



Zusammenfassung

Der Beitrag gibt einen Einblick über die historische Entwicklung und die Herstellung von Kunststoffprothesenzähnen und beschreibt ihre chemische Zusammensetzung sowie ihre wichtigsten Eigenschaften.

Indizes

Kunststoffprothesenzahn, VITAPAN®-Zahn, MRP-Komposit, Zahnherstellung

Entwicklung, Herstellung und aktueller Stand der Kunststoffprothesenzähne

Stefan Aechtner

Schon seit Jahrtausenden versucht der Mensch, verlorengegangene oder zerstörte Zähne zu ersetzen. Dazu nutzte er bis in die Neuzeit Materialien natürlichen Ursprungs, wie etwa Holz, Elfenbein oder tierische und menschliche Zähne. Erst im 18. Jahrhundert wurden die ersten Zähne aus Porzellan entwickelt. Im Jahr 1837 nahm in England die erste Fabrik die industrielle Produktion von Porzellanzähnen auf.

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde mit der Entwicklung und Produktion von Polymethylmethacrylat (PMMA), eines synthetischen Polymers, ein bis heute in der zahnärztlichen Prothetik unverzichtbares Material verfügbar.

Dieser amorphe, thermoplastische Kunststoff eignet sich aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorragend zur Herstellung langlebiger und ästhetischer Produkte.

PMMA ist farblos und hat einen Brechungsindex von 1,49. Wegen ihrer optischen Eigenschaften und ihrer Stabilität werden PMMA und die gesamte Familie der Poly(meth)acrylate bis heute anstelle von Mineralglas (Brechungsindex 1,5 - 1,9) an vielen Stellen eingesetzt. Bekannte Beispiele dafür sind optische Linsen für Brillen und Kameraobjektive oder die Überdachung des Münchner Olympiastadions.

Einleitung

Materialbeschreibung

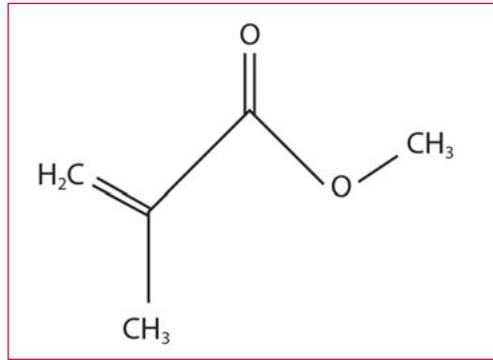


Abb. 1 Strukturformel von MMA.

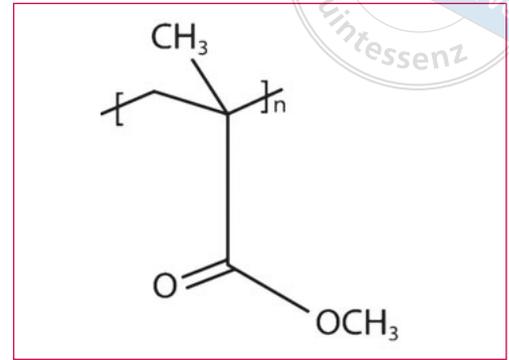


Abb. 2 Strukturformel von PMMA.

Ihre vielfältige Anwendung im zahntechnischen Labor bei der Herstellung prothetischer Versorgungsmittel verdanken die Acrylatkunststoffe nicht zuletzt ihrer hohen Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen mittlerer Konzentration. Allerdings wird PMMA von polaren Lösungsmitteln angegriffen, wie Ethanol und Aceton. Diese Flüssigkeiten dürfen deshalb nicht benutzt werden, um Acryloberflächen zu reinigen.

Anders verhalten sich Acrylatkunststoffe, wenn sie in Kontakt mit MMA und anderen niedermolekularen Monomeren kommen. Diese Flüssigkeiten dringen rasch in die Poly(methyl)acrylate ein, das heißt, diese Polymere quellen in ihren Monomeren. Unvernetztes PMMA kann durch MMA sogar vollständig gelöst werden. Dieses Quellvermögen von PMMA macht man sich bekanntlich in der Zahntechnik zunutze, wenn Pulver-Flüssigkeit-Systeme verarbeitet werden. Dabei entsteht beim Mischen des PMMA-Pulvers mit der großenteils aus MMA bestehenden Flüssigkeit eine homogene, plastisch verformbare Masse, aus der dann z. B. eine Prothesenbasis gefertigt werden kann.² Dieses Herstellungsprinzip findet auch bei der industriellen Zahnproduktion häufig Anwendung.

Aufbau von Kunststoffprothesenzähnen

Grundsätzlich sind beim chemischen Aufbau von Kunststoffprothesenzähnen drei Hauptkomponenten zu unterscheiden: Matrixmonomere, Füllstoffe und Hilfsstoffe.

Matrixmonomere und Vernetzer

Unter Matrixmonomeren versteht man die zu Beginn des Herstellungsprozesses in der Regel flüssigen, polymerisationsaktiven Substanzen, die beim Härtungsprozess in die feste Polymermatrix umgewandelt werden. Zu den Matrixmonomeren gehören auch die Vernetzermomere.

Die meisten Kunststoffprothesenzähne bestehen heute im Wesentlichen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und/oder verschiedenen Modifikationen dieses Polymers. Der kleinste molekulare Einzelbaustein von PMMA, das Monomer, ist das flüssige Methylmethacrylat (MMA) (Abb. 1).

Wird MMA polymerisiert, so führt das zu linearen, unverzweigten Kettenmolekülen, dem PMMA (Abb. 2). Diese Kettenmoleküle sind in MMA löslich und können beim Erwärmen auf mehr als 120 °C geschmolzen und verformt werden. Unvernetztes PMMA gehört also zu den thermoplastischen Polymeren.

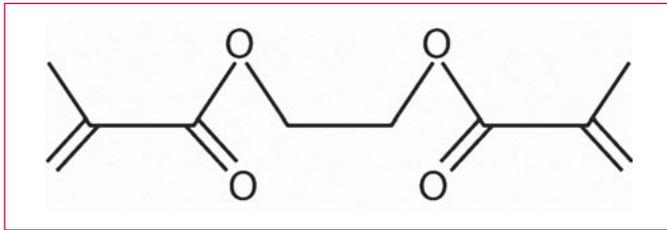


Abb. 3 Strukturformel von EGDMA.

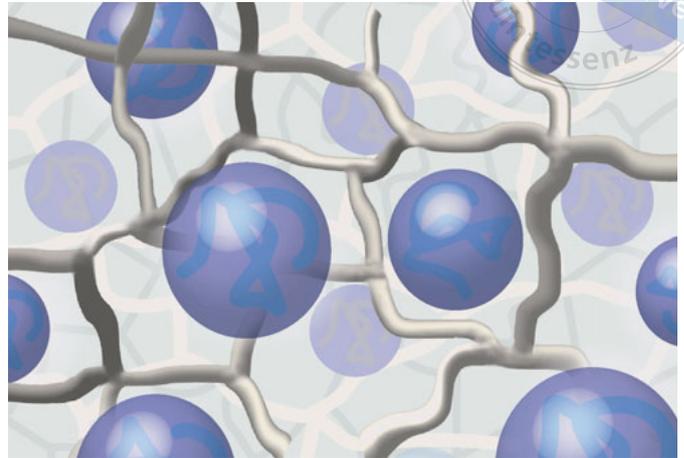


Abb. 4 Schematischer Aufbau von Polymethylmethacrylat (PMMA).

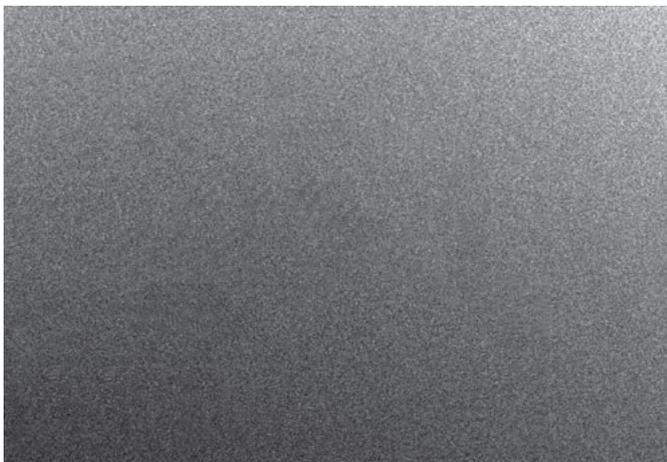


Abb. 5 REM-Bild von Polymethylmethacrylat (PMMA) im Querschnitt.

Um die Widerstandsfähigkeit der Zähne gegen MMA und andere Lösungsmittel zu erhöhen und um die mechanischen Eigenschaften der Prothesenzähne zu verbessern, wurde bei der Zahnherstellung dem MMA schon frühzeitig ein bestimmter Anteil an sogenanntem Vernetzermomomer – meist Ethylenglycoldimethacrylat – zugesetzt (Abb. 3). Diese Vernetzer bilden bei der Polymerisation irreversible, kovalente Bindungen zwischen den PMMA-Kettenmolekülen. Dabei entstehen unlösliche und unschmelzbare Polymere, sogenannte Duomere. Je nach Anteil an Vernetzermomeren entstehen beim Härtingsprozess mehr oder weniger dieser Netzknoten zwischen den Polymerketten. Man spricht von mehr oder weniger stark vernetztem Zahnmaterial. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen den schematischen Aufbau und den Schichtaufbau von PMMA-Material unter dem REM-Mikroskop.

In verschiedenen Zahnfabrikaten werden heute neben MMA als Basismonomer und Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzer auch andere Monomere, z. B. Ethyl- oder Butylmethacrylat, und andere Vernetzer, z. B. Urethandimethacrylat, eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften des Zahnmaterials zu verbessern. Bei der Polymerisation derartiger Monomer-Vernetzer-Gemische entsteht dementsprechend kein reines PMMA, sondern es bilden sich sogenannte Copolymere aus MMA und den eingesetzten Comonomeren. Diese

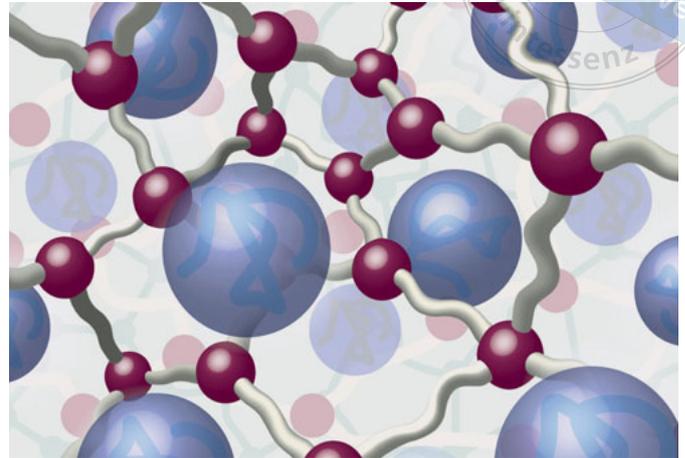


Abb. 6 Schematischer Aufbau des VITA MRP-Materials.

Copolymere durchdringen einander gegenseitig – es entstehen sogenannte kreuzvernetzte oder auch „double-crosslinked“ Acrylpolymer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die klassischen Kunststoffzähne vollständig aus mehr oder weniger stark vernetzten Acrylpolymeren aufgebaut sind, aber keine anorganischen Füllstoffe enthalten.

Füllstoffe Die Füllstoffe für Prothesenzähne können je nach ihrem chemischen Aufbau in organische oder anorganische Füllstoffe eingeteilt werden. Zu ersteren gehören die auf Basis von Mineralöl hergestellten synthetischen Polymere, wie das PMMA. Als anorganischer Füllstoff für Prothesenzähne wird häufig Siliziumdioxid verwendet.

Die klassischen Kunststoffzähne enthielten schon immer PMMA als organischen Füller zum Anteiligen der Zahnmassen. Heute gibt es eine Vielzahl von Acrylpolymeren, die speziell für den Einsatz als Füllstoff für Kunststoffprothesenzähne entwickelt wurden. Unter diesen – oft auch als Präpolymere bezeichneten – Füllstoffen finden sich sowohl vernetzte als auch unvernetzte Varianten sowie solche, die ihrerseits anorganische Partikel enthalten.

Im Jahr 1983 stellte Vita Zahnfabrik mit dem VITAPAN® Zahn erstmals einen Kunststoffprothesenzahn vor, der zusätzlich zum PMMA noch anorganische Mikrofüller enthielt. Dabei handelt es sich um oberflächenmodifizierte (silanierte) pyrogene Kieselsäure (SiO₂). Das Siliziumdioxid wird dazu zunächst mit einem methacrylathaltigen Silan behandelt, damit es eine hydrophobe (wasserabstoßende) und polymerisationsaktive Oberfläche erhält. Dieser feinteilige Füllstoff wird beim Aushärten des MRP-Materials als weiterer Vernetzer in die Matrix eingebaut und ist für die Härte und Abrasionsstabilität dieser Prothesenzähne verantwortlich.³ Folgt man der allgemeinen Definition des Begriffes „Kompositwerkstoff“, demzufolge darunter ein Verbundwerkstoff aus zwei oder mehr unterschiedlichen Materialien zu verstehen ist, so waren die VITAPAN® Zähne bei ihrer Markteinführung die ersten Prothesenzähne aus einem Verbundwerkstoff, dem MRP-Komposit. Dieses Zahnmaterial basiert zudem auf einer Monomermatrix, die kein MMA enthält. Dieses bewährte Kompositmaterial wird bis heute in den Kunststoffzähnen von VITA Zahnfabrik verwendet, so auch in der aktuellen VITAPAN EXCELL® Frontzahngeneration (Abb. 6 und 7).



Abb. 7 REM-Bild der Microfiller Reinforced Polymermatrix (MRP) im Querschnitt.

Mittlerweile haben sich im Markt weitere Kompositzähne etabliert. Dabei setzen manche Hersteller auf unterschiedliche Füllstoff- und Monomierzusammensetzungen für die einzelnen Schichten ihrer Prothesenzähne. Beispielsweise werden für die Schneideschicht mehr anorganische Füllstoffe eingesetzt, um deren Verschleißanfälligkeit zu reduzieren. Für den Zahnhals greift man gerne auf PMMA als Füller zurück, damit problemlos ein guter Verbund zur Prothesenbasis erreicht werden kann.

In der Gruppe der Hilfsstoffe werden alle anderen für die Herstellung der Prothesenzähne erforderlichen Substanzen zusammengefasst, also z. B. Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Initiatoren usw.

Hilfsstoffe

In der Regel wird das Material für Prothesenzähne bei erhöhter Temperatur und unter Druck polymerisiert. Als Initiator für die Heißhärtung wird von vielen Herstellern Dibenzoylperoxid verwendet.

Um die ursprünglich farblosen Polyacrylate einzufärben, werden bei der Zahnherstellung meistens chemisch inerte, anorganische Pigmente wie Eisenoxid und Titandioxid verwendet. Durch Zusatz von UV-absorbierenden Substanzen kann die Stabilität gegenüber UV-Strahlung erhöht werden.

Bei der Zahnherstellung werden zunächst alle Rezepturbestandteile homogen miteinander vermischt. Die so hergestellte Masse wird meist eine bestimmte Zeit gekühlt gelagert. Dabei quellen die flüssigen Monomere die polymeren Füller an, sodass ein inniger Verbund zwischen Matrix und Füllstoff entsteht.

Herstellung von Prothesenzähnen

Diese noch plastisch verformbare Masse wird anschließend in den Zahnformen unter Wärmeeinwirkung und unter erhöhtem Druck gehärtet. Die Metallformen werden bei dieser Heißhärtung rasch erhitzt und das Material in den kleinen Zahnvolumina innerhalb weniger Minuten polymerisiert. Zum Ausgleich des Polymerisationsschwundes ist bei vielen Herstellungsverfahren ein Reservoir vorgesehen, aus dem Material nachgepresst werden kann.

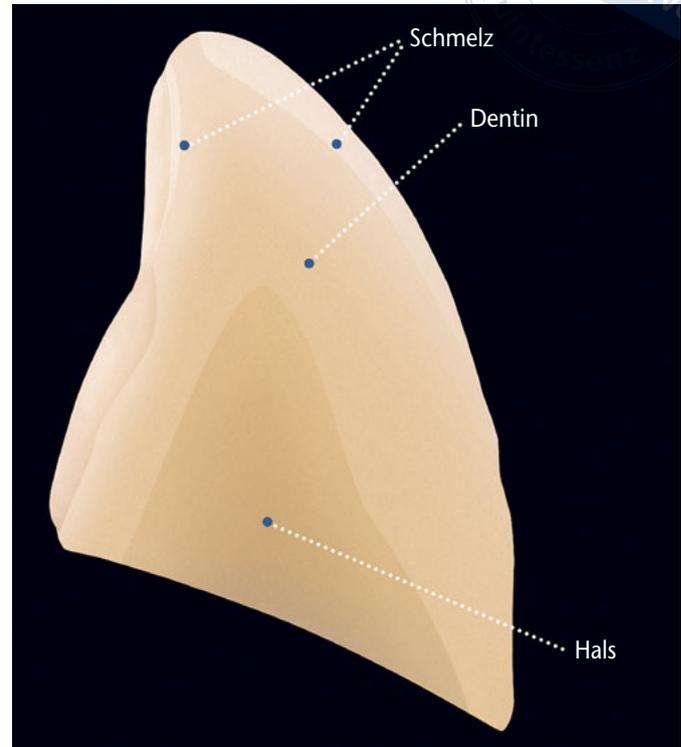


Abb. 8 Schematischer Schichtaufbau des VITAPAN EXCELL®.

Schichtaufbau der Kunststoffprothesenzähne

Hochwertige Kunststoffzähne sind aus verschiedenen Materialien schichtweise aufgebaut. Durch diese schichtabhängigen Variationen der Materialzusammensetzung, etwa im Füllstoffgehalt, den Pigmenten oder den Monomeren, werden eine natürliche Farbwirkung und Transluzenz sowie eine naturnahe Struktur der Prothesenzähne erreicht (Abb. 8).

Es gibt prinzipiell zwei Verfahren zur Zahnfertigung: Bei dem schon seit den Anfängen der Kunststoffprothesenzähne eingesetzten Verfahren werden die – in der Regel mit MMA angeteigten – Zahnmassen gemäß dem Schichtverlauf, beginnend mit der Schneidmasse, nacheinander in die Zahnformen eingelegt oder eingepresst. Dabei wird meist jede einzelne Schicht durch Erhitzen unter Druck fixiert, das heißt, anpolymerisiert, damit die Form zum Einbringen der nächsten Schicht geöffnet werden kann. Nach dem Einpressen der letzten Schicht erfolgt die Endpolymerisation, bei der das Material vollständig auspolymerisiert wird.

Vita Zahnfabrik bedient sich bei der Herstellung der Prothesenzähne aus MRP-Komposit eines anderen Verfahrens. Dabei werden die verschieden eingefärbten Massen für Schneide, Gegenformschneide, Dentin und Hals entweder in Handarbeit oder von einem Roboter vollautomatisch nacheinander in die Zahnformen eingelegt (Abb. 9 und 10). Erst wenn die Form vollständig mit Material gefüllt ist, wird diese geschlossen. In einer speziellen Heizpresse wird das Material unter Druck- und Wärmeeinwirkung verdichtet. Die Polymerisation des kompletten Zahnes findet also in einem Schritt statt. Dabei durchdringen sich die Grenzschichten der einzelnen Materialien und es wird ein spalt- und porenfreier Verbund erreicht.



Abb. 9 und 10 Die vollautomatisierte Roboterfertigung und das manuelle Einlegen.

An dieser Stelle soll kurz auf einige wichtige chemische und physikalische Eigenschaften von Kunststoffprothesenzähnen eingegangen werden. Ihre spezielle Morphologie, die die Hersteller unter jeweils verschiedenen gnathologischen Gesichtspunkten entwickeln, ist nicht Gegenstand dieser Ausführungen.

Die Produktnorm DIN EN ISO 22112 legt in ihrer aktuellen Ausgabe vom November 2017 eine Reihe von wichtigen Anforderungen an künstliche Zähne für Dentalprothesen und die zugehörigen Prüfverfahren fest. Darunter finden sich Prüfungen der Maße und der Maßhaltigkeit ebenso wie Nachweise der Porenfreiheit oder der Beständigkeit gegenüber Ausbleichen, Verformung und Rissbildung. Man kann davon ausgehen, dass alle Hersteller, die in der Europäischen Union Kunststoffprothesenzähne vertreiben, sicherstellen, dass ihre Produkte die in dieser Norm beschriebenen Anforderungen erfüllen.

Eine in der zahntechnischen Praxis sehr wichtige Anforderung, die Verbundfestigkeit der Zähne mit Prothesenkunststoffen, wird nicht nur in der DIN EN ISO 22122, sondern auch in der DIN EN ISO 20795-1, der Norm für Prothesenkunststoffe, beschrieben. Das hat zur Folge, dass die Hersteller von Prothesenzähnen und insbesondere von Prothesenbasismaterialien in ihren Verarbeitungsanleitungen in der Regel detaillierte Angaben zur Vorbehandlung der Verbundflächen machen. Der chemisch-mechanische Verbund kann nur zustandekommen, wenn Monomer aus dem angeteigten Basiskunststoff oder aus einem zusätzlich anzuwendenden Haftvermittler einige Mikrometer in die Oberfläche des Polyacrylatnetzwerkes des Prothesenzahnes eindiffundieren und dort aushärten kann. Dazu empfehlen die Hersteller meist, die Zähne vor dem Angießen des Basiskunststoffes gründlich von Wachs zu

Eigenschaften der Kunststoff- prothesenzähne

reinigen, zu trocknen, die Verbundflächen zum Basismaterial anzurauen und gegebenenfalls einen Haftvermittler aufzutragen. An dieser Stelle kann nur an die Verarbeiter appelliert werden, diese Hinweise zu beachten.

Die DIN EN ISO 22122 stellt keine Anforderungen an spezielle physikalische Eigenschaften von Kunststoffprothesenzähnen, wie Härte, Festigkeit oder Verschleißbeständigkeit. Die Messung dieser Eigenschaften ist generell nur an definierten Prüfkörpern sinnvoll. Deshalb sind sie an unveränderten Prothesenzähnen nur aufwendig oder überhaupt nicht zu messen. Die Zahnhersteller behelfen sich aus diesem Grund gerne mit Prüfvorschriften aus anderen Normen oder sie entwickeln eigene Vorschriften, um entsprechende Daten für ihre Zahnmaterialien zu ermitteln.

Für die Härtemessung werden beispielsweise häufig Zahnschnitte hergestellt, auf deren polierter Oberfläche dann die Härteprüfung, z. B. nach Vickers, durchgeführt wird. Dabei zeigen anorganisch gefüllte Prothesenzähne wie die Vita-Zähne typischerweise höhere Härtewerte als Zähne ohne anorganische Füllstoffe.³

Auch bei der Untersuchung des Verschleißverhaltens werden wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse meistens keine unveränderten Prothesenzähne geprüft. Beim sogenannten Pin-on-Block-Test werden dünne Prüfkörper aus den Prothesenzähnen präpariert, in einem Halter fixiert und poliert. Die polierte Oberfläche wird dann dem Verschleißtest mit bestimmten Antagonisten unterzogen und anschließend wird die Abrasionsspur vermessen. Auch bei diesem Test zeichnen sich die Zähne mit anorganischem Füllstoff durch vergleichsweise geringen Verschleiß aus.³ Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass es verschiedene Prüfmethoden zur Verschleißbeständigkeit gibt. Ihre Ergebnisse sind aufgrund methodischer Unterschiede kaum miteinander vergleichbar und spiegeln auch nicht die komplexe In-vivo-Situation von Prothesenträgern wider.

Biokompatibilität Bei der Herstellung von Kunststoffprothesenzähnen werden die teils festen, teils flüssigen Ausgangsmaterialien zu unlöslichen Feststoffen umgesetzt. Die Hersteller von qualitativ hochwertigen Kunststoffzähnen achten bei der Prozessführung darauf, dass das Material zu möglichst hohen Monomerumsätzen polymerisiert wird. Durch diese Härtungsreaktion ändern sich nicht nur der Aggregatzustand und die Reaktivität eines Teils der Materialien, sondern auch deren biologische Verfügbarkeit für den Träger einer prothetischen Versorgung. Im Gegensatz zu den teilweise reaktiven Rohstoffen sind die industriell polymerisierten Kunststoffzähne nahezu inert. Dennoch könnte für die Prothesenträger durch nicht umgesetztes Monomer ein Risiko entstehen, vergleichbar dem der heißpolymerisierten Basis kunststoffe.¹ Vita Zahnfabrik hat deshalb Zähne aus MRP-Komposit bei unabhängigen Stellen gemäß den einschlägigen Normen ISO 10993-5 (In-vitro-Toxizität) und ISO 10993-10 (Sensibilisierungspotenzial) untersuchen lassen. Dabei zeigten die Extrakte der Zähne kein auffallendes Potenzial zur Hautsensibilisierung und keine Hinweise auf Toxizität.

Fazit Seit vielen Jahren werden Kunststoffprothesenzähne industriell aus qualitativ hochwertigen Ausgangsmaterialien in kontrollierten Prozessen hergestellt. Sie haben sich millionenfach im klinischen Alltag bewährt. Die Formgebung und die Ästhetik moderner Zahnlinien erlauben eine sehr gute prothetische Imitation der natürlichen Bezahnung (Abb. 11 und 12).



Abb. 11 OK-Patientenarbeit von ZTM Franz Hoppe mit dem VITAPAN EXCELL® Konfektionszahn.



Abb. 12 UK-Patientenarbeit von ZTM Franz Hoppe mit dem VITAPAN EXCELL® Konfektionszahn.

1. Geurtsen W. In: Schmalz G, Arenholt-Bindslev D. Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe. *Literatur* München: Urban & Fischer/Elesvier, 2004:246 ff.
2. Verfahren zur Herstellung von Prothesen für zahnärztliche oder andere Zwecke aus polymerisierten organischen Verbindungen. 1936; Patent No. DE 737058.
3. VITA Prothesenzähne: Technisch-Wissenschaftliche Dokumentation. Bad Säckingen: Vita Zahnfabrik; Stand 12/17:12-13.



Dr. Stefan Aechtner

Projektleiter Materialentwicklung
Vita Zahnfabrik H. Rauter
Spitalgasse 3
79713 Bad Säckingen
E-Mail: s.aechtner@vita-zahnfabrik.com