

Aus der Universitätsklinik für Zahnärztliche Prothetik
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
(Direktor: Prof. Dr. med. dent. habil. Jürgen M. Setz)



Werkstoffmechanischer Vergleich hypoallergener Prothesenbasiskunststoffe

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Zahnmedizin (Dr. med. dent)

Vorgelegt
der Medizinischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Manar Izzuldin Jarkas
geboren am 29.12.1975 in Rennes, Frankreich

Gutachter: 1. Prof. Dr. J. Setz (Halle/Saale)
 2. Prof. Dr. R. Janda (Düsseldorf)

Tag der Verteidigung: 25.09.2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012344

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012344>]

Für meine Eltern

Referat und bibliografische Beschreibung

Die Zahl von Patienten mit Überempfindlichkeitsreaktionen auf zahnärztliche Materialien nimmt beständig zu. In den letzten Jahren erfolgte die Entwicklung alternativer sogenannter hypoallergener Prothesenbasiskunststoffe. Diese sollen laut Hersteller entweder frei von toxischen und allergischen Substanzen oder deutlich verringerte Konzentration dieser Substanzen aufweisen. Diese alternativen Produkte sollen neben ihren hypoallergenen Eigenschaften auch in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften den anerkannten PMMA-Kunststoffen entsprechen oder verbesserte Eigenschaften bieten. Ziel dieser Arbeit war eine mechanisch-physikalische Untersuchung von 7 hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffen (Polyan, Versyo.com, Microbase, Sinomer, Acetal, Erkocryl und Luxene). Diese sollten mit 3 etablierten konventionellen Prothesenkunststoffen (Paladon 65, PalaXpress und SR-Ivocap) verglichen werden. Es sollte geklärt werden, ob die getesteten Prothesenbasiskunststoffe im Vergleich zu den konventionellen Prothesenbasiskunststoffen die Mindestanforderungen in den Bereichen der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls nach ISO 178:2003, des Druckversuch nach ISO 604:2003, der Kugeldruckhärte nach ISO 2039-1:2003, der Mikrohärtigkeit nach ISO 50359:1997, der Oberflächenrauigkeit nach ISO 4287:1998 und der Wasseraufnahme und Löslichkeit nach ISO 1567:2000 erfüllen. Die mittleren maximalen und minimalen Messwerte der konventionellen Materialien bildeten für jeden Test die Basis zur Erstellung eines Vergleichsniveaus. Für eine identische oder bessere Gebrauchstauglichkeit der hypoallergenen Materialien, sollten die Messwerte im Bereich des Vergleichsniveaus liegen oder bessere Ergebnisse erzielen. Keiner der getesteten Prothesenbasiskunststoffe erfüllte in allen Parametern die Anforderungen der jeweiligen Vergleichsgruppe. Die Materialien Polyan, Luxene und Versyo.com erfüllten in 7 von 8 Tests die Anforderungen. Für den Kunststoff Acetal wurden die Anforderungen in 6 von 8 Tests erfüllt. Microbase und Erkocryl konnten in 4 von 8 Untersuchungen die Mindestanforderungen erreichen. Sinomer erfüllte die Anforderungen in nur 2 Tests. Bei Anfertigung von herausnehmbarem Zahnersatz erscheint die Verwendung der Prothesenkunststoffe Polyan, Versyo.com oder Luxene aus werkstoffmechanischer Sicht unproblematisch. Bei den anderen hypoallergenen Kunststoffen wären Optimierungen ihrer physikalisch-mechanischen Eigenschaften wünschenswert.

Jarkas, Manar Izzulidin: Werkstoffmechanischer Vergleich hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffe. Halle, Univ., Med. Fak., Diss., 62 Seiten, 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Literaturverzeichnis	1
1.2	Entwicklung der Prothesenbasiskunststoffe	2
1.2.1	Zusammensetzung von Prothesenkunststoffen und Methacrylatbasis	3
1.2.2	Polymerisationsreaktionen in zahnärztlichen Methacrylaten	5
1.2.3	Zahntechnische Verarbeitung	5
1.3	Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen und deren Testung	7
1.3.1	Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	8
1.3.2	Druckfestigkeit	10
1.3.3	Kugeldruckhärte	10
1.3.4	Mikrohärte	11
1.3.5	Oberflächenrauigkeit	11
1.3.6	Wasseraufnahme und Löslichkeit	12
1.4	Allergische Reaktionen der Mundschleimhaut	13
1.4.1	Allergische Reaktionen auf zahnärztliche Prothesenkunststoffe	15
1.4.2	Methoden zur Verringerung von potentiellen allergenen Restsubstanzen	18
1.5	Hypoallergene Prothesenkunststoffe	19
2	Material und Methode	21
2.1	Herstellung der Prüfkörper	24
2.2	Untersuchte mechanische Eigenschaften	24
2.2.1	Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	25
2.2.2	Druckfestigkeit	26
2.2.3	Kugeldruckhärte	27
2.2.4	Mikrohärte	28
2.2.5	Oberflächenrauigkeit	29
2.2.6	Wasseraufnahme und Löslichkeit	30

3	Ergebnisse	31
3.1	Biegefestigkeit und E-Modul	31
3.1.1	Biegefestigkeit	31
3.1.2	Elastizitätsmodul	32
3.2	Druckfestigkeit	34
3.3	Kugeldruckhärte	35
3.4	Mikrohärte (Martinshärte)	36
3.5	Oberflächenrauigkeit	37
3.6	Wasseraufnahme und Löslichkeit	38
3.6.1	Berechnung der Wasseraufnahme	38
3.6.2	Berechnung der Wasserlöslichkeit	39
3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	41
4	Discussion	43
4.1	Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	43
4.2	Druckfestigkeit	45
4.3	Kugeldruckhärte	45
4.4	Mikrohärte	46
4.5	Oberflächenrauigkeit	46
4.6	Wasseraufnahme und Löslichkeit	47
5	Zusammenfassung	49
6	Literaturverzeichnis	51
7	Thesen	60

1 Einleitung und Literaturüberblick

Der Zuwachs an neuen Materialien mit ungeklärten biologischen Eigenschaften und das entsprechend zunehmende Bewusstsein der Patienten gegenüber Gesundheitsgefahren durch zahnärztliche Materialien sind zwei bedeutsame Probleme der modernen klinischen Zahnheilkunde (Kaaber 1990, Gebhardt 1997). So konnte in den vergangenen Jahren ein Ansteigen von Subjektiven und objektiven Beschwerden beobachtet werden, welche direkt oder indirekt mit dem getragenen Zahnersatz in Zusammenhang gebracht werden (Hermann 1985, Hermann 1989a).

Häufig werden vom Patienten, Arzt oder Zahnarzt, nicht zuletzt als Resultat einer nachdrücklichen Beeinflussung durch die Medien (Reitz et al. 1997), werkstoffbedingte allergische oder toxische Reaktionen vermutet (Schintani et al. 1993). Diese lösen dann oftmals vielfältige diagnostische und therapeutische Maßnahmen mit meist unbefriedigendem Ergebnis aus (Devlin und Watts 1984, Hermann 1989b). Da die genaue Zusammensetzung der Materialien von den einzelnen Herstellern als Produktionsgeheimnis betrachtet wird und Materialien veränderter Zusammensetzung unter dem alten Namen und identische Materialien unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben werden, ist eine genaue Werkstoffprüfung nur bedingt durchführbar. Im Hinblick auf das Recht des Patienten auf körperliche Unversehrtheit und eine dem Stand der Wissenschaft entsprechende Behandlung kommt dabei dem Umstand besondere Bedeutung zu, dass nach Eingliederung von Zahnersatz der Zahnarzt gegenüber dem Patienten allein die gesamte Verantwortung trägt (Klötzer und Reuling 1990).

Trotz der Bemühungen um eine intensive Prophylaxe und der Entwicklung neuer Therapiemethoden beobachtet man in der wachsenden Gruppe der Patienten höheren Alters eine überwiegende Versorgung mit Teil- oder Totalprothesen aus Kunststoff (Röhrborn und Bork 1988, Lenz und Künzel 1994, Micheelis und Reich 1999). Auch wenn Prothesenkunststoffe nicht im Mittelpunkt des werkstoffkundlichen Interesses stehen, gehören sie doch zu den am häufigsten verwendeten zahnärztlichen Materialien. Janda (1997) geht davon aus, dass europaweit jährlich über 400 Tonnen Prothesenkunststoffe verarbeitet werden, was einer Anzahl von 10 Millionen Totalprothesen entspricht. Dabei behaupten die Kunststoffe aus der Gruppe der Methacrylate, trotz intensiver Suche nach alternativen Materialien seit Jahrzehnten unverändert ihre führende Stellung (Schmidt 1978, Janda 1996a).

Unter Beachtung der steigenden Lebenserwartung und einer damit verbundenen Verschiebung der Zahnlosigkeit ins hohe Alter, der wachsenden gesundheitspolitischen Sparmaßnahmen, einer sinkenden Kaukraft und nicht zuletzt des gewaltigen Nachholbedarfs der Entwicklungsländer auf zahnmedizinischem Gebiet, gehören Prothesekunststoffe auch in Zukunft zu den wichtigsten Werkstoffen der Zahnmedizin (Janda 1997).

1.2 Entwicklung der Prothesenbasiskunststoffe

Verschiedenste Werkstoffe sind in der Vergangenheit für die Herstellung von Prothesenbasen verwendet worden. Die Wahl des jeweiligen Materials war zu jedem Zeitpunkt abhängig von der Verfügbarkeit, dem Preis, den physikalischen Eigenschaften, der ästhetischen Qualität und von dem Verarbeitungsaufwand (Phoenix 1996). Im Jahr 1839 führte Goodyear erstmalig die Vulkanisation von Naturkautschuk durch und erzeugte so den ersten Kunststoff (Janda 1996 b). Die Kautschukvulkanisation nach Goodyear wurde erstmals im Jahr 1851 von Evans, für die Prothesenherstellung vorgeschlagen (Welker 1996). Obwohl der Naturkautschuk rosa eingefärbt war, ließ jedoch die Ästhetik der Prothese, bedingt durch die mangelnde Transparenz des vulkanisierten Produktes sehr zu wünschen übrig (Janda 1996 b). Kurz nachdem im Jahr 1869 Zelluloid von den Gebrüder Hyatt in den USA hergestellt wurde, benutzten es die Zahnärzte als Prothesenbasismaterial. Trotz guter Verarbeitungsmöglichkeiten erwies sich Zelluloid aber im Munde als nicht ausreichend widerstandsfähig. Weitere Zellulosederivate wurden getestet: Hekolith (1923) und Coralix (1932), Zelluloid, ebenso Dentolith (1929) und Oralite (1931). Leider war ihre Farbe instabil, sie brachen schnell, waren schlecht zu reparieren und schmeckten unangenehm nach Kampfer (Franz 1982).

Auf der Suche nach einem für Zahnprothesen geeigneten Kunststoff, synthetisierte Pierre Casten im Jahr 1934 das erste Epoxidharz (Janda 1996 b). Seit dieser Zeit haben Epoxidharze Anwendung als Kunststoffe gefunden, waren jedoch nie für ihren ursprünglich gedachten Zweck geeignet. Ebenso erging es Kunststoffen wie Benzylcellulose, Polystyren, Polyvinylchlorid oder Polyolefinen (Janda 1996 b). Aufgrund ihrer komplizierten Herstellung konnten diese Materialien sich nicht durchsetzen und brachten damit keine wesentliche Verbesserung. Erst das Polymethylmethacrylat konnte als erster Werkstoff die grundlegenden Anforderungen an ein Prothesenmaterial erfüllen (Schmidt 1978). Hierbei waren vor allem die physiologische Verträglichkeit, die Anforderungen durch das Empfinden des Patienten, wie etwa Geruch- und Geschmacklosigkeit, hygienische Faktoren, Festigkeitseigenschaften, eine rationelle Verarbeitung und ökonomische Gesichtspunkte von besonderer Bedeutung. Das PMMA besitzt ein sehr gutes physikalisches und chemisches Verhalten, eine einfache Ver- und Bearbeitbarkeit, eine gute Reparierfähigkeit, eine sehr gute Farbstabilität, einen guten Verbund zu Kunststoffzähnen, eine sehr gute Transparenz und Ästhetik und eine gute Bioverträglichkeit. Das PMMA kann also in der Tat als ein nahezu ideales Material für den zahnmedizinischen Einsatz bezeichnet werden (Janda 1997). Die Grundlage zur Entwicklung der Methacrylate schuf um 1840 Redtenbacher mit der Herstellung der Acrylsäure (Schmidt 1978). In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts trat der entscheidende Wandel in der Kunststoffchemie ein. Basis hierfür bildete das von Otto Röhm synthetisierte Methylmethacrylat, aus dem er durch Polymerisation das Polymethylmethacrylat (PMMA) herstellte. Das PMMA ist unter dem Handelsnamen Plexi-

glas bekannt geworden. Im Jahr 1936 brachte dann das Polymethylmethacrylat den großen Durchbruch für die Zahnmedizin (Janda 1996 a). Der Zahntechniker Gottfried Roth vermischte gemahlenes Polymethylmethacrylat (PMMA) mit seinem Monomeren (MMA), dem Methylmethacrylat und rührte die Mischung zu einem Teig an. Er verarbeitete diesen Teig dann in ähnlicher Weise, wie dies bis dahin bei der Kautschukvulkanisation üblich war, d.h. er brachte ihn in die Gipshohlform ein und erhitze ihn dann. So konnte er erstmals brauchbare und ästhetisch befriedigende Prothesen herstellen (Price 1994 und Janda 1996 a). Von 1936 bis heute hat es weitere Neuentwicklungen im Bereich der Prothesenbasiskunststoffe gegeben. Es wurden andere Polymere, wie Polycarbonate, Polyamide oder PVC/PMMA- Mischpolymere zur Herstellung von Prothesen entwickelt.

Die Kunststoffe sind zwar heute teilweise noch auf dem Dentalmarkt vertreten, doch keiner dieser Werkstoffe konnte sich in der Vergangenheit in nennenswertem Maße durchsetzen. Dies war wohl darauf zurückzuführen, dass kein Material in seiner Gesamtheit an Materialeigenschaften gegenüber den PMMA – Kunststoffen deutlich Vorteile aufwies (Price 1994).

1.2.1 Zusammensetzung von Prothesenkunststoffen auf Methacrylatbasis

Kunststoffe sind hochmolekulare Stoffe, Polymere, die durch chemische Umwandlung von Naturstoffen oder durch Synthese aus niedermolekularen Substanzen hergestellt werden. Meistens besitzen Kunststoffe ein Kohlenstoffgerüst und haben somit organischen Charakter (Janda 1996 b). Für zahnärztliche Prothesen werden die Methylmethacrylate üblicherweise als Monomer (Flüssigkeit) und als vorpolymerisiertes Material (Pulver) angeboten. Das Basismaterial oder Monomer ist der Methylester der Methacrylsäure (MMA), eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 100,3 °C (Körper und Ludwig 1993). Da sie schon bei Lichteinwirkung oder schwacher Erwärmung zur Polymerisation neigt, sind dem Monomeren Stabilisatoren zugesetzt.

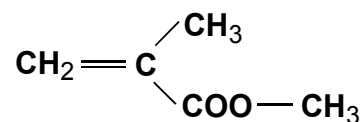


Abbildung 1: Strukturformel Methacrylsäuremethylester (MMA)

Ein solcher häufig verwendeter Stabilisator ist Hydrochinon. Es werden aber auch Ascorbinsäure, Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Pyridin, Brenzkatechinin oder Metallsalze zur Verbesse-

rung der Lagerfähigkeit zugefügt (Peyton et al. 1964). Bei Kaltpolymerisaten findet man weiterhin zusätzliche Aktivatoren oder Akzeleratoren in der Monomeren Flüssigkeit.

Die pulverförmige Komponente beinhaltet den vorpolymerisierten Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) in Form von Splittern oder Perlen mit einem Durchmesser von ca. 0,001-0,2 mm. PMMA ist ein Thermoplast. Unterhalb der Glasübergangstemperatur von ca. 130 °C ist der Kunststoff hart und spröde. Oberhalb dieser Temperatur ist PMMA plastisch verformbar. Ab einer Temperatur von 250 °C beginnt es irreversibel zu depolymerisieren. PMMA ist relativ beständig gegenüber Säuren, Laugen, Benzin und Wasser, nimmt aber im feuchten Milieu bis zu 2,5 Vol.-% Wasser auf. Hingegen ist es in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und im eigenen Monomer löslich. Nicht zuletzt befinden sich in der Pulverkomponente Katalysatoren und Initiatoren wie das Dibenzoylperoxid (Smith 1959a, Fritz 1977, Huggett und Bates 1984). In geringeren Mengen sind weiterhin Farb- und Zusatzstoffe wie Eisenoxid, Zinkchromat, Quecksilbersulfid und Titanoxid oder gefärbte synthetische Nylon- oder Acrylfasern enthalten. Zugesezte Opakersubstanzen beeinflussen die Lichtundurchlässigkeit des Kunststoffes. Um eine durch UV-Strahlung bedingte Verfärbung der Kunststoffe zu verhindern, können sogenannte UV-Stabilisatoren zugefügt sein (Welker 1998). Kadmiumeisensulfid oder Kadmiumselelenid kommen heute nur noch selten als Farbstoffe zur Anwendung. Zur Verbesserung der Härte, der Polymerisationsschrumpfung und Transparenz sind Füllstoffe wie Glasperlen und –splitter, Aluminium- oder Lithiumsilikat, Quarz und Hydroxylapatit zugesetzt. Weitere Füllstoffe sind andere Kunststoffe, natürliche oder synthetische Wachse und Harze, Talkum und Zinkoxid (Hansen 1974).

Die Herstellung des zahnärztlichen PMMA-Prothesenkunststoffes erfolgt in der Regel durch Vermischen der beiden Komponenten und anschließende Polymerisation. In dem erhärteten Kunststoff findet man noch immer unpolymerisierte Ausgangsbestandteile. Diese können die Ursache von toxischen und allergischen Reaktionen sein. Dabei stand bisher die Wirkung des Restmonomers im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses, was durch eine Vielzahl von Untersuchungen und Publikationen belegt wird (Janke 1953, Zacharias 1953, Fischer 1954, Smith und Bains 1954, Smith und Bains 1955, Langer 1956, Uhlig 1957, Dewein 1958, Smith 1959a, Smith 1959b, Hetessy 1960, Henkel 1961, Axelsson und Nyquist 1962, McCabe und Basker 1976, Fukui 1981, Scheuermann 1981, Devlin und Watts 1984). Neben dem möglichen Vorliegen von Restmonomer konnte auch das Vorkommen eines Restgehaltes des Polymerisationsinitiators Dibenzoylperoxid im auspolymerisierten Prothesen-Kunststoff nachgewiesen werden (Smith und Bains 1955, Schmidt 1978, Huggett und Bates 1984, Boeckler 2003).

1.2.2 Polymerisationsreaktionen in zahnärztlichen Methacrylaten

Als Polymerisation wird die chemische Reaktion ungesättigter Verbindungen zu Makromolekülen bezeichnet. Die Polymerisationsreaktion kann radikalisch, ionisch oder koordinativ ablaufen. Bei zahnärztlichen Kunststoffen findet man ausschließlich die radikalische Polymerisationsform. Die als Startermoleküle (Initiatoren) verwendeten Verbindungen bilden unter Einwirkung von Energie reaktive Moleküle, sogenannte Radikale. Bei dieser Reaktion werden dann neue Radikalmoleküle, bestehend aus dem Initiatorradikal und dem ersten Monomerbaustein gebildet, die dann wiederum die Doppelbindung eines neuen Monomerbausteins angreifen können. Auf diese Weise wächst das Polymer zu immer größerer Molmasse; ein Prozess der als Kettenwachstum bezeichnet wird. Da die gesamte Reaktion, wenn sie einmal initiiert worden ist, kettenartig weiter läuft, wird sie auch als Kettenreaktion bezeichnet. Die Energie, die zur Erzeugung dieser Radikale benötigt wird, kann sehr unterschiedlicher Art sein. Als Energiequellen kommen Wärme, Licht oder chemische Energie zur Anwendung. Die Kettenreaktion bricht ab (Kettenabbruch), wenn zwei Radikale (diese können durchaus schon Polymere sein) miteinander reagieren (Rekombination). Sie kann aber auch abgestoppt werden, wenn keine Monomere mehr zur Reaktion vorhanden sind oder wenn deren Konzentration so gering geworden ist, dass bei jeweils vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht mehr genügend Energie für eine Reaktion vorhanden ist. Die wenigen, nicht umgesetzten Monomermoleküle bleiben dann als sogenannte Restmonomere im Kunststoff zurück.

Der Kettenabbruch kann aber auch durch Inhibitoren, die ebenfalls als Stabilisatoren oder Antioxidantien bezeichnet werden, erfolgen. Ihre Wirkung beruht darauf, dass sie als Radikalfänger fungieren, indem sie mit denen in der Reaktionsmischung entstandenen Radikalen neue, stabile Radikale bilden oder andere mesomeriestabilisierte energieärmere Radikale liefern, die nicht mehr weiter reagieren. Ein unter Normalbedingungen allgegenwärtiger Inhibitor ist auch der Luftsauerstoff. Dieser ist ein Biradikal, d. h. im O_2 -Molekül sind zwei ungepaarte Elektronen vorhanden. Besonders deutlich wird dem Verarbeiter die inhibierende Wirkung des Sauerstoffes bei der Polymerisation lichthärtender Kunststoffe. Diese bleiben in ihren Oberflächenschichten stets etwas klebrig, was auf nicht vollständig umgesetztes Monomer zurückzuführen ist (Janda 1996 b).

1.2.3 Zahntechnische Verarbeitung

Bereits ein Jahr nach der erstmaligen Verwendung von PMMA zur Herstellung von Zahnprothesen wurde im Jahr 1936 durch die Firma Kulzer (Frankfurt am Main, Deutschland) das auf dem Pulver-Flüssigkeits-Verfahren (Schmidt 1978) basierende chemoplastische Nasspress-

verfahren entwickelt (Welker 1998). Dieses Verfahren kommt in verschiedenen Modifikationen noch heute in der Zahntechnik zur Anwendung.

Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) besitzt die Eigenschaft, nicht nur durch organische Lösungsmittel, sondern auch durch sein eigenes Monomer angelöst zu werden. Dadurch wird die Vermischung von industriell vorgefertigtem Splitter- oder Perlpolymerisat mit monomerer Flüssigkeit ermöglicht. Im Zuge der Polymerisation kommt es daraufhin zu einer langsamen Erstarrung der Kunststoffmasse. Hierbei beträgt die Polymerisationsschrumpfung etwa 7 Vol.%. Auch die Hitzeentwicklung und damit die Gefahr der Entstehung von Siedebblasen im Kunststoff werden deutlich verringert. Das Monomer dringt oberflächlich in die Perlen ein und führt in einer rein physikalischen Reaktion zum Anquellen des Polymers. Es entsteht eine plastische gut formbare, teigartige Masse. Dieser Kunststoffteig gestattet nun unterschiedliche labortechnische Verarbeitungsmöglichkeiten.

Beim klassischen Stopfpresen, auch „Paladon-Verfahren“ oder „Nassverfahren“ genannt (Marx 1988, Marx 1989), wird die Kunststoffmasse im Überschuss unter hohem Druck zwischen zwei Formteile, die sog. Kuvettenteile, gepresst. Die Polymerisation der so verarbeiteten Heißpolymerisate findet dann vornehmlich im warmen Wasserbad statt. Dabei unterscheidet man hinsichtlich der Temperaturführung zwischen der Kurz-, der Mittel- und der Langzeitpolymerisation, dem sogenannten „Kulzerverfahren“ oder der „Langzeitpolymerisation nach Bauer“ (Eichner 1954). Es werden weiterhin Trockenmethoden, wie die Langzeit-Tieftemperatur-Trocken-Polymerisation nach Janke oder die Polymerisation in der Mikrowelle, die grundsätzlich mit jedem Heißpolymerisat möglich sein soll, empfohlen (Marx 1960, Janda 1997). Beim Gießverfahren besitzen die verwendeten Autopolymerisate aufgrund des Mischungsverhältnisses und eines abgestimmten Reaktorsystems eine ausreichend lange Fließfähigkeit bei Raumtemperatur (Welker 1998). Der kalt- oder autopolymerisierende Kunststoff wird in eine Hohlform oder hinter einen sogenannten Vorwall gegossen. Nach dem Erstarren erfolgt meist unter dosierter Wärmezufuhr eine abschließende hydropneumatische Überdruckpolymerisation. Häufige Anwendung findet dieses Verfahren bei der Reparatur, Erweiterung und Komplettierung von Zahnersatz. Weitere Varianten der Verarbeitung von kalt- oder autopolymerisierenden Kunststoffen sind die direkt auf dem Modell ausgeführte Modellieretechnik und die Streu- bzw. Sprühtechnik. Besonders in der kieferorthopädischen Zahntechnik kommt diesen Verfahren einige Bedeutung zu (Welker 1998). Eine verbreitete Verarbeitungstechnologie ist das Injektionsverfahren. Der Kunststoffteig wird unter Druck in eine geschlossene zweiteilige Hohlform gepresst. Die Polymerisation erfolgt je nach Produkt mit oder ohne Wärmezufuhr (Körper 1990). Aus einem außerhalb der Prothesenform liegenden Reservoir wird die Polymerisationsschrumpfung durch nachgepressten Kunststoff weiter reduziert. Damit wird die Polymerisationskontraktion deutlich reduziert und somit Dimensionsänderungen minimiert (Welker 1998). Der entstehende Kunststoff besitzt eine sehr homogene Struktur. Schneider und Kott (1997)

untersuchten die Materialeigenschaften von Prothesenkunststoffen, die in konventioneller Stopf-Press-Technik und im Injektionsverfahren verarbeitet wurden. Dabei erzielten die im Injektionsverfahren polymerisierten Kunststoffe bessere mechanische Eigenschaften.

Kunststoffe können auch durch Lichtpolymerisation als Einkomponentenmaterialien verarbeitet werden. Den kompositähnlichen Materialien sind dazu strahlungssensible Initiatoren beigegeben. Die Formgebung erfolgt vornehmlich durch freie Modellation (Welker 1998). Eine weitere Möglichkeit speziell modifizierte Methacrylate zu verarbeiten, bietet die in ihrer Gesamtheit noch sehr anspruchsvolle Technologie der Mikrowellenpolymerisation (Trage 1975, Körber 1990, Schmidt et al. 1998). Sie stellt im Prinzip eine stark verkürzte Heißpolymerisation in einer handelsüblichen Mikrowelle dar (Welker 1998). Manche älteren Systeme basieren noch auf der konventionellen Zweikomponenten-Technologie (Kimura und Teraoka 1988). Bei neueren Systemen wird das in Kartuschen gelieferte, pastöse Einkomponentenmaterial durch ein Nachpreß-Injektor-System in eine spezielle Küvette gespritzt (Blumenstein et al. 1997, Welker 1998).

Bei der thermoplastischen Verarbeitung von Prothesenkunststoffen wird polymeres Material durch Wärmeapplikation unter Druck verformt. Damit wird die Polymerisationsschrumpfung vorweggenommen und entfällt. Doch unterliegt die Passfähigkeit der Prothesen dem Einfluss der Abkühlungskontraktion.

Beim Spritz-Gieß-Verfahren wird ein spezielles Kunststoffgranulat verflüssigt und unter hohem Druck in eine Hohlform gespritzt wo es unter Druck erstarrt. Bei dem sogenannten Schmelz-Press-Verfahren wird ein vorpolymerisiertes Gel in eine aufgeheizte Küvette eingebracht. Während der Polymerisation im Wasserbad wird aus einer Kartusche weiter verdichtet (Welker 1998).

1.3 Mechanische Eigenschaften von Prothesenkunststoffen und deren Testung

Die Prothesenkunststoffe wurden in der DIN EN ISO 1567/2000 in Typen und Gruppen eingeteilt (Tabelle 1, Seite 8). Ausgewählte mechanische Eigenschaften von Prothesenkunststoffen wie Biegefestigkeit, Biegemodul, Farbbeständigkeit, Transluzenz, Porosität, Restmonomergehalt, Verbundfestigkeit mit Kunststoffzähnen, Oberflächenrauigkeit, Wasseraufnahme und Löslichkeit wurden in der DIN EN ISO 1567 "Prothesenkunststoffe" in ihrer aktuellsten Fassung aus dem Jahr 2000 beschrieben. Dabei wurden, neben einzelnen Prüfvorschriften auch Mindestanforderungen und Kenngrößen festgelegt (Tabelle 2, Seite 8).

Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Prothesenkunststoffen sind insgesamt selten und erfolgten bisher meist für ausgewählte Parameter.

Bei der Durchsicht der Literatur der letzten Jahrzehnte konnten keine Untersuchungen gefunden werden, bei denen Prothesenkunststoffe hinsichtlich aller unten aufgeführten mechanischen Parameter getestet und verglichen wurden.

Tabelle 1: Typen und Gruppen der Prothesenkunststoffe Nach ISO 1567:2000

Typ	1	2	3	4	5
Aushärtungsmodus	Heißhärtende Kunststoffe	Selbsthärtende Kunststoffe	Thermoplastisch formbare Rohlinge oder Pulver	Lichthärtende Werkstoffe	Mikrowellen-Härtende Werkstoffe
Untergruppe 1	Pulver und Flüssigkeit	Pulver und Flüssigkeit			
Untergruppe 2	Pastenmaterial	Pulver und Flüssigkeit für Gießkunststoffe			

Tabelle 2: Grenzwerte der DIN ISO 1567:2000

Anforderung	Biegefestigkeit min.	E-Modul min.	Wasseraufnahme max.	Wasserlöslichkeit max.
	[MPa]	[MPa]	[$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]	[$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]
Typ 1, 3, 4, 5	65	2000	32	1,6
Typ 2	60	1500	32	8,0

1.3.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Einige der wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Prothesenkunststoffen sind ihre Biegefestigkeit und ihr Elastizitätsmodul. Die Biegefestigkeit ist die maximale Biegespannung, die ein Werkstoff während eines Biegeversuches erträgt (Grellmann und Seidler 2005).

Der Elastizitätsmodul ist das Verhältnis zwischen Spannung und elastischer Dehnung, d.h. der Elastizitätsmodul ist ein Maß für den Widerstand, den ein Werkstoff seiner elastischen Verlängerung entgegensetzt (Franz 1982). Zur Schonung des Prothesenlagers ist neben der Passgenauigkeit der Prothese der Biege- und Widerstand des Kunststoffes entscheidend. Werkstoffkennwert der Biegefestigkeit ist der Elastizitätsmodul (Welker 1996). Ein hoher E-Modul und damit eine hohe Biegefestigkeit tragen entscheidend zur Schonung des Prothesenlagers bei (Finger 1975). Es ist bekannt dass ein kleiner Elastizitätsmodul ist, desto höher ist die Elastizität. Ein hoher Elastizitätsmodul bedeutet wiederum eine geringere Dehnbarkeit und einen niedrigen Deformationsgrad der Makromoleküle (Schneider und Kott 1997). In der ISO Norm 1567:2000 wird der Biegeversuch im Wasserbad durchgeführt. Im Gegensatz zu ISO 178 (2003) bei der der Versuch in Atmosphäre durchgeführt wird, darf die Biegefestigkeit für Kunststoffe Typ 1, 3, 4, 5 nicht weniger als 65 MPa und 60 MPa für Kunststoffe Typ 2 betragen. Der E-Modul muss mindestens 2000 MPa für Kunststoffe Typ 1, 3, 4, 5 und 1500 MPa für Kunststoffe Typ 2 betragen (Tabelle 2, Seite 8). Schwickerath (1961) untersuchte den Elastizitätsmodul von Methacrylaten in Abhängigkeit von den Dicken der Prüfkörper (1,3-3,5 mm). Der Wert für den Elastizitätsmodul verringerte sich mit zunehmender Dicke des zugehörigen Prüfkörpers. Ab einer Prüfkörperstärke von 3 mm und mehr waren die ermittelten Werte konstant. 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 E-Modul von 1941 MPa. Stafford et al. (1980) untersuchten sechs verschiedene Heißpolymerisate auf PMMA-Basis nach den Vorgaben der ISO 1567:1978. Dabei erstreckten sich die Elastizitätsmodule der Kunststoffe zwischen 2000 bis 2400 MPa. Schneider und Kott (1997) als auch Blumenstein et al. (1997) untersuchten die Biegefestigkeit und den E-Modul der Werkstoffe SR-Ivocap, Microbase und Paladon 65. Die Prüfungen wurden nach ISO 1567, die inzwischen als ISO 1567:2000 in Kraft getreten ist, durchgeführt. Die Anforderungen an Prothesenkunststoffe wurden erfüllt. Lassila und Vallittu (2001) untersuchten nach ISO 1567:2000 die Biegefestigkeit und den E-Modul des Kunststoffes Sinomer. Dabei erfüllten die Ergebnisse die Anforderungen der Norm. Wohlfarth und Güntzer (2003) untersuchten die Biegefestigkeit und den E-Modul der Kunststoffe Kallocryl neu, Sinomer, Vitron M, Vitron H und Promysan Star. Alle Kunststoffe erfüllten die Vorgaben der Normanforderungen der ISO 1567:1995. Pfeiffer et al. (2005) untersuchten die Biegefestigkeit und den E-Modul von vier hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffen (Microbase, Polyan, Sinomer und Promysan) und verglichen die Werte mit denen des Kunststoffes Paladon 65. Die Prüfungen wurden nach der ISO 1567:2000 durchgeführt. Dabei erfüllte Sinomer die Mindestanforderungen von einem E-Modul ≥ 65 MPa nicht. Die übrigen Anforderungen wurden von allen Kunststoffen erfüllt.

1.3.2 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist die maximale Druckspannung, die während eines Druckversuchs vom Probekörper getragen wird. Der Druckversuch dient zur Beurteilung des Verhaltens von Kunststoffen bei einachsiger Beanspruchung auf Druck. Bei Einwirkung einer Druckspannung darf der Probekörper nicht ausknicken. Beim Druckversuch ist das Verhalten des Probekörpers sehr genau zu beobachten. Die Druckfestigkeit kann nur bei einwandfrei feststellbarem Bruch des Probekörpers bestimmt werden. Ist der Bruchpunkt nicht exakt zu definieren, wird die Quetschspannung mit der Bezeichnung „kein Bruch“ als Werkstoffkennwert angegeben (Grellmann und Seidler 2005).

1.3.3 Kugeldruckhärte

Die Härte eines Werkstoffes beschreibt ganz allgemein den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen härteren Körpers entgegensetzt. Diese Definition ist zunächst die Grundlage für die in der Technik verwendeten Härtemessverfahren. Durch eine genaue Messvorschrift hinsichtlich des verwendeten Eindringkörpers, der zum Eindringen des Körpers notwendigen Kraft, sowie der Auswertung des resultierenden Eindrucks, werden die Verfahren eindeutig festgelegt. Um Härtewerte an Polymeren ermitteln zu können, ist das viskoelastische Deformationsverhalten dieses Werkstoffes zu berücksichtigen. Wird der Eindringkörper entlastet, dann geht der elastische Anteil der Deformation augenblicklich, der linear-viskoelastische Anteil in Abhängigkeit von der Zeit allmählich zurück. Dabei erfolgt die Verformung des Werkstoffes im Bereich des Eindringkörpers auf Grund der hohen spezifischen Belastung sehr schnell. Damit wird aber die Größe des zur Auswertung benötigten Eindrucks bzw. die daraus berechnete Härte nicht nur von der Belastungszeit, sondern auch von der Zeitspanne abhängig, die nach der Belastung bis zur Auswertung vergeht (Grellmann und Seidler 2005). Für die Ermittlung der Härte an Kunststoffen wurde das vergleichsweise einfache Verfahren der Kugeldruckhärte eingeführt. Diese Methode beruht auf der Messung der Eindringtiefe einer Stahlkugel, wobei zur Anwendung für unterschiedliche Werkstoffe ein einheitlicher Eindringtiefenbereich von 0,15 bis 0,35 mm festgelegt wurde. Mit diesem Prüfverfahren kann die Gesamtdeformation (elastisch, viskoelastisch und plastisch) einer Kunststoffprobe erfasst werden. Dabei liefern im Sinne eines Volumeneffektes auch tiefer liegende Materialschichten einen Beitrag zum Härtewert. Infolge der erforderlichen unterschiedlichen Laststufen erhält man allerdings an den Übergangsstellen Unstetigkeiten und voneinander abweichende Härtewerte (Grellmann und Seidler 2005).

Nach ISO 2039-1 (2003-06) muss der Prüfkörper eine ausreichende Größe haben, um den Einfluss des Randes auf Prüfergebnisse möglichst gering zuhalten. Dabei sollten die Oberflächen des Probekörpers parallel sein und eine Prüfkörperdicke von 4 mm besitzen.

1.3.4 Mikrohärte

Eine weitere wichtige mechanische Eigenschaft von Prothesenbasiskunststoffen ist die Mikrohärte. Sie ermöglicht neben einer Aussage zur Oberflächenhärte auch eine Aussage zur Struktur der Oberfläche einer Probe. Die Messung der Mikrohärte (oder Universalhärte) lässt somit auch indirekt Rückschlüsse auf den Gehalt an Restmonomer oder das Molekulargewicht zu. So ist bekannt, dass z.B. heißpolymerisierende Methacrylate höhere Mikrohärtewerte aufweisen als kaltpolymerisierende (Lenz et al. 1968, Fabig et al. 1981, Loges et al. 1984 und Lokwandt et al. 1989). Lokwandt et al. (1989) untersuchten die Mikrohärte der heißpolymerisierten Kunststoffe Paladon 65 und SR 3/60 und der kaltpolymerisierten Kunststoffe Palapress und SR 3/60 Quick. Dabei zeigten die Heißpolymerisate höhere Mikrohärtewerte als die Kaltpolymerisate.

1.3.5 Oberflächenrauigkeit

Für die qualitative Beurteilung eines Prothesebasiskunststoffes ist die Qualität der Oberfläche von besonderem Interesse. Sie ist weitgehend abhängig von den vorausgegangenen Polymerisations- und Verarbeitungsverfahren, der anschließenden Ausarbeitung und Politur (Lenz et al. 1968, Sofou et al. 2001). Eine raue und poröse Kunststoffoberfläche führt intraoral zu Verfärbungen und zur Retention von Plaque. Somit kann eine unzureichende Qualität von Kunststoffoberflächen im Schleimhautkontakt zur Entstehung von Entzündungsreaktionen beitragen (Quiryneen und Bollen 1995, Helfgen et al. 1995). Eine glatte, glänzende Prothesenoberfläche widersteht der Verfärbung und der Anhäufung von Plaque (Harrison et al. 2004). Die Oberflächenrauigkeit beschreibt somit die Oberflächenqualität der Kunststoffprothese. Für die Beurteilung wurde die Kenngröße Mittenrauwert (R_a) ausgewählt, die neben der gemittelten Rautiefe (R_z) am häufigsten verwendet wird (Grellmann und Seidler 2005). In einer Untersuchung von Zissis et al (2000) wurde die Oberflächenrauigkeit der Prothesenbasiskunststoffe Microbase, Trevalon, MC Aron und SR 3/60 Plus untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die beiden heißpolymerisierten Kunststoffe Trevalon und SR 3/60 die geringsten Oberflächenrauig-

keiten aufwiesen. Die Oberflächen der mikrowellenpolymerisierten Kunststoffe Microbase und MC Aron waren signifikant rauher.

1.3.6 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Weitere Kenngrößen, die die Haltbarkeit von Prothesenbasismaterialien beeinflussen sind die Wasseraufnahme und Wasserlöslichkeit (Arima et al 1996).

Die ISO Norm 1567:2000 fordert eine Wasseraufnahme ≤ 32 und eine Wasserlöslichkeit $\leq 1,6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ für Kunststoffe Typ 1, 3, 4, 5 bzw. $8,0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ für Kunststoffe Typ 2 (Tabelle 2, Seite 8).

Wasseraufnahme und Löslichkeit sowie die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln werden durch die Strukturen von Monomeren und Polymeren sowie Kristallinitäts- und Vernetzungsgrad bestimmt (Janda 1996 b). Zahnärztliche Werkstoffe sollen kein Wasser oder andere Flüssigkeiten aufnehmen, da dieser Vorgang immer zu Volumenänderungen und Passungsschwierigkeiten führt (Franz 1982). Polymethylmethacrylat (PMMA) ist in Wasser relativ unlöslich und nimmt auch nur sehr wenig Wasser auf (Janda 1996 b). So zeigte Polymethylmethacrylate nach 24 std. eine H₂O-Aufnahme von 0,5 % (Franz 1982).

Der Wassergehalt im auspolymerisierten Prothesenkunststoff beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes. Takahashi et al. (1998) wiesen nach, dass Wassermoleküle in Prothesenbasismaterialien Dimensions- und Prothesenstabilität beeinflussen. Deshalb sollten die Wasseraufnahme und Löslichkeit der Prothesenbasismaterialien so niedrig wie möglich sein. Jagger (1978) berichtete über eine Wechselbeziehung zwischen dem Restmonomer und der Wasseraufnahme von Prothesenbasiskunststoffen. Das verbleibende Restmonomer kann zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme und Löslichkeit führen. Szabo et al. (1994) zeigten in ihren Tests, dass die Werte der Wasserlöslichkeit und Wasseraufnahme für heißpolymerisierte Prothesenbasismaterialien niedriger waren als die von autopolymerisierten Methacrylaten.

Cucci et al. (1998) untersuchten in einer Studie die Wasseraufnahme und Löslichkeit von zwei autopolymerisierten Kunststoffen (Duraliner II und Kooliner) und einem heisspolymerisierten Kunststoff (Lucitone 550). Dabei zeigte Duraliner II erheblich niedrigere Wasseraufnahmewerte als die beiden anderen Kunststoffe. Wong et al. (1999) überprüften die Effekte der Aufnahme und Freisetzung von Wasser auf die Dimensionsstabilität von Prothesen aus PMMA. Die Autoren zeigten, dass die Dimension der Probekörper proportional zu Aufnahme und Freisetzung von Wasser war. Die Dimensionsänderungen lagen zwischen 0,42 Vol.-% und 0,58 Vol.-%. Die Löslichkeitswerte lagen zwischen 0,48 Vol.-% und 0,50 Vol.-%. Lassila und Vallittu (2001) untersuchten die Wasseraufnahme und Löslichkeit von Sinomer nach ISO 1567:2000. Die Er-

gebnisse erfüllten die Normanforderungen. Wohlfarth und Gützer (2003) untersuchten nach ISO 1567:1995 die Wasseraufnahme und Löslichkeit der Prothesenkunststoffe Kallocryl neu, Sinomer, Vitron M, Vitron H und Promysan Star. Alle Kunststoffe erfüllten die Normanforderungen. Pfeiffer und Rosenbauer (2004) untersuchten nach ISO 1567:2000 die Wasseraufnahme und Wasserlöslichkeit für 4 hypoallergene Kunststoffe: Polyan, Sinomer, Microbase, Promysan. Diese wurden mit einem klassischen PMMA Heißpolymerisat (Paladon 65) verglichen. Alle Probekörper erfüllten die Anforderungen. Die Wasseraufnahme von Promysan war im Vergleich zu Paladon 65 erheblich niedriger. Die Wasserlöslichkeiten aller anderen Prothesenbasismaterialien zeigten keine signifikanten Unterschiede.

1.4 Allergische Reaktionen der Mundschleimhaut

Über die allergische Reaktionsbereitschaft der Mundschleimhaut auf sensibilisierende Substanzen verglichen mit der Reaktion der Haut bestand vor allem in der älteren Literatur keine einheitliche Meinung. So soll die Sensibilisierungsreaktion nach Nyquist (1952) im Munde schneller als auf der Haut stattfinden. Nach Urbach (Jakobs 1953) setzen Schleimhäute der Allergisierung nur relativ geringen Widerstand entgegen. Mittlerweile sieht die Mehrheit der Autoren jedoch eine verminderte Kontaktallergische Reaktionsbereitschaft der Mundschleimhaut gegenüber Allergierelevanten Substanzen als bewiesen an. Zur Erklärung dieser im Vergleich zur Haut andersartigen und schwächeren Reaktion gibt es verschiedene Ansätze. Sowohl die anatomischen und physiologischen Besonderheiten, als auch der mangelnde Fettfilm der Mundschleimhaut scheinen dabei eine Rolle zu spielen (Forlen und Stüttgen 1961, Nielsen 1969). Sicher ist, dass es durch den Speichel zu einer Veränderung des Halbantigens kommt und so die Möglichkeit einer Reaktion mit körpereigenem Eiweiß zum Vollantigen verringert wird. Ferner bewirkt der Speichel ein ständiges Überspülen, verkürzt so die Kontaktzeit und verhindert mögliche Einlagerungen von allergenen Substanzen (Austin und Basker 1980). Das Vorhandensein einer Diffusionsbarriere durch Glykoprotein-Speichel-Film soll eine weitere Ursache für Unterschiede bei Sensibilisierungsreaktionen an Haut und Mundschleimhaut darstellen. In der nichtkeratinisierten oralen Mukosa sind die Langerhans-Zellen in annähernd gleicher Anzahl und Verteilung wie in der Haut vorhanden (Bahmer 1996, 1998). In den keratinisierten Regionen des harten Gaumens und der Gingiva ist ihre Zahl demgegenüber etwas verringert (Daniels 1984). Sowohl in der Haut auch in der Mundschleimhaut kommt es während einer allergischen Reaktion zu einem Ansteigen der Zahl dieser antigenpräsentierenden Zellen. Kaaber (1990) sieht in dieser unterschiedlichen Verteilung und der daraus relativ zur Haut verringerten Anzahl von Langerhans-Zellen einen Faktor, der zur Verringerung eines Sensibilisierungsrisikos über die Mundschleimhaut beiträgt. Vor allem die intensivere Resorptionsfähig-

keit aufgrund fehlender oder nur schwacher Verhornung, der höhere Anteil an bestimmten Ceramiden in der Interzellulärsubstanz (Bahmer 1996), der schnellere Abtransport, der beschleunigte fermentative Ab- oder Umbau und schließlich der schnellere hämatogene Abtransport der Allergene scheinen von besonderer Wichtigkeit bei der Erklärung dieses Umstandes zu sein. Kommt es aber aufgrund mechanischer Irritationen zu einer entzündlichen Reaktion in bestimmten Schleimhautarealen, so bewirkt dies eine Störung der speziellen Vorgänge von Umbau und Abtransport. Nach Ansicht von Bahmer (1996) besteht dadurch die Möglichkeit einer leichteren Allergisierung über diese betroffenen Mundschleimhautareale. Auch bestimmte mechanische Kofaktoren haben nach Ansicht von Kaaber (1990) Einfluss auf den Sensibilisierungsprozess. So führen bestimmte Dysfunktionen der Zunge zu einem intensiveren Kontakt der Prothesenbasis mit der palatinalen Mundschleimhaut. Alle zahnärztlichen Werkstoffe haben zumindest für die Einzelkomponenten eine gewisse Löslichkeit im Speichel. Die Schwelle der Mundschleimhaut für toxische Einflüsse ist erheblich niedriger als die der äußeren Haut (Greither 1954). Dem gegenüber liegt die Reizschwelle der Mundschleimhaut für Allergene grundsätzlich über der Haut. Nach Marxkors (1993) ist die Schleimhaut im Hinblick auf eine mögliche Sensibilisierung 5-10 mal unempfindlicher als die Haut. Eine ähnliche Meinung vertritt auch Fischer (1974). Vergleichende Studien bei Ekzemallergikern mit bekannten auslösenden Allergenen ergaben, dass zur Auslösung einer allergischen Reaktion auf der Mundschleimhaut eine 5-12 mal höhere Konzentration der „Materia peccans“ als auf der Haut notwendig ist (Herrmann 1978, Gall 1983) und daher Allergien an der Mundschleimhaut wesentlich seltener als an der Haut auftreten (Pevny 1974, Pevny und Binzenhöfer 1984). Hierbei kann die Schwellendosis, die zur Auslösung einer allergischen Kontaktreaktion ausreicht, entgegen der Situation auf der äußeren Haut für die spezielle Fragestellung unter oralen Bedingungen nicht benannt werden, da sie in hohem Maße von allgemeinen und örtlichen Faktoren abhängt und auch kaum klinisch verwertbar wäre. Nach Bahmer (1998) ist die Gefahr einer allergischen Reaktion gegen Kunststoffe durch Kontakt mit der Mundschleimhaut geringer als durch Kontakt mit der Haut. Vielmehr ist nach Ansicht von Weaver und Goebel (1980) im Munde eine direkte chemische Reizung noch weitaus wahrscheinlicher als das Auftreten einer allergischen Reaktion. Bei einer Reaktion vom Typ VI (Spätreaktion), an der Mundschleimhaut auch als Stomatitis venenata bekannt (Fisher 1956, Weaver und Goebel 1980), sind die ersten entzündlichen Krankheitserscheinungen erst nach Stunden oder Tagen zu bemerken. Die Symptome treten an der Haut deutlicher als an der Mundschleimhaut in Erscheinung, sind aber nicht substanzspezifisch. Sie beginnen mit einer örtlichen begrenzten entzündlichen Rötung, vor allem in Bereichen eines innigen Kontaktes zur auslösenden Substanz. Dabei beschränkt sich diese Rötung im Falle einer Allergie auf Bestandteile einer Kunststoffprothese, auf einen scharf abgesetzten Bereich, der der Ausdehnung der Prothesenplatte entspricht (Greither 1954). Schwellungen sind im Munde schlecht erkennbar. Über Mukositis oder Kon-

takt-dermatitis hinaus, kann es in seltenen Fällen zur Bildung von Bläschen, Papeln oder Papulovesikeln, Epitheldesquamationen mit fibrinösen Belägen, punktförmigen Blutungen und zu Ulcusentstehungen kommen. Auch Geschmackverlust bei starkem Zungenbafall und verstärkte Speichelbildung sind beobachtet worden. Als subjektive Symptome, die mitunter stärker als die objektiven Faktoren beeindrucken, sind Juckreiz, Schmerzen, Wund- und Hitzegefühl und eine allgemeine Beeinträchtigung des Wohlbefindens beschrieben worden (Reither 1967). Das bloße Schleimhautbrennen ohne Entzündungssyptome gilt nicht als allergietypisch (Schröder 1979). Das Vorliegen einer allergischen Reaktion ganz ohne klinisches Korrelat kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich. Bäurle (1982) sieht bei Patienten mit nachgewiesener Allergie gegen Prothesenkunststoffe auch ohne Mundschleimhautveränderungen eine gewisse Ursächlichkeit für Missempfindungen. Gasser (1968) hält das bloße Auftreten von subjektiven Symptomen wie Brennen, Hitzegefühl und Parästhesien ohne Schleimhautreizung für ein Zeichen einer allergischen Reaktion, doch liegt nach Richter (1994) der Anteil der immunologisch definierten Allergie bei diesem Beschwerdebild unter 0,5%. Auch entferntere Bereiche wie Zunge, Lippen und periorale Hautregionen können betroffen sein. Nach Pevny (1974) zählen anguläre Cheilitiden zu den Erstsymptomen einer Allergie gegen Prothesenkunststoffe. Durch eine enteorale oder permuköse Allergenaufnahme können Fern- und Streureaktionen an der Haut entstehen, wobei dies bei Prothesenbestandteilen selten beobachtet wird. Nur in wenigen Ausnahmen ist zusätzlich mit seltenen Fällen von systemischen Reaktionen zu rechnen (Nealey und delRio 1969, Stungis und Fink 1969, Basker und Hunter 1990). Im Vergleich zu den Hautreaktionen ist das klinische Bild an der Mundschleimhaut weit weniger eindrucksvoll. Auch die Testreaktionen an der Schleimhaut sind schwächer und erreichen meistens nur das Erythemstadium (Forlen und Stüttgen 1961). Diese objektiven und subjektiven Symptome sind jedoch keinesfalls beweisend für eine allergische Kontaktstomatitis, sondern können auch bei zahlreichen anderen Erkrankungen beobachtet werden. Über die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen meinen Forlen und Stüttgen (1961) zusammenfassend, dass bei gleicher Einwirkungsdauer und Konzentration der Substanz kein Zusammenhang zwischen der Intensität einer allergischen Reaktion an der Haut und der Mundschleimhaut bestehe.

1.4.1 Allergische Reaktionen auf zahnärztliche Prothesenkunststoffe

Eine Vielzahl der Inhaltsstoffe und Restsubstanzen der Polymerisation dentaler Prothesenkunststoffe stehen seit langem im Verdacht, allergische Reaktionen an der Mundschleimhaut oder an der Haut auszulösen (Wichelhaus 1998). Bis auf das Polymethylmethacrylat haben neben dem Restmonomer auch alle anderen Inhaltsstoffe in Prothesenmaterialien auf Methac-

rylatbasis allergene Eigenschaften mit unterschiedlicher Potenz. Dazu zählen Vernetzer, Oxidationsinhibitoren, Akzelleratoren, Füllstoffe, Antistatica, Farbstoffe, UV-Stabilisatoren und Weichmacher (Kuck 1956, Fisher 1956, Langer 1956, Danilewicz-Stysiak 1971, Roßbach 1975, Gebhardt et al. 1995, Welker et al. 1995, Welker und Gebhardt 1996). Inhaltsstoffe verschiedener neuerer Polymere (z.B. lichthärtende Prothesenkunststoffe) erzeugen ebenfalls Allergien und sollen in ihrer Sensibilisierungspotenz noch über dem Restmonomer (MMA) stehen (Kanerva und Estlander 1993). Die Zahl der Allergien die in Verbindung mit Prothesenunverträglichkeitsreaktionen in Erscheinung treten und vor allem mehrfach sensibilisierte Patienten betreffen (Danilwicz-Stysiak 1971), soll sich nicht vom allgemeinen Allergisierungsgrad der Normalbevölkerung unterscheiden (Niedermeier und Zieringer 1982). Nach Durchsicht der Literatur von 1940 bis 1980 schätzt Kaaber (1990) die Anzahl von angeblichen Allergien auf Prothesenbestandteile in diesem Zeitraum auf insgesamt nicht mehr als 150 bis 200 Fälle weltweit. Die Problematik der allergischen Sensibilisierung gegen Prothesenwerkstoffe besteht einerseits für Prothesenträger mit Missempfindungen der Mundschleimhaut mit und ohne pathologische Mundschleimhautveränderungen. Andererseits können Handekzeme bei Zahnärzten, Zahntechnikern und Helferinnen auch durch eine allergische Typ IV –Sensibilisierung bedingt sein (Bäurle 1982). Marxkors (1978) ist der Ansicht, dass echte Allergien gegen PMMA – Kunststoffe ganz selten sind und dass andere Faktoren wie mechanische Reize aufgrund technischer oder prothetischer Mängel, insbesondere falsche Bisshöhe und fehlerhafte Okklusion sowie die nervale bzw. physische Konstitution des Patienten im Zusammenhang mit durch Allgemeinerkrankungen bedingten endogenen Ursachen die Hauptrolle spielen. Auch Herrmann (1977) meint, dass Allergien durch zahnärztliche Werkstoffe selten sind, jedenfalls weit aus seltener, als von Ärzten, Zahnärzten und Patienten angenommen wird. Ebenso ist Schröder (1979) der Ansicht, „dass der Allergie zahlenmäßig kaum Bedeutung für das Entstehen der Prothesenunverträglichkeit zukommt“. Er glaubt vielmehr, dass psychoneurogene Faktoren die dominierende Rolle als Ursache spielen. Einige Autoren sind weiterhin der Meinung, dass ein vollständig auspolymerisiertes Endprodukt nicht mehr in der Lage ist, sensibilisierend zu wirken oder eine allergische Reaktion auszulösen (Fisher 1954, Werner 1958, Gebhardt und Geier 1996, Gebhardt et al. 1996). Fischer (1954) untersuchte 20 Patienten, die eine Prothesenstomatitis aufwiesen auf eine möglicherweise bestehende Allergie gegen die Prothesenkunststoffe. Er überprüfte durch einen Patch- Test die Reaktion auf PMMA (Pulver), PMMA Heißpolymerisat, PMMA Autopolymerisat und MMA. Die Testung auf auspolymerisiertes PMMA verlief bei allen untersuchten Patienten negativ. Gegen MMA konnte er in vier Fällen eine Sensibilisierung nachweisen. Nyquist (1958) fand bei 248 Patienten mit Stomatitis prothetica in keinem Fall eine allergische Reaktion auf Prothesenbestandteile. Auch die experimentelle Sensibilisierung und anschließende Epikutantestung von 18 freiwilligen Probanden führte zum gleichen Ergebnis. Axellson und Nyquist (1962) testeten 44 Probanden mit absichtlich un-

vollständig polymerisierten Prothesen mit einem Restmonomergehalt von ca. 3% bei keinem der Probanden fanden sich objektive oder subjektive Reizsymptome. Kaaber et al. (1979) untersuchten 53 Patienten mit Burning Mouth Syndrom. Und diese Patienten wurden mit Hilfe eines Patch- Testes auf Allergien gegen MMA und PMMA getestet. Bei 28 % der Untersuchten konnte die vom Patienten getragenen Prothesen als Ursache der Beschwerden ausgemacht werden. Pevny und Binzenhöfer untersuchten in den Jahren 1975 bis 1980 132 Patienten mit Verdacht auf Zahnprothesenallergie. Mit einem Patch-Test reagierten 4 Patienten auf Methylmethacrylat und 42 (31%) auf den Katalysator Benzoylperoxyd. Joost et al. (1988) untersuchten vier Patienten mit Verdacht auf Kontaktallergie gegen Bestandteile ihrer Prothesen. Zwei der Patienten reagierten positiv auf das Material Luxene, der dritte zeigte allergische Reaktionen auf MMA und beim vierten konnte eine Allergie gegen Bisphenol A nachgewiesen werden. Kanerva et al. (1993) untersuchten 4 Patienten (drei Zahntechniker und einen Zahnarzt), die eine Kontaktallergie gegen Prothesenkunststoffe aufwiesen. Die vier Untersuchten reagierten positiv auf einen Patch-Test. Der untersuchte Zahnarzt zeigte neben MMA auch allergische Reaktionen gegen Dimethacrylate. Die Autoren waren der Meinung, dass MMA der häufigste Inhaltsstoff von Prothesenbasismaterialien ist, welcher allergische Reaktionen bei Zahntechnikern und Zahnärzten auslöst. Tsuchiya et al. (1994) untersuchten drei Prothesenbasiskunststoffe (ein Heißpolymerisat, ein Autopolymerisat und ein durch Mikrowellen polymerisierendes Material) auf die jeweilige Löslichkeit von MMA und Formaldehyd. Es wurden nachweisbare Mengen an MMA und Formaldehyd von allen drei Kunststoffe 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-Prothesenbasismaterialien ein verlangsamter Lipidmetabolismus mit einer beschleunigten Zellmembranalterung festgestellt. Kies-Swierczynska (1996) konnte allergische Reaktionen bei 9 (4 Zahntechniker, 4 Zahnärzte und 1 Textildrucker) von 1619 Patienten auf Methacrylate nachweisen. Gebhardt et al. (1996) machten Epikutantestung bei 791 Patienten, 59 Zahntechnikern und 732 Patienten mit Prothesenstomatitis und /oder oralen Dysästhesien. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten, dass 9% allergische Reaktionen gegen Benzoylperoxid aufwiesen. Als häufigste berufsrelevante Allergene für Zahntechniker erwies sich das Methylmethacrylat. Kanerva et al. (1997) verglichen 30 unterschiedliche zahnärztliche Methacrylate die während einer Periode von 10 Jahren bei 275 Patienten mit Patch-Test geprüft wurden. 48 Patienten (17,5 %) wiesen allergische Reaktionen auf mindestens ein Methacrylat auf. Coca et al. (1997) untersuchten 130 Patienten mit Prothesenstomatopathie. In 35 % der Fälle (34 Patienten) wurde ein Epikutantest veranlasst. In 20 Fällen wurde eine allergische Pathogenese nachgewiesen und in 14 Fällen eine toxische Ursache vermutet. In diesen 34 Fällen kam es

nach dem Ersatz des Prothesenmaterials durch einen Alternativen MMA-freien Kunststoff (Polyan) zu einem Abklingen der Beschwerden. Aufgrund der teilweise völlig unterschiedlichen Untersuchungskriterien, Patientengruppen, Testmethoden und Konzentration der verdächtigten Substanzen ist ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse nur bedingt möglich. Auch sind in der älteren Literatur viele Beobachtungen nicht beweiskräftig für ein allergisches Geschehen. Das Vorliegen einer Vielzahl von Kasuistiken, die häufig nur einzelne Fälle beschreiben, spricht für die Seltenheit derartiger Vorkommnisse und die weiterhin bestehenden Unsicherheiten für eindeutige Nachweise einer allergischen Ursache.

1.4.2 Methoden zur Verringerung von potentiellen allergenen Restsubstanzen

in der Literatur finden sich kaum Angaben über Vorgehensweisen zur Verringerung der potentiellen allergenen Restsubstanzen in Prothesenkunststoffen. Auch gibt es keine vergleichenden Angaben über die Wirksamkeit solcher Methoden. Die Einlagerung der Prothesen in Wasser soll zu einer nachträglichen Auswaschung von DBPO-Bestandteilen aus dem Kunststoff führen. Doch ist dieser Effekt umstritten (Brauer 1975, Shintani et al. 1993). Marx et al. (1983) sieht eine Analogie des Verhaltens von Restmonomer und DBPO-Resten in auspolymerisierten Prothesen im Hinblick auf eine Auslaugung dieser Substanzen bei der Lagerung in Wasser. Shintani et al. (1993) untersuchten verschiedene Prothesenkunststoffe auf mögliche toxische Substanzen. Aufgrund ihrer Ergebnisse fordern sie vor der Eingliederung von Kunststoffprothesen deren Lagerung in heißem Wasser, um eine spätere Freisetzung von toxischen Bestandteilen zu vermeiden. Allerdings machen sie keine Angaben über die Dauer einer solchen Lagerung. Entsprechende klinische Empfehlungen zu einer Lagerung von Kunststoffprothesen in Wasser orientieren sich vornehmlich an Methoden zur Senkung des Restmonomergehaltes. Die Angaben schwanken zwischen einigen Stunden und bis zu vier Tagen (Marx 1960, Shintani et al. 1993, Janda 1997). Es wurde ebenfalls versucht, die Kontaktflächen von Prothesen mit Goldfolie oder Zinnfolie abzudecken, um die Stoffliche Wirkung auf die Schleimhaut auszuschließen (Spreng 1963, Nyquist 1952). Die Hinweise hinsichtlich einer Nachpolymerisation zur vollständigen Umsetzung von noch nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen, wie vor allem Restmonomer, sind sehr unterschiedlich und teilweise nicht konkret (Janke 1953, Zacharias 1953, Huggett und Bates 1984). Es werden bei einer Temperatur von ca. 100°C Zeiten zwischen 15 Minuten und 8 Stunden empfohlen, ohne dass jedoch Angaben über die Höhe der verringernden Wirkung gemacht werden. Boeckler (2003) testete unterschiedliche Methoden zur nachträglichen Verringerung von DBPO aus polymerisierten Prothesenkunststoffen. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die zweistündige Nachpolymerisation bei 100°C die größ-

te Reduktion des DBPO-Restgehaltes aller untersuchten Methoden bewirkte. Die Verwendung von 0,1 n Kaliumpermanganatlösung wurde von verschiedenen Autoren für die Senkung von Restmengen an Monomer in auspolymerisierten Prothesen gefordert (Smith und Bains 1954, Smith und Bains 1955, Hennicke 1958, Marx 1960, Marxkors 1962). Dabei wurden eine vierstündige Lagerung in einer solchen Lösung, die anschließende Waschung mit Schwefelsäure und Wasser und anschließend eine mehrstufige Trocknung zur „Vergütung“ der Prothese empfohlen. Alle beschriebenen Methoden scheinen in ihrer Wirksamkeit auf eine Elimination sämtlicher potentieller Allergene aus dem Kunststoff limitiert zu sein. So ist keine Methode bekannt, durch die sämtliche Restsubstanzen vollständig oder zumindest bis zu einem unterkritischen Gehalt beseitigt werden könnten. Aus diesem Grunde besteht ein begründetes Interesse an der Entwicklung und Verwendung von sogenannten hypoallergenen Prothesenkunststoffen.

1.5 Hypoallergene Prothesenkunststoffe

Die Industrie hat auf die Problematik von potentiellen allergischen Reaktionen auf konventionelle PMMA-basierte Prothesenbasiskunststoffe reagiert. Verschiedene Hersteller entwickelten alternative Basiskunststoffe, die entweder frei von potentiellen Restsubstanzen, oder deutlich verringerte Konzentration dieser Substanzen aufweisen sollen. Diese Produkte werden hypoallergene Prothesenkunststoffe genannt. Dabei kommen unterschiedliche chemisch-technische Prinzipien zur Anwendung. Es besteht einerseits die Möglichkeit, durch Änderungen des Polymerisationssystems von PMMA-Kunststoffen einen Einfluss auf allergieverursachende Restsubstanzen auszuüben. So wurde von Cimpan et al. (2000) die Verwendung von mikrowellenpolymerisierenden Kunststoffen anstelle von konventionellen zur Verringerung von allergischen Reaktionen empfohlen. Daneben besteht die Möglichkeit, durch Vorpolymerisation und besondere Verarbeitungsverfahren von PMMA-Kunststoffen auf die kritischen Restsubstanzen der Reaktionssysteme zum Grossteil zu verzichten. Ein Beispiel stellt die Verwendung von sogenannten Thermoplasten dar. Dabei handelt es sich um auspolymerisierte PMMA-Kunststoffe. Diese Polymere bestehen aus hochmolekularen Fadenmolekülen die im Gegensatz zu vernetzten Polymeren miteinander nur über Nebervalenzkräfte wechselwirken. Diese Valenzen werden durch Temperaturerhöhung auf ca. 260 °C zunächst reversibel aufgehoben. Das Material wird fließfähig und kann unter Druck in eine vorbereitete Hohlform gespritzt werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zur Zersetzung des Werkstoffes (Janda 1996 a). Da das Material bei seiner Verarbeitung schon industriell auspolymerisiert ist, kann es in seiner Zusammensetzung frei von möglichen allergenen Substanzen des Reaktionssystems, wie z.B. Dibenzoylperoxid oder Formaldehyd-Derivaten, gehalten werden. Allerdings kommt es bei der Erwärmung bis in den plastischen Verarbeitungsbereich des Materials vereinzelt auch

zu einer Depolymerisation der Moleküle, so dass nach der Verarbeitung der Materialien ein gewisser Anteil an freiem MMA nachweisbar war (Wirz 1984).

Eine weitere Möglichkeit der Vermeidung bekannter allergener Risikosubstanzen ist die Verwendung von Basiskunststoffen, die nicht auf dem konventionellen PMMA basieren. So sind verschiedene Alternativmaterialien schon seit einigen Jahren auf dem Markt. In den letzten Jahren erfolgte zum Beispiel die Entwicklung neuartiger MMA-freier Methacrylatkunststoffe. Es handelt sich dabei um Komposit-Kunststoffe mit über fünfzig Prozent Füllstoffen in Form von Polymerpulverpartikeln, mikrofeinem Glaspulver und organischen Fasern. Die chemische Basis bildet das Diurethandimethacrylat. Im Unterschied zum herkömmlichen MMA besitzt dieses Diacrylat-Monomer zwei reaktive Doppelbindung. Die Polymerisation erfolgt in der Mikrowelle (Blumenstein et al. 1997). Doch auch diese auf Diacrylatmonomeren basierenden Kunststoffe scheinen allergologisch nicht völlig bedeutungslos zu sein. So haben Kanerva et al. (1993) bei einem Zahnarzt eine Allergie gegen Dimethacrylat nachgewiesen. Klinische und arbeitshygienische Langzeittestergebnisse lagen allerdings noch nicht vor (Welker et al. 1996). Um ihren problemlosen klinischen Einsatz zu gewährleisten, sollten diese alternativen Produkte neben ihren hypoallergenen Eigenschaften, auch in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften nicht nur den anerkannten PMMA-Kunststoffen entsprechen, sondern auch verbesserte Eigenschaften und Vorteile bieten (Pfeiffer et al. 2005). In der vorliegenden Arbeit sollte geklärt werden, ob alternative hypoallergene Kunststoffe im Vergleich zu konventionellen und etablierten Prothesenkunststoffen vergleichbare mechanische Eigenschaften aufweisen und somit aus werkstoff-mechanisch-Gesichtspunkt- eine alternative darstellt.

2 Material und Methode

Im Rahmen der vorliegenden Studie sollten 7 hypoallergene Prothesenbasiskunststoffe auf ihre physikalisch-mechanischen Eigenschaften getestet werden (Tabelle 3).

Alle hypoallergenen Kunststoffe, die in dieser Studie getestet wurden, sind nach Angaben ihrer Hersteller teil- oder total frei von toxischen und allergenen Stoffen (wie z.B. MMA und Peroxiden).

Tabelle 3: Übersicht über die getesteten hypoallergenen Prothesenkunststoffe

Kunststoff	Hauptbestandteile	Hersteller
Acetal	Polyoxymethylen	Pressing Dental S.r.l. Dogana, Republik San Marino
Erkocryl	Polymethylmethacrylat mit geringen Anteilen von Butylacrylat	Erkodent Erich Kopp GmbH Pfalzgrafenweiler, Deutschland
Luxene	Polyvinyl-Copolymer	TopDent GmbH Mühlgraben, Deutschland
Microbase	Diurethandiamethacrylat	DENTSPLY De Trey GmbH Konstanz, Deutschland
Polyan	Modifizierte Methylmethacrylate	Polyapress GmbH Altkirchen, Deutschland
Sinomer	Acrylpolymer von Methylmethacrylat, sowie multifunktionellen Oligomeren auf Acrylat und Urethanbasis	ALLDENT AG Ruggell, Liechtenstein
Versio.com	Dimethacrylat und multifunktionelle Methacrylate	Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG Hanau, Deutschland

Da es sich nach Angaben der jeweiligen Hersteller bei diesen Produkten um alternative Werkstoffe zu den auf dem Markt eingeführten und seit Jahren etablierten Prothesenbasiskunststoffen handelt, ist zur Einschätzung einer klinischen Tauglichkeit dieser hypoallergenen Kunststoffe ein Vergleich mit den physikalisch-mechanischen Eigenschaften konventioneller Kunststoffe von speziellem Interesse.

Aus diesem Grund wurden 3 herkömmliche und etablierte Prothesenbasiskunststoffe als Vergleichsgrößen gewählt (Tabelle 4). Da die auf dem Markt befindlichen Produkte verschiedene Polymerisationstypen und Verarbeitungsmethoden aufweisen, wurden zur Erfassung werkstoffmechanischer Unterschiede hierbei jeweils typische Vertreter gewählt (Tabelle 5, Seite 23).

Tabelle 4 Übersicht über die getesteten konventionellen Prothesenkunststoffe

Kunststoff	Hauptbestandteile	Hersteller
Paladon 65	Polymethylmethacrylat (PMMA)	Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG Hanau, Deutschland
PalaXpress	Methacrylat –Copolymerisat (PMMA)	Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG Hanau, Deutschland
SR-Ivocap	Polymethylmethacrylat (PMMA)	Ivoclar Vivadent GmbH Ellwangen, Deutschland

Bei den untersuchten hypoallergenen Kunststoffen handelt es sich um Produkte, die sich sowohl in ihrer Zusammensetzung und den chemischen Inhaltsstoffen (Tabelle 3, Seite 21), als auch in der jeweiligen Verarbeitungstechnologie voneinander unterscheiden (Tabelle 5, Seite 23).

Tabelle 5 Verarbeitungsmethoden der untersuchten Kunststoffe

Kunststoff	Verarbeitungsverfahren	Polymerisationsablauf
Acetal	Spritz-Giess-Verfahren	In Pressing-Geräten: Schmelztemperatur 220° C, Schmelzzeit 20 min und 4 bar Druck; Aufheizzeit nach der Injektion 2-5 min. Abkühlzeit: 20-40 min
Erkocryl	Spritz-Giess-Verfahren	In einer Spritzgießmaschine bei einer Temp. von 250-290 °C in eine gekühlte Form Spritzgegossen. Es entstehen Platten in Durchmesser 120 mm und verschiedenen Stärken.
Luxene	Injektion	Im Wasserbad : 90 min bei 75 - 78 °C und danach mindestens 60 min bei 95 °C und 6-8 bar Druck. Abkühlen: ca. ½ bis 1 Stunde bei Raumtemperatur.
Microbase	Injektion	Im Mikrowellenofen : 6 min bei 1200 Watt; Abkühlen: 1,5 h bei Raumtemperatur und 1,5 h in kaltem Wasser (unter 5 bar Injektionsdruck)
Polyan	Spritz-Giess-Verfahren	15 bis 17 min auf 260 °C vorgewärmt und unter 9,5 bar Druck innerhalb von 0,25 sek in die Hohlform gespritzt, der Druck wird gehalten bis das Material erstarrt ist
Sinomer	Injektion	Im Wasserbad: 40 min bei 100 °C und 10 min unter 3 bar Druck. Abkühlen bei Raumtemperatur
Versio.com	Giessen	In Lichtgeräten UniXS und Dentacolor XS: das Modell wird 180 s mit Vorwall polymerisiert. Nach Abnehmen des Vorwalls und der Arbeit vom Modell, wird weitere 90 sec von basal polymerisiert.
PalaXpress	Injektion	Im Wasserbad: 15-30 min bei 55°C und 2 bar Druck
Paladon 65	Stopf-Pressen	Im Wasserbad: in 30 min auf 70 °C erhitzen; 30 min halten; in 20 min auf 100 °C; 30 min halten; langsam Abkühlen
SR-Ivocap	Injektion	Im Wasserbad: 35 min bei 100 °C und 6 bar Injektionsdruck; 30 min abkühlen (20 min unter Injektionsdruck)

2.1 Herstellung der Prüfkörper

Um eine möglichst optimale Verarbeitung der untersuchten Produkte zu gewährleisten, wurden alle Prüfkörper durch die jeweiligen Hersteller oder deren Vertragslabore hergestellt. Somit wurden mögliche Verarbeitungsfehler oder Schwankungen in der Produktqualität weitestgehend vermieden. Um eine ausreichende Anzahl an Prüfkörpern für die durchzuführenden Tests bereitzustellen wurden von jedem Produkt 20 Kunststoffplatten mit den Abmessungen 60 mm x 40 mm x 4 mm verwendet (Abbildung 2).

Um die Kunststoffplatten entsprechend der für die unterschiedlichen Tests benötigten Probekörpergröße anzupassen, wurden die Probekörper mittels einer Diamantsäge unter Wasserkühlung geteilt und auf die jeweils benötigte Größe zugeschnitten. Sämtliche Prüfkörper wurden bis zur Untersuchung bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchte von 50 % (Normalklima) gelagert.



Abbildung 2: Von den jeweiligen Herstellern gelieferte Probekörper der einzelnen Kunststoffe

2.2 Untersuchte mechanische Eigenschaften

Zur Feststellung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen und damit zum Vergleich ähnlicher Werkstoffe untereinander, wurden unterschiedliche Prüfmethoden angewendet. Mit Hilfe dieser Prüfverfahren sollen die Verwendungsmöglichkeiten der Werkstoffe beim Gebrauch getestet werden. Die Werkstoffprüfung stellt dabei das Bindeglied zwischen Theorie, Industrie und Praxis dar. Sie soll sowohl der Industrie Hinweise geben, in welcher Richtung Verbesserungen notwendig sind, als auch dem Praktiker genaue Angaben über die Eigenschaften der Werkstoffe machen (Schwickerath 1958).

Die DIN EN ISO 1567 "Prothesenkunststoffe" in ihrer aktuellsten Fassung aus dem Jahr 2000 definiert neben anderen Anforderungen die mechanischen Eigenschaften von Prothesenkunststoffen wie Biegefestigkeit, Biegemodul, Farbbeständigkeit, Transluzenz, Porosität, Restmonomergehalt, Verbundfestigkeit mit Kunststoffzähnen, Oberflächenrauigkeit sowie Wasseraufnahme und Löslichkeit. Es werden allerdings keine Angaben zu den aus werkstoffkundlicher Sicht interessanten Parametern wie Druckfestigkeit, Kugeldruckhärte und Mikrohärtigkeit gemacht. Weiterhin werden die jeweils zu verwendenden Prüfmethode als Prüfvorschrift dargestellt. Die für diese Untersuchungen geforderten Abmessungen der Probekörper lassen sich allerdings nicht durchgängig mit den Verarbeitungsmethoden und Technologien der in der vorliegenden Untersuchung getesteten Produkte realisieren. So bestehen nach Angabe der einzelnen Hersteller bei verschiedenen Verfahren beispielsweise Limitationen durch die Größe der von den einzelnen Systemen verwendeten Polymerisationsküvetten. Unter Beachtung dieser Umstände erfolgten die Testungen in weitestgehender Anlehnung an die DIN EN ISO 1567:2000. Um der klinischen Situation und den vorliegenden technischen Limitationen Rechnung zu tragen, wurden notwendige Modifikationen durchgeführt. Weiterhin wurden verschiedene, nicht in der DIN EN ISO 1567:2000 beschriebene, aber aus werkstoffkundlicher und klinischer Sicht interessante Untersuchungen vorgenommen (Grellmann und Seidler 2005). Um auch hierbei eine größtmögliche Standardisierung zu erreichen, wurden wenn möglich Prüfvorschriften anderer DIN EN ISO-Normen zur Werkstofftestung von Kunststoffen als Grundlage gewählt. Die Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, Professur Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung (Leiter: Prof. Dr. habil. Wolfgang Grellmann).

2.2.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Es wurde ein Drei-Punkt-Biegeversuch nach ISO 178 (2003) bei einer Raumtemperatur von 23°C und Luftfeuchte von 50 % (Normklima) durchgeführt.

Dazu wurden die Kunststoffplatten in Prüfkörperstreifen mit den Abmessungen 60 mm x 10 mm x 4 mm geschnitten. Von jedem Kunststoff kamen 6 derartige Prüfkörperstreifen zur Testung.

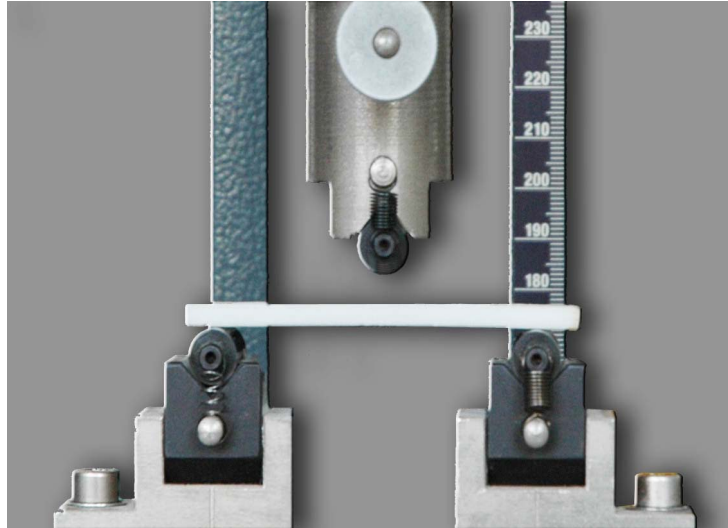


Abbildung 3: Universalprüfmaschine Zwick I (1120) mit Drei-Punkt-Biegeeinrichtung
(Zwick, Ulm, Deutschland)

Die Untersuchung wurde an der Universalprüfmaschine der Firma Zwick I (1120), Ulm, Deutschland, durchgeführt (Abbildung 3). Die Biegeeinrichtung bestand aus einer in der Mitte angebrachten Druckfinne und zwei parallelen Auflagern, auf die der Prüfkörper symmetrisch gelegt wurde, der Abstand der Auflagern zueinander betrug 50 mm. Die bei der Biegung mit 3-Punkt-Auflage notwendige Kraft wurde in Abhängigkeit von der entsprechenden Durchbiegung der Probe mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch des Prüfkörpers registriert. Die Messwerte Biegefestigkeit (σ_f) und E-Modul (E) wurden automatisch durch die Prüfsoftware TestXpert 7.0 (Zwick, Ulm, Deutschland) gespeichert.

2.2.2 Druckfestigkeit

Der Druckversuch wurde an der Universalprüfmaschine Zwick (1120) nach DIN EN ISO 604: 2003-02 durchgeführt (Abbildung 4, Seite 27). Es wurden jeweils 8 Prüfkörper mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 4 mm verwendet.



Abbildung 4: Universalprüfmaschine Zwick (1120) (Zwick, Ulm, Deutschland)

Der Prüfkörper wurde auf den Auflagetisch zentral positioniert. Danach wurde der Druckstempel mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min auf den Prüfkörper aufgebracht. Die maximale Belastung bis zum Bruch F_{\max} wurde mit dem Testprogramm TestXpert® 8.1 (Zwick 1120, Ulm, Deutschland) ermittelt und automatisch gespeichert.

2.2.3 Kugeldruckhärte

Der Kugeldruckhärte wurde nach DIN EN ISO 2039-1 (2003-06) mit dem Instron-Wolpert-Makrohärte K-Testor 2524 (Instron-Wolpert, Darmstadt, Deutschland) durchgeführt (Abbildung 5, Seite 28). Dabei kamen von jedem Produkt 2 Prüfkörper mit den Abmessungen 60 mm x 40 mm x 4 mm zur Testung. An jedem dieser Prüfkörper erfolgten 10 Härtemessungen.

Der Probekörper wurde so auf die Unterlage positioniert, dass er plan auflag und sich seine Oberfläche senkrecht zur Richtung der aufgebrachten Kraft befand. Eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 5 mm wurde mit einer Vorlast F_0 von $9,8 \pm 0,1$ N am Messpunkt aufgebracht. Dieser Punkt hatte einen Mindestabstand zum Probekörperperrand von 10 mm. Nachdem diese Kugelposition als Eindringtiefe = 0 registriert war, wurde die Messkugel über eine Zeitdauer von 2-3 s mit der Prüfkraft F_r stoßfrei aufgebracht. Dabei kamen Prüfkraften von 132 N, 358 N oder 961 N zur Anwendung. Um die Gültigkeit des Härtewertes zu gewährleisten, sollte die korrespondierende Eindringtiefe im Bereich von 0,15-0,35 mm liegen.



Abbildung 5: Makrohärteprüfmaschine K-Testor 2524
(Instron-Wolpert, Darmstadt, Deutschland)

Wenn die Werte der Eindringtiefe nach 30 s außerhalb dieses Bereiches lagen, wurde die Stärke der Prüfkraft verändert. Die Ergebnisse wurden durch ein Meß-Protokolliergerät der Firma Instron-Wolpert automatisch erfasst.

2.2.4 Mikrohärte

Die Mikrohärtemessung wurde nach DIN 50359, ISO 14577 bis zu einer maximalen Oberflächenlast von 1 N mit dem Fischerscope H100xy Mikrohärtemesssystem (Fischer, Sindelfingen, Deutschland) durchgeführt (Abbildung 6, Seite 29). Von jedem Produkt wurde 1 Probekörper der Größe 60 mm x 40 mm x 4 mm untersucht. Der Probekörper wurde auf dem Messtisch positioniert und eine Vickers-Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° als Eindringkörper auf die Probe abgesenkt. Im Gegensatz zur Bestimmung der Kugeldruckhärte erfolgte die Messung registrierend, d.h. es wurden gleichzeitig die Eindringtiefe h und die Kraft F bis zur maximalen Last von 1 N oberflächennah bestimmt (Begrenzung des Messbereiches auf 0,4 N/mm bis 1 N/mm).

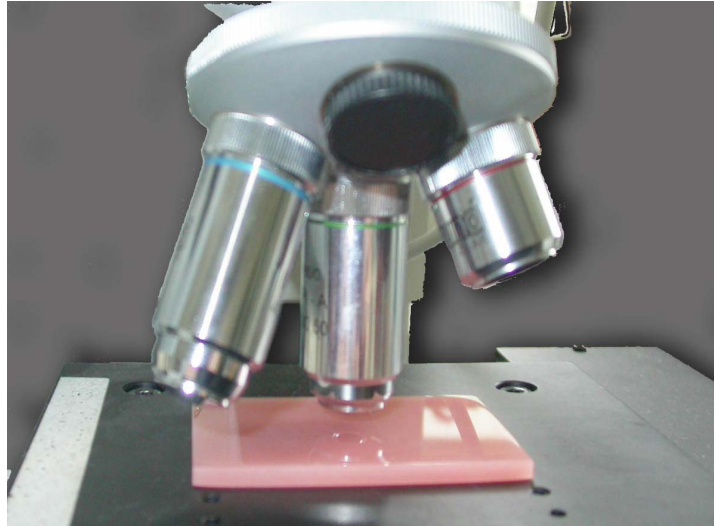


Abbildung 6: Das Mikrohärtmessgerät Fischerscope® H100
(Fischer, Sindelfingen, Deutschland)

Diese Messung erfolgte auf jedem Prüfkörper an zehn verschiedenen Positionen. Die Ergebnisse wurden von der Prüfsoftware (WIN-HCU®-Software, Fischer, Sindelfingen, Deutschland) automatisch erfasst.

2.2.5 Oberflächenrauigkeit

Alle Messungen der Oberflächenqualität wurde nach DIN 4768, ISO 4287/1:1998 durchgeführt. der Mittenrauwert (R_a – arithmetischer Mittelwert der Beträge aller Profilwerte des Rauheitsprofils) bestimmt.

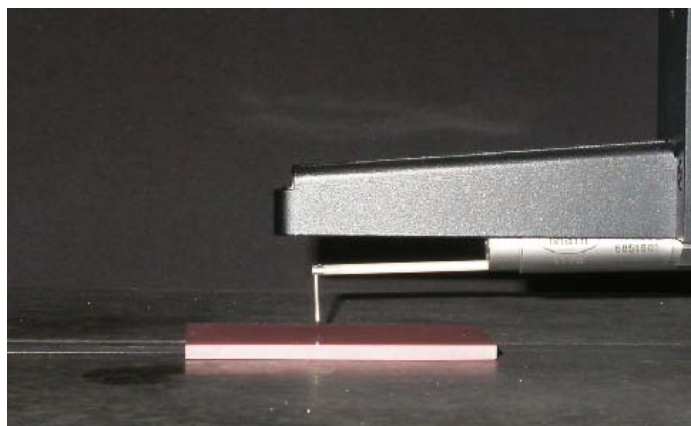


Abbildung 7: Rauigkeitsmessgerät Perthometer S3P
(Feinprüf-Perthen GmbH, Göttingen, Deutschland)

Von jedem Produkt wurden an jeweils zwei Prüfkörpern mit den Abmessungen 60 mm x 40 mm x 4 mm Rauheitswerte und Rautiefen mit Hilfe des Rauheitsmessgerätes Perthometer S3P (Feinprüf-Perthen GmbH, Göttingen, Deutschland) gemessen (Abbildung 7, Seite 29). Dabei bewegte eine Vorschubeinrichtung ein Tastsystem mit einer definierten Diamantspitze (Taster MFW 250) mit konstanter Geschwindigkeit horizontal über die Oberfläche des Prüfkörpers. Der kalibrierte Gesamtfehler des Tastschnittverfahrens betrug $< 1,5\%$. Es wurden auf jedem der Probekörper 5 parallele Messungen bei einer Grenzwellenlänge von 0,8 mm vorgenommen. Eine einzelne Taststrecke hatte dabei eine Länge von 5,6 mm. Die Länge der zugehörigen Einzelmessstrecke betrug 4 mm. Die Ergebnisse wurden durch ein Protokolliergerät erfasst und berechnet.

2.2.6 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Alle Kunststoffe wurden auf Wasseraufnahme und ihre Wasserlöslichkeit in Anlehnung an die DIN EN ISO 1567 [2000] untersucht. Aufgrund von technischen Limitationen bei der Herstellung durch die jeweiligen Anbieter wurden von jedem Produkt hierbei 5 Prüfkörper mit den Abmessungen 60 mm x 40 mm x 4 mm verwendet. Die Probekörper wurden in einen Exsikkator, der frisch getrocknetes Silikagel enthielt, eingelegt. Der Exsikkator wurde im Wärmeschrank bei einer Temperatur von 37°C für 23 Stunden ausgetrocknet, und danach noch eine weitere Stunde in einem zweiten Exsikkator, der ebenfalls mit frisch getrocknetem Silikagel gefüllt war, gelagert. Anschließend wurden die Probekörper mit einer Analysenwaage gewogen. Danach wurden die Probekörper mit einer frischen Silikagelportion in den ersten Exsikkator zurückgelegt und in den Wärmeschrank gestellt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis für jeden Probekörper eine konstante Masse, die sogenannte „konditionierte Masse“ (m_1) erreicht war, d.h. bis der Massenverlust jedes Probekörpers nicht mehr als 0,2 mg zwischen den aufeinander folgenden Wiegevorgängen betrug. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Volumen für jeden Probekörper aus dem Mittelwert von drei Messungen der Länge und Breite und aus dem Mittelwert von fünf Messungen der Dicke (mit Hilfe einer Schiebelehre und einem Mikrometer) berechnet. Die Dickemessungen erfolgten in der Mitte und an vier gleichen Abständen vom Rand. Im Abschluss wurden die Probekörper bei einer Temperatur von 37°C für die Dauer von 7 Tagen in Wasser gelagert. Danach wurden die Probekörper mit einer Pinzette aus dem Wasser entnommen und mit einem sauberen Handtuch solange abgetrocknet, bis keine Feuchtigkeitsspuren mehr sichtbar waren. Anschließend wurden die Probekörper an der Luft 15 Sekunden lang unter Bewegung getrocknet und 60 Sekunden nach der Entnahme aus dem Wasser mit einer Analysenwaage (Genauigkeit 0,2 mg) gewogen (m_2). Anschließend wurden die Probekörper wieder im Exsikkator gelagert und solange zurückgetrocknet, bis die Massen-

differenz zur letzten Wiegung 0,2 mg nicht überschritt (m_3). Aus diesen Werten wurden im Anschluss die Wasseraufnahme (W_{sp}) und die Wasserlöslichkeit (W_{sl}) berechnet.

3 Ergebnisse

Die nachfolgenden Grafiken zeigen die beschriebenen Untersuchungsergebnisse der getesteten, hypoallergenen Kunststoffe. Dabei wurden die Ergebnisse der als Vergleichswert verwendeten, konventionellen Prothesenbasismaterialien (Paladon 65, SR-Ivocap und PalaXpress) den übrigen Messwerten jeweils gegenübergestellt.

Um eine bessere Gegenüberstellung mit den Ergebnissen der hypoallergenen Materialien zu ermöglichen, wurden sowohl das maximale, als auch das minimale Eigenschaftsniveau der Vergleichsprodukte durch eine gestrichelte Linie markiert.

Für eine identische oder bessere Gebrauchstauglichkeit der hypoallergenen Materialien im Vergleich zu den konventionellen Produkten, sollten die Messwerte im Bereich zwischen den Niveaulinien liegen oder bessere Werte aufweisen.

3.1 Biegefestigkeit und E-Modul

3.1.1 Biegefestigkeit

Die Maximalbelastungen (F_{max}) beim Bruch der Proben wurden ermittelt und die zugehörige Biegefestigkeit (σ) in Megapascal [MPa] nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_f = 3FI / 2bh^2$$

Hierin bedeuten:

σ_f	Biegefestigkeit	[MPa]
F	Maximale Kraft, die auf den Probekörper ausgeübt wird	[N]
l	Abstand zwischen den Widerlagern	[mm]
b	Breite des Probekörpers	[mm]
h	Höhe des Probekörpers	[mm]

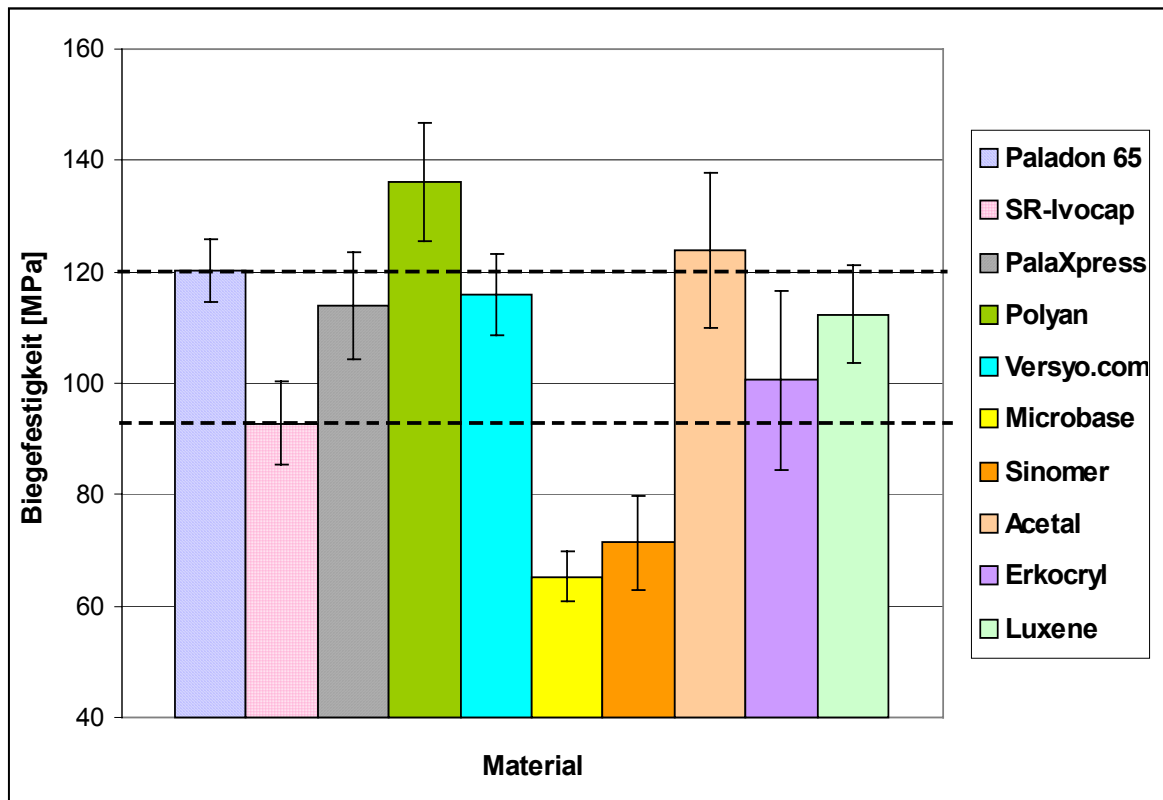


Abbildung 8: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegefestigkeit der Untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 6, Anzahl der Messwerte = 6)

Bei dem Vergleich der Biegefestigkeiten der hypoallergenen Materialien mit den konventionellen Werkstoffen wurde bemerkt, dass die Resultate von Microbase mit 65,3 MPa und Sinomer mit 71,4 MPa unterhalb des Kennwertvergleichsniveaus lagen (Abbildung 8). Die übrigen Produkte lagen im Streubereich der konventionellen Materialien oder zeigten wie Polyan mit 136,1 MPa und Acetal mit 123,9 MPa sogar höhere Werte.

3.1.2 Elastizitätsmodul

Der Wert des Elastizitätsmoduls (E) wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$E = Fl^3 / 4bh^3f$$

Hierin bedeuten

E	Elastizitätsmodul	[MPa]
F	maximale Kraft, die auf den Probekörper ausgeübt wird	[N]
f	Durchbiegung bei der Belastung F	[mm]
l	Abstand zwischen den Widerlagern	[mm]
b	Breite des Probekörpers	[mm]
h	Höhe des Probekörpers	[mm]

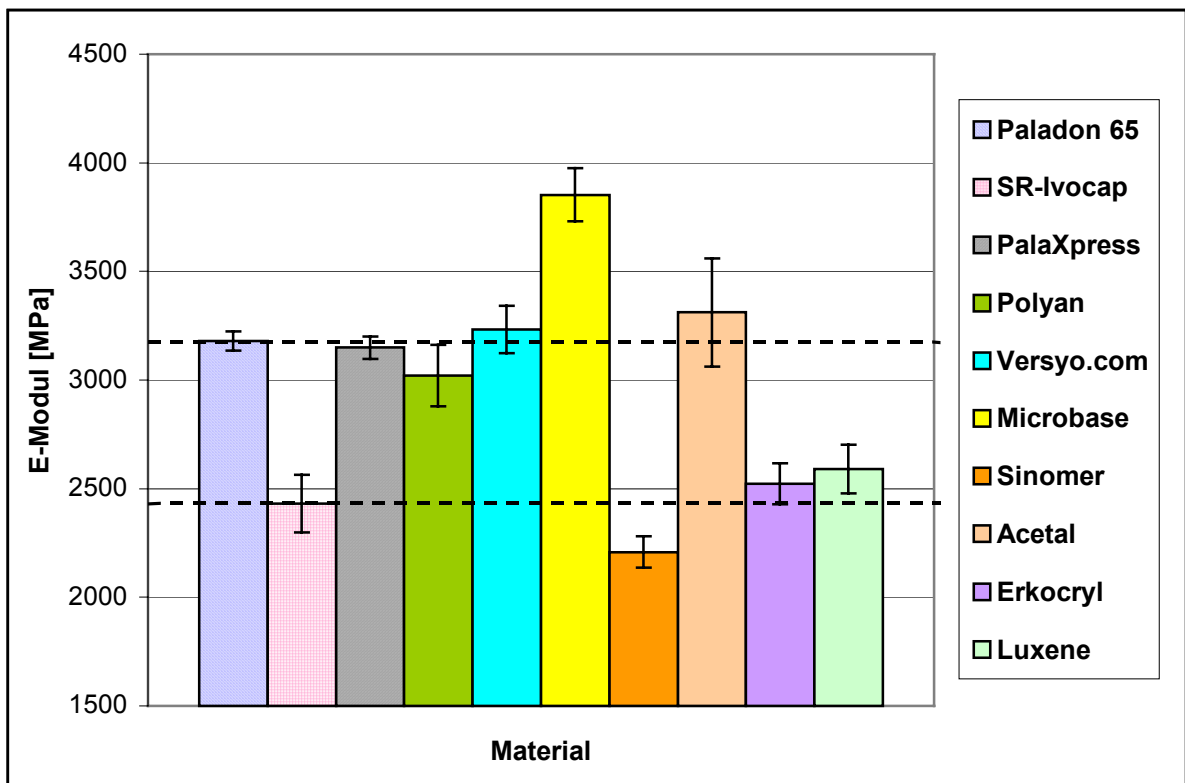


Abbildung 9: Mittelwerte und Standardabweichungen des Elastizitätsmoduls der untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 6, Anzahl der Messwerte = 6)

Der im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelte Elastizitätsmodul charakterisiert die werkstoffseitige Steifigkeit. Es wurde ersichtlich, dass nur Sinomer mit einem E-Modul von 2208 MPa unterhalb des Streubandes der konventionellen Werkstoffe lag und damit die vorausgesetzten Ansprüche nicht erfüllte (Abbildung 9). Der Werkstoff Mikrobases zeigte mit 3853 MPa den größten E-Modul. Auch Acetal und Versyo.com übersteigen das Vergleichsniveau. Die anderen untersuchten Prothesenkunststoffe lagen im Kennwertniveau der Vergleichskunststoffe, wobei sich Erkocryl und Luxene nahe am Minimum befanden.

3.2 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit bei der maximalen Belastung wurde nach folgender Gleichung errechnet:

$$\sigma_c = F / A_0$$

Hierin bedeuten:

σ_c	Druckfestigkeitswert	[MPa]
F	Kraft	[N]
A_0	Ausgangsquerschnitt des Probekörpers	[mm ²]

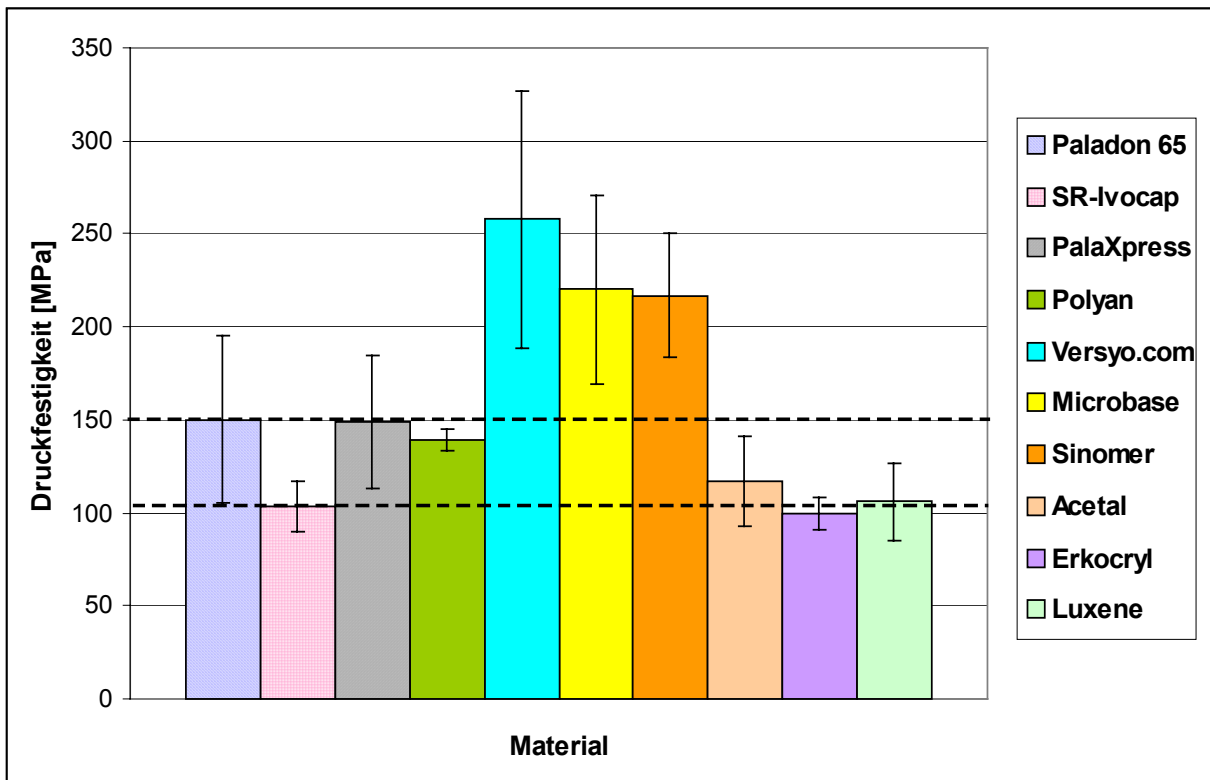


Abbildung 10: Mittelwerte und Standardabweichungen der Druckfestigkeit der untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 8, Anzahl der Messwerte = 8)

Die Druckfestigkeit wird sehr stark durch die Prüfkörperpräparation beeinflusst. Dies betrifft insbesondere die Planparallelität der gegenüberliegenden Prüfkörperseiten, die bei den untersuchten Prüfkörpern nicht kontinuierlich gegeben war. Ungeachtet dieser Problematik zeigte sich, dass alle Materialien brachen und die Druckfestigkeitswerte annähernd im Streuband der konventionellen Materialien lagen (Abbildung 10). Deutlich höhere Werte, allerdings verbunden

mit großen Streuungen, zeigten Versyo.com, Microbase und Sinomer, wogegen die Druckfestigkeiten von Acetal, Erkocryl und Luxene nahe dem Minimum bestimmt wurden.

3.3 Kugeldruckhärte

Der Härtewert der Kunststoffproben wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$H = F / \pi d h$$

Hierin bedeuten:

H	Härte	[N/mm ²]
F	aufgebrachte Prüfkraft	[N]
d	Kugeldurchmesser	[mm]
h	Eindringtiefe	[mm]

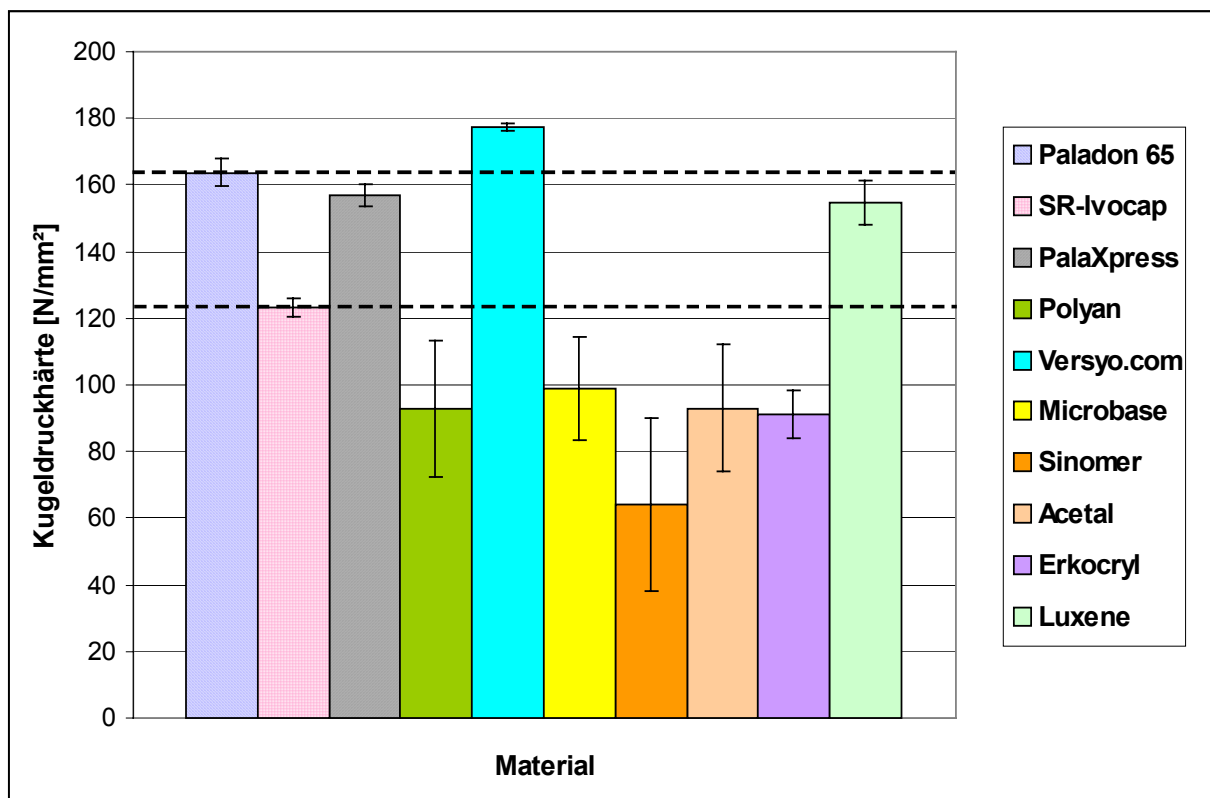


Abbildung 11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Kugeldruckhärte der untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 10, Anzahl der Messwerte = 10)

Der höchste über das Vergleichsniveau der konventionellen Kunststoffe hinausgehende Härtewert wurde für die Proben von Versyo.com gefunden (Abbildung 11, Seite 35).

Die Werte von Luxene entsprachen dem Vergleichsniveau. Die Härtewerte aller anderen Produkte lagen unterhalb des Niveaus, wobei die Sinomer-Proben die geringsten Werte zeigten.

Beim Vergleich der Kugeldruckhärte der Probekörper mit denen der konventionellen Werkstoffe zeigten sich weiterhin Unterschiede hinsichtlich der Streubreite der Messwerte.

Die Streubreiten der Härtewerte der Vergleichsprodukte, als auch von Versyo.com und Luxene waren relativ gering. Dem entgegen fanden sich vor allem bei Polyan, Sinomer und Acetal erhöhte Streubreiten der Härtewerte.

3.4 Mikrohärte (Martenshärte)

Der Mikrohärtewert der Kunststoffproben wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$HM = F / A$$

Hierin bedeuten:

HM	Mikrohärte	[N/mm ²]
F	Prüfkraft	[N]
A	Oberfläche des Eindrucks	[mm ²]

Die höchsten und über das Vergleichsniveau hinausgehenden Werte fanden sich bei Microbase und Polyan (Abbildung 12, Seite 37). Der geringste Wert fand sich bei Sinomer. Die Mikrohärte lag hierbei unterhalb der Niveaugrenze. Alle übrigen 4 Produkte zeigten Mikrohärtewerte im Bereich des Vergleichsniveaus. Die höchsten Streubreiten der Messwerte fanden sich bei Microbase, Polyan und Sinomer. Diese lagen alle über denen der konventionellen Vergleichsprodukte.

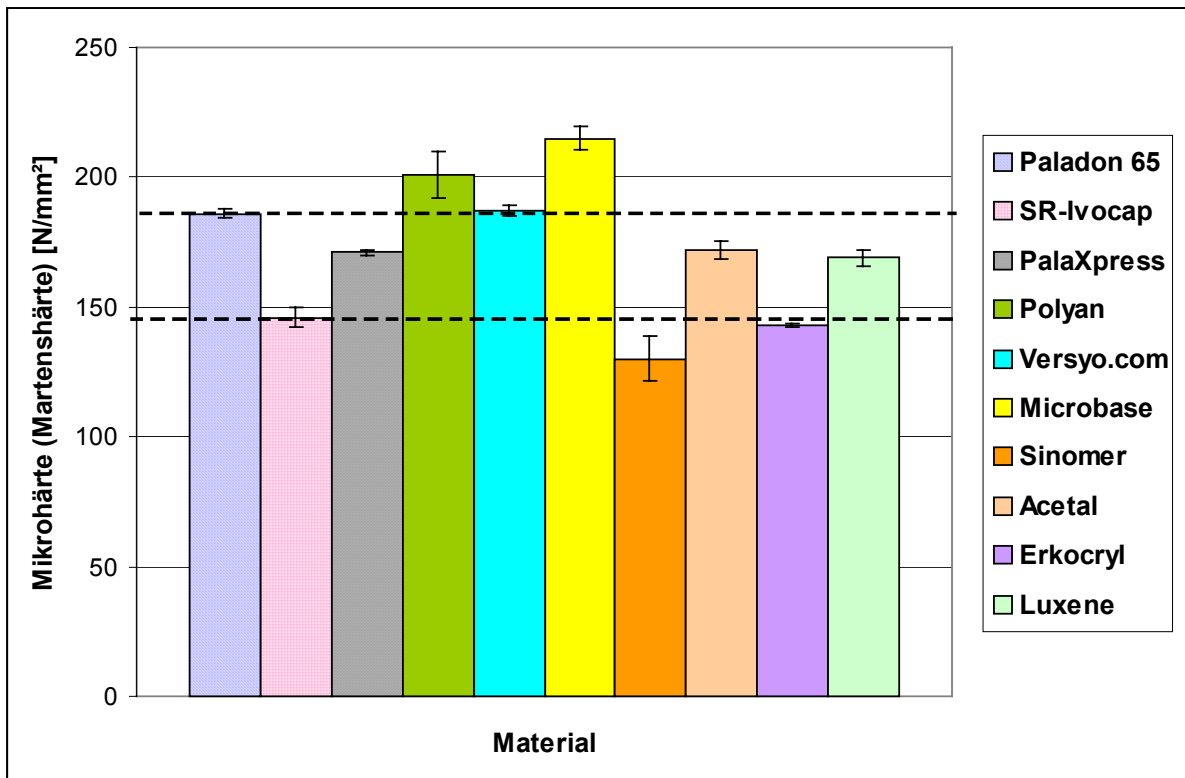


Abbildung 12: Mittelwerte und Standardabweichungen der Mikrohärte der untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 1, Anzahl der Messwerte = je Prüfkörper 10)

3.5 Oberflächenrauigkeit

Die in der Abbildung 13 aufgeführten Mittenrauwerte [Ra] der untersuchten Materialien ermöglichen eine Aussage zu der Oberflächenqualität der einzelnen Kunststoffe.

Die größte Oberflächenrauigkeit zeigten die Proben von Acetal (Abbildung 13, Seite 38). Aber auch die Werte für Microbase, Sinomer und Luxene lagen über dem Vergleichsniveau.

Die geringsten Rauigkeitswerte fanden sich bei Versyo.com und Erkocryl. Beide Werte lagen unterhalb der Niveaugrenze. Polyan zeigte auch geringe Werte im Vergleich zu den konventionellen Prothesenkunststoffen. Die Standardabweichungen waren in dieser Untersuchung insgesamt sehr gering.

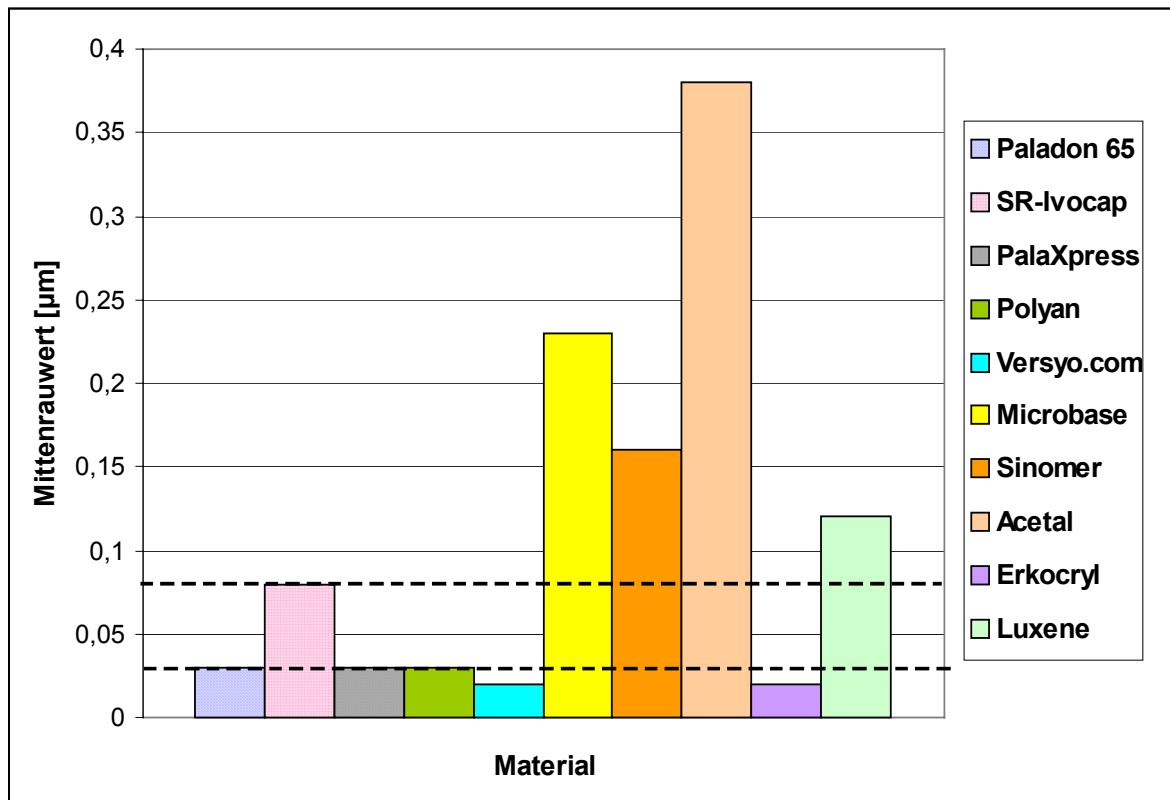


Abbildung 13: Mittelwerte der Mittenrauhigkeit der untersuchten Prothesenkunststoffe.
 (Die Standardabweichungen waren so gering, dass eine grafische Wiedergabe nicht möglich war)
 (Anzahl der Prüfkörper = 2, Anzahl der Messwerte = je Prüfkörper 3)

3.6 Wasseraufnahme und Löslichkeit

3.6.1 Berechnung der Wasseraufnahme

Der Wert der Wasseraufnahme W_{sp} wurde für jeden Probekörper nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$W_{sp} = (m_2 - m_3) / V$$

Hierin bedeuten:

W_{sp}	Wasseraufnahme	$[\mu\text{g}/\text{mm}^3]$
m_2	Masse des Probekörpers nach der Wasserlagerung	$[\mu\text{g}]$
m_3	Masse des wiedergetrockneten Probekörpers	$[\mu\text{g}]$
V	Volumen des Probekörpers	$[\text{mm}^3]$

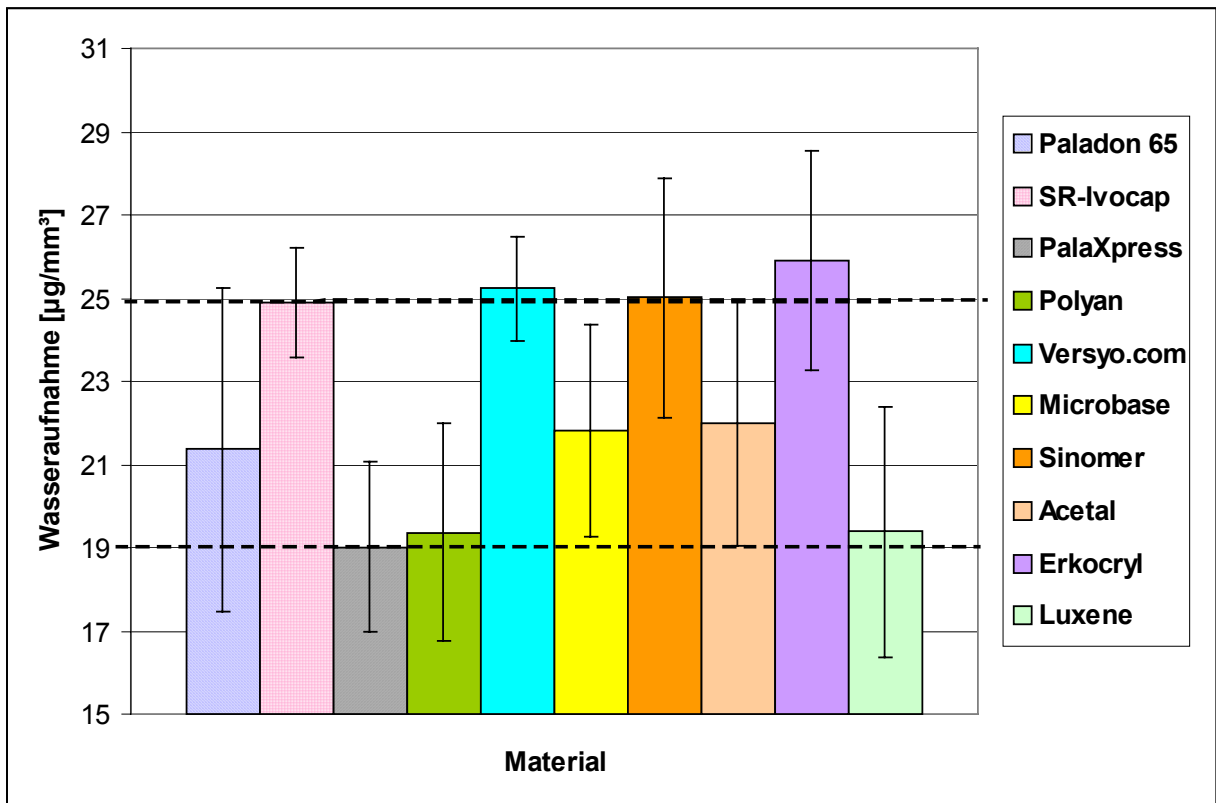


Abbildung 14: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasseraufnahme der untersuchten Prothesenkunststoffe (Anzahl der Prüfkörper = 5, Anzahl der Messwerte = 5)

Die größte Wasseraufnahme wurde bei dem Kunststoff Erkocryl gefunden (Abbildung 14). Dabei lag dieser Wert oberhalb des Vergleichsniveaus. Alle übrigen Werte fanden sich im Streuband der Vergleichsmaterialien. Die geringste Wasseraufnahme erfolgte bei Polyan und Luxene.

3.6.2 Berechnung der Wasserlöslichkeit

Der lösliche Anteil je Volumeneinheit der Kunststoffprobe (W_{sl}), der während der Lagerung im Wasser extrahiert werden konnte, wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$W_{sl} = (m_1 - m_3) / V$$

Hierin bedeuten:

W_{sl}	Wasserlöslichkeit	$[\mu\text{g}/\text{mm}^3]$
m_1	rekonditionierte Masse des Probekörpers	$[\mu\text{g}]$
m_3	Masse des wiedergetrockneten Probekörpers	$[\mu\text{g}]$
V	Volumen des Probekörpers	$[\text{mm}^3]$

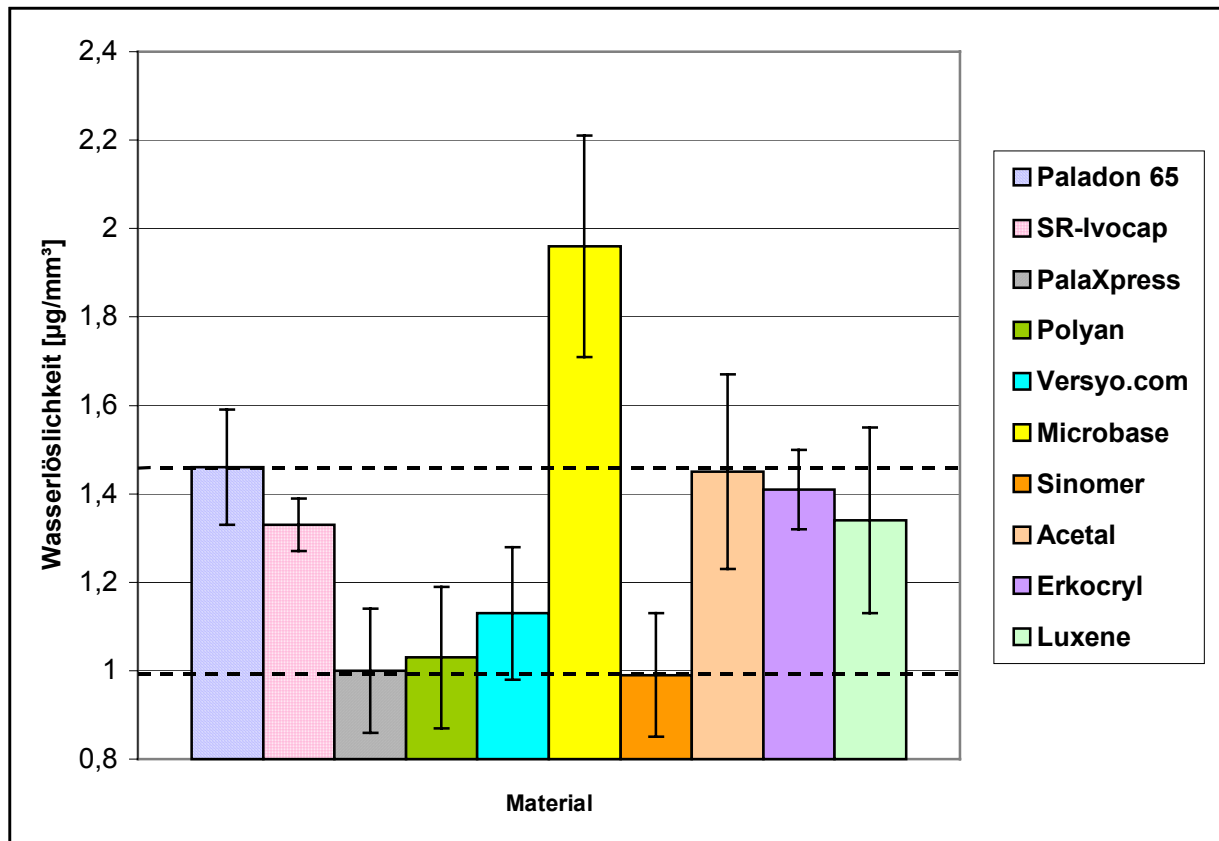


Abbildung 15: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasserlöslichkeit der Prothesenkunststoffe
(Anzahl der Prüfkörper = 5, Anzahl der Messwerte = 5)

Die geringste Wasserlöslichkeit zeigte Polyan (Abbildung 15). Die größte Wasserlöslichkeit wurde bei Microbase bestimmt. Während sich die Werte der anderen Materialien im Streuband der Vergleichsmaterialien befanden, zeigte Microbase eine deutliche Überschreitung des Grenzbetrages.

3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Tabelle 6 zeigt die arithmetischen Mittelwerte der getesteten hypoallergenen Kunststoffe für die durchgeführten werkstoff-mechanischen Untersuchungen. In der Tabelle 7 wurden diese Untersuchungen zusammengefasst. Dabei wurden folgende Zahlen festgelegt:

- 0 - für den Kunststoff wurden schlechtere Testeigenschaften als bei den konventionellen Materialien ermittelt
- 1 - für den Kunststoff wurden gleiche oder sogar bessere Testeigenschaften als bei den konventionellen Materialien ermittelt

Tabelle 6: Zusammenfassung der Mittelwerte der untersuchten hypoallergenen Kunststoffe

Produkt	Biegefestigkeit	E-Modul	Druckfestigkeit	Kugeldruckhärte	Mikrohärte	Oberflächenrauigkeit	Wasseraufnahme	Wasserlöslichkeit
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[µm]	[µg/mm ³]	[µg/mm ³]
Polyan	136,1	3020	139,6	92,8	200,9	0,03	19,36	1,03
Versyo.com	116	3234	257,8	177,2	187,3	0,02	25,22	1,13
Microbase	65,3	3853	220,1	99,1	215,2	0,23	21,82	1,96
Sinomer	71,4	2208	216,9	64	129,6	0,16	25,01	0,99
Acetal	123,9	3311	116,6	93	171,5	0,38	22	1,45
Erkocryl	100,5	2522	99,8	91	142,9	0,02	25,9	1,41
Luxene	12,4	2590	106,1	154,7	168,7	0,12	19,38	1,34
Vergleichsniveau								
min	92,8	2431	103,8	123,3	145,5	0,03	19,02	1
max	120,2	3180	150,1	163,7	185,9	0,08	24,88	1,46

Laut Tabelle 7 erhielten die Kunststoffe Polyan, Versyo.com und Luxene in der Summe die höchsten Zahlenwerte. Bei Polyan lag die Kugeldruckhärte unterhalb des Kennwertvergleichs-

niveaus. Gleichzeitig wurde die zweithöchste Mikrohärtigkeit unter den hypoallergenen Materialien ermittelt. Die übrigen mechanischen Eigenschaften wurden erfüllt. Versyo.com wies eine geringfügige Überschreitung des Kennwertvergleichsniveaus bei der Wasseraufnahme auf. Die übrigen mechanischen Eigenschaften wurden erfüllt.

Für den Kunststoff Luxene lag die Rauigkeit oberhalb des Kennwertvergleichsniveaus. Die übrigen Tests wurden erfüllt. Beim Kunststoff Acetal wurde eine deutlich erhöhte Rauigkeit der Oberfläche festgestellt. Die Werte für die Kugeldruckhärtigkeit lagen unterhalb des Kennwertvergleichsniveaus der konventionellen Materialien. Die übrigen Testwerte lagen innerhalb des Messbereichs des Vergleichsniveaus.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Prüfergebnisse der untersuchten hypoallergenen Materialien

	Polyan	Versyo. com	Microbase	Sinomer	Acetal	Erkocryl	Luxene
Biegefestigkeit	1	1	1	0	1	1	1
E-Modul	1	1	0	0	1	1	1
Druckfestigkeit	1	1	1	1	1	0	1
Kugeldruckhärtigkeit	0	1	0	0	0	0	1
Mikrohärtigkeit	1	1	1	0	1	0	1
Oberflächen- rauhigkeit	1	1	0	0	0	1	0
Wasseraufnahme	1	0	1	0	1	0	1
Wasserlöslichkeit	1	1	0	1	1	1	1
Summe	7	7	4	2	6	4	7

Bei den zwei Materialien Microbase und Erkocryl wurden 4 von 8 Parametern nicht erfüllt. Der Kunststoff Sinomer konnte in 6 Tests die Mindestanforderungen nicht erreichen. Bei Zusammenfassung aller Testergebnisse erzielten die drei Kunststoffe Polyan, Versyo.com und Luxene die besten Ergebnisse unter den hypoallergenen Materialien und wiesen in der Gesamtheit der Resultate mit den für die konventionellen Kunststoffe ermittelten Ergebnisse vergleichbare mechanische Eigenschaften auf (Tabelle 7).

4 Diskussion

Die durchgeführten Untersuchungen zu den physikalisch-mechanischen Eigenschaften von hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffen entsprachen einem deskriptiven Materialvergleich und sind hinsichtlich der jeweiligen Prüfbedingungen und der dazu verwendeten Prüfkörper nicht mit einer Zulassungsprüfung z.B. nach DIN EN ISO 1567 „Prothesenkunststoffe“ gleichzusehen. Diese Norm legt neben weiterreichenden Prüfungen z.B. zu Farbbeständigkeit, optischen Eigenschaften, Porosität und chemischen Eigenschaften auch die zu erfüllenden Grenzwerte für die jeweiligen Kenngrößen fest. Für diese Tests werden weiterhin spezielle Prüfkörpergeometrien gefordert, welche nicht durch alle Hersteller der untersuchten Kunststoffe zur Verfügung gestellt werden konnten.

Das Ziel dieser Untersuchungen war dagegen vielmehr ein Vergleich von sieben verschiedenen, nach Herstellerangaben hypoallergenen Prothesenmaterialien mittels eines physikalisch-mechanischen Prüfprogramms. Dabei wurden die Festigkeit, die Härte, die Steifigkeit, die Rauigkeit, die Wasseraufnahme und die Wasserlöslichkeit zur Bewertung herangezogen.

In diesem werkstoffkundlichen Vergleich wurden drei konventionelle Prothesenkunststoffe als Vergleichsbasis für die mechanischen Eigenschaften hypoallergener Kunststoffe verwendet. Dabei konnte davon ausgegangen werden, dass diese Produkte aufgrund der langjährigen klinischen Bewährung über ausreichende mechanisch-physikalische Materialeigenschaften verfügen. Des Weiteren wurden diese Produkte schon vielfach als Vergleichsmaterialien in Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften von Prothesenkunststoffen verwendet (Schneider und Kott 1997, Blumenstein et al. 1997, Pfeiffer und Rosenbauer 2004 und Pfeiffer et al. 2005). Die jeweils maximalen und minimalen Messwerte der Spannweite dieser Produkte bildeten für jeden Test die Basis zur Erstellung eines Vergleichsniveaus. Auf Grund des Mangels an einschlägigen Untersuchungen konnten die gefundenen Resultate einiger Versuche nicht mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden.

4.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Für die Beurteilung der Werkstoffeigenschaften von Prothesenbasiskunststoffen besitzen die Festigkeit und die Steifigkeit eine große Bedeutung, da ein hoher Elastizitätsmodul und eine hohe Biegefestigkeit ganz entscheidend zur Schonung des Prothesenlagers beitragen (Finger 1975). Es dürfen bei den einwirkenden Kaukräften keine unzulässigen plastischen Verformungen auftreten. Wenn möglich sollte der Bruch von Prothesen vermieden werden. Unter diesem Gesichtspunkt sind speziell die Biege- und Druckeigenschaften der kalt- oder heißhärtenden Prothesenbasiskunststoffe von Interesse.

Schneider und Kott (1997) ermittelten für SR-Ivocap eine Biegefestigkeit von 84 MPa und einen Elastizitätsmodul von 2816 MPa. Für Paladon 65 betragen die Biegefestigkeit 97 MPa und der Elastizitätsmodul 2315 MPa. Bei SR-Ivocap konnte der Elastizitätsmodulswert in der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden. Der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse liegt in den abweichenden Prüfbedingungen, da die Eigenschaften der Biegefestigkeit und des E-Moduls entscheidend von der Prüftemperatur, der Dimension des Prüfkörpers und der Belastungszeit während der Prüfung beeinflusst werden (Schwickerath 1961, Ruyter 1980).

Bei dem Vergleich der Biegefestigkeit der hypoallergenen Materialien mit den konventionellen Kunststoffen wurde in der vorliegenden Untersuchung festgestellt, dass die Werte der beiden hypoallergenen Kunststoffe Microbase und Sinomer unterhalb des Kennwertvergleichsniveaus lagen. Der Elastizitätsmodul wurde nur vom Kunststoff Sinomer nicht erreicht. Der höchste Biegefestigkeitswert wurde mit 136,1 MPa für den Kunststoff Polyan ermittelt. Dieser wies höhere Werte als die hypoallergenen und die konventionellen Materialien auf. Acetal zeigte ebenfalls eine erhöhte Biegefestigkeit. Ursache hierfür ist im Verarbeitungsprozess zu vermuten, da die beiden Kunststoffe im Spritz-Giess-Verfahren verarbeitet wurden. So berichteten Jerolimov et al. (1989) und Phoenix et al. (2004), dass die mechanischen Eigenschaften von Prothesenbasiskunststoffen von der Verarbeitungsmethode abhängig sind. Pfeiffer et al. (2005) ermittelten für Polyan ebenfalls eine größere Biegefestigkeit als für das klassische, heißpolymerisierte Material Paladon 65. Dies konnte auch in der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden. Der Hersteller gibt für Microbase eine Biegefestigkeit von 85 MPa und einen Elastizitätsmodul von 3100 MPa an. Die Prüfungen hierzu wurden nach ISO 1567/1988 durchgeführt. In der vorliegenden Untersuchung erfüllte der Kunststoff Microbase die Anforderungen im Bereich des E-Moduls nicht. Schneider et al. (1997) ermittelten für Microbase eine Biegefestigkeit von 74,3 MPa und einen Elastizitätsmodul von 2928 MPa. Bei Untersuchungen von Pfeiffer et al. (2005) lag die Biegefestigkeit für Microbase bei 67,2 MPa und der Elastizitätsmodul betrug 2100 MPa. Die ermittelten Biegefestigkeitswerte beider Studien konnten in der vorliegenden Untersuchung nicht erreicht werden. Der ermittelte Biegefestigkeitswert betrug 65,3 MPa. Bei Untersuchungen von Blumenstein et al. (1997) wurden für Microbase der höchste Elastizitätsmodul und die niedrigste Biegefestigkeit im Vergleich zu den beiden konventionellen Kunststoffen SR-Ivocap und Paladon 65 ermittelt. Das konnte in der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden. Der Kunststoff Microbase wies auch hier die niedrigste Biegefestigkeit auf, gleichzeitig aber den größten E-Modul im Vergleich zu den anderen Materialien. Derartige Relationen deuten oftmals auf ein sprödes Werkstoffverhalten mit niedrigem Zähigkeitslevel hin (Grellmann und Seidler 2005). Die ermittelten Biegefestigkeits- und Elastizitätsmodulwerte für den Kunststoff Sinomer erreichten nicht das erforderliche Niveau. Pfeiffer et al. (2005) ermittelten für Sinomer einen Elastizitätsmodul von 1720 MPa und eine Biegefestigkeit von 72,3 MPa.

Wohlfarth und Gützer (2003) ermittelten mit einem 3-Punkt-Biegeversuch nach 3 Wochen Lagerung (trocken bei Raumtemperatur) für den Kunststoff Sinomer eine Biegefestigkeit von 2457 MPa und einen Elastizitätsmodul von 79,2 MPa. Lassila und Vallittu (2001) ermittelten für Sinomer eine Biegefestigkeit von 85,8 MPa und einen E-Modul von 2730 MPa. In der vorliegenden Untersuchung konnten die Biegefestigkeitswerte dieser 3 Untersuchungen nicht erreicht werden. Die ermittelte Biegefestigkeit betrug 71,4 MPa. Dies ist ein im Vergleich zu den konventionellen Materialien niedriger Wert und erfüllt die Anforderungen damit nicht. Dies sollte kritisch betrachtet werden. Takahashi et al. (1998) zeigten in ihrer Untersuchung, dass die Biegefestigkeit des Prothesenbasiskunststoffes sich verringert, wenn die Wasseraufnahme sich erhöht, was möglicherweise auf eine Weichmacherwirkung hindeutet. Ähnliche Resultate zeigten Wong et al. (1999). In der vorliegenden Arbeit wurde das bei dem hypoallergenen Kunststoff Sinomer bestätigt. Dieser zeigte eine höhere Wasseraufnahme im Vergleich zu den konventionellen Materialien und gleichzeitig eine sehr geringe Biegefestigkeit. Nach Stafford und Smith (1968) besitzt Luxene im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen einen geringen E-Modul. In der vorliegenden Untersuchung konnte das ebenfalls bestätigt werden.

4.2 Druckfestigkeit

In der Druckfestigkeit, die allerdings stark von der realisierten Geometrie der Probe abhängt, wurde das erforderliche Niveau nur vom Kunststoff Erkocryl nicht erreicht. Es kann vermutet werden dass eine Prothese aus diesem Produkt bei einer großen Kraffteinwirkung unter hohem Druck schneller fakturieren könnte als bei den übrigen getesteten Kunststoffe. Die Werte der anderen hypoallergenen Kunststoffe lagen im Bereich der konventionellen Materialien. Deutlich höhere Werte, allerdings verbunden mit großen Streuungen, zeigten Versyo.com, Microbase und Sinomer. Die Werte für Acetal und Luxene lagen am unteren Bereich des Vergleichsniveaus.

4.3 Kugeldruckhärte

Wegen der Korrelationen zum Abriebverhalten müssen Prothesenbasiskunststoffe eine hinreichend große Härte im Volumen, als auch an der Oberfläche besitzen. Dies gilt auch für den Kontakt mit härteren Fremdkörpern, die keine bleibenden (plastischen) Eindrücke auf der Prothesenoberfläche hervorrufen sollten. Außerdem lassen sich die Prothesenbasiskunststoffe mit einer härteren Oberfläche besser polieren als solche, die eine weichere Oberfläche aufweisen. Gut polierbare Kunststoffoberflächen lassen sich in der klinischen Benutzung besser reinigen, was zu einer Verringerung der Plaquakkumulation führt. Beachtet man die Kugeldruckhärte der konventionellen Werkstoffe, dann wurden deutliche Unterschiede bei geringen Streuungen der

Werte gefunden. Das bedeutet, dass bezüglich der Härte keine großen Unterschiede hinsichtlich des Messortes auf dem Prüfkörper auftraten. Der Werkstoffzustand der getesteten Vergleichsmaterialien war offensichtlich homogen und isotrop.

Bei den untersuchten hypoallergenen Prothesenkunststoffen zeigte sich ein anderes Verhalten. Luxene lag im Streubereich der konventionellen Prothesenkunststoffe. Die Ursache könnte darin liegen, dass aufgrund des verwendeten Injektionsverfahrens die Struktur des Kunststoffs dichter ist und somit höhere Härtewerte aufweist. Versyo.com wies sogar ein höheres Niveau als die Vergleichsmaterialien auf. Gleichzeitig wurden auch hier nur geringe Streuungen beobachtet, was ebenfalls auf eine homogene Struktur der Materialien hinweist. Die anderen 5 untersuchten hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffe erreichten das minimale Niveau des Vergleichszustandes nicht. Die Messwertstreuungen waren dabei erheblich. Sehr auffällig war der Kunststoff Sinomer, der den niedrigsten Wert aufwies. Im Vergleich zu den anderen Materialien kann hier ein sehr heterogener Werkstoffzustand vermutet werden. Es besteht somit bei diesem Produkt der Wunsch nach Optimierungen der Werkstoff- und Verarbeitungseigenschaften.

4.4 Mikrohärte

Die Mikrohärte hat zur Bestimmung des oberflächennahen Bereiches einer Probe eine höhere Bedeutung als die Kugeldruckhärte, die stärker auf Inhomogenitäten im Materialvolumen reagiert. Bei der Mikrohärtemessung zeigte sich, dass Sinomer und Erkocryl unter dem Minimum des erforderlichen Niveaus lagen. Damit besteht bei diesen Kunststoffen eine größere Gefahr von frühzeitigen Materialbrüchen. Daher kann vermutet werden, dass es sich bei diesen beiden Kunststoffen um inhomogenere Materialien handelt. Während sich die anderen Prothesenkunststoffe im Streuband der konventionellen Materialien befanden, zeigten Microbase und Polyan höhere Mikrohärtewerte bei allerdings erhöhten Streuungen.

4.5 Oberflächenrauigkeit

Im Zusammenhang mit der Festigkeit, Steifigkeit und den Druckeigenschaften ist auch die Oberflächenrauigkeit zu sehen, die nicht nur aus ästhetischen Gründen gering sein sollte, sondern auch zur Vermeidung von Auf- und Einlagerungen. Die Mittenrauwerte der untersuchten Materialien ermöglichen eine Aussage zu den Oberflächenqualitäten der einzelnen Kunststoffe nach optimaler Politur durch die einzelnen Hersteller. Hierbei wiesen Polyan, Versyo.com und Erkocryl gleiche oder sogar geringere Rauigkeitswerte als die konventionellen Vergleichsmaterialien auf. Im Gegensatz dazu besaßen die anderen Werkstoffe deutlich höhere Rauig-

keitswerte, wobei Acetal mit ca. vierfach erhöhten Werten die geringste Oberflächenqualität aller getesteten Produkte aufwies. Die Ursachen für dieses Verhalten konnten hier nicht geklärt werden. Es besteht somit Handlungsbedarf, um verarbeitungstechnische Einflüsse (Form, Formfüllung, Härtingsregime) von werkstoffseitigen Faktoren zu trennen.

4.6 Wasseraufnahme und- Löslichkeit

Das Verhalten der untersuchten Materialien in einem feuchten Milieu wurde durch die Wasseraufnahme und die Wasserlöslichkeit beschrieben. Die Wasseraufnahme sollte gering sein, da ansonsten Quellungsprozesse auftreten, die die Maßhaltigkeit und Formstabilität beeinflussen können und möglicherweise zu erhöhten Spannungen insbesondere bei Kombinationen dieser Polymerwerkstoffe mit Metallen führen können. Aussagen zur Spannungsbeständigkeit lassen sich allerdings aus diesen Untersuchungen nicht ableiten, da für diese Untersuchungen weitere spezielle Prüfeinrichtungen und Prüfkörper erforderlich gewesen wären. Es ist bekannt dass möglicherweise anwesendes Restmonomer in den Prothesenkunststoffen zu einer erhöhten Wasseraufnahme- und Löslichkeit führen könnte (Jagger 1978 und Lenz et al. 1975). Laut Herstellerangaben sollen in keinen der getesteten hypoallergenen Materialien reduzierte nennenswerte Monomerreste vorliegen. Die Wasseraufnahme kann die mechanischen Eigenschaften von PMMA-Kunststoffen beeinflussen, da das Wasser ähnlich wie Restmonomer als Weichmacher wirkt.

Sowohl die Wasseraufnahme, als auch die Wasserlöslichkeit wurden nur im Vergleich zu den konventionellen Materialien dargestellt, d.h. Grenzwerte entsprechend einer Materialzulassung nach DIN ISO 1567:2000 wurden nicht berücksichtigt. Dies war insbesondere darin begründet, dass keine DIN-ISO-konformen Prüfkörpergeometrien vorlagen. Die Wasseraufnahme war bei Versyo.com, Sinomer und Erkocryl höher als bei den konventionellen Kunststoffen. Die übrigen Produkte lagen im Messbereich des Vergleichsniveaus. Bei der Wasserlöslichkeit lag Acetal an der Grenze des Messbereichsniveaus. Während sich die anderen Kunststoffe im Streuband der Vergleichsmaterialien befanden, zeigte Microbase eine deutliche Überschreitung des Grenzbetrags und damit eine hohe Löslichkeit. Die geringsten Löslichkeitswerte wurden bei Sinomer, Polyan und Versyo.com gefunden. Bei der Untersuchung von Schneider und Kott (1997) lag die Wasseraufnahme von SR-Ivocap bei $21,18 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ und die Wasserlöslichkeit bei $1,37 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, für Paladon 65 lag die Wasseraufnahme bei $21,38 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ und die Löslichkeit bei $1,58 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. In der vorliegenden Untersuchung konnte die Werte mit Ausnahme der Wasseraufnahme von SR-Ivocap bestätigt werden. Die Autoren ermittelten für Microbase eine Wasseraufnahme von $22,25 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ und eine Wasserlöslichkeit von $3,55 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. In der vorliegenden Studie waren die Wasserlöslichkeitswerte für Microbase mit $1,96 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ geringer

aber weiterhin der größte Löslichkeitswert im Vergleich zu den anderen getesteten Materialien. Schneider und Kott (1997) vermuteten als Ursache für diese hohe Wasserlöslichkeit den, durch die kurze Polymerisationszeit verursachten, niedrigen Polymerisationsgrad. Lassila und Vallittu (2001) ermittelten in ihrer Untersuchung für den Kunststoff Sinomer eine Wasseraufnahme von $26,4 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ und eine Wasserlöslichkeit von $1,52 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. In der vorliegenden Untersuchung wurden geringere Wasseraufnahme- und löslichkeitswerte für Sinomer gefunden. Die Wasseraufnahme lag bei $25,9 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ und die Wasserlöslichkeit lag bei $0,99 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Letztens war der geringste Wert aller hypoallergenen Materialien im Vergleich zu den konventionellen Materialien. Nach Stafford und Smith (1968) zeigte der Kunststoff Luxene im Vergleich zu konventionellen Prothesenkunststoffen eine relativ geringe Wasseraufnahme. Auch in der vorliegenden Untersuchung zeigte dieses Produkt im Vergleich zu den konventionellen Materialien eine geringere Wasseraufnahme. Die Streuungen der Löslichkeitswerte waren in der vorliegenden Untersuchung insgesamt ausgeprägt. Als Ursache dafür ist der Umstand zu vermuten, dass die Messdifferenzen zwischen dem Gewicht bei Trocknung und Rücktrocknung in den Bereich der Messgenauigkeit der verwendeten Analysenmethodik fielen. Ein Zusammenhang der Werte Biegefestigkeit, E-Modul und Wasseraufnahme kann bei den Kunststoffen Polyan, Versyo.com, Acetal und Luxene vermutet werden (Abbildung 16). Bei diesen Produkten zeigten sich bei relativ geringer Wasseraufnahme vergleichsweise hohe Biegefestigkeiten und Elastizitätsmodule. Diese Verhältnisse waren bei Sinomer, vor allem aber bei Microbase nicht zu finden.

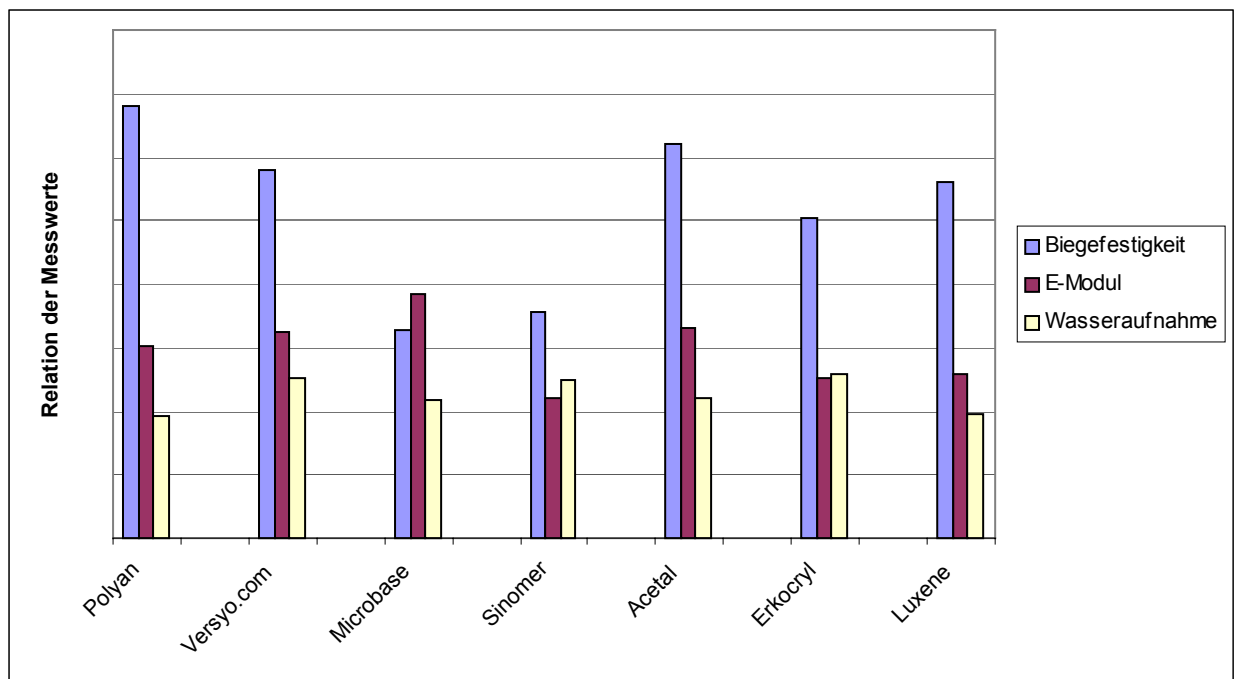


Abbildung 16: Relatives Verhältnis der Messgrößen Biegefestigkeit, E-Modul und Wasseraufnahme

5 Zusammenfassung

Die Zunahme von Patienten mit vermuteten subjektiven und objektiven Unverträglichkeiten gegen Prothesenbasiskunststoffe ist ein Problem der modernen Zahnmedizin. Aus diesem Grunde besteht ein begründetes zunehmendes Interesse an der Entwicklung und Verwendung von alternativen, sogenannten hypoallergenen Prothesenkunststoffen

Das Ziel dieser Untersuchungen war ein Vergleich von sieben verschiedenen, nach Herstellerangaben hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffen (Polyan, Versyo.com, Microbase, Sinomer, Acetal, Erkocryl und Luxene) mit drei konventionellen Prothesenbasiskunststoffen (Paladon 65, PalaXpress und SR-Ivocap) mittels eines physikalisch-mechanischen Prüfprogramms. Es sollte geklärt werden, ob die getesteten Produkte im Vergleich zu konventionellen und langjährig etablierten Prothesenkunststoffen die Mindestanforderungen in den Bereichen der Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls, der Druckfestigkeit, der Kugeldruckhärte, der Mikrohärtigkeit, der Oberflächenrauigkeit, der Wasserlöslichkeit und der Wasseraufnahme erfüllen. Die durchgeführten Untersuchungen zu den physikalisch-mechanischen Eigenschaften entsprachen einem deskriptiven Materialvergleich und sind nicht mit einer Zulassungsprüfung nach DIN EN ISO gleichzusetzen.

Die Biegefestigkeit von Sinomer erreichte das Vergleichsniveau nicht, wogegen alle anderen Materialien ein vergleichbares Eigenschaftsniveau mit den konventionellen Produkten aufwiesen. Die Steifigkeitsanforderungen, ausgedrückt durch den E-Modul, wurden von Microbase und Sinomer nicht erfüllt. Bei der Druckfestigkeit, wurden die Anforderungen nur vom Kunststoff Erkocryl nicht erfüllt. Die anderen hypoallergenen Materialien konnten das erforderliche Niveau der konventionellen Werkstoffe erreichen. Bei der Kugeldruckhärte zeigten nur die Werkstoffe Luxene und Versyo.com die gleiche Härte wie die Vergleichsmaterialien. Die geringsten Streuungen, also niedrigsten Heterogenitäten, wurden bei Luxene, Erkocryl und Versyo.com beobachtet und waren nur geringfügig höher als bei den konventionellen Materialien. Die Mikrohärtuntersuchungen belegten, dass die beiden Materialien Sinomer und Erkocryl unterhalb des Streubandes lagen und die erforderlichen Mikrohärtewerte nicht erreichten. Bei der Oberflächenrauigkeit wurden für die Materialien Erkocryl, Versyo.com und Polyan die kleineren Werte ermittelt und sind damit vergleichbar mit denen für die konventionellen Prothesenkunststoffe ermittelte Ergebnisse. Die anderen hypoallergenen Kunststoffe wiesen höhere Werte im Vergleich zu den konventionellen Materialien auf und lagen oberhalb des Vergleichsniveaus. Bei der Wasseraufnahme zeigten Erkocryl, Sinomer und Versyo.com im Vergleich zu den konventionellen Kunststoffen erhöhte Werte. Die Werte der übrigen hypoallergenen Materialien waren ähnlich und erfüllten die erforderlichen Anforderungen. Bei der Wasserlöslichkeit zeigte Microbase überschwellige Werte. Die anderen Materialien erfüllten die Anforderungen.

Bei der Beurteilung aller Kennwerte zeigte sich, dass Sinomer, Microbase und Erkocryl Defizite besitzen und diese Materialien im Vergleich zu den konventionellen Kunststoffen einer gezielten Werkstoffoptimierung bedürfen. Die Materialien Polyan, Versyo.com und Luxene und auch mit Einschränkungen das Acetal entsprechen aufgrund der gemessenen mechanischen Eigenschaftsniveaus am ehesten den Anforderungen, die aus den Kennwerten der Materialien Paladon 65, SR-Ivocap und PalaXpress abgeleitet wurden. Allerdings erfüllte keiner der getesteten hypoallergenen Kunststoffe alle Vergleichsparameter, so dass gewisse werkstoffmechanische Verbesserungen wünschenswert wären.

6 Literaturverzeichnis

1. Arima T, Murata H, und Hamada T: The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin. *Journal of Oral Rehabilitation*, 23 (1996) 476-480.
2. Austin AT, Basker RM: The level of residual monomer in acrylic denture base materials. With particular reference to modified method of analysis. *Br Dent J* 149 (1980) 281
3. Axelsson B, Nyquist G: The leaching and biological effect of the residual monomer of methacrylate. *Odontologisk Revy* 13 (1962) 370.
4. Bahmer FA: Zahnärztliche Werkstoffe aus allergologischer Sicht. *Quintess Zahntech* 22 (1996) 639-655
5. Bahmer FA: Biologischer Zahnersatz aus dermatologisch-allergologischer Sicht. In: AG Dentale Technologie (Hrsg): festschrift: 25 Jahre AG Dentale Technologie. Verlag neuer Merkur, München, 1998, S. 103
6. Basker RM, Hunter AM: A severe asthmatic reaction to poly(methylmethacrylate) denture base resin. *Br Dent J* 169 (1990) 250-251
7. Bäurle G: Allergologische Risiken durch Prothesenkunststoffe – Eine klinische Studie. *Dtsch Zahnärztl Z.* 37, (1982) 787-791
8. Blumenstein E, Gaupe K, Göbel R, Musil R, Recknagel I, Schmidt M, Schneider M, Thämert G, Welker D: Microbase – ein neues Material-Technologie-Konzept im Test. Teil 1: Anliegen und werkstoffkundliche Evaluation. *Dental-Labor* 4 (1997) 753-760
9. Boeckler A: Dibenzoylperoxid als potentiell allergen in Prothesenkunststoffen. *Med Diss, Halle Saale* (2003)
10. Brauer G: Chemische Analyse von Methacrylat-Kunststoffen. *Dtsch Zahnärztl Z* 30 (1975) 672-679
11. Cimpan MR, Cressey LI, Skaug N, Halstensen A, Lie SA, Gjertsen BT, et al: Patterns of cell death induced by eluates from denture base acrylic resin in U-973 human monoblastoid cells. *Eur J Oral Sci*; 108, (2000) 59-69.
12. Coca I, Reitz J, Langner A, Effendy I: Diagnostische und therapeutische Aspekte der Stomatopathia prothetica unter Oberkieferprothesen. *Quintessenz* 48, 3, (1997) 343-356
13. Cucci AL, Vergani CE, Giampaolo ET und Afonso MC: Water sorption, solubility, and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin. *J Prosthet Dent*, 80 (1998) 434-438
14. Daniels TE: Human mucosal langerhans cells: Postmortal identification of regional variations in oral mucosa. *J Liq Chromatogr* 82 (1984) 21
15. Danilewicz-Stysiak Z: Allergy as a cause of denture sore mouth. *J Prosthet Dent* 25 (1971) 16-18

16. Devlin H, Watts DC: Acrylic „Allergy“? Br Dent J 157 (1984) 272-275
17. Dewein H: Einführung in die zahnärztlichen Kunststoffprobleme. Dtsch Zahnärztl Z 13 (1958) 1345-1352
18. DIN EN ISO 1567. Prothesenkunststoffe. 2000
19. DIN EN ISO 178. Kunststoffe- Bestimmung der Biegeeigenschaften. 2003
20. DIN EN ISO 604. Kunststoffe- Bestimmung von Druckeigenschaften. 2003
21. DIN EN ISO 4287. Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren. 1998
22. DIN EN ISO 50359. Universalhärteprüfung. 1997-10
23. DIN EN ISO 14577-1. Prüfverfahren für Martenshärte. 2002
24. DIN EN ISO 2039-1. Kunststoffe – Bestimmung der Härte. Teil 1: Kugeleindruckversuch. 2003-06
25. DIN EN ISO 1183-1. Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte. Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren. 2004
26. Eichner K: Die Auswirkung der Verarbeitung des Kunststoffes bei Prothesen für Patienten. Öst Z Stom 10 (1954) 533-537
27. Fabig B, Müller Th, Wagner IV: Homogenitätsuntersuchungen an Methacrylatkunststoffen unter klinischen Aspekten. Stomtol. DDR 31 (1981) 670-674
28. Finger W: Mechanisch-dynamische Eigenschaften von Prothesen-kunststoffen, dtsh Zahnärztl Z 30, (1975) 665-671
29. Fisher AA: Allergic sensitization of the skin and oral mucosa to acrylic denture materials. JAMA 156 (1954) 238-242
30. Fisher AA: Allergic sensitisation of the skin and oral mucosa to acrylic resin denture materials. J Prosthet Dent 6 (1956) 593-602
31. Fisher AA: Contact stomatitis, glossitis, and cheilitis. Otolaryngol Clin North Am 7 (1974) 827-843
32. Forlen HP, Stüttgen G: Vergleichende Studien über die allergische Reaktion an Haut und Mundschleimhaut. Dermatologica 122 (1961) 417-429
33. Franz G: Zahnärztliche Werkstoffkunde. In: Schwenger: Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde. Prothetik und Werkstoffkunde, Band 3, (1982) 1-137
34. Fritz H: Über die vom Reaktorsystem abhängige Toxizität dentaler Autopolymerisate. Eine biologische Prüfung durch Implantation in die Kaninchenmuskulatur. Med. Diss. Tübingen (1977)
35. Fukui M: Untersuchung der Restmonomerfreisetzung bei verschiedenen zahnärztlichen Prothesenkunststoffen. Med. Diss. Mainz (1981)
36. Gall H: Allergien auf zahnärztliche Werkstoffe und Dentalpharmaka. Der Hautarzt 34, (1983) 326-331

37. Gasser F: Allergische Reaktionen als Folge zahnärztlich – therapeutischer Maßnahmen. Zahnärztliche Rundschau 77. Jahrg. / Heft 5, (1968) 147-156
38. Gebhardt M, Gebhardt A, Wollina U: Differentialdiagnostik Zahnprothesenbezogener Beschwerden – Eine Übersicht. H+G Band 70, Heft 10, (1995) 738-744
39. Gebhardt M, Geier J: Evaluation of patch test results with denture material series. Contact Dermatitis 3 (1996) 191-195
40. Gebhardt M, Geier J, Welker D: Kontaktallergie auf Prothesenkunststoffe und Differenzialdiagnostik der Prothesenintoleranz. Dtsch Zahnärztl Z 51, (1996) 395-398
41. Gebhardt M: Kontaktallergien- zunehmendes Problem der modernen Gesellschaft. Proth Z Zahnärzte u Zahntech 1 (1997) 2
42. Greither A: Die toxische Schwelle der Schleimhaut im Prothesentest verglichen mit dem Läppchentest an der Haut. Dermatol Wochenschr 129 (1954) 388-392
43. Grellmann W und Seidler S: Handbuch Kunststoffprüfung, Hanser Verlag, München, Wien, 2005
44. Hansen D: Quantitative Restmonomerbestimmung an 10 zahnärztlich verwendeten Methylmethacrylaten. Med. Diss. Berlin (1974)
45. Harrison Z, Johnson A, Douglas WI: An in vitro study into the effect of a limited range of denture cleaners on surface roughness and removal of Candida albicans from conventional heat-cured acrylic resin denture base material. Journal of Oral Rehabilitation, 31 (2004) 460-467
46. Helfgen E, Helfgen L, Koeck B, Schoenen D, Wiedemann B: The intraoral colonization of temporary denture plastics. Schweiz Monatsschr Zahnmed 105 (1995) 629-632
47. Henkel G: Über die Höhe der Restmonomerabgabe bei verschiedenen Kunststoffen. Dtsch Zahn-Mund- u Kieferheilkd 35 (1961) 377-384
48. Hennicke A: Die Nachbehandlung von Polymethakrylatprothesen zur Verbesserung der Gewebeverträglichkeit. Dtsch Stomat 9 (1958) 22-27
49. Herrmann D: Allergie und Zahnheilkunde aus zahnärztlicher Sicht. Dtsch Zahnärztl Z 40 (1985) 358-363
50. Herrmann D: Allergien auf zahnärztliche Werkstoffe. In: Voß R, Meiners H (Hrsg): Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde. 4 Hanser Verlag, München Wien, 1989, S. 17-62.
51. Herrmann D: Die klinische Bedeutung von Allergien für den Kieferorthopäden. Prakt Kieferorthop 1 (1978) 57-63
52. Herrmann D: Unerwünschte Einflüsse durch zahnärztliche Kunststoffe. In: Eichner K (Hrsg): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 2 Hütig Verlag, Heidelberg, 1989b, S. 9-19

53. Herrmann D: Allergische Reaktionen durch zahnärztliche Werkstoffe. Münch med Wschr 119 (1977) 265-270.
54. Hetessy G: Die Wirkung von Kunststoffprothesen auf die Mundschleimhaut. Zahnärztl W 61 (1960) 132-133
55. Huggett R, Bates JF: The effect of different curing cycles on levels of residual monomer in acrylic resin denture base materials. Quinss Dent Tech 8 (1984) 365-371
56. Jagger RG: Effect of the curing cycle on some properties of a polymethylmethacrylate denture base material. J Oral Rehabil, 5, (1978) 151-157
57. Jakobs F: Über Epikutan- und Schleimhauttestungen. Dermatol Wochenschr 127 (1953) 446-450
58. Janda R: Prothesenkunststoffe – gestern, heute und morgen? Philip J, 12, (1996) 93-98
59. Janda R: Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe. In: Kappert, f Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Bd. 1. Hütig, Heidelberg; 6. Auflage, (1996 b) 173-210
60. Janda R: Prothesenkunststoffe aus werkstoffkundlicher Sicht. Quintessenz Zahntechnik 23, (1997) 665-672
61. Janke G: Über das Residualmonomer und die Schnellmethode nach W. Bauer zur Bestimmung derselben. Stoma 6, (1953) 109-118
62. Jerolimov V, Brooks SC, Huggett R, Bates JF: Rapid curing of acrylic denture-base materials. Dent Mater (1989) 518-522
63. Joost Th Van, Ulsen J van, Loon AJ van: Kontakt allergy to denture materials in the burning mouth syndrome. Contact Dermatitis, 18, (1988) 97-99
64. Kaaber S, Thulin H, Nielsen E: Skin sensitivity to denture base materials in the burning mouth syndrome. Contact Dermatitis, 5, (1979) 90-96
65. Kaaber S: Allergy to dental materials with special reference to the use of amalgam and polymethylmethacrylate. Int Dent J 40 (1990) 359-365
66. Kanerva L und Estlander T: Occupational allergic contact dermatitis caused by exposure to acrylates during work with dental prostheses. Contact Dermatitis 28 (1993) 268-275
67. Kanerva L, Jolanki R, Estlander T: 10 years of patch testing with the (meth) acrylate series. Contact Dermatitis; 37, (1997) 255-258
68. Kanerva L, Estlander T, Jolanski R, Travainen K: Occupational allergic contact dermatitis caused by exposure to acrylates during work with dental prostheses. Contact Dermatitis 28, (1993) 268-275
69. Kern HK: Vergleichende Untersuchungen über Polymerisationsschrumpfung, Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit und Wasseraufnahme einiger Prothesenkunststoffe. Med Diss, Mainz 1979

70. Kiec-Swierczynska MK: Occupational allergic contact dermatitis due to acrylates in Lodz. Contact Dermatitis 34, (1996) 419-422
71. Kimura H, Teraoka F: Grundlagen der Mikrowellen-Polymerisation-Verbesserungsvorschläge. Quintess Zahntech 14 (1988) 817-829
72. Klötzer WT, Reuling N: Biokompatibilität zahnärztlicher Materialien: Teil II. Materialien mit Schleimhautkontakt. Dtsch Zahnärztl Z 45 (1990) 437-442
73. Körber KH: Werkstoffkundliche Analyse zur Indikation des SR-Ivocap-Polymerisationsverfahren. dental-labor 38 (1990) 1617-1623
74. Körber KH, Ludwig K: Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie. 2 Aufl. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993
75. Kuck M: Reizung der Mundschleimhaut durch Farbzusätze der Prothesenwerkstoffe. Dtsch Zahnärztl Z 11 (1956) 678-686
76. Ianger H: Das Schleimhautbrennen beim Tragen von Akrylatplatten. Dtsch Zahnärztl Z 5 (1956) 1321-1327
77. Lassila LVJ, Vallittu PK: Denture base polymer Allident Sinomer : mechanical properties, Water sorption and release of residual compounds. Journal of Oral Rehabilitation, 28 (2001) 607-613
78. Lenz E, Amm H und Griebel M: Werkstoffkundliche Untersuchungen zur Frage der hydropneumatischen Überdruckpolymerisation von Kaltplasten. 3.Mitt.: Der Einfluss unterschiedlicher Verarbeitung auf Restmonomergehalt und Quellungsverhalten; Wertung der Gesamtergebnisse und Schlussfolgerung. Zahntechnik 16 (1875) 211-216
79. Lenz E und Künzel W: Die zahnärztlich-prothetische Betreuung der Senioren generation – Ergebnisse und Konsequenzen epidemiologischer Studien. Quintess Zahntech 20 (1994) 1179-1201
80. Lenz P, Richter JE, Huber H: Oberflächenuntersuchungen von Zahnärztlichen Kunststoffen Mittels des Raster-Sekundärelektronenmikroskops Stereoscan. Dtsch. Zahnärztl. Z. 23 (1968) 717-728
81. Lockowandt P, Loges H, Ina-Veronika Wagner: Porositäten, Mikrohärtigkeit, Rauheit und Eigenspannungen von PMMA-Basismaterialien in Abhängigkeit von der Isolierung. 1. Mitteilung: Porositäten und Mikrohärtigkeit. Zahn-Mund-Kieferheilkd. 77(1989) 686-691
82. Loges H, Müller Th, Wagner IV: Maßnahmen zur Verbesserung der biologischen Wertigkeit von Polymethylmethacrylaten. Stomatol. DDR 34 (1984) 691-698
83. Marx H: Zur Polymerisationsproblematik dentaler Methakrylate. Zahnärztl W 61 (1960) 747-751
84. Marx H, Fukui M, Stender E: Zur Frage der Restmonomer – Untersuchung von Prothesenkunststoffen. Dtsch Zahnärztl Z 38 (1983) 550-553

85. Marx H: Kunststoffverarbeitung (Prothesenkunststoffe) – Praktischer Teil. In: Eichner K (Hrsg): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 1: Grundlagen und Verarbeitung. Hütig Verlag, Heidelberg, 1988, S. 145-166
86. Marx H: Prothesenkunststoffe und ihre Verarbeitungsverfahren. In: Voß R, Meiners H (Hrsg): Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkund. 2 Hanser Verlag, München, 1989, S. 237-246
87. Marxkors R: Zum Problem des Gaumenbrennes unter Zahnprothesen. Dtsch Zahnaerzteb 16 (1962) 283-288
88. Marxkors R: Fragen zur Prothesenunverträglichkeit. Quitessenz 29 (1978) 59-64
89. Marxkors R, Meiners H: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffe. 4. Aufl. Hanser Verlag, München, Wien, 1993
90. McCabe JF, Basker RM: Tissue sensitivity to acrylic resin. Br Dent J 140 (1976) 347-350
91. Micheelis W, Reich E: Dritte Deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS III). 3. Aufl. Deutscher Ärzte Verlag, Köln, 1999
92. Nealey ET, delRio CE: Stomatitis venenata: Reaction of patient to acrylic resin. J Prosthet Dent 21 (1969) 480-484
93. Niedermeier W, Zieringer F: Unverträglichkeitserscheinungen bei Totalprothesenträgern- ein Erfahrungsbericht über sechs Jahre. Dtsch Zahnaerztl Z 37 (1982) 778-782
94. Nielsen Ch: Teststudien an der Mundschleimhaut bei Ekzemallergikern. Med. Diss. Berlin 1969
95. Nyquist G: A study of denture sore mouth. Acta odont.Scand. 10 (1952) 9
96. Nyquist G: Sensitivity to methylmethacrylate. Stockholm, Umea (1958) 36-51
97. Peyton F, Anthony D, Asgar K, Charbeneau G, Craig R, Myers G: Restorative dental materials. 2Aufl. C.V. Mosby Company, Saint Louis, (1964)
98. Pevny I: Allergische Kontaktreaktionen im Bereich der Lippen und Mundhöhle. In: Hornstein OP (Hrsg): Entzündliche und systemische Erkrankungen der Mundschleimhaut. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1974, S. 190-199
99. Pevny I, Binzenhöfer A: Mundschleimhaut- Kontaktallergien. Z. Hautkr. 59 (4) (1984) 245-251
100. Pfeiffer P, Christian R, Lamia S: Flexural strength and moduli of hypoallergenic denture base materials. The Journal of prosthetic Dentistry 93 (2005) 372-377
101. Pfeiffer P, Rosenbauer EU: Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials. The Journal of prosthetic Dentistry 92 (2004) 72-78
102. Phoenix RD: Denture base materials. Dent Clin of North Am, 40 (1996) 113-120
103. Phoenix RD, Mansueto MA, Ackerman NA, Jones RE: Evaluation of mechanical and thermal properties of commonly used denture base resins. J Prosthodont 13 (2004) 17-27

104. Price CA: A history of dental polymers. Aust Prosth J 8, (1994) 47-54
105. Quirynen M, Bollen C: The influence of surface roughness and surface free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. J Clin Periodontal 22 (1995) 1-14
106. Reither W: Die Auswirkung der Prothese auf die Mundschleimhaut. Dtsch Zahnärzteb 21 (1967) 120-132
107. Reitz J, Coca I, Effendy I: Interdisziplinäre Strategie bei der Diagnostik der Prothesenstomatopathie. Dermatosen in Beruf und Umwelt 45 (1997) 64-69
108. Reyter IE, Svendsen SA: Flexual properties of denture base polymers. J Prosth Dent 43 (1980) 95-104
109. Richter G: Zur Problematik allergologischer Testungen bei vermuteter Dentalwerkstoffunverträglichkeit. ZM 84 (1994) 53
110. Röhrborn W, Bork K: Allergien auf Zahnersatzmaterialien. ZM 78 (1988) 350-356
111. Roßbach A: Ein Beitrag zur Ätiologie der Prothesenstomatopathien. Dtsch Zahnärztl Z 30 (1975) 148-149
112. Scheuermann H: Zum Restmonomergehalt von Prothesenwerkstoffen. Dental-labor 11 (1981) 1695-1696
113. Shintani H, Tsuchiya T, Hata Y and Nakamura A: Solid phase extraction and HPLC analysis of toxic components eluted from methylmethacrylate dental materials. J Analytical Toxycology 17 (1993) 73-78
114. Schmidt A: Die Geschichte der Methacrylate in der Stomatologie. Zahntechnik 19 (1978) 436- 444
115. Schmidt M, Eick S, Pfister W: Ein monomerfreier Basiskunststoff im biologischen Vergleichstest. Dtsch Zahnärzteb 107 (1998) 735-742
116. Schneider M, Kott H: Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen der Prothesenbasismaterialien SR-Ivocap, Paladon 65 und Microbase. Med Diss, Jena 1997
117. Schröder H: Zahnärztliche und nervenärztliche Aspekte des Schleimhautbrennens bei Prothesenträgern I. Zahnärztliche Aspekte. Zahnärztl W 88 (1979)201-208
118. Schuster GS, Lefebve CA, Dirksen ThR, Knoernschild KL, Caughman GB: Relationships between Denture Base Resin Cytotoxicity and Cell Lipid Metabolism. Int J Prosthodont, 8 (1995) 580-586
119. Schwickerath H, Prüfung zahnärztlicher Prothesenkunststoffe. Dtsch Zahnärztl Z 13 (1958) 201-204
120. Schwickerath H: Die elastischen Eigenschaften der Methacrylate. Dtsch Zahnärztl Z 16, (1961) 478-481
121. Smith DC, Bains MED: The detection and estimation of residual monomer in polymethylmethacrylate. J Dent Res 35 (1954) 16-24

122. Smith DC, Bains MED: Residual methyl methacrylate in the denture base and its relation to denture sore mouth. *Br Dent J* 96 (1955) 55-58
123. Smith DC: The acrylic denture base – some effects of residual monomer and peroxide. *Br Dent J* 106 (1959) 331-336
124. Smith DC: The acrylic denture base – the peroxide concentration in dental polymers. *Br Dent J* 107 (1959) 62-67
125. Sofou A, Emmanouil J, Peutzfeldt A, Owall B: The effect of different polishing techniques on the surface roughness of acrylic resin materials. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 9 (2001) 117-122
126. Spreng M: Allergie und Zahnmedizin. 2. Aufl. Barth Leipzig 1963
127. Stafford GD, Bates JF, Hugget RW: A review of the properties of some denture base polymers. *J Dent*, 8 (1980) 292-306
128. Stafford GD und Smith DC: Further studies in the properties of denture base polymers. *Brit. Dent. J.* 125 (1968) S. 529
129. Stungis Th, Fink J: Hypersensitivity to acrylic resin. *J Prosthet Dent* 22 (1969) 425
130. Szabo G, Toth G, Szanto I: Water absorption and water solubility of prosthetic materials. *Fogorvosi Szemle*, 87, (1994) 209-215
131. Takahashi Y, Chai J, Kawaguchi M: Effect of water sorption on the resistance to plastic deformation of a denture base material relined with four different denture relining materials. *Int. J Prosthodont* 11, (1998) 49-54
132. Trage R: Erfahrungen mit dem SR-Ivoclar-System. *Quintessenz* 11 (1975) 65-71
133. Tsuchiya H, Hoshino Y, Tajima K, Takagi N: Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. *J Prosthet Dent* 71, (1994) 618-624
134. Uhlig H: Erscheinungsbild, Ursachen und Behandlung der sog. Prothesenstomatitis. *Deutscher Zahnärztekalendar* 27 (1957) 83-93
135. Weaver RE, Goebel WM: Reactions to acrylic resin dental prostheses. *J Prosthet Dent* 43 (1980) 138-142
136. Welker D, Gebhardt M, Geier J: Prothesenkunststoffe – Ursache von Prothesenunverträglichkeit und Kontaktallergie? *Rostock Medizin Beitr* 4, (1995) 111-116
137. Welker D, Gebhardt M: Haut und Schleimhaut in Konfrontation mit Prothesenkunststoffen. *Quintessenz Zahntech*, 22 (1996) 493-502
138. Welker D: Prothesenkunststoffe. In: Eichner. K, Kappert. F. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung* Bd. 1. Hüthig, Heidelberg; 6. Auflage, (1996) 211-250
139. Welker D: Prothesenkunststoffe. In: Meiners H, Lehmann KM: *Klinische Materialkunde für Zahnärzte*. Hanser Verlag, München, Wien, (1998) 249-277
140. Werner M: Zur Diagnostik der Paladon-Allergie. *Allerg Asthma* 4 (1958) 1-7

141. Wichelhaus A: Zahnärztliche Allergologie. In: Heppt W, Bachart C (Hrsg) Allergologie für HNO-Ärzte. Georg Thieme- Verlag, Stuttgart, New York (1998) 142-147
142. Wirz KG: Prothesen aus Thermoplast. Dent Labor 31 (1984) 1103-1107
143. Wohlfarth S, Güntzer P: Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen von Prothesen- und Unterfütterungskunststoffen. Med Diss, Jena (2003)
144. Wong DM, Cheng LY, Chow TW, Clark RK: Effect of processing method on the dimensional accuracy and water sorption of acrylic resin dentures. J Prosthet Dent, 81, (1999) 300-304
145. Zacharias PO: Die Polymerisation des Paladons und der Verbleib des Restmonomeren. Zahnaerztl P 4 (1953) 9
146. Zissis AJ, Polyzois GL, Yannikakis SA, Harrison A: Roughness of Denture Materials: A Comparative Study. The International Journal of Prosthodontics 13, (2000) 136-140

7 Thesen

- 1 Durch die steigende Lebenserwartung der Bevölkerung und dem somit zunehmenden Bedarf der höheren Altersgruppen mit Teil- oder Totalprothesen, gehören die Prothesenkunststoffe auch in Zukunft zu den wichtigsten Werkstoffen der Zahnmedizin.
- 2 Aufgrund subjektiver und objektiver allergischer Beschwerden von Patienten, mit Teil- oder Totalzahnersatz, wurde immer wieder nach Alternativen zu den konventionellen Prothesenbasiskunststoffen gesucht. Diese alternativen Materialien sollten frei von allergenen und toxischen Substanzen sein, bzw. deutlich verringerte Anteile dieser Substanzen besitzen.
- 3 Sogenannte hypoallergene Prothesenbasiskunststoffe sind laut ihrer Hersteller entweder frei von toxischen und allergischen Substanzen wie z.B. MMA und Peroxiden oder enthalten deutlich verringerte Konzentration dieser Substanzen. Diese alternativen Produkte sollten in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften den etablierten PMMA-Kunststoffen entsprechen oder verbesserte Eigenschaften bieten.
- 4 Ziel dieser Arbeit war ein werkstoffkundlicher Vergleich von sieben hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffen (Polyan, Versyo.com, Microbase, Sinomer, Acetal, Erkocryl und Luxene). Als Vergleichsbasis wurden drei konventionelle Kunststoffe (Paladon65, PalaXpress und SR-Ivocap) herangezogen. Die Ergebnisse bildeten eine Vergleichsgröße für die getesteten hypoallergenen Produkte. Dabei konnte davon ausgegangen werden, dass die Vergleichskunststoffe aufgrund ihrer langjährigen Verwendung in der Zahnmedizin, hinreichende mechanische und physikalische Eigenschaften besitzen.
- 5 Es sollte geklärt werden, ob die getesteten hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffe im Vergleich zu etablierten konventionellen Prothesenkunststoffen vergleichbare Materialeigenschaften in den Bereichen der Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls, des Druckversuches, der Kugeldruckhärte, der Mikrohärte, der Oberflächenrauigkeit, der Wasserlöslichkeit und der Wasseraufnahme aufweisen.

- 6 Die Untersuchung der Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 178 zeigte, dass das Material Sinomer das Vergleichsniveau nicht erreichte. Beim Elastizitätsmodulversuch wurden die Mindestanforderungen von den beiden Materialien Sinomer und Microbase nicht erfüllt. Die übrigen hypoallergenen Materialien wiesen mit den konventionellen Materialien vergleichbare Biegefestigkeits- und E-Modulwerte auf.
- 7 Die Druckfestigkeit nach DIN EN ISO 604 (1003-02) zeigte, dass das Material Erkocryl das erforderliche Niveau der konventionellen Kunststoffen nicht erreichte. Die anderen hypoallergenen Materialien erfüllten die Anforderungen.
- 8 Im Kugeldruckversuch nach DIN EN ISO 2039-1 (2003-06) wurden nur für die beiden hypoallergenen Materialien Versyo.com und Luxene vergleichbare Werte mit den konventionellen Materialien gefunden. Der geringste Wert zeigte Sinomer. Alle anderen getesteten Kunststoffe lagen unterhalb des erforderlichen Niveaus.
- 9 Bei der Mikrohärtetestung nach DIN EN ISO 50359 lagen die Werte für Sinomer und Erkocryl unterhalb des erforderlichen Minimums. Alle anderen Prothesenkunststoffe lagen im Streuband der konventionellen Materialien. Microbase und Polyan zeigten bei erhöhten Streuungen Werte oberhalb des Vergleichsniveaus.
- 10 Die Untersuchung der Oberflächenrauigkeit wurde nach DIN 4768, ISO 4287/1:1998 durchgeführt. Die Oberflächenrauigkeit eines Prothesenbasiskunststoffes sollte zur Vermeidung von Auf- und Einlagerungen möglichst gering sein. Die Kunststoffe Polyan, Versyo.com und Erkocryl wiesen die geringsten Rauigkeitswerte der getesteten Materialien auf. Diese lagen innerhalb des Vergleichsniveaus. Alle anderen Produkte zeigten Rauigkeitswerte oberhalb des Vergleichsniveaus.
- 11 Die Testung der Wasseraufnahme und Löslichkeit wurden nach DIN EN ISO 1567:2000 durchgeführt. Bei der Wasseraufnahme lagen die Werte für Sinomer, Versyo.com und Erkocryl oberhalb des Vergleichsniveaus. Die anderen hypoallergenen Materialien lagen im Streubereich der konventionellen Kunststoffe. Bei der Wasserlöslichkeit zeigte der Kunststoff Microbase im Vergleich zu den konventionellen Materialien erhöhte Löslichkeitswerte. Die anderen getesteten Materialien zeigten Löslichkeitswerte innerhalb des Vergleichsniveaus.

- 12 Es konnte in der vorliegenden Untersuchung gezeigt werden, dass keiner der getesteten Prothesenbasiskunststoffe alle Kriterien des Vergleichsniveaus erfüllte. Die besten Ergebnisse zeigten die Kunststoffe Polyan, Versyo.com und Luxene, bei denen in 7 von 8 Fällen gleiche oder sogar bessere Ergebnisse als bei den Vergleichskunststoffen erzielt wurden. Acetal erfüllte in 6 von 8 Tests die Anforderungen. Die zwei Kunststoffe Microbase und Erkocryl erfüllten in 4 von 8 Fällen die Anforderungen. Sinomer erfüllte nur in 2 von 8 Tests die Anforderungen des Vergleichsniveaus.
- 13 Ausgehend von den konventionellen Vergleichskunststoffen bedürfen einige der getesteten hypoallergenen Produkte werkstoffmechanischen Verbesserungen. Die vorliegenden Ergebnisse sollten bei der klinischen Wahl eines hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffes berücksichtigt werden.

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Manar Izzuldin Jarkas
Geburtsdatum: 29.12.1975
Geburtsort: Rennes, Frankreich
Eltern: Dr. med. Izzuldin Jarkas, Arzt
Ghada Jarkas, Lehrerin
Familienstand: ledig

Bildungsweg:

1981-1987 Gafeki Grundschule in Lattakia, Syrien
1987-1993 Zed Gymnasium in Lattakia, Syrien
1993 Abitur
1994-1998 Studium der Zahnheilkunde an der medizinischen
Universität Odessa, Ukraine
1998-1999 Studium der Zahnheilkunde an der medizini-
schen Akademie Dnipropetrovsk, Ukraine
1999 Staatexamen im Fach Zahnmedizin und Approbation als Zahnarzt
2000-2002 Wehrdienst, Syrie
Seit 2004 Doktorand an der Universitätspoliklinik für Zahnärztliche Prothetik
An der Martin-Luther-Universität Halle-.Wittenberg
(Direktor: Prof. Dr. J. Setz)

Halle, den 06.06.2007

Erklärung

Die vorliegende Arbeit einschließlich der Untersuchungen und der statistischen Auswertung wurden selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt

Halle, den 06.06.2007

Ich erkläre weiterhin, dass frühere Promotionsversuche mit der gleichen oder einer anderen Dissertation nicht erfolgt sind. Die vorliegende Arbeit wird erstmalig und nur an der Medizinischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg eingereicht.

Halle, den 06.06.2007

Hinweise auf Publikationen von Ergebnissen dieser Arbeit

Vorläufige Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in vier Posterbeiträgen auf der 56. Jahrestagung der deutschen Gesellschaft für zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde, Bonn, 03. bis 05. Mai. 2007 und dem 11. Problemseminar "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen", Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Institut für Polymerwerkstoffe e.V. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von 20. bis 22. Juni 2007 vorgestellt.

Danksagung

Mein ganz herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. med. dent. Habil. J. Setz für die Überlassung des Themas und für seine freundliche Betreuung und Unterschätzung.

Vielen Dank an Herrn Oberarzt Dr. A. Boeckler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Universitätspoliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Prof. Dr. med. dent. habil. J. Setz), der mich in fachlichen Fragen unterstützte und mir wertvolle Anregung gab. Die Diskussionen mit ihm lieferten einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. C. Bierögel (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Professur Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung, Leiter: Prof. Dr. rer. habil. Wolfgang Grellmann) für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Kollegen und Mitarbeitern der Abteilung der Zahnärztlichen Prothetik

Abschließend möchte ich meiner Mutter für die stetige Unterstützung, Geduld und Motivation danken.