

2 Literaturüberblick

2.1 Das Polymethylmethacrylat in der zahnärztlichen Prothetik

Der Markt der Prothesenkunststoffe wird bis zum heutigen Tage durch das Polymethylmethacrylat (PMMA) und seine Modifikationen dominiert. Trotz vielfältigster Entwicklungen auf dem Gebiet der Prothesenbasismaterialien, wie z.B. Polykarbonate, Polyamide, Polyurethane oder Polyacetale, konnte keines eine ähnlich große Bedeutung wie das PMMA erlangen (*Groß 1979*). Hierfür ist sicherlich eine Kombination von Eigenschaften verantwortlich, die diesen Kunststoff zu einem optimalen Material für die zahnmedizinische Anwendung macht. Es überzeugt durch sehr gutes physikalisches und chemisches Verhalten, einfache Ver- und Bearbeitbarkeit, gute Reparierbarkeit, sehr gute Farbstabilität, guten Verbund zu Kunststoffzähnen, sehr gute Transparenz und Ästhetik und durch eine sehr gute Bioverträglichkeit (*Schmidt 1978, Marx 1989, Janda 1996b*). Diese Materialien haben sich über viele Jahrzehnte in der prothetischen Zahnheilkunde bewährt und dienen bei abnehmbarem Zahnersatz als Werkstoffe der Prothesenbasis. Somit können verloren gegangene Kieferabschnitte ersetzt und eine funktionelle und stabilisierende Basis gebildet werden (*Welker 1998*). Auch bei Modellgussprothesen kommt das PMMA zum Einsatz, hier trägt es als Kauansatz die ersetzte Zahnreihe und repräsentiert das künstliche Zahnfleisch. Zudem sind Prothesen aus PMMA eine kostengünstige Variante zur Versorgung der zahnlosen Patienten, für die implantatgestützte Suprakonstruktionen nicht eingesetzt werden können. Da in der Zukunft die Lebenserwartung der Menschen weiter zunimmt und der Zahnverlust nicht deutlich zurückgehen wird, könnte diesem Prothesenbasiskunststoff sogar eine größer werdende Bedeutung zukommen (*Micheelis und Reich 1999*).

Mit einem derzeitigen europaweiten Verbrauch von ca. 400 Tonnen pro Jahr zählt das PMMA jetzt schon zu den am meisten verwendeten dentalen Materialien. Diese enorme Menge, die umgerechnet ca. 10 Millionen Prothesen entspricht, verdeutlicht die zentrale Stellung dieses Werkstoffes im Fachgebiet der prothetischen Zahnmedizin (*Janda 1997*).

2.1.1 Die Zusammensetzung von Prothesenbasiskunststoffen

Die üblicherweise verwendeten Basiskunststoffe auf Methacrylatbasis setzen sich aus einem Zwei-Komponenten-System zusammen. Zum einem aus der Flüssigkeit (Monomer) und zum anderen aus dem pulverförmigen Vorpolymerisat (Polymer). Das Monomer besteht zu etwa 90 % aus dem Methylester der Methacrylsäure und zu ca. 8 % aus einem Vernetzer, wie zum Beispiel Butandioldimethacrylat. Der Zusatz von Stabilisatoren (synonym: Inhibitoren oder Antioxidantien) dient dazu, die Lagerfähigkeit zu verbessern, da das Material bereits unter geringer Licht- bzw. Wärmeeinwirkung zur Polymerisation neigt. Klassische Stabilisatoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether sowie verschiedene Phenole. Außerdem werden Ascorbinsäure, Resorcin, Pyrogallol, Pyridin, Benzoesäure, Brenzkatechin oder Metallsalze beigefügt, um eine vorzeitige ungewollte Polymerisation zu verhindern (*Peyton et al. 1964*). Dabei fangen sie die während der Lagerung gebildeten Radikale ab und bilden neue, jedoch wesentlich reaktionsträgere Radikale. Zusätzliche Aktivatoren oder Akzeleratoren werden der Flüssigkeit nur bei Kaltpolymerisaten zugesetzt (*Körber und Ludwig 1993*).

Das pulverförmige PMMA-Vorpolymerisat gehört zu den thermoplastischen Kunststoffen. Es besteht in seiner Grundstruktur aus linear unverzweigten Kettenmolekülen, die untereinander durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Der Aufbau eines Kristallgitters ist nicht möglich, da die innere Kettenbeweglichkeit und die Gleichmäßigkeit der Molekülstruktur dafür nicht ausreichen. Aus diesem Grund ist das PMMA in die Gruppe der amorphen Thermoplaste einzuordnen (*Buck et al. 1975*).

Dem Kunststoff werden Initiatoren und Katalysatoren zur Reaktionsführung beigemischt (*Smith 1959, Fritz 1977, Huggett und Bates 1984*). Dabei nehmen die Initiatoren an der Umsetzungsreaktion der Kunststoffe teil und dienen der Auslösung der Polymerisationsreaktion. Sie können unterteilt werden in Initiatoren für die Heißhärtung, die Kalt- bzw. Selbsthärtung und die Lichthärtung. Ein für die Heißpolymerisation typischerweise verwendeter Initiator ist das Dibenzoylperoxid. Bei der Kaltpolymerisation werden so genannte Redoxinitiatorsysteme verwendet (*Janda 1996a*). Die zugesetzten Katalysatoren nehmen nicht an der Reaktion teil und senken die Aktivierungsenergie, die zum Start der Reaktion notwendig ist.

Um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, werden verschiedene Füllstoffe wie Glasperlen und –splitter, Aluminium- oder Lithiumsilikat, Quarz und Hydroxylapatit oder auch natürliche oder synthetische Wachse und Harze hinzugesetzt (*Hansen 1974*). Ebenso sind Farbstoffe, Opakersubstanzen sowie UV-Stabilisatoren im Kunststoff zu finden (*Welker 1998*).

Auch nach vollständiger Reaktion beider Ausgangskomponenten sind noch Grundstoffe im Reaktionsprodukt enthalten. Diese wirken sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes aus und werden verdächtig, allergische Reaktionen auszulösen. Bisher wurde auf das Restmonomer in vielen Untersuchungen Hauptaugenmerk gelegt (*Janke 1953, Zacharias 1953, Fisher 1954, Smith und Bains 1954, Langer 1956, Uhlig 1957, Dewein 1958, Henkel 1961, Turrell 1966b, Scheuermann 1981, Devlin und Watts 1984*). Der Gehalt an nicht umgesetztem Monomer soll bei Kaltpolymerisaten ca. 2-5 % und bei den Heißpolymerisaten ca. 0,8-1 % betragen (*Reither 1968, Janda 1997*). Durch die Verlängerung der Lagerzeit oder eine nachträgliche Wasserlagerung des auspolymerisierten Kunststoffes kann der Gehalt an Restmonomer reduziert werden (*Marx 1975, Janda 1996b*).

Aber auch das Vorliegen des Initiators Dibenzoylperoxid im auspolymerisierten Kunststoff gilt durch mehrere Studien als gesichert (*Smith und Bains 1955, Smith 1959, Turrell 1966b, Schmidt 1978, Huggett und Bates 1984, Guembe-Itoiz 1996, Boeckler 2003*).

2.1.2 Die Polymerisationsreaktion

Für die Entstehung von polymeren Kunststoffen ist es notwendig, dass sich Monomere auf bestimmte Weise miteinander verknüpfen. In der Kunststoffchemie sind zahlreiche Polyreaktionstypen bekannt. Für die Zahnmedizin haben jedoch nur die Polyaddition, die Polykondensation und die Polymerisation Bedeutung erlangt. Im Falle der Reaktion vom Methacrylsäuremethylester zum hochmolekularen Polymethylmethacrylat handelt es sich um eine Substanz- oder Massepolymerisation, da kein Lösungsmittel verwendet wird (Abb. 1, Seite 6).

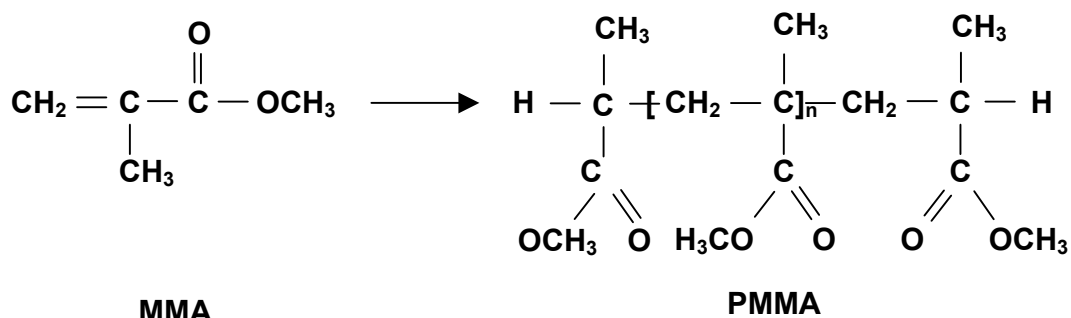


Abb. 1 Ablauf der radikalischen Polymerisation des Methylmethacrylates (MMA) zum Polymethylmethacrylat (PMMA)

Abzugrenzen ist hier die Primärreaktion (Initiation oder Kettenstart) von der Wachstums-, Aufbau- oder Fortpflanzungsreaktion (Propagation) und dem Kettenabbruch (Termination).

Das Monomer besitzt eine ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindung (olefinische Struktur) und kann somit chemisch leicht angegriffen werden. Für die Auslösung einer radikalischen Polymerisationsreaktion ist ein Initiator notwendig, dessen Bindungen leicht spaltbar sind (*Elias 1981*).

Der in heißpolymerisierenden Methacrylaten am häufigsten verwendete Initiator DBPO wird dabei thermolytisch in Benzoyloxy-Radikale gespalten. Die durch diese Umsetzung entstandenen Radikale reagieren in der Startreaktion rasch mit einem ungesättigten Monomermolekül. Nicht alle gebildeten Primärradikale starten jedoch eine Polymerkette. Da sich die Radikale nach dem Initiatorzerfall noch sehr eng zusammen in einem Käfig aus Monomermolekülen befinden, zeigen sie auch anderweitige Wechselwirkungen. Diese Interaktion ist Ergebnis der Begegnung zweier Radikale, der so genannten CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization). Reaktionen dieser Art verringern die für die Startreaktion verfügbaren Radikale auf die so genannte Radikalausbeute. Somit wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Startreaktion keine einfache Funktion der Initiatorkonzentration ist, sondern dass auch die Radikalausbeute einen entscheidenden Einfluss hat (*Elias 1981*). Des Weiteren lenkt der Initiator auch die Konstitution des entstehenden Makromoleküls, indem er Übertragungsreaktionen zum Polymer eingeht. Somit können verzweigte Produkte entstehen und der Vernetzungsgrad wird positiv beeinflusst.

Da bei den Kalt- und Autopolymerisaten keine Wärmeenergie zugeführt wird, muss ein anderes Initiatorsystem verwendet werden. Die polymerisationsauslösenden

Radikale werden durch die Reaktion eines Reduktionsmittels mit einem Oxidationsmittel geliefert, es kommt zur so genannten Redox-Initiation. Hierbei können Redoxsysteme aus DBPO und N,N-Dimethyl-p-toluidin eingesetzt werden, die sich jedoch als nicht stabil erwiesen haben (*Groß 1979*). Im Gegensatz dazu verhält sich ein Initiatorsystem auf der Basis von Barbitursäureverbindungen (z.B. Trimethylbarbitursäure) und Kupferionen vollkommen stabil. Um eine optimale Radikalausbeute zu erzielen, werden die Redoxsysteme durch Zusatzstoffe weiter reguliert. Dabei werden sie genau auf das vorhandene Polymerisationssystem abgestimmt und sind meist sehr kompliziert aufgebaut.

Infolge der weiteren Umsetzung von neuen reaktionsfähigen Radikalmolekülen, die aus dem Initiatorradikal und dem ersten Monomerbaustein bestehen, kommt es zum Kettenwachstum. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Initiatorkonzentration (*Huggett und Bates 1984*). Das Polymer wächst bei dieser Kettenreaktion zu immer größeren Molmassen, bis es zum Abbruch kommt. Die durchschnittliche Anzahl der addierten Monomerbausteine wird dabei als Polymerisationsgrad bezeichnet. Er wird in der Literatur für die in der Zahnheilkunde verwendeten Prothesenkunststoffe mit Werten zwischen 3500 und 15000 angegeben (*Eichner 1988*).

Reagieren zwei Polymerradikale miteinander, kommt es zum Kombinationsabbruch, wobei ein Makromolekül mit verdoppelter Kettenlänge entsteht. Auch wenn keine Monomermoleküle mehr vorhanden sind, bzw. die Konzentration zu gering ist, kommt es zum Erliegen der Polymerisation. Nicht umgesetzte Monomere bleiben dabei als Restmonomere im Kunststoff zurück. Sie beeinflussen die mechanischen Eigenschaften und die biologische Verträglichkeit des Reaktionsproduktes negativ. Auch die Einwirkung von Inhibitoren, die zur Verbesserung der Lagerfähigkeit zugesetzt werden, bewirkt einen Kettenabbruch und beendet damit die Reaktion (*Elias 1981*).

2.1.3 Die Polymerisationsschrumpfung

Untersucht man das Volumen einer Methacrylsäuremethylester-Probe vor und nach der Umsetzung zum Polymethylmethacrylat, kommt es immer zu einem

Volumenschwund, der so genannten Polymerisationsschrumpfung. Sie ist eine materialspezifische Größe und tritt bei jeder Polymerisationsreaktion auf (Peroz 1990). Durch die Bildung der Makromolekularketten während des Polymerisationsverlaufes wird das Ausgangsvolumen verkleinert. Die Erklärung dieses Phänomens bringt die genauere Betrachtung der Molekularstruktur der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte. Die monomeren Methacrylsäuremethylestermoleküle werden durch die Kettenbildung bei der Polymerisation zum Polymethylmethacrylat zusammengezogen (Körber 1990). Es kommt zu einer Zusammenlagerung der Einzelmoleküle zu einem Fadenmolekül, somit wird das Volumen verkleinert. Im Falle der hier beschriebenen Reaktion beträgt sie ca. 19,5 % (Peroz 1990). Dieser hohe Volumenschwund macht die Verwendung eines reinen Methacrylsäuremethylesters als flüssiges Monomer zur Herstellung von Zahnprothesen unmöglich (Körber 1987). Das entscheidende Patent für die zahnmedizinische Anwendung wurde 1936 an die Firma Kulzer erteilt (Kulzer & Co.GmbH 1936) (Groß 1977). Im Rahmen des Paladon-Verfahrens wurde die monomere Flüssigkeit zusammen mit dem fertigen PMMA-Pulver zu einem Teig angerührt, verarbeitet und anschließend auspolymerisiert. Dabei betrug das mittlere Verhältnis von Flüssigkeit zu Pulver 1:2 bis 1:3 und die Polymerisationsschrumpfung wurde nach Schmidt (1978) und Körber (1987) auf 7 % gesenkt (Abb. 2).

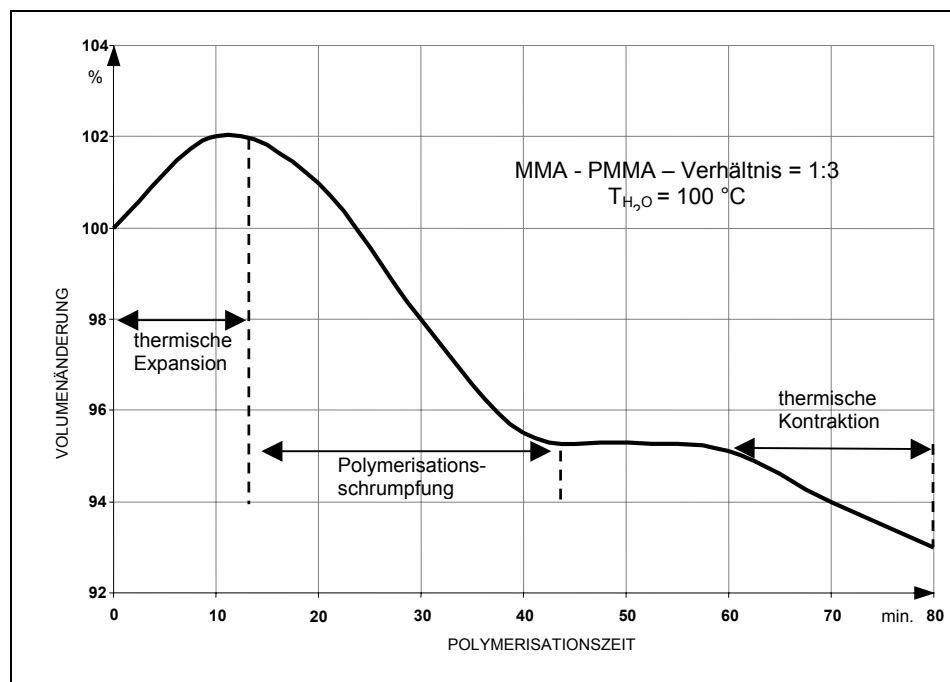


Abb. 2 Grafische Darstellung der Volumenänderung einer Bezugsform aus Wachs durch Umsetzung in einen heißpolymerisierenden Kunststoff (PMMA) als Funktion der Polymerisationszeit (Körber 1987)

Mittels so genannter Nachpressverfahren konnte der Volumenschwund weiterhin reduziert werden (*Bawendi 1973*). Im Gegensatz zu den klassischen Stopf-Press-Verfahren, bei denen der Kunststoff in die Kuvette eingebracht und auspolymerisiert wurde, war es bei den Nachpressverfahren möglich, kontinuierlich plastischen Kunststoff unter Druck zu injizieren (*Keenan 2003*). Da die Polymerisation in dem Kuvettenteil, der am weitesten von der Injektionsdüse entfernt liegt, beginnt, konnte die Schrumpfung dieses Kunststoffanteils durch das Nachpressen von noch nicht auspolymerisiertem Kunststoff verringert werden.

Die Erkenntnis, dass der Volumenschwund nach der Polymerisation umso größer war, je mehr Monomer verwendet wurde, brachte eine weitere verfahrenstechnische Neuheit auf den Markt. Mit dem SR-IVOCAP-Verfahren (Firma Ivoclar Vivadent GmbH, Ellwangen, Deutschland) wurde erstmals ein Nachpresssystem entwickelt, bei dem ein exaktes Pulver-/Flüssigkeitsverhältnis vorgegeben wurde. Die Ausgangsstoffe wurden dabei in einer Fertigungskapsel angeliefert und automatisch angemischt. Der Polymerisationsschwund konnte somit weiter auf 5-6 % reduziert werden (*Trage 1975, Körber 1990*). Durch die fast vollständige Auflösung des Monomers im Polymerpulver resultierte auch ein geringerer Restmonomergehalt, wodurch die mechanischen und biologischen Eigenschaften verbessert wurden. Die durch die Makromolekularchemie unvermeidliche Polymerisationsschrumpfung konnte nicht stärker beeinflusst werden.

Körber (1987) gibt für das SR-IVOCAP-Verfahren einen linearen Volumenschwund von zylindrischen Probekörpern zur ursprünglichen Wachsmodellation von unter 20 µm an. Dieser Messwert liegt im Grenzwertbereich der zahntechnisch möglichen Genauigkeitsgrenze. Die Literatur gibt für den hypoallergenen Prothesenkunststoff Microbase[®] Angaben zur Volumenschrumpfung von 3,5 % an (*Janda 1997*). Auch das in den eigenen Versuchen verwendete PalaXpress[®] wurde nach einem Injektions- bzw. Nachpressverfahren verarbeitet.

2.1.4 Die thermisch bedingte Volumenänderung

Um die Diskussion des Volumenverhaltens zu ergänzen, muss auch das thermische Verhalten und dessen volumetrische Auswirkung auf die Kunststoffe berücksichtigt werden. Das Polymethylmethacrylat durchläuft während des Herstellungsprozesses einen bestimmten Temperaturbereich. Heißpolymerisate werden bei ca. 95 °C polymerisiert und nach Abschluss dieses Prozesses auf Zimmertemperatur (20 °C) abgekühlt. Den Kaltpolymerisaten wird zwar keine Wärmeenergie von außen zugeführt, durch die stark exotherme Reaktion ist aber auch hier ein Temperaturanstieg in der Küvette zu verzeichnen. In der Literatur finden sich Angaben zur Polymerisationstemperatur von Provisorien-Kunststoffen aus PMMA zwischen 40 °C und 82 °C. Diese Temperaturwerte sind jedoch stark abhängig vom Volumen der untersuchten Kunststoffprobe (*Janke 1955, Vallittu 1996, Göbel et al. 2000*).

Jedes Atom besitzt eine bestimmte Eigenschwingung, die temperaturabhängig ist. Wenn es zum Temperaturanstieg kommt, vergrößert sich die Schwingungsamplitude der Atome. Aus makroskopischer Sicht dehnt sich ein Körper aus, sobald er erwärmt wird, und zieht sich zusammen, wenn er abgekühlt wird. Es kommt zur so genannten thermisch bedingten Expansion bzw. Kontraktion. Dieses physikalische Phänomen kann auf das PMMA und den Einbettgips übertragen werden. Durch den initialen Temperaturanstieg zu Beginn der Polymerisation kommt es bedingt durch den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Kunststoffes und des Einbettgipses in unterschiedlichem Maße zur Expansion. Nach Abschluss des Polymerisationsprozess kontrahieren das PMMA und der Gips wieder. Dieser Prozess führt dazu, dass die Prothese nach der Abkühlung kleiner ist als die Basisform des Herstellungsmodells (*Körber 1990*). Somit entsteht auch unter der Annahme, dass der Polymerisationsschwund durch das Nachpressverfahren teilweise kompensiert wird, ein dorsaler Randspalt.

Durch den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Gips ($\alpha \sim 25 \cdot 10^{-6} /K$) und Kunststoff ($\alpha \sim 81 \cdot 10^{-6} /K$) wird zusätzlich der Aufbau innerer Spannungen begünstigt, da die beiden Stoffe in unterschiedlichem Maße kontrahieren ($\Delta \alpha \sim 56 \cdot 10^{-6} /K$). Der Kunststoff kontrahiert sich stärker als das Gipsmodell, wodurch ein erhebliches Maß an inneren Spannungen aufgebaut wird (*Körber 1987*).

Ein schockartiges Abkühlen der Kuvette erhöht diese inneren Verspannungen zusätzlich und ist somit abzulehnen. Es wird empfohlen, die Kuvette langsam (z.B. über Nacht) im temperierten Wasserbad abzukühlen und somit eine gewisse „Spannungsrelaxation“ zu erzielen (*Meiners 1983*).

2.2 Die Formstabilität von Prothesen aus Polymethylmethacrylat

Zum Verständnis sollen vorab die Begriffe der Formgenauigkeit und des Formverhaltens genauer definiert werden. Die Exaktheit, mit der eine Kunststoffprothese hergestellt wird, bezeichnet man als Formgenauigkeit. Sie wird zu einem bestimmten Zeitpunkt festgestellt und ist von den äußeren Faktoren wie Temperatur, mechanische Beanspruchung und Wasseraufnahme abhängig (*Schwickerath 1966*). Die in der Zahnheilkunde hergestellten Kunststoffprothesen müssen einem sehr hohen Qualitätsstandard bzw. einer hohen Formgenauigkeit gerecht werden. Die vielfältige geometrische Form der Prothesenbasis muss mit möglichst großer Exaktheit dem Prothesenlager aufliegen und auch die Stellung der Ersatzzähne zueinander muss korrekt sein (*Dolder 1943*).

Das Formverhalten gibt die Änderung der Formgenauigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und den äußeren Faktoren an (*Bawendi 1975b*). Da Zahnprothesen über lange Zeit in die Mundhöhle des Patienten integriert werden, müssen sie eine hohe Formbeständigkeit aufweisen.

Das Formverhalten totaler Prothesen gab schon häufig Anlass zu wissenschaftlichen Studien. So beschrieb *Janke (1962)*, dass die Schrumpfung lateraler Prothesenteile ab 0,33 mm während der Tragezeit zu Durchblutungsstörungen der Schleimhaut in diesem Gebiet führt. Infolgedessen muss es bei längerem Anhalten dieses Zustandes zum Kammschwund kommen. Einige Autoren stellten einen schrumpfungsbedingten Spalt am dorsalen Abschluss der Gaumenplatte, der sog. Ah-Linie, fest und brachten ihn mit einem mangelnden Sitz und mangelhafter Saugfähigkeit der Prothese in Zusammenhang (*Anderes 1952, Marx 1960, Marx 1975*). Gerade im dorsalen Bereich der Prothesenbasis treten Randspalten auf, da die Schrumpfung in einer bogenförmigen Struktur, also dem Gaumen, deutliche Ausmaße annimmt. Eine Unterbrechung der Saughaftung einer Oberkiefer-

Totalprothese hat besonders in diesem Prothesenabschnitt unangenehme Folgen für den Patienten. In keiner der genannten Studien wurde jedoch eine Aussage getroffen, ab welcher Spaltgröße mit klinischen Problemen zu rechnen ist. Da der Halt einer totalen Prothese von vielen Faktoren abhängig ist, gibt es keinen Richtwert der dorsalen Spaltgröße, der z.B. den Verlust der Saughaftung beschreibt.

Auch die Prothesenoberseite mit den Ersatzzähnen wurde auf sein Formverhalten untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass es bei einer Verkleinerung des Abstandes der Molaren in transversaler Richtung von bis zu 0,5 mm zu keiner Beeinträchtigung kommt. Erst ab einer Verringerung dieser Distanz um mehr als 0,9 mm sollen Störungen auftreten (*Woelfel und Paffenbarger 1959*).

Ebenso sind die Eigenschaften des Kunststoffes bei Wasserlagerung hinreichend erforscht worden. Der größte Teil der Wasseraufnahme (ca. 1,2-1,6 Gew.%) des PMMA ist demzufolge nach vier bis 14 Tagen erreicht, wobei der gesamte Prozess erst nach 200 Tagen abgeschlossen ist (*Janke 1957, Schwickerath 1980, Pfeiffer 2004*).

Auch die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes ändern sich mit zunehmender Wasseraufnahme. Dabei nehmen Parameter wie Zug-, Biegefestigkeit und E-Modul ab, die Schlagzähigkeit und der Biegewinkel werden erhöht (*Finger 1975*). Vergleichende Untersuchungen zur Lagerung von Kunststoffprothesen in Wasser und künstlichem Speichel wiesen keinen signifikanten Unterschied im Formverhalten und den mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der verwendeten Lagerungsmedien auf (*Peroz 1990*).

Die Formgenauigkeit, mit der eine Kunststoffprothese hergestellt wird, ist maßgeblich von der materialspezifischen Komponente der Polymerisationsschrumpfung (2.1.3) und der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Prothesenmaterial und Modellgips abhängig. Diese beiden Faktoren machen eine Prothese aus PMMA zu keinem getreuen Negativ seines Herstellungsmodells. Wenn sie nach der Fertigstellung vom Modell entfernt wird, lässt sie sich nicht mehr exakt reponieren, da es zu einem Ausgleich der inneren Spannungen in der Prothese kommt (*Peroz 1990*).

Auch die Temperatur hat entscheidenden Einfluss auf das Formverhalten und die Materialeigenschaften des Kunststoffes. Beim Durchlaufen einer Temperaturskala von tiefen Temperaturen bis zur Zersetzungstemperatur verändert sich die molekulare Struktur und somit die Materialeigenschaften. PMMA liegt entweder im

festen, thermoplastischen oder thermoelastischem Zustand vor, wobei diese nicht sprunghaft wechseln. Bis zur so genannten Glasübergangstemperatur von ca. 130 °C ist der Kunststoff hart und spröde. Oberhalb dieser Temperatur wird er plastisch verformbar, ab Werten über 250 °C beginnt er irreversibel zu depolymerisieren. Jeder thermoplastische Kunststoff besitzt eine maximale Gebrauchstemperatur, die nicht überschritten werden darf. Kommt es zur Überschreitung, treten bleibende Deformationen auf (*Eichner 1954, Schwickerath 1969*).

2.2.1 Methoden zur Untersuchung der Formstabilität

Gegenwärtig wird bei der Ermittlung der Formveränderung größtenteils die Vermessung von Strecken zwischen Referenzpunkten benutzt (*Zissis et al. 1991*). Die Messstrecken werden dabei zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen und untereinander verglichen. Eine im deutschsprachigen Raum häufig angewendete Messmethode ist die Vermessung des dorsalen Randspaltes von Oberkieferprothesen und der dazugehörigen Modelle (*Marx 1975, Körber 1990, Peroz 1990*). Mittels eines Messmikroskops werden bei diesem Vorgehen die Strecken von der Prothesenbasis bis zur Modelloberfläche ausgemessen und verglichen. In der angelsächsischen Literatur beschriebene Messmethoden beruhen auf der Vermessung standardisierter Prüfkörper, die mit Referenzpunkten versehen sind. Es werden Strecken mit dem Messmikroskop vermessen und nach unterschiedlichen Zeiten verglichen. Dabei wird, durch das Messsystem bedingt, nur eine Ebene betrachtet (*Huggett et al. 1992, Jagger 1996*).

Bawendi (1975b) hingegen betrachtete Referenzpunkte auf der Oberseite der Prothese und untersuchte sie in transversaler Richtung. Aber auch andere Systeme, wie die röntgenologische Untersuchung von Probekörpern und anschließende Vermessung, sind beschrieben (*Blatterfein und Payne 1990*). In neueren Studien wurde auch die digitale 3D- Messtechnik angewendet, bei der im Gegensatz zu den zweidimensionalen Streckenmessungen alle Ebenen des Raumes betrachtet werden konnten (*Meadows et al. 1970, Ghosh 1983, McDowell et al. 1988, Bartling 2004*).

Somit wurden Formveränderungen an allen Prothesenteilen nachgewiesen und genau identifiziert.

Die Form der untersuchten Prüfkörper variiert stark. Es wurden teilweise nur U-förmige Prothesenfragmente verwendet, die nach *Bawendi (1975b)* dem Formverhalten von Prothesen entsprechen sollen. Aber auch komplette Prothesen kamen zum Einsatz (*Marx 1975, Peroz 1990*). Bei keinem der Probekörper wurden jedoch Kunststoffzähne verwendet. Untersuchungen von *Retterath (1974)* zufolge beeinflusst ein künstlicher Alveolarfortsatz den dorsalen Randspalt kaum. Flache, scheibenförmige Prüfkörper wurden dann verwendet, wenn es mechanische oder chemische Materialeigenschaften zu untersuchen gab (*Pfeiffer 2004*).

2.3 Die Prothesenunverträglichkeit – Stomatitis prothetica

Die Reaktion der Mundschleimhaut gegenüber prothesenbedingten Reizen ist in vielen klinischen und experimentellen Studien untersucht worden (*Langer 1956, Herrmann 1960, Hetessy 1960, Langer 1960, Jüde 1980*). Da in der Literatur keine einheitliche Definition der Prothesenunverträglichkeit existiert, kam eine Vielzahl von Begriffen auf. So wurden ähnliche Symptomkomplexe als Stomatitis contagiosa, Stomatitis nudata, Stomatitis allergica, Stomatitis prothetica, Überempfindlichkeit gegenüber dem Prothesenwerkstoff, chronic denture problems oder Prothesenstomatopathie bezeichnet (*Nyquist 1952, Falck-Weikart 1959, Leiber-Olbrich 1963, Sharp 1967, Schrenker und Stark 1998*). Prothesenstomatitiden liegen nach *Reither (1968)* nur vor, wenn durch eine einfache Inspektion eine Schleimhautentzündung im Bereich des Prothesenlagers festzustellen ist. Der umfassende Begriff der Prothesenstomatopathie beschreibt hingegen alle Krankheitsbilder, die durch Zahnersatz in der Mundhöhle und auch an anderen Organen hervorgerufen werden (*Niedermeier 1977*). Die klinischen und subjektiven Symptome lassen sich auf endogene und exogene Ursache zurückführen (*Roßbach 1975*). Als auslösende Faktoren kommen die mechanische Reizung (*Nyquist 1952, Herrmann 1960, van Thiel 1960, Turrell 1966a, Love und Goska 1967*), der Einfluss der Kunststoffqualität (*Lindmaier und Lindemayr 1989, Ottl et al. 1995*), ein Wärmestau unter der Prothese (*Passow 1953, Wannemacher 1954, Fernström und*

Oquist 1980), mikrobielle Infektionen (Turrell 1966b, Budtz-Joergensen und Bertram 1970, Budtz-Joergensen 1979, Koda 1990), allgemeine und internistische Vorerkrankungen (Gebhardt et al. 1995) und nervenärztliche Aspekte in Frage (Marxkors und Müller-Fahlbusch 1976, Müller-Fahlbusch 1976, Marxkors 1978). In seltenen Fällen sollen auch allergische Kontaktsensibilisierungen gegen Bestandteile von Prothesenkunststoffen Ursache der Symptome sein (Kaaber 1990, Gebhardt et al. 1995). Da die Prothesenstomatopathie ein sehr problematisches Krankheitsbild sein kann, sollten für die richtige Wahl der Therapie alle ursächlichen Faktoren berücksichtigt werden. Dafür ist in einigen Fällen sicherlich die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit den Fachgebieten der Dermatologie, der inneren Medizin und letztlich auch dem psychiatrisch-neurologischen Fachbereich notwendig (Niedermeier 1977).

2.3.1 Allergische Reaktionen gegenüber Inhaltsstoffen des Polymethylmethacrylats

Bei einer Allergie handelt es sich um eine „spezifische Änderung der Immunitätslage im Sinne einer krankmachenden Überempfindlichkeit“, die durch exogene, nichtinfektiöse Stoffe bedingt ist (Ring 1988). Ursächlich für die Ausbildung einer solchen Überempfindlichkeit können Inhaltsstoffe im dentalen Kunststoff sein. In der Literatur wird mehreren im PMMA vorhandenen Stoffen eine potentiell allergene Wirkung zugesprochen. Dafür in Frage kommen Kunststoff-Monomere, Polymerisations-Initiatoren, -Akzelatoren, -Inhibitoren, Farbpigmente, Metalle, Füllstoffe, Vernetzer und Weichmacher (Fisher 1956, Kuck 1956, Langer 1956, Roßbach 1975, Gebhardt et al. 1996). Durch Epikutantestungen mit diesen Stoffen wurden Sensibilisierungsraten für z.B. DBPO von 5,1 % oder 1,8 % für MMA in der Bevölkerung gefunden. Die Reaktionen der Haut lassen sich allerdings nicht ex aequo auf die Mundschleimhaut übertragen. Dabei hemmen in der Mundhöhle bestimmte immunologische Gegebenheiten die Ausbildung einer Kontaktallergie. Außerdem führen der Speichelfluss und die sehr gute Durchblutung dieses Gebietes zu einer Verringerung der Allergenkonzentration. Ebenso sollen die Prothesenwerkstoffallergene in der optimal auspolymerisierten Prothese in einer chemisch und allergologisch inerten Form vorliegen (Gebhardt et al. 1996). Somit

stellen unvollständig auspolymerisierte oder falsch verarbeitete Prothesen die hauptsächliche Ursache für stofflich bedingte Unverträglichkeitsreaktionen dar (*Fisher 1956, Huggett und Bates 1984, Ali et al. 1986*).

Ob die Allergie gegenüber dem Prothesenmaterial bzw. dessen Inhaltsstoffen als Ursache einer Prothesenstomatopathie in Frage kommt, wird im Schrifttum sehr kontrovers diskutiert. Einige Autoren sehen in 10 % aller Fälle von Stomatitis prothetica die allergische Reaktion gegenüber dem Prothesenmaterial als Ursache (*Danilewicz-Stysiak 1971, Fernström und Oequist 1980*). Nach der Mehrheit der Autoren kommt jedoch der Allergie bei der Entstehung der Prothesenunverträglichkeit nur eine sehr geringe Bedeutung zu (*Nyquist 1952, Fisher 1956, Herrmann 1960, Hetessy 1960, Marx 1960, Marxkors 1962, Turrell 1966a, Marxkors 1978, Budtz-Joergensen 1979, Schröder 1979, Marx et al. 1982, Schwickerath 1982, Gebhardt et al. 1996, Jorge et al. 2003*).

Ungeachtet dessen darf die Existenz der Prothesenstomatitis infolge einer Sensibilisierung gegenüber Inhaltsstoffen des Prothesenmaterials nicht bezweifelt werden (*Kaaber et al. 1979*), obwohl bis heute kein geeignetes diagnostisches Mittel zu Sicherung dieser Allergie zur Verfügung steht (*Reither 1968, Herrmann 1977*).

2.3.2 Reduktion von potentiell allergenen Stoffen aus dem Zahnersatz

Mit der näheren Analyse und Identifizierung potentiell allergener Bestandteile in den Prothesenkunststoffen kam die Forderung der Beseitigung dieser Substanzen aus dem fertigen Zahnersatz auf (*Hennicke 1957, Hennicke 1958a, Kratzenberg 1960, Langer 1960, Jorge et al. 2003*). Durch die Einlagerung der Prothese in Wasser sollten fragwürdige Substanzen nachträglich aus dem Zahnersatz entfernt werden. Über die Länge einer solchen Behandlung werden Angaben zwischen einigen Stunden und vier Tagen gemacht (*Marx 1960, McCabe und Basker 1976, Shintani et al. 1993, Janda 1997*). Von einem reduzierenden Effekt hinsichtlich der allergieauslösenden Stoffe wird zwar immer berichtet, jedoch wird dieser nicht genau quantifiziert. *Hennicke (1958a)* spricht diesbezüglich von einer „Verbesserung der Gewebeverträglichkeit“. Auch die generelle Lagerung von neu hergestellten Prothesen in heißem Wasser zur Reduktion von toxischen Stoffen wurde empfohlen

(*Meiners 1987, Shintani et al. 1993, Nunes de Mello 2003*). Da die Halbwertszeit von z.B. Restmonomeren und DBPO mit steigender Temperatur abnimmt, wurden mit der Lagerung bei hohen Temperaturen scheinbar bessere Erfolge erzielt (*Branderup und Immergut 1975, Boeckler 2003*). Dabei wurde die Nachpolymerisation im Trockenschrank bei ca. 100 °C der Lagerung im heißen Wasserbad vorgezogen (*Freytag 1957, Dewein 1958, Hennicke 1958b, Huggett und Bates 1984*). Auch die Lagerung im heißen Parafin- oder Glycerinbad wurde in Erwägung gezogen (*Kratzenberg 1960*). Die Nachbehandlung soll dabei für eine Dauer von 15 Minuten bis zu mehreren Stunden über Nacht stattfinden (*Dewein 1958, Marxkors 1962*). Neben der thermischen Nachpolymerisation wurde auch die chemische Behandlung zur Reduktion potentiell allergener Substanzen in der Literatur mehrfach beschrieben (*Smith und Bains 1954, Steuer 1954, Smith und Bains 1955, Hennicke 1958b, Kratzenberg 1960, Marx 1960, Marxkors 1962, Perrin und Armarego 1980, Haustein et al. 1981, Hausen et al. 1992, Falbe und Regitz 1995, Boeckler 2003*). Dabei soll die Prothese durch Lagerung in 0,1 n Kaliumpermanganatlösung vergütet werden. Als weitere Chemikalien, die den Gehalt an potentiell schädlichen Stoffen senken sollten, wurden Ethanol und Ammoniumeisen(II)sulfat eingesetzt. Wiederum konnte aber die Höhe des reduzierenden Effektes nicht genau beschrieben werden.

Als beste Methode zur Reduktion von potentiell allergenen Stoffen zählt die Nachpolymerisation durch Wärmenachbehandlung (*Boeckler 2003, Nunes de Mello 2003*).

Durch die Lagerung der Prothesen in Wasser bzw. durch die Einwirkung der Chemikalien traten Erscheinungen auf, die sich nachteilig auf die Prothese auswirkten. *Kratzenberg (1960)* beschrieb seine Prothesen nach einer Nachpolymerisation im Trockenschrank bei 100°C als „nicht absolut formstabil“ und verlangte nach einer Sockelung auf einem Gipsmodell. Auch *Hennicke (1957)* bemerkte Volumenveränderungen seiner Probekörper bei einer ähnlichen Nachbehandlungsart.

Eine neuere Entwicklung der dentalen Kunststoffindustrie stellen die so genannten hypoallergenen Prothesenbasiskunststoffe dar. Es handelt sich dabei um MMA-freie oder modifizierte Methacrylatkunststoffe wie zum Beispiel Microbase[®] (Firma DENTSPLY DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland), Polyan[®] (Polyapress, Altkirchen, Deutschland), Promysan[®] (Pedrazzini Dental Technologie, München, Deutschland) oder Sinomer[®] (Allident, Rugell, Liechtenstein) (*Pfeiffer 2004*). Sie

können als Alternative zu den herkömmlichen Kunststoffen angesehen und bei einer nachgewiesenen Allergie gegen MMA oder DBPO verwendet werden (Boeckler 2003).

Untersuchungen zu mechanischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von Prothesenkunststoffen finden sich sehr zahlreich in der Literatur des letzten Jahrhunderts. Auch die allergene Potenz von Inhaltsstoffen der Basiskunststoffe und deren Auswirkungen auf den Menschen wurden durch experimentelle Studien analysiert. Ebenfalls wurden Erkenntnisse auf dem Gebiet der Beseitigung potentiell allergener Substanzen aus dem Kunststoff durch mehrere Versuchsreihen erlangt.

Jedoch konnte nach Durchsicht der Literatur keine Studie gefunden werden, die sich explizit mit der Formveränderung der Prothesenbasiskunststoffe während der Nachpolymerisation beschäftigte. Ferner ist nicht bekannt, ob die Einbettung der Prothese in Gips einen positiven Effekt auf das Formverhalten bei der Nachpolymerisation hat.