

Polymere für die subtraktive und additive Anwendung

Zahnärzten, Zahntechnikern und nicht zuletzt Patienten steht heutzutage eine breite Palette an zahnfarbenen polymerbasierten CAD/CAM-Materialien für die Fertigung von Zahnersatz zur Verfügung. Die Restaurationen werden entweder von Zahnärzten chairside oder labside in Zusammenarbeit mit einem zahntechnischen Labor subtraktiv oder additiv gefertigt. Die unterschiedlichen Materialien unterscheiden sich hier erheblich in ihren Eigenschaften und Indikationen sowie in den Möglichkeiten ihrer Herstellung und Verarbeitung.

Polymere können in Werkstoffklassen eingeteilt werden und bieten unterschiedliche Vorteile und Einsatzmöglichkeiten. Einige Polymere zeichnen sich durch ihre hohe Festigkeit aus (z. B. Polyaryletherketone, PAEK) und eignen sich daher besonders gut für stark kaulasttragende Bereiche wie die restaurative Versorgung von Seitenzähnen. Andere Polymere sind wiederum besonders ästhetisch ansprechend und kommen daher vor allem im sichtbaren Bereich zum Einsatz. Auch die Tragedauer dieser Werkstoffe ist unterschiedlich. So werden Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kunststoffe oft als provisorische Lösung eingesetzt, während Komposit-basierte Werkstoffe für permanente Einzelzahnkronen zum Einsatz kommen. Einige Materialien eignen sich besser für die Fertigung von Kronen und Brücken, während andere eher für Inlays oder Veneers bzw. für herausnehmbare Prothetik geeignet sind. Zudem sollten auch die individuellen Bedürfnisse und Wünsche des Patienten berücksichtigt werden. Bei diesem Aspekt ist das un-

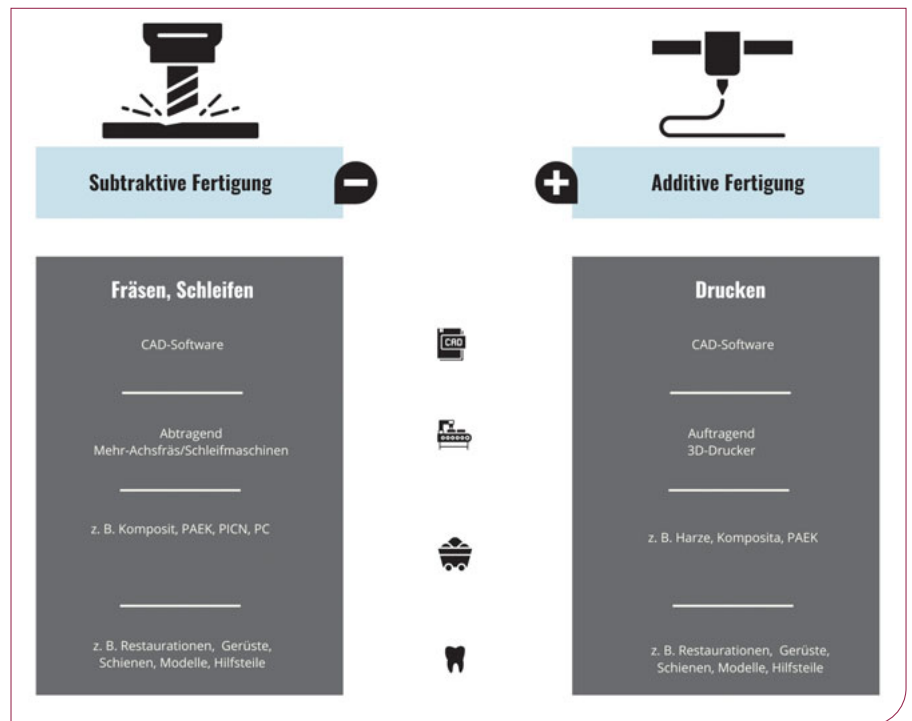


Abb. 1 Subtraktive vs. additive Fertigung.

terschiedliche allergene Potenzial der unterschiedlichen Polymere zu berücksichtigen.

Die Herstellung der zahnfarbenen Restaurationen aus Polymeren kann entweder subtraktiv oder additiv mit computergesteuerten Fräsmaschinen oder 3-D-Druckern erfolgen (Abb. 1). Auch bei der Nachbearbeitung gibt es erhebliche Unterschiede in der Abhängigkeit der Herstellungstechnologie.

Grundlegende Aspekte zu polymerbasierten Restaurationswerkstoffen

Polymerbasierte Materialien für die subtraktive und additive Verarbeitung können je nach Indikation in verschiedene Katego-

rien eingeteilt werden. Dazu gehören Materialien für temporäre Restaurationen wie Provisorien und Schienen, aber auch für permanente Restaurationen wie Abutments, Inlays, Onlays, Kronen sowie Brücken mit maximal zwei Brückengliedern. Darüber hinaus werden polymerbasierte CAD/CAM-Materialien auch für Hilfsstrukturen wie Modelle, Bohrschablonen, Positionierungshilfen und Mock-ups verwendet. Schließlich finden sie auch Anwendung bei der Herstellung von Prothesenbasen, Prothesenzähnen und Klammern.

Für temporäre Restaurationen wird in der Regel PMMA verwendet. Zudem können zahnfarbene Polycarbonate (Abb. 2), wie sie beispielsweise für Funktionsschienen eingesetzt werden, dieser Gruppe zugeordnet werden.

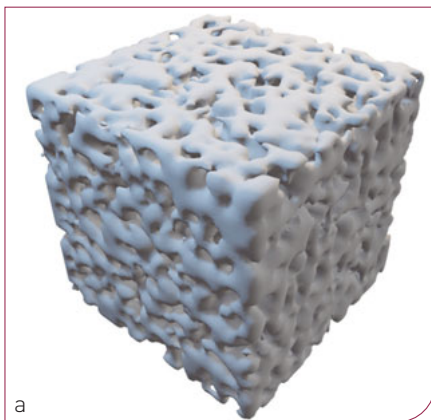


a

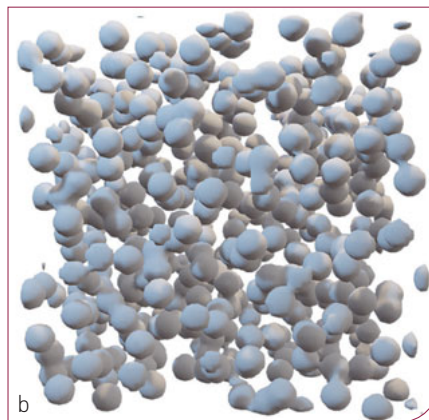


b

Abb. 2a und b Polycarbonat-Schienen für Ober- (a) und Unterkiefer (b) zur Austestung einer gehobenen Vertikaldimension.



a



b

Abb. 3a und b Anorganische Strukturen innerhalb der Materialien PICN (a) und Komposit (b).

Bei permanenten Restaurationen unterscheidet man zwischen Kompositen und Polymer-infiltrierter Keramik (PICN) (Abb. 3). Wenn von Nano- oder Hybridkeramiken gesprochen wird, handelt es sich in der Regel um mit keramischen Partikeln hochgefüllte polymerbasierte Komposite. Bei der polymerinfiltrierten Keramik ist im Gegensatz zu den Kompositen ein keramischer Grundkörper mit Polymer durchzogen:

- PICN = keramisches Netzwerk,
- Komposit = kein keramisches Netzwerk.

Eine Gemeinsamkeit der genannten Materialien ist, dass sie nicht im Keramikofen gebrannt werden, da Polymer im Gegensatz zu Keramik eine niedrige Hitzebeständigkeit aufweist und entsprechend schmelzen oder sich zersetzen würde. Ausschließlich das PICN-Material ist eine Keramik, welche mit Polymer infiltriert ist und deshalb mit verdünnter Flusssäure in Gelform für die adhäsive Befestigung geätzt werden kann.

Zu den polymerbasierten CAD/CAM-Werkstoffen gehören auch Thermoplaste aus der Familie der PAEK. Im Dentalbereich werden Polyetheretherketone

(PEEK), Polyetherketonketone (PEKK) und Arylketonpolymere (AKP) verarbeitet (Abb. 4).

Alle polymerbasierten Restaurationswerkstoffe setzen sich primär aus einer Kombination von organischen und anorganischen Bestandteilen zusammen und können folgenden Hauptgruppen zugeteilt werden:

- PMMA-Kunststoffe,
- Komposite, die aus Methylmethacrylat (MMA) und anorganischen Füllstoffen bestehen,
- polymerinfiltrierte Keramiken, bei denen ein keramisches Netzwerk mit Methacrylaten infiltriert ist,
- PAEK, die mit Titanoxid dotiert sein können.

PMMA-Kunststoffe basieren auf MMA und werden auch als Monomethacrylate bezeichnet. Diese Monomere polymerisieren durch eine radikalische Reaktion zu einem Polymer. Oft werden den Monomethacrylaten weitere Präpolymerisate zugesetzt, um deren mechanische Eigenschaften zu verbessern. Das industrielle Herstellungsverfahren von CAD/CAM-Polymeren ähnelt grundsätzlich dem Verfahren zur Herstellung von Prothesenzähnen. Der E-Modul von MMA liegt typischerweise zwischen 2 und 3 GPa, während die Biegefestigkeit zwischen 90 und 150 MPa liegt.

Komposite bestehen aus einer Kombination von organischen (Polymere) und anorganischen (Füllstoffe) Bestandteilen. Die Eigenschaften der Polymersysteme werden durch die verwendeten Monomere bestimmt. Auch die Art, Form und Größe der anorganischen Füllstoffe beeinflussen die Materialeigenschaften. Silane werden verwendet, um die verschiedenen Bestandteile miteinander zu verbinden. Aufgrund des höheren Füllstoffanteils im Vergleich zu PMMA-Materialien weisen Komposite einen höheren E-Modul auf und zeigen einen spröderen Charakter als PMMA-Kunststoffe. Als

Füllstoffe werden anorganische Partikel in verschiedenen Größen und Formen wie SiO_2 , ZrO_2 und Füllstoffcluster verwendet.

Der E-Modul liegt typischerweise zwischen 9 und 15 GPa, während die Biegefestigkeit zwischen 90 und 180 MPa liegt.

PICN sind Materialien, die trotz ihrer Bezeichnung als „Keramik“ den Polymeren zugeordnet werden. Sie basieren auf einer aus Feldspatkeramik porös gesinterten Netzwerkstruktur. Diese keramische Grundstruktur ähnelt einem Schwamm. In die porösen Zwischenräume wird eine Polymermischung aus Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Urethandimethacrylat (UDMA) infiltriert und polymerisiert. Der keramische Anteil macht etwa 86 Gew.-% aus, während der Anteil der organischen Komponente etwa 14 Gew.-% beträgt. Der E-Modul liegt bei 30 GPa und die Biegefestigkeit bei 150 MPa.

PMMA, Komposite und kunststoff-infiltrierte Keramiken sind Polymer-basierte Werkstoffe, die mithilfe der CAD/CAM-Technologie subtraktiv hergestellt werden. Im Gegensatz zu konventionellen polymerbasierten Materialien wie Verblendkunststoffen werden CAD/CAM-Rohlinge in einer industriellen Umgebung unter optimierten Bedingungen produziert. Dies beinhaltet beispielsweise eine Polymerisation bei erhöhter Temperatur und höherem Druck, was zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Zudem ist die Konversionsrate im Vergleich zu konventionell polymerisierten kunststoffbasierten Materialien höher. Das industrielle Herstellungsverfahren von PMMA-Blöcken und Discs ähnelt grundsätzlich dem Verfahren zur Herstellung von Prothesenzähnen, während die CAD/CAM Komposite von der Zusammensetzung her den direkten Füllungskompositen ähneln. Diese Komposit- und Kunststoff-infiltrierten Keramikrestorationen eignen



Abb. 4 Timeline der PAEK-Materialien in der Zahnheilkunde.



sich für feststehenden Zahnersatz wie Kronen, Inlays und Onlays. PMMA-Blöcke werden hingegen für provisorische Restauration bis zu zwei Zwischengliedern sowie Schienen eingesetzt.

3-D-Druck-Harze

Hier werden häufig ungefüllte bis wenig gefüllte Acrylate eingesetzt. Bei den gefüllten Materialien handelt es sich um Komposite. Es gibt einzelne Materialien, die für permanente Restaurationen bereits zugelassen sind. Diese Harze werden häufig mithilfe der „Vat Photopolymerisation“ verarbeitet. Unter dem Oberbegriff „Vat Photopolymerisation“ sind mehrere Verfahren eingruppiert. Bei diesen Verfahren wird flüssiges Harz aus lichtaktivierbaren Polymeren (Photopolymere) in einer Wanne (engl. Vat) gelagert und schichtweise ausgehärtet. Zum jetzigen Zeitpunkt werden die Harze von manchen Herstellern auch als Kartuschen angeboten, wodurch das Arbeiten im Labor bzw. in der Praxis ein wenig sauberer wird. Die „Vat Photopolymerisation“ ist in der Zahnmedizin momentan die am weitesten verbreitete additive Technologie. Sie wird nach den Verfahren der Lichtpolymerisation unterteilt in die Stereolithographie (punktuelle Lichtquelle) und das Beam-Verfahren (flächige Lichtquelle).

Allgemein kommt es bei der „Vat Photopolymerisation“ zu einer Überpolymerisation (Overcuring), auf deren Basis sich die aktuelle Druckschicht mit der vorangegangenen Schicht verbindet und so Schicht für Schicht eine Restauration entsteht.

PAEK ist ein Begriff, der in der zahnmedizinischen Welt schon lange bekannt ist und seit einiger Zeit die Werkstoffvielfalt zur Herstellung von dentalen Restaurationen ergänzt. PAEK-Werkstoffe sind teilkristalline thermoplastische Polymere. Thermoplaste zeichnen sich

dadurch aus, dass sie sich bei einer bestimmten Temperatur verformen lassen. PAEK-Materialien haben einen Schmelzpunkt von etwa 360 °C und bleiben bis zu dieser Temperatur formstabil. Zur Familie der PAEK-Materialien gehören Hochleistungspolymere wie PEEK, PEKK und das AKP. PEEK ist in verschiedenen Modifikationen erhältlich und wird von verschiedenen Herstellern angeboten. Ungefülltes PEEK eignet sich für herausnehmbaren Zahnersatz, während mit Oxiden gefülltes PEEK, welches meist mit Titanoxid versetzt ist, auch für feststehenden Zahnersatz verwendet werden kann. PEKK ist mit bis zu 20 bis 30 Gew.-% Titanoxid gefüllt und ist sowohl für herausnehmbaren als auch für feststehenden Zahnersatz zugelassen. AKP ist seit 2017 auf dem Markt und wird für Teilprothesen empfohlen. Woraus dieses Material besteht, ist noch immer unbekannt. Der E-Modul von PAEK-Werkstoffen liegt zwischen 2,8 und 4,5 GPa, während die Biegefestigkeit zwischen 140 und 250 MPa liegt.

PAEK-Werkstoffe können heute nicht nur konventionell durch Verpressen, sondern auch subtraktiv sowie additiv verarbeitet werden. Die zu subtraktiv verarbeitenden Ronden sind meistens mit Titanoxid gefüllt, während die 3-D-Druck-Filamente hochtemperierte (bis ca. 400 °C), teure 3-D-Drucker benötigen und im Moment noch ungefüllt sind.

Hinweise zur Bearbeitung

Die subtraktiv zu bearbeitenden CAD/CAM-Materialien werden direkt aus dem Endmaterial mit hohem Materialverschleiß subtraktiv verarbeitet. Die CAM-Fertigung umfasst hier das Herausfräsen/Schleifen der Restauration aus industriell hergestellten Rohlingen. Aufgrund der „schmierenden“ Eigenschaften des Materials (Polymers) und der damit verbundenen Temperaturent-

wicklung während des Schleifprozesses können sich die rotierenden Werkzeuge zusetzen. Daher sollte eine geeignete Kühlflüssigkeit verwendet werden. Beim Schleifen oder Fräsen entstehen zusätzlich Stäube und Späne, weswegen die Fertigungseinheit regelmäßig gereinigt werden sollte. Es ist ratsam, verschiedene Spültanks für unterschiedliche Werkstoffe bereitzuhalten und das Schleifmedium auszutauschen. Im Gegensatz zu keramischen Werkstoffen entfällt die Notwendigkeit einer abschließenden Sinterung oder Brennung. Theoretisch ist das gefräste oder geschliffene Objekt somit nach dem Ausarbeiten und Polieren einsatzbereit. Optional können Restaurationen aus bestimmten Werkstoffen wie Komposit oder PICN individualisiert werden, z. B. durch Verblendung oder Maltechniken.

Die additive Fertigung ermöglicht eine größere Freiheit bei der Reproduktion von Geometrien. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren oft als WYSIWYG-Prinzip bezeichnet: „What you see is what you get.“ Dies soll betonen, dass das Objekt theoretisch genauso hergestellt werden kann, wie es in der CAD-Software geplant wurde. Der 3-D-Druck bietet eine größere Gestaltungsfreiheit beispielsweise bei der Herstellung von Hinterschnitten oder Hohlkörpern. Dieser Vorteil gegenüber dem subtraktiven Verfahren ergibt sich aus dem schichtweisen Aufbau. Es ist hier also keine Materialentfernung erforderlich, um die gewünschte Geometrie zu erreichen. Stattdessen wird das Material punktuell aufgetragen. Diese Strategie ermöglicht somit auch die Reproduktion von untereinander liegenden Bereichen oder Hohlräumen. Darüber hinaus lassen sich auch dünne Ränder gut darstellen. Bei der additiven Fertigung entfällt die aufwendige Berechnung von Fräsbahnen. Die CAD-Datei muss lediglich in eine Vielzahl einzelner Schichten umgewandelt werden (Slicing). Je nach Techno-

logie müssen Stützstrukturen für das zu druckende Objekt hinzugefügt werden, um es stabil auf der Bauplattform zu halten und Überhänge zu stützen. Nach dem eigentlichen Fertigungsprozess müssen die meisten gedruckten Objekte nachbearbeitet und finalisiert werden.

Reinigung: Bei der additiven Fertigung mit harzbasierten Materialien (DLP- oder SLA-Technologie) muss das Objekt zunächst von anhaftender Flüssigkeit gereinigt werden. Die meisten Hersteller empfehlen ein Bad in medizinischem Alkohol oder einem Alkoholgemisch wie Isopropanol. Dieses Bad kann auch mit Ultraschall aktiviert werden, um den Reinigungsprozess zu verbessern. Es ist hier wichtig, die potenzielle Brand- und Explosionsgefahr bei der Verwendung von Isopropanol in größeren Mengen zu beachten. Lösungen mit Isopropanol und andere leicht entflammable Alkohole müssen nach Gebrauch darüber hinaus ordnungsgemäß entsorgt werden. Die Verwendung von Isopropanol zur Reinigung birgt auch das Risiko einer Beschädigung der Oberfläche des gedruckten Objekts und einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund empfehlen einige Hersteller, auf Ultraschall zu verzichten und stattdessen Magnetrührer oder die Zentrifugalkraft zur Reinigung einzusetzen sowie langkettige Alkohole (wie InovaPrint wash oder HP Dent) zu verwenden, um die Oberfläche weniger zu belasten.

Nachpolymerisation: Nach der Reinigung folgt die Nachbelichtung. Hierbei sollten die Angaben des Materialherstellers genau befolgt werden, da das Lichtspektrum der Nachbelichtungsgeräte auf das Photoinitatorsystem des Harzes abgestimmt ist. Es stehen Geräte mit LED-, UV- oder Stroboskop-Technologie zur Verfügung, die während der Belichtung mit einer inerten Atmosphäre oder im Vakuum betrieben werden können, um die Bildung einer Sauerstoff-

inhibitionsschicht auf der Oberfläche zu vermeiden. Einige Hersteller bieten sogenannte Fertigungsstraßen an, bei denen die einzelnen Geräte und Technologien aufeinander abgestimmt sind, um so den korrekten Post-Processing- und Nachbelichtungsprozess zu vereinfachen. In diesem Produktionsablauf kann die Bauplattform mit dem gedruckten Objekt direkt aus dem Drucker entnommen und einem Waschgerät sowie einem Nachbelichtungsgerät zugeführt werden. Das Objekt wird erst nach vollständiger Aushärtung von der Bauplattform gelöst. Grundsätzlich sollten die Stützstrukturen erst nach der Belichtung entfernt werden, um Verformungen des gedruckten Objekts zu verhindern.

Die Finalisierung additiv gefertigter Polymerobjekte kann mit den bekannten Vorgehen beim subtraktiven Verfahren verglichen werden. Das Objekt wird zunächst an den Stellen der Stützstrukturanhaftungen geglättet und anschließend poliert. Je nach Wunsch kann das Objekt dann mit Lack- und/oder Malfarben oder Verblendkunststoffen finalisiert werden.

Fazit

Grundsätzlich können mit polymerbasierten Fräs- und 3-D-Druck Materialien funktionell-ästhetische und langzeitstabile Restaurationen hergestellt werden. Zudem kommt den polymerbasierten Materialien in der temporären (z. B. PMMA für Provisorien) sowie therapeutischen Phase (z. B. Polycarbonat für Aufbissschienen) eine wichtige Rolle zu. Polymerbasierte Materialien begegnen dem Zahnarzt und dem Zahntechniker immer häufiger. Aufgrund der großen Vielfalt dieser Werkstoffklasse ist es wichtig, sich mit diesen Materialien auseinanderzusetzen und deren unterschiedliche Eigenschaften zu kennen. Eine Vielzahl der Misserfolge bei der Arbeit mit Poly-

meren ist auf eine fehlerhafte Verarbeitung zurückzuführen, sei es bei der Konstruktion, dem Verblenden oder der Befestigung. Sei es PMMA, PICN, PAEK oder Komposit – die unterschiedlichen Materialien unterscheiden sich in vielen Punkten und sollten dementsprechend indikationsbedingt ausgewählt und verarbeitet werden.



**Prof. Dr. Dipl.-Ing. (FH)
Bogna Stawarczyk, M.Sc.**

Professorin für Dentale Werkstoffwissenschaften und Dentaltechnologie
Wissenschaftliche Leiterin der
Werkstoffkundeforschung

Dipl.-Ing. (FH) Andrea Coldea, PhD

Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der
Werkstoffkundeforschung

Dr. Felicitas Mayinger

alle:
Klinikum der Universität München (LMU)
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
Campus Innenstadt
Goethestraße 70
80336 München
E-Mail: bogna.stawarczyk@med.uni-muenchen.de