, sind der Hygiene hinderlich und stellen einen ästhetischen Mangel dar. (WELKER (1996))

WOLFAARDT et al. (1986) untersuchten Prüfkörper aus Polymethylmethacrylat Heißpolymerisat auf vorhandene Porositäten. Bei 39,8 % bis 52,3 % aller Prüfkörper konnten Porositäten festgestellt werden. Die Häufigkeit an Porositäten nahm mit der Dicke der Prüfkörper zu. Untersuchungen von GETTLEMANN et al. (1977) zeigten, dass Porositäten in Kunststoffen die Biegefestigkeit, auf bis zu ein Drittel der Werte, von homogenem Kunststoff reduzierten.

Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Zur Schonung des Prothesenlagers ist neben der Passgenauigkeit der Prothese der Biegegewiderstand des Kunststoffes entscheidend.

Werkstoffkennwert ist der Elastizitätsmodul. (WELKER (1997))

RUYTER et al. (1980) untersuchten die Biegeeigenschaften von Prothesenbasiskunststoffen in Anlehnung an die damals geltende, im Juni 1970 in Kraft getretene ISO R 1567 Norm. Es zeigte sich, dass die Prüftemperatur Auswirkungen auf das Prüfergebnis hatte. Je niedriger die Temperatur des Prüfkörpers war, umso größer war der ermittelte Elastizitätsmodul.

Der Elastizitätsmodul von PMMA-Kunststoffen bei einer Prüftemperatur von 37° C lag zwischen 2200 und 2500 MPa. BEECH (1979) untersuchte verschiedene Temperaturführungen von Heißpolymerisationen im Wasserbad auf ihren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der polymerisierten PMMA Kunststoffe.

Eine Gruppe der Prüfkörper wurde in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 70° C 14 Stunden polymerisiert. Die anderen Prüfkörper wiesen eine höhere Biegefestigkeit auf als die mit der Langzeit-Polymerisation hergestellten Proben. KERN (1979) untersuchte die Biegefestigkeit und den Elastizitätsmodul von Paladon 65 Prüfkörpern nach DIN 13907. Er ermittelte für den Werkstoff eine Biegefestigkeit von 76,27 MPa und einen Elastizitätsmodul von 1941 MPa.

Verbund zwischen Prothesenzahn und Prothesenkunststoff

Der Verbund zwischen Prothesenzahn und Prothesenkunststoff ist ein Schwachpunkt im Bereich prothetischer Versorgungen. DABAR et al. (1994) analysierten in drei zahntechnischen Laboratorien alle durchgeführten Reparaturen über einen Zeitraum von drei Monaten. In 33% aller Reparaturen an Prothesen handelte es sich um eine Wiederbefestigung eines oder mehrerer Zähne, die aus der Prothese herausgebrochen waren.

VALLITTU (1995) untersuchte den Verbund zwischen Acrylatzähne und PMMA-Heiß- und Kaltpolymerisat (Pro Base Hot und Pro Base Cold, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein). Die Prothesenzähne, Vitapan (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen), wurden zuvor unterschiedlich vorbehandelt. So wurden Zähne unbehandelt, mit Schmirgelpapier angeraut, und angeraut mit einer Retentionskuhle und angeraut mit zwei Retentionsrillen versehen, verarbeitet. In einem Dreipunkt-Biegeversuch wurden die Prüfkörper anschließend bis zum Bruch belastet. Bei Anrauhung des Prothesenzahnes und Einschleifen zweier Rillen wurden die höchsten Bruchwerte ermittelt. Es zeigte sich kein Unterschied in der Verbundfestigkeit zwischen Heiß- und Kaltpolymerisat. BÜYÜKYILMAZ (1997) und VALLITTU (1997) konnten zeigen, dass eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur die Verbundfestigkeit zwischen Prothesenzahn und Prothesenkunststoff verbesserte. Eine höhere Temperatur ermöglichte ein stärkeres Anlösen der hochvernetzten Oberfläche des Zahnes und einen stärkeren Verbund zwischen Zahnoberfläche und Prothesenkunststoff.

REMO-Bestimmung

DIN EN ISO 20795-1

Die Obergrenze (Höchstwert) für Rückstände von Methacrylsäuremethylestern beträgt **2,2%** Massenanteil bei Prothesenkunststoffe vom Typ 1, 3,4 und 5.

(Typ 1: Heißpolymerisierbare Kunststoffe, Typ 3: Thermoplastische Formkörper, Typ 4: Lichtpolymerisierbare Kunststoffe, Typ 5: Mikrowellenpolymerisierbare Kunststoffe)

Die Obergrenze (Höchstwert) für Rückstände von Methacrylsäuremethylestern beträgt **4,5%** Massenanteil bei Prothesenkunststoffe vom Typ 2. (Typ 2: Autopolymerisierbare Kunststoffe)

DIN EN ISO 20795-2

Die Obergrenze (Höchstwert) für Rückstände von Methacrylsäuremethylestern beträgt **5%** Massenanteil für kieferorthopädische Kunststoffe.

(Typ 1: Autopolymerisierbare Kunststoffen, Typ 2: Lichtpolymerisierbare Kunststoffe)

Die Weiterentwicklung der PMMA in Richtung Thermoplaste, also Kunststoffe, die nicht mehr über eine chemische Reaktion (Pulver-Flüssigkeit), sondern über ein sogenanntes „Schmelzen“ verarbeitet werden, stellte eine grundsätzliche Verbesserung der physikalischen Werte (Bruchstabilität, Elastizitätsmodul) dar und besitzen ein hohes Maß an Körperverträglichkeit. Nur durch eine „Verfahrensänderung“ konnten chemische Probleme, Restmonomere, Startradikale und die dadurch bedingte Schrumpfung verbessert werden.