

2 Literaturübersicht

2.1 Entwicklung und Anwendung der Klebebrückentechnik

2.1.1 Allgemeines

Klebebrücken unterscheiden sich von konventionellen metallkeramischen Brücken im Wesentlichen durch ihre Befestigung am Restgebiss. Herkömmliche Verblendmetallkeramikbrücken umfassen zirkulär die Pfeilerzähne und werden mit klassischem Befestigungszement eingegliedert. Eine solche Brücke ist ausschließlich über mechanische Retention verankert. (Retentionsform durch steil konische Präparation.) Beim Einsatz konventioneller Brücken werden 40 - 75 % der Zahnhartsubstanz entfernt [5, 3]. Das Präparieren übt physikalische Reize und chemische Noxen auf die Pulpa aus. Es kann zu einer irreversiblen Schädigung der Pulpa kommen, was die Vitalität des Zahnes gefährdet. Gerade im ästhetisch sichtbaren Bereich kann subgingivales Präparieren und Abformen zu starken, teilweise irreversiblen Schäden am Zahnhalteapparat führen. Diese Kriterien sollten besonders bei jugendlichen Patienten mit kariesfreien Gebissen berücksichtigt werden.

2.1.2 Historie

Die Entwicklung der Adhäsivtechnik hat es ermöglicht, den Abtrag von gesunder Zahnhartsubstanz deutlich zu reduzieren. Mit ihr wurde der Grundstein für die Technik der minimalinvasiven Präparation gelegt. Die Entwicklung der Adhäsivtechnik ist eng mit den Namen BUONOCORE und BOWEN verbunden. BUONOCORE [5] entwickelte im Jahre 1955 die Möglichkeit, Kunststoffe mit Hilfe der Säureätztechnik an der Schmelzoberfläche von natürlichen Zähnen zu befestigen. Im Jahre 1957 entwickelte BOWEN [3] eine Kunststoffformel speziell für den zahnärztlichen Gebrauch.

Diese beiden Entwicklungen waren Voraussetzung dafür, die Adhäsivtechnik auch für prothetische Versorgungen nutzen zu können. Die ersten Versuche, Einzelzahnlücken mit Hilfe der adhäsiven Technik zu versorgen, unternahm IBSEN [32] 1973. Er befestigte künstliche sowie natürliche zuvor extrahierte Zähne an den die Schalllücke begrenzenden Pfeilern adhäsiv mit Kunststoff. Diese Art der Verbindung hielt den Belastungen in der Mundhöhle nicht lange stand, so dass die Versorgung nur von kurzer Dauer war. Ebenfalls im Jahre 1973 versuchte ROCHETTE [96] parodontal gelockerte Zähne mit einer adhäsiv befestigten Schiene zu stabilisieren. Diese aus einer Edelmetalllegierung hergestellte Schiene ermöglichte zusätzlich den Ersatz einzelner Zähne. Das mit mechanischen Makroretentionen versehene Metallgerüst wurde mit Komposit an den oralen Zahnflächen befestigt. Die Makroretentionen waren konische Perforationen, in die der Kunststoff eindrang, was eine mechanische Verankerung zur Folge hatte. HOWE und DENEHEY [31] gliederten 1974 Klebebrücken im Frontzahnbereich ein. Das Gerüst bestand aus einer Nichtedelmetalllegierung und wies an den Klebeflügeln ebenfalls Makroretentionen für den Kunststoff auf. 1980 übernahm LIVADITIS [51] das neue Verfahren für die Versorgung von Einzelzahnlücken im Seitenzahnbereich. Da diese Untersuchungen an der Universität Maryland stattfanden, wird diese Art von Brückenzahnersatz auch als Marylandbrücke bezeichnet. Eine Alternative zu den konischen Lochperforationen stellte die Anwendung von Retentionsnetzen an den Innenflächen der Klebeflügel dar. Untersuchungen dazu wurden von HEINENBERG [25] und GROSSETETE et al. [20] durchgeführt. Sie hatten keinen wesentlichen Einfluss auf eine Verbesserung der Haftkraft. Die Verankerung der Brückenkonstruktion über mechanische Makroretentionen am Restgebiss erwies sich im klinischen Alltag als nicht dauerhaft. THOMPSON et al. [107] und THOMPSON und LIVADITIS [106] versuchten, 1982 den Klebeverbund über mikromechanische Retentionen zu erreichen. Dieses erreichten sie durch elektrolytisches Ätzen der gesamten dem Schmelz zugewandten Metallgerüstfläche. Die elektrolytische Ätzung wurde 1976 von DUNN und REISBICK [12] in die Zahnheilkunde eingeführt. Durch dieses Verfahren konnte die Haftung des Kompositklebers am Metallgerüst verbessert

werden. Die Konditionierung der Klebeflächen mit Edelmetall (Aluminiumoxid) bewirkt nach zahlreichen Untersuchungen [30] ebenfalls eine Steigerung des Haftverbundes. Dabei kommt es zu einem vergrößerten, stark zerklüfteten Oberflächenrelief [74]. Im Rasterelektronenmikroskop sind deutliche Unterschnitte zu erkennen, die dem Befestigungskunststoff als Mikroretention dienen und die mechanische Verankerung positiv beeinflussen [93, 111, 112]. TILLER, MUSIL et al. [113] gelang es 1984, einen mechanisch-chemischen Verbund zwischen Metallgerüst und Befestigungskunststoff durch Silikatisierung herzustellen. Durch dieses Verfahren konnte der Haftverbund zwischen Metall und Kunststoff signifikant erhöht werden. In den folgenden Jahren wurden unterschiedliche Verfahren zur Konditionierung von Metalloberflächen durch Silikatisierung entwickelt. Zum heutigen Zeitpunkt gibt es zahlreiche gleichwertige Verfahren auf dem Markt.

2.1.3 Indikation und Kontraindikation der Adhäsivbrückentechnik zum gegenwärtigen Zeitpunkt

Die Anwendung der Adhäsivbrückentechnik ist limitiert durch strenge Forderungen an das Patientenkollektiv. So sind individuelle anatomische und funktionelle Verhältnisse, der Zustand der Pfeilerzähne und des Parodontiums, hervorragende Mundhygiene, Motivierbarkeit und Zuverlässigkeit des Patienten unbedingte Voraussetzung für die Versorgung mit einer Klebebrücke. Hauptanwendungsgebiet der Adhäsivbrücke stellt der Ersatz fehlender Zähne, besonders im kariesfreien jugendlichen Gebiss dar. Die Adhäsivbrückentechnik kann genutzt werden bei Nichtanlagen, traumatischem Zahnverlust, kieferorthopädischen Lückenöffnungen und nach kieferchirurgischen Eingriffen [15].

Parodontal gelockerte Zähne können durch adhäsiv befestigte, individuell angefertigte Metallgerüste gesichert werden. Solche Schienen können auch während der Retentionsphase nach kieferorthopädischer Behandlung eingesetzt werden. Die Prognose einer adhäsiv befestigten Brücke ist abhängig

von ihrer topographischen Lage. CRISPIN [7] zeigte, dass die beste Überlebensrate bei adhäsiven Oberkieferfrontzahnbrücken, gefolgt von Brücken im Unterkieferfrontzahnbereich, besteht. Klebebrücken im Molarenbereich zeigten deutlich mehr Haftverluste.

Bei der Anzahl der Zwischenglieder sollten im Frontzahnbereich nicht mehr als zwei (Ausnahme Unterkieferfrontzahnbereich) und im Seitenzahnbereich nicht mehr als ein Zahn ersetzt werden [90].

Die Anfertigung von Extensionsklebebrücken ist obsolet, da der Klebeverbund die auftretenden Kräfte nicht abfangen kann [30]. Ein tiefer Biss, Diastemasituationen, gekippte und rotierte Pfeilerzähne, kurze klinische Kronen, Abrasionen und Erosionen bis in das Dentin hinein sowie Bruxismus und Parafunktionen [27, 30], gelten als absolute Kontraindikationen (siehe Tabelle 2.1).

Indikationen	Kontraindikationen
Ersatz fehlender Zähne	Wenig gesunde Schmelzfläche
Schienung parodontal geschwächter Zähne	Lange Brückenspanne
Retention nach kieferorthopädischer Behandlung	Ungünstige Lückentopographie
Kombinationsersatz	Ungünstige Okklusionsverhältnisse
	Ungünstige parodontale Verhältnisse
	Ästhetisch unbefriedigende Pfeilerzähne
	Ungenügende Mundhygiene des Patienten
	Keine absolute Trockenlegung während des Einklebens möglich
	Schlechte Compliance des Patienten
	Nicht abgeschlossenes Kiefer- und Gebisswachstum
	Bruxismus und Parafunktionen

Tabelle 2.1: Indikationen und Kontraindikationen von Klebebrücken

2.1.4 Vor- und Nachteile von Adhäsivbrücken

Die Adhäsivtechnik ermöglicht eine einfache und rationelle Vorgehensweise am Patienten. Sie erlaubt einen schonenden Umgang mit natürlicher Zahnhartsubstanz. Der präparatorische Eingriff ist auf ein Minimum reduziert und fast vollständig reversibel. Die Adhäsivbrücke stellt auch in Bezug auf die anfallenden Kosten eine Alternative zu anderen Therapieformen dar. Die Adhäsivbrückentechnik bietet gegenüber der Anwendung konventioneller Brücken Vorteile für den Patienten und den Behandler. Bei der Präparation der Pfeilerzähne beschränkt man sich ausschließlich auf den oralen Schmelzbereich [28, 43]. Die Präparationstechnik ist deshalb als minimalinvasiv zu bezeichnen. PETERS [81] gibt den Verlust von natürlicher Zahnhartsubstanz für die Vorbereitung eines Pfeilerzahns zur Aufnahme eines adhäsiv befestigten Halteelements mit 10 % an. Dadurch reduziert sich die Abschiffmenge gegenüber einer herkömmlichen Pfeilerpräparation für die Aufnahme einer Vollkrone um bis zu 40 Volumenprozent. Pulpairritationen sind durch die schonende Schmelzpräparation so gut wie ausgeschlossen. Durch die minimalinvasive, lediglich auf den Schmelzbereich beschränkte Präparation, erübrigt sich eine Anästhesie sowie die provisorische Versorgung des beschliffenen Zahnes. Da die Präparation auf die oralen Zahnflächen begrenzt ist, kann eine minimal veränderte natürliche Ästhetik erreicht werden. Überkonturierungen im Bereich der Pfeilerzähne können vermieden werden. Parodontalhygienisch ist eine supragingivale Lage der Retentionsflügel gewährleistet, eine Schädigung des marginalen Parodontiums ist ausgeschlossen [56]. Als Nachteil für diese Versorgungsart ist die strenge Indikationsstellung zu nennen. Abweichungen stellen das gesamte Therapiekonzept in Frage. Das Kariesrisiko für die Pfeilerzähne bleibt erhalten bzw. ist bei unbemerktem Lösen des Schmelz-Kunststoffverbundes erhöht. Grundvoraussetzung für die Anwendung der Klebebrückentechnik ist eine ausreichende und intakte Schmelzoberfläche sowie die Gewährleistung der Trockenlegung während des Klebevorgangs [29]. Als Schwachpunkt in der Anwendung der Adhäsivbrückentechnik ist der Klebeverbund zu betrachten. Die

Gründe dafür sind die ständig wechselnden Belastungen des Klebeverbundes sowie die in der Mundhöhle herrschende Feuchtigkeit [58, 62, 95, 117]. Ein nicht zu unterschätzender Parameter für den Verbund stellt die Gerüst-konditionierung dar. Geringste Kontaminationen mit Blut oder Speichel sowie Abweichungen beim Konditionierungsvorgang gefährden den Erfolg der Klebung [68].

2.2 Das adhäsive Verbundsystem im oralen Milieu

2.2.1 Allgemeine Grundlagen einer Klebeverbindung

Der Begriff Kleben beschreibt die Verbindung mehrerer gleichartiger oder verschiedener Materialien mit Hilfe eines Klebstoffes. Das Gefüge der zu verklebenden Werkstoffe wird nicht oder nur oberflächlich verändert [6]. Ein Klebstoff ist meist ein nichtmetallischer Stoff, der die zu fügenden Teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) miteinander verbindet (siehe Kapitel 2.2.4). Die Stabilität einer Klebeverbindung ist abhängig von der Haftung des Klebstoffes an der Oberfläche des Fügeteils sowie von der inneren Festigkeit des Klebstoffes [6], auch ist die Größe der Klebefläche und ihre Oberflächenbeschaffenheit von Bedeutung. Das die Klebung umgebende Medium übt ebenfalls Einfluss auf die Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Verbindung aus. In der Mundhöhle ist dieser Verbund mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt (siehe Kapitel 2.2.3). Als der Schwachpunkt im Verbundsystem Schmelz-Komposit-Metall erweist sich die Haftung des Kunststoffes an der Metalloberfläche sowie die Eigenfestigkeit des Klebstoffes.

2.2.2 Prinzipien einer Klebeverbindung

Für das Zustandekommen einer Klebung sind verschiedene Mechanismen von Bedeutung (siehe Abbildung 2.1).

1. mechanische Retention: Der mechanische Verbund entsteht durch makro- oder mikromechanische Verankerungen.
2. spezifische Adhäsion: Der adhäsive Verbund entsteht durch alle Wirkungsmechanismen, die zu einer Haftung zwischen Klebstoff und zu klebender Oberfläche führen können (Gesamtheit der chemischen und physikalischen Bindekräfte).
 - 2.1 chemische Bindekräfte: Der chemische Verbund entsteht durch eine chemische Reaktion zwischen den Bestandteilen von der zu klebenden Oberfläche und dem Klebstoff.
 - 2.2 physikalische Bindekräfte: Die Entwicklung physikalischer Nebervalenzkräfte entsteht dann, wenn beide Verbundpartner sich völlig spaltfrei direkt berühren.

Voraussetzung für das zum Tragen kommen dieser Prinzipien ist die Fähigkeit der Benetzung. Die Bereitschaft einer Oberfläche zur Benetzung wird als Benetzbarkeit bezeichnet. Metalle besitzen im Gegensatz zu Klebstoffen eine geringere Oberflächenenergie, d.h. sie besitzen eine geringe Benetzbarkeit. Die Klebstoffe benetzen die zu verklebenden Teile nur dann ausreichend, wenn ihre Oberflächenenergie gleich oder niedriger der Oberflächenenergie des Werkstückes ist. Durch eine gute Benetzbarkeit wird ein enger Kontakt zwischen der Metalloberfläche und dem Klebstoff ermöglicht. Berühren sich beide Verbundpartner völlig spaltfrei, kommt es zur Ausbildung physikalischer Bindekräfte. Der Wirkradius dieser Kräfte ist mit ca. 0,3 - 0,5 nm sehr gering. Voraussetzung für ihre Entstehung ist ein spaltfreies Berühren beider Verbundpartner. Durch mechanische oder chemische Oberflächenbearbeitung ist eine Aktivierung der Oberfläche zu erreichen, was eine Erhöhung der Benetzbarkeit zur Folge hat [6, 30, 36, 73, 74, 91, 104].

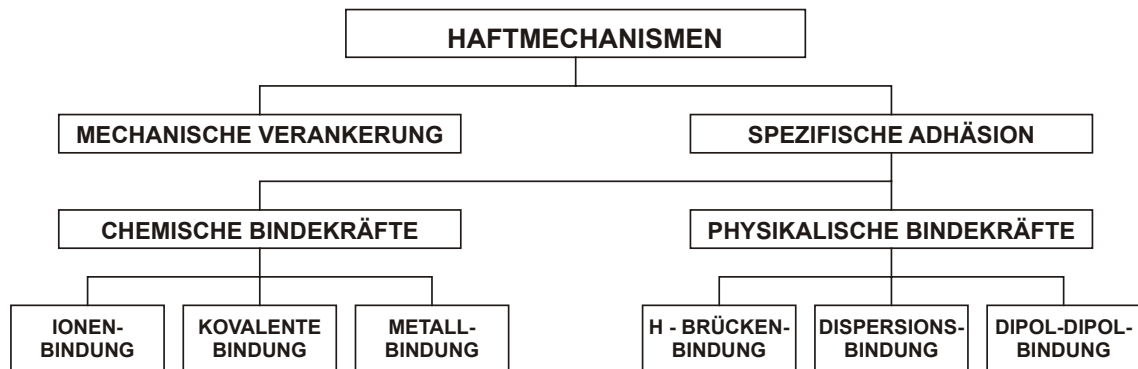


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Haftmechanismen zwischen Verbundpartnern nach ENDLICH [13]

2.2.2.1 Mechanische Verankerung

Die mechanische Retention einer Klebebrücke ist limitiert durch die anatomischen Vorgaben, das Gerüstdesign sowie die auftretenden Kaukräfte. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Belastbarkeit des Klebeverbundes ist durch die zahnärztliche Präparation zu erreichen. Die gezielten präparatorischen Veränderungen der Pfeilerzähne erfolgen mit dem Ziel, die Widerstandsform zu erhöhen. Durch das Präparieren von Retentionshilfen wie paralleler Führungsflächen, -rillen, Bohrungen und Auflagen wird eine Vergrößerung der Widerstandsform erreicht und eine eindeutige Einschubrichtung des Gerüsts gewährleistet. Eine Bewegung des Brückengerüsts ist, außer in der Vertikalen, dadurch nicht möglich.

Makro- und mikromechanische Retentionen am Brückengerüst ermöglichen die Verankerung des Klebstoffes an der Metalloberfläche. Durch das gezielte Anbringen unter sich gehender Bereiche auf der Metalloberfläche kommt es zu einem Verhaken des Klebstoffes. Die Oberfläche der sich verhakenden Teile bestimmt dabei die Festigkeit des Klebeverbundes. Eine Analogie zum Nut-Federprinzip ist erkennbar [57]. Ein vollständiges Erreichen und Ausfüllen der

unter sich gehenden Bereiche durch den Klebstoff ist für einen dauerhaften Verbund unverzichtbar.

Als Makroretentionen finden abstützende Randfassungen auf den Verbundflächen, gegossene Retentionsnetze, -drähte, -perlen sowie Retentionskristalle Verwendung. Bei der Polymerisation des Kompositklebstoffes schrumpft das Material auf die Metallflächen auf. Mikroretentionen können durch mechanische Bearbeitung, Sandstrahlung, chemische oder elektrolytische Ätzung der Verbundflächen erzielt werden. Ein primär spaltfreier, rein mechanischer Metall-Kunststoff-Verbund, ist in der Mundhöhle nicht hydrolysebeständig [42, 57, 61].

2.2.2.2 Spezifische Adhäsion

Der adhäsive Verbund entsteht durch alle Wirkungsmechanismen, die zu einer Haftung zwischen Klebstoff und zu klebender Oberfläche führen können. Mit dem Begriff Adhäsion bezeichnet man die Kräfte, die an den Kontaktflächen zweier Stoffe auftreten (Gesamtheit aller chemischen und physikalischen Bindekräfte). Im Bereich der Grenzschichten entstehen Wechselwirkungen.

Zusammenfassend werden die physikalischen Anziehungskräfte als van-der-Waals'sche Kräfte bezeichnet. Zu ihnen werden die Dipol-Dipol-Bindung, die Wasserstoffbrückenbindung und die Dispersionsbindung gezählt, welche hohe Adhäsionskräfte entwickeln können (siehe Abbildung 2.1). Der Wirkradius dieser zwischenmolekularen Kräfte ist geringer, als die im Rahmen der Gerüstkonditionierung erzeugten Rautiefen. Aus diesem Grund ist eine Penetration des Kunststoffes in die aufgeraute Metalloberfläche notwendig. Die Atome bzw. Moleküle des Klebstoffes nähern sich somit dem Wirkungsbereich der van-der-Waals'schen Kräfte. Voraussetzung ist eine ausreichend hohe Benetzbarkeit der Metalloberfläche (siehe Kapitel 2.2.2).

2.2.2.3 Chemische Bindungen

Der chemische Verbund wird primär für die Haftung des Klebers am Metall verantwortlich gemacht [61]. Zu den chemischen Bindekräften werden die Ionen-, die Metall- sowie die kovalente Bindung gezählt (siehe Abbildung 2.1). Eine chemische Reaktion zwischen Metall und Kunststoff ist ohne eine zusätzliche Oberflächenkonditionierung z.B. durch Sandstrahlen nicht möglich, da Metalle keine für die Ausbildung chemischer Bindungen erforderliche reaktive Gruppen besitzen. Nach dem Sandstrahlvorgang kommt es unter normalen Raumbedingungen zur einer spontanen Oxidation der unedlen Legierungsbestandteile. Die Bildung einer oberflächlichen Oxidschicht auf der Legierungsoberfläche ist die Folge (siehe Kapitel 2.3.3.2). Erst diese ermöglicht eine chemische Verbindung zu Kunststoffen.

Durch den Auftrag spezieller Haftvermittler und komplexer Zwischenzonenschichten ist es möglich, einen hydrolysestabilen Metall-Kunststoff-Verbund zu erreichen. Die so gebildete Verbundschicht dient als Vermittler zwischen Metallbindung und kovalenter Bindung.

Die Oberflächenkonditionierungsverfahren können in zwei Gruppen unterschieden werden. Die anorganischen Verbundverfahren (Silicoater-, Silicoater-MD-, Rocatec-Verfahren) (siehe Kapitel 2.5.1 - 2.5.3) und die organischen Verbundverfahren (Metal Primer II, Alloy Primer) (siehe Kapitel 2.6.3), die auch als Primer-Verfahren bezeichnet werden. Bei allen Metall-Kunststoff-Verbundverfahren kann auf die mikromechanische Oberflächenbearbeitung (Sandstrahlen mit Korund) nicht verzichtet werden.

2.2.3 Belastung des Klebeverbundes

2.2.3.1 Mechanische Beanspruchung

Die bei der Nahrungsaufnahme durch die Kaumuskulatur auftretenden physiologischen Kaukräfte sind für die unterschiedlichen Zahngruppen verschieden. Im Molarenbereich werden Kräfte von ca. 400 [N], im Prämolarenbereich von ca. 250 [N] und im Frontzahnbereich von ca. 150 [N] wirksam [15]. Bei Parafunktionen können wesentlich größere Kräfte von bis zu 1000 [N] über einen längeren Zeitraum auf die Zähne einwirken. Der Richtung kommt neben der absoluten Größe der Kaukraft ebenfalls eine Bedeutung zu. Die auf eine adhäsiv befestigte Brücke einwirkende Kraft wird wesentlich durch ihre topographische Lage beeinflusst. Adhäsivbrücken im Seitenzahnbereich werden überwiegend senkrecht wirkenden Druckkräften sowie horizontal angreifenden Schubkräften ausgesetzt. Frontzahnbrücken dagegen müssen vermehrten Druck-Scherbelastungen standhalten [98].

2.2.3.2 Einflüsse auf die spezifische Adhäsion

Das in der Mundhöhle herrschende Milieu führt zu einer außerordentlichen Belastung der adhäsiven Haftmechanismen (chemische und physikalische Bindekräfte). Der menschliche Speichel besteht zu 99 % aus Wasser. Charakteristisch sind 100 % Luftfeuchtigkeit bei einer durchschnittlichen Temperatur von 37 °C. Das Wasser stellt auf Grund seiner ausgeprägten Dipolmomente für den Klebeverbund ein aggressives Medium dar [58]. Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Dipolmolekülen des Wassers, der Legierungsoberfläche und den hydrophilen Gruppen des Klebstoffes. Die eingedrungenen Wassermoleküle konkurrieren um die Bindungen, besonders um die der Wasserstoffbrücken. Die Bindungen werden aufgebrochen und sind mechanisch nicht mehr belastbar. Es kommt zu einem Verlust des

Haftverbundes. Um in das Klebeverbundsystem zu gelangen, stehen dem Wasser verschiedene Wege zur Verfügung [57, 59]:

1. Diffusion durch den Kompositklebstoff
2. Transport entlang der Verbundfläche Metall-Kunststoff
3. Kapillarwirkung durch Spalt- und Rissbildung im Kompositklebstoff

Das Kompositmaterial stellt für die Wassermoleküle ein permeables Medium dar, so dass diese an die Grenzfläche Metall-Komposit diffundieren. Weist das Komposit zusätzlich Spalten und Risse auf, kommt es auf Grund der Kapillarwirkung zu einer Verstärkung und Beschleunigung dieses Effektes. Es kommt zu einer hydrolytischen Degradation des Haftverbundes („Hydrolyse“) [36]. Bestehende chemische Bindungen werden geschwächt und aufgebrochen. Folge ist eine Minderung der Verbundfestigkeit unter Wassereinfluss [59].

Durch die bei Kompositkunststoffen übliche Nachpolymerisation sowie durch die Wasseraufnahme hervorgerufene Quellung unterliegt das Material einer inneren Veränderung. Kunststoffe schrumpfen während der Polymerisation. Die bereits bestehenden Spannungen werden dadurch verstärkt. Durch die Quellung bei Wasseraufnahme kommt es zu einer Reduzierung dieses Schrumpfprozesses.

Temperaturschwankungen beschleunigen durch zusätzliche Spannungen an der Phasengrenze die Auflösung der Bindungen. Das Metall und der Kompositklebstoff haben jeweils unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten (Metall ca. $13 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ und Komposit ca. $30 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$) [8]. Die in der Mundhöhle auftretenden Temperaturen reichen von -10 °C bis $+80 \text{ °C}$ [19]. In der Klebeschicht konnten Temperaturdifferenzen von bis zu $\pm 40 \text{ °C}$ gemessen werden [84]. Diese können durch die Nahrungsaufnahme oder auch iatrogene Einflüsse hervorgerufen werden.

2.2.4 Klebstoffe

2.2.4.1 Allgemeines

Für die adhäsive Befestigung zahnärztlicher Restaurationen werden spezielle Dentalkunststoffe entwickelt. Bei einem Klebstoff kann es sich z. B. um einen Zement oder ein „Klebepolymer“ handeln. Polymere sind Makromoleküle aus Aggregaten zahlreicher Atome, zwischen denen Atombindungen bestehen. Das Material bewirkt die Haftung der miteinander verbundenen Substrate an ihren Kontaktflächen. Wird der Klebeverbund mechanisch belastet, werden die auftretenden Kräfte gleichmäßig auf die gesamte Verbundfläche übertragen. Der Klebstoff stellt dabei eine verbindende Brücke zwischen den Oberflächen der Materialien her. Die Eigenfestigkeit des Materials ist für die Verbundfestigkeit von großer Bedeutung. Die Kohäsion des Klebstoffes, also die Kräfte, welche die Teilchen eines Stoffes zusammenhalten, ist von seinen stofflich physikalischen Eigenschaften, von störenden Verunreinigungen sowie Luft-einschlüssen abhängig [94].

2.2.4.2 Einteilung der Klebstoffe

Die in der Adhäsivtechnik benutzten Klebstoffe können eingeteilt werden nach ihrer Polymerisationsart, nach ihrer Darreichungsform sowie nach ihrer erreichbaren Filmdicke.

Bezüglich ihrer Polymerisationsart unterscheidet man in Autopolymerisate, Photopolymerisate sowie in kombiniert auto- und photopolymerisierende Materialien [49]. Angeboten werden die Produkte in unterschiedlichen Darreichungsformen. Dabei handelt es sich überwiegend um Zwei-Pasten-Systeme. Alternativ befinden sich auch Pulver-Flüssigkeitssysteme sowie Paste-Flüssigkeitssysteme auf dem Markt. Die erreichbare Filmdicke hängt von der Zusammensetzung des Adhäsivs ab und wird von der Größe der Füllstoff-

partikel bestimmt. Nach der Größe der Füllstoffe, werden feinkörnige ($< 25 \mu$), mittelkörnige ($< 40 \mu$) und grobkörnige ($> 40 \mu$) unterschieden. Da unter klinischem Gesichtspunkt ein möglichst geringer Klebespalt anzustreben ist, empfiehlt sich die Anwendung von Produkten mit feinkörnigen Zusätzen. Chemisch handelt es sich bei der organischen Matrix der Adhäsive um Stoffe auf Polymethacrylatbasis und Kompositbasis. Die Basis eines Kompositmaterials bildet ein Dimethacrylat (Bis-GMA) Derivat [91].

2.3 Das Schmelz-Metall-Kunststoff-Verbundsystem

2.3.1 Allgemeines

Bei dem Verbund zwischen Zahnschmelz und dem Metall des Brückengerüsts durch einen Kompositklebstoff handelt es sich um ein heterogenes Stoffverbundsystem. Da es sich bei Schmelz, Komposit, Metall um drei verschiedene Materialien handelt, wird die Verbindung auch als Dreistoffverbundsystem bezeichnet. Der Klebstoff geht einerseits eine Verbindung mit dem Zahnschmelz und andererseits eine Verbindung mit dem Metall ein, es entstehen zwei verschiedene Kontaktflächen. Das Schmelz-Metall-Kunststoff-Verbundsystem kann unterteilt werden in einen Schmelz-Kunststoff sowie einen Metall-Kunststoff-Verbund. Die beiden verschiedenen Grenzflächen sind Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen (siehe Abbildung 2.2).

Ihre Festigkeit und Stabilität ist der limitierende Faktor für die Haltbarkeit der Klebeverbindung. Da der Verbund von Schmelz-Komposit weitgehend gelöst ist, beschäftigen sich die Forschungen mit der Optimierung des Metall-Komposit-Verbundes. Dieser wird gegenwärtig im Mundhöhlenmilieu als Schwachpunkt des Verbundsystems angesehen.

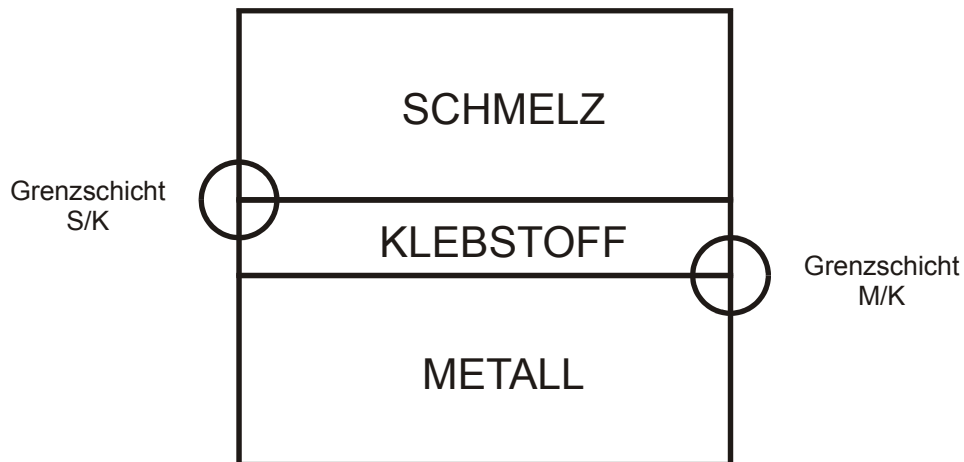


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Schmelz-Metall-Klebung mit den Grenzschichten Metall-Klebstoff (M/K) und Schmelz-Klebstoff (S/K) nach REPPEL [91]

2.3.2 Der Schmelz-Kunststoff-Verbund

Bei der Schmelzätzung entsteht ein mikroretentives Relief durch die unterschiedliche Auflösung der Schmelzprismen bzw. der interprismatischen Substanz. Die Schmelzhaftung beruht zur Hauptsache auf dem mechanischen Prinzip der Verzahnung. Voraussetzung für eine hohe Haftung ist eine optimale innige Bindung der beiden Stoffe untereinander. Diese wird durch eine Penetration des Kunststoffes in die durch Ätzung vorbereitete Schmelzoberfläche erreicht. Der Schmelz-Kunststoff-Verbund kann in drei verschiedene Zonen unterteilt werden [54]:

1. Zone der kompakten Schicht: Diese entspricht der Klebeschicht, welche die Verbindung zwischen dem Schmelz und dem Brückengerüst herstellt.
2. Zone der Zotten: Die Zone entsteht durch Penetration des Kompositklebstoffes in die durch den Ätzvorgang entfernten Schmelzanteile. Die Zotten werden auch als „tags“ bezeichnet. Sie bilden die Grundlage für die mikromechanische Haftung des Kunststoffes am Zahnschmelz. Die „tags“

weisen eine durchschnittliche Länge von 70 bis 80 μm auf. Gelegentlich können Tiefen von 100 bis 170 μm angetroffen werden [9].

3. Zone der Durchmischung: Sie entsteht nach dem Anätzen von Kristalliten der Prismen und zwischenprismatischen Substanz. Es kommt zu einer Durchmischung der Kristallite mit dem Komposit.

2.3.2.1 Schmelzkonditionierung

Kompositkunststoffe gehen keine chemische Verbindung mit natürlichen Zahnhartsubstanzen ein. Die Haftung zahnärztlicher Kunststoffe am Zahnschmelz beruht auf einer Mikroverzahnung zwischen Schmelz und Kunststoff. Voraussetzung für die optimale mikromechanische Verankerung des Befestigungskunststoffes am Zahnschmelz ist das Vorhandensein eines gleichmäßig ausgeprägten Schmelzätzusters. Die äußerste Schmelzschicht ist bei etwa 70 % der bleibenden Zähne frei von Schmelzprismen. Diese etwa 30 μm dicke prismenfreie Schicht ist härter, dichter mineralisiert und weniger säurelöslich als der unmittelbar darunter liegende prismatische Schmelz [86]. Zur Erzielung eines optimalen Ätzusters muss diese Schicht im Rahmen der zahnärztlichen Präparation mit Hilfe von Präparierdiamanten abgetragen werden. Damit sich Kompositkunststoffe dauerhaft mit dem Zahnschmelz verbinden können, erfolgt eine chemische Vorbehandlung der zuvor angerauten Schmelzoberfläche mit einer Säure. Durch die Säurebehandlung kommt es zu einem irreversiblen Verlust von Zahnschmelz. Der Substanzabtrag beträgt in etwa 10 - 15 μm [9]. Das Ausmaß ist abhängig von der Konzentration und der Einwirkzeit der Säure. Als optimales Ätzmittel wird eine 37 %ige ortho-Phosphorsäure empfohlen. Diese soll in ihrer Konsistenz eine Gelform aufweisen, wodurch eine gezielte Applikation möglich ist. Eine Einwirkdauer von 60 Sekunden soll gewährleistet sein, um ein optimales Retentionsrelief zu erreichen [1, 18, 78]. Durch den Ätzvorgang wird eine Vergrößerung der Oberfläche, eine leichtere Benetzbarkeit sowie ein Mikroretentionsrelief erzeugt.

2.3.3 Der Metall-Kunststoff-Verbund

2.3.3.1 Grundlagen für den Metall-Kunststoff-Verbund

Damit der Haftverbund möglichst dauerhaft ist, ist ein enger, spaltfreier und großflächiger Kontakt zwischen Brückengerüst und Kompositklebstoff anzustreben. Im Rahmen des Metall-Kunststoff-Verbundsystems kommt der Oberflächenkonditionierung eine besondere Bedeutung zu (siehe Kapitel 2.4). Für eine erfolgreiche Oberflächenkonditionierung sind folgende Parameter von Bedeutung [75]:

1. Die Reinigung der Metalloberfläche: Während der Bearbeitung und des Anpassens des Metallgerüsts kann es zu diversen Verunreinigungen der Gerüstoberfläche kommen. Diese beeinflussen den Haftverbund negativ und müssen entfernt werden. Die Oberfläche muss vollständig gereinigt und entfettet sein.
2. Das Aufrauen der Metalloberfläche: Ziel ist die Schaffung eines mikroretentiven Oberflächenreliefs. Durch die mechanische Konditionierung erfolgt zusätzlich eine Vergrößerung und Aktivierung der Gerüstoberfläche. Das Auftreten von Tangentialspannungen wird minimiert.
3. Die chemische Modifizierung der Metalloberfläche: Hierbei erfolgt ein chemischer Umbau der Metalloberfläche. Die chemische Gerüstkonditionierung erfolgt in Abhängigkeit zum verwendeten Legierungstyp und zum angewandten Verbundsystem.

2.3.3.2 Die Oxidschicht und deren Haftmechanismen

Treten Metalle oder Legierungen unter atmosphärischen Bedingungen mit Sauerstoff und Feuchtigkeit in Kontakt, kommt es oberflächlich zur Ausbildung einer Oxidschicht. Diese besteht aus Oxiden, zum Teil auch aus sehr reaktiven Oxidhydraten und Hydroxiden. Der polare Charakter dieser Gruppen führt zur

Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol Wechselwirkungen und Polarisierungseffekten. Der Kompositklebstoff steht mit der oberflächlichen Schicht aus Metalloxiden in direktem Kontakt. Die Oxidschicht ermöglicht auf Grund ihres polaren Charakters die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen beiden Materialien (siehe Kapitel 2.2.2.3). Über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol Wechselwirkungen und Polarisierungseffekten wird eine anfängliche, besonders in trockener Umgebung, gute Verbundfestigkeit erreicht [42, 72]. Ein wesentlicher Nachteil von auf Polarität beruhenden Bindungen ist ihre starke Wechselwirkung mit der Feuchtigkeit der Mundhöhle.

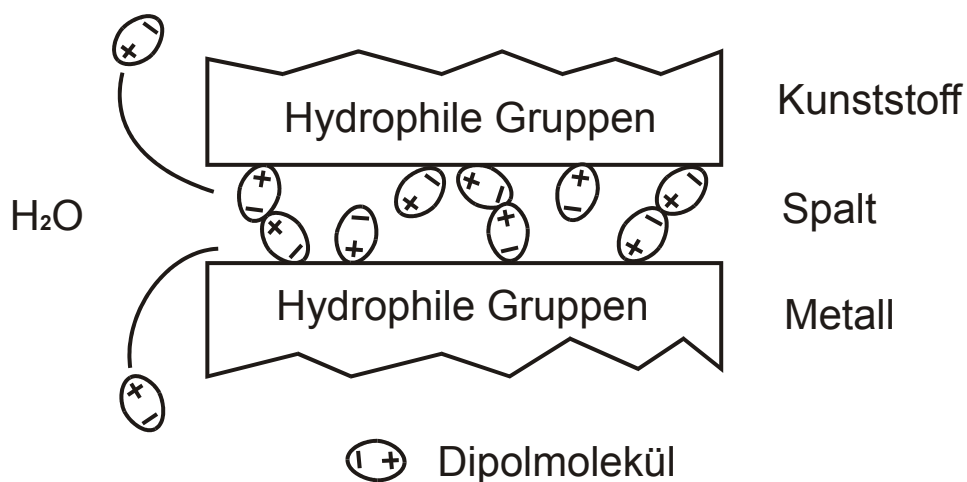


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Spaltentstehung durch das Eindringen von Wasser-Dipolmolekülen in die Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff

Die reaktiven Gruppen der Oxidschicht reagieren mit den siliziumfunktionellen Gruppen des Silans in einer Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Metall-Sauerstoff-Siliziumbindung. Damit das Silan eine Kondensationsreaktion eingehen kann, muss es durch eine Hydrolysereaktion aktiviert werden. Diese Art der chemischen Kopplung

des Silans an das Metallgerüst ist sehr hydrolyseanfällig. Als Folge dieser starken Hydrolyseanfälligkeit kommt es zu einer Spaltbildung zwischen dem Silanhaftvermittler und der Metalloberfläche (siehe Abbildung 2.3).

Die Hydrolyse ist die Umkehrung der Kondensationsreaktion zwischen den reaktiven Bestandteilen der Oxidschicht und dem Silan. Sie wird durch den Zutritt von Wasser ausgelöst.

2.4 Oberflächenkonditionierung

2.4.1 Das Abstrahlen

Das Abstrahlen stellt eine wichtige Grundlage für den Metall-Kunststoff-Verbund dar, die Verbundfestigkeit wird deutlich erhöht. Es wird eine Reinigung, Aufrauung sowie ein chemischer Umbau der Metalloberfläche erreicht. Die durch den Strahlprozess erzeugten Rautiefen sind abhängig von folgenden Parametern:

1. Dem Strahlgut: Dabei handelt es sich im Allgemeinen um Korund, eine kristalline Modifikation von Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).
2. Der Korngröße: Die üblicherweise verwendeten Größen betragen 50, 100 und 250 μm . Nach PFEIFER [82] ist die Verbundfestigkeit bei der Verwendung von Korund der Größen 50 oder 250 μm für beide Korngrößen als gleichwertig zu bezeichnen.
3. Die Geschwindigkeit: Sie kann über den Arbeitsdruck am Strahlgerät sowie durch den Abstand der Düse vom Gerüst variiert werden.

Beim Strahlen mit einer Korngröße von 250 μm bleibt die Geschwindigkeit bis zu einem Abstand von 10 cm zum Strahlobjekt nahezu konstant. Die Korundkörner dieser Größe erreichen eine Geschwindigkeit von etwa 130 m in der Sekunde [111]. Nach Untersuchungen von TILLER et al. [113] ist mit zunehmendem Abstand der Düse vom Objekt eine Flächenaufweitung des

Sandstrahls zu beobachten. Die Folge ist, dass weniger Körner pro Fläche auftreffen. Trifft das Korundkorn auf die Metalloberfläche, kommt es zu Gefügeänderungen. Diese werden durch lokale Deformations- und Schmelzprozesse hervorgerufen. Dabei können Temperaturen im Zentrum des Aufprallbereiches von einigen tausend Grad Celsius erreicht werden [111]. Die Größe dieser Zone ist abhängig von der Härte der Legierung. Durch die entstehende Hitze während des Aufpralls unterliegt auch das Korundkorn einem Schmelzprozess. Es kommt zu oberflächlichen Einlagerungen von Korundpartikeln in die Legierung [75, 92]. Durch das Abstrahlen wird eine plastische Verformung und kraterförmige Auftreibung der Oberfläche erreicht.

Zusammenfassend kommt es im Aufprallbereich zu:

1. einer Entmischung der Legierungsoberfläche,
2. einer oberflächlichen Einlagerung von Korundpartikeln,
3. einer Reaktion zwischen dem Strahlkorund und der Legierungsoberfläche.

Die Weiterverarbeitung der abgestrahlten Metalle soll unmittelbar nach diesem Vorgang erfolgen, da bei längerer Lagerung durch Verunreinigungen die Benetzbarkeit der Oberfläche wieder herabgesetzt wird.

2.4.2 Arten der Oberflächenkonditionierung

Gegenwärtig existieren diverse Verfahren für die Konditionierung von Metalloberflächen. Die Abbildung 2.4 gibt einen Überblick über die Möglichkeiten der Oberflächenkonditionierung.

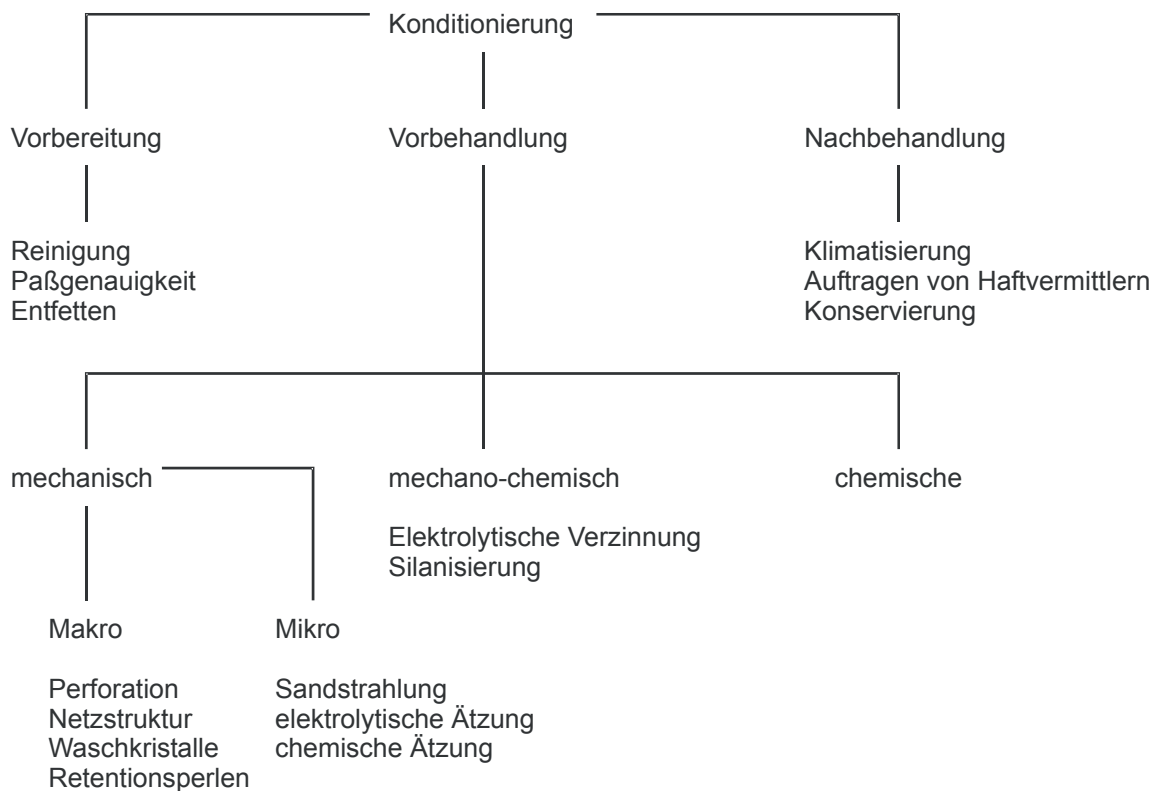


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Arten der Oberflächenkonditionierung [55]

2.4.3 Oberflächenkonditionierung durch Silikatisieren

Durch das Abstrahlen wird die Oberflächenenergie und die Benetzbarkeit des Metalls erhöht (siehe Kapitel 2.2.2). Für alle Silikatisierverfahren ist eine gereinigte, aufgeraute und chemisch aktivierte Oberfläche unbedingte Voraussetzung. Die Metalloberfläche wird chemisch umgebaut, indem sie mit Silizium angereichert wird. Die Legierung wird oberflächlich mit einer festhaftenden Silikatschicht versehen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Silikatisieren.

Als Silikate werden die Salze der Kieselsäuren bezeichnet. Das Silikation ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) ist der Baustein, aus dem die Netzwerke der Siliziumdioxid-Modifikationen, z. B. Quarz und Silikate, aufgebaut sind. Die Silikationen sind

mit Metallionen zu größeren Komplexen verbunden. Durch die auf die Metalloberfläche aufgebrachte Silikatschicht stehen den siliziumfunktionellen Gruppen des Silans geeignete Reaktionspartner für einen chemischen Verbund zur Verfügung. Der entstandene Verbund zeigt in einer feuchten Umgebung, wie dem oralen Milieu, eine deutlich bessere Hydrolysebeständigkeit.

2.4.4 Haftsilane

Die silikatisierte Metalloberfläche wird über ein Haftsilan chemisch mit dem Komposit verbunden. Silane können eine feste chemische Bindung, sowohl mit der Legierung, als auch mit dem Kunststoff eingehen. Silane sind siliziumorganische Verbindungen mit multifunktionellen chemisch wirksamen Gruppen. Die organischen Reste sind direkt oder über ein Sauerstoffatom mit dem Siliziumatom verbunden (siehe Abbildung 2.5). Die Silane sind auf Grund ihrer chemischen Struktur den Silikaten in ihrem Aufbau sehr ähnlich. Dadurch sind sie für eine chemische Bindung zwischen silikatischen Gläsern und Kunststoffen besonders geeignet. Silane mit unterschiedlichem Aufbau und Eigenschaften bilden Glieder einer Kette. Die Kette wird von unterschiedlichen Atomgruppen begrenzt. Am Kettenanfang befinden sich Verbindungen, die aus Silizium und Sauerstoff bestehen. Das Ende bildet eine rein organische Verbindung. Hier handelt es sich um Kohlenwasserstoffreste, die auch als Organogruppen bezeichnet werden, die mit dem eigentlichen Adhäsiv beim Aushärten polymerisieren.

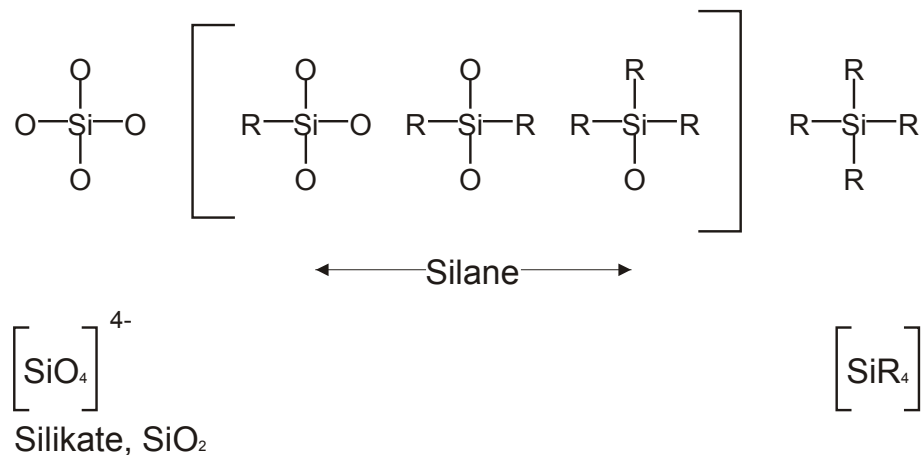


Abbildung 2.5.: Strukturelle Zwischenstellung zwischen der Baueinheit für die Silikate bzw. für siliziumorganische Verbindungen

Bei den Silanen handelt es sich um substituierte Siliziumkohlenwasserstoffe. Es muss mindestens eine nicht hydrolysierbare, abspaltbare Organogruppe existieren. Bei der Organogruppe kann es sich um einen gesättigten, ungesättigten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest handeln. Im Falle der Haftvermittler ist dieses meist eine Methacrylatgruppe (siehe Abbildung 2.5). Dem Haftsilan kommt im Metall-Kunststoff-Verbund die Aufgabe zu, eine verbindende Brücke zwischen Metalloberfläche und Kunststoff zu bilden. Um dieses zu erreichen, muss ein Haftsilan reaktionsfähig, sogenannte funktionelle Gruppen aufweisen. Damit eine Bindung zum Kunststoff erzielt werden kann, wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung benötigt. Diese Bindung wird als „organofunktionell“ bezeichnet. Die reaktionsfähige Gruppe, die die Bindung zur Legierungsoberfläche herstellt, wird als „siliziumfunktionell“ bezeichnet (siehe Abbildung 2.6). Damit das Haftsilan mit dem Metall einen chemischen Verbund eingeht, muss die Oberfläche mit einer Silikatschicht überzogen werden. Dadurch stehen dem Haftsilan mit seinen siliziumfunktionellen Gruppen geeignete Reaktionspartner auf der Metalloberfläche zur Verfügung. Die auf der Legierungsoberfläche vorhandenen reaktiven Gruppen

der Oxidschicht stellen den Ausgangspunkt für eine chemische Reaktion zwischen dem Haftsilan und der Metalloberfläche dar (siehe Kapitel 2.3.3.2).

Prinzipieller Aufbau der Silane

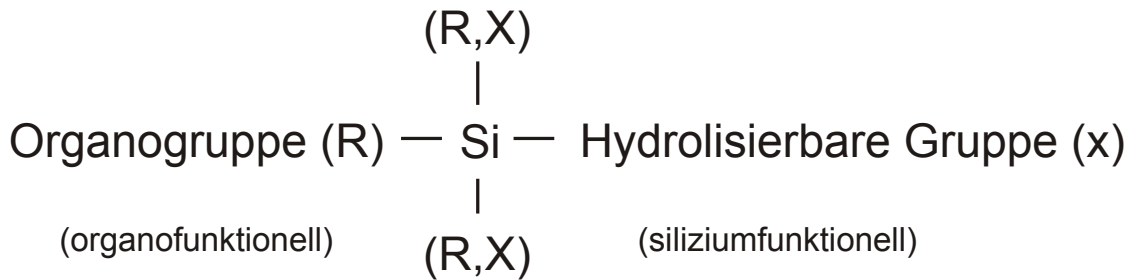


Abbildung 2.6: Prinzipieller Aufbau der Silane: Am Siliziumatom sind eine organofunktionelle und drei siliziumfunktionelle Gruppen gebunden

Da die Silane die Eigenschaft besitzen, mit silikatischen Stoffen eine gute Verbindung einzugehen, resultiert ein ausreichend hydrolyse-resistenter Verbund. Wird die Metalloberfläche mit einer Silikatschicht versehen, ist es möglich, unter Verwendung eines Haftsilans, einen hydrolyse-stabilen Metall-Kunststoff-Klebeverbund zu erreichen. Die Verbundsysteme, die auf der Basis von Haftsilanen beruhen, unterscheiden sich im Wesentlichen durch das Aufbringen der Silikatschicht auf die Metalloberfläche und dessen chemische Verbindung mit dem Adhäsiv [74].

2.5 Verbundsysteme auf Basis der Haftsilane

2.5.1 Das Silicoater-Verfahren

Das Silicoater-Verfahren wurde von MUSIL und TILLER an der Universität Jena entwickelt. Es wurde 1984 von der Fa. Kulzer auf den Markt gebracht. Die zu beschichtende Metalloberfläche wird vorbereitend mit Korund behandelt. Die Korngröße soll 250 µm und der Strahldruck 4 bar betragen. Die vom Hersteller vorgegebene Strahlzeit beträgt für Nichtelegierungen 30 Sekunden. Es sollen ausschließlich Einwegstrahlmittel zur Anwendung kommen. Die gestrahlte Metalloberfläche wird nochmals einer Reinigung unterzogen. Eventuelle Verunreinigungen und Staubpartikel werden mit Siliclean® (Fa. Kulzer) entfernt, dieses enthält Ethylacetat. Der zentrale Schritt des Silicoater-Verfahrens beinhaltet das flammenpyrolytische Auftragen einer etwa 100 nm dicken Silikatschicht. In eine Butan/Luft- bzw. Propan/Luft-Flamme wird eine siliziumorganische Verbindung Siliflamm® (Tetraethoxysilan) über einen Luftstrom in die Flamme eingespeist. Das Tetraethoxysilan wird in der Flamme auf 1000 °C bis 1500 °C erhitzt, dabei pyrolysiert und umgesetzt. Bei diesen Temperaturen erfolgt eine Aufspaltung der Silizium-Sauerstoff und der Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungen. Da nicht alle Silizium-Sauerstoff Gruppen aufgebrochen werden, entsteht keine reine Siliziumdioxidschicht. Die entstandene Schicht wird auf Grund ihres Kohlenstoffanteils als Silizium-Oxid-Kohlenstoff- ($\text{SiO}_x\text{-C}$)-Schicht bezeichnet. Als Folge entsteht eine poröse und elastische Schicht. Durch den Einbau dieser Gruppen werden die üblicherweise spröden Materialeigenschaften silikatischer Verbindungen vermindert. Durch die der Schicht verliehene Elastizität können stärkere mechanische Beanspruchungen toleriert werden. Nimmt die Zahl der Porositäten überdurchschnittlich zu, so nimmt auch die mechanische Festigkeit der Schicht ab. MUSIL und TILLER [73] fordern aus diesem Grund eine Schichtstärke von weniger als 0,1 µm. Eine visuelle Kontrolle der aufgetragenen Silikatschicht ist nicht möglich [71, 73, 74]. Die mittels Flammenpyrolyse aufgetragene Schicht ist über Adhäsionskräfte an die Metalloberfläche gebunden. Zusätzlich kommt

es zur Ausbildung chemischer Bindungen, die durch die lokal erreichten hohen Temperaturen der Flamme erzielt werden. Die organischen Gruppen der für die Klebung verwendeten PMMA- und Bis-GMA Kunststoffe können mit den hydrolysierten anorganischen Silikat-Gruppen, die sich auf der Metalloberfläche befinden, keine Bindung eingehen. Um einen Verbund zu erreichen, werden Haftvermittler auf Silan-Basis verwendet. (Silicoup ® Fa. Kulzer). Die Hydroxidgruppen der Haftsilane reagieren in einer Hydrolysereaktion, unter Abspaltung von Methanol, mit der auf die Metalloberfläche aufgetragenen Silikatschicht. Dabei kommt es zur Ausbildung stabiler Silizium-Sauerstoff-Silizium Bindungen. Mit seinem organischen Rest, der eine Methacrylatgruppe enthält, reagiert das Haftsilan mit dem Kunststoff. Zusätzlich kommt es zu einer Verkieselung der Haftsilane untereinander [23, 113].

Für das erfolgreiche Verkleben zweier Dentallegierungen ist ein Verbund zwischen dem Metall und dem Adhäsiv (Kompositklebstoff) notwendig. Durch den flammenpyrolytischen Auftrag der Silikatschicht werden die Prüfkörperoberflächen konditioniert. Dadurch wird die Voraussetzung für den Verbund zwischen Metall und Kompositklebstoff geschaffen.

2.5.2 Das Silicoater-MD-Verfahren

Das Silicoater-MD-Verfahren stellt eine Weiterentwicklung des Silicoater classico ® Verfahrens dar. Die Entwicklung des Silicoater-MD-Verfahrens hatte die Ausdehnung des chemischen Anteils der Haftung an NEM-Legierungen auch auf andere Legierungen zum Ziel. Die Vorteile des Silicoater-MD-Verfahrens gegenüber seinem Vorgänger liegen in der leichteren Handhabbarkeit sowie der visuellen Kontrollmöglichkeit der aufgetragenen Silikatschicht. Beim Silicoater-MD-Verfahren wird die SiO_x -Schicht thermisch bei ca. 300 °C eingebrannt. Der vor dem Brennvorgang aufzutragende Haftvermittler (Sililink ® Fa. Kulzer) enthält dreiwertige Chromionen und Tetraethoxysilan (Kieselolmoleküle und Vernetzer). Chrom-III-Verbindungen gehen unter besonderen Bedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur

von über 250 °C, eine stabile Verbindung mit den Silikaten der SiO_x -Schicht (Silan-Silikat-Kohlenstoffschicht) ein [109, 114]. Die Vorbehandlung der zu beschichtenden Metalloberfläche erfolgt analog zum Silicoater-Verfahren. Auf die mit Korund abgestrahlte und anschließend mit Siliclean gereinigte Metalloberfläche wird der Haftvermittler (Sililink ® Fa.Kulzer) aufgetragen. Dadurch wird eine dünne feuchtigkeitsstabile Metall-Interdiffusionsschicht erzeugt. In einem speziell für dieses Verfahren entwickelten Ofen (Silicoater-MD-Gerät) wird das zu verblendende Gerüst eingebracht. Die Brennführung des Ofens muss exakt auf die verwendete Legierung abgestimmt sein. Durch die Reaktivität der Legierungsoberfläche kommt es zur Anreicherung des Chromoxids an der Grenzfläche. Es kommt zur Ausbildung einer Schicht mit einem steigenden Chromgehalt in Richtung der Legierung [69, 109]. Durch den Brennvorgang kommt es zu einer Verankerung der Chrom-Oxide auf bzw. in der Metalloberfläche über Spinellstrukturen, Metallchromate oder Mischoxide. Beim Brennvorgang kommt es durch Kondensation der Kieselol- und Vernetzermoleküle zur Ausbildung einer Silikat (SiO_x)-Schicht über Sauerstoffbrückenbindungen, die an die dreiwertigen Chrombestandteile angekoppelt sind [114].

2.5.3 Das Rocatec-Verfahren

Das Rocatec-Verfahren ermöglicht die Silikatbeschichtung einer Dentallegierung innerhalb weniger Sekunden. Eine visuelle Kontrollmöglichkeit der aufgetragenen Silikatschicht ist mit bloßem Auge möglich. Das Grundprinzip des Rocatec-Verfahrens beruht im tribochemischen Aufbringen der Silikatschicht auf die Metalloberfläche. Mit Hilfe von mechanischer Energie werden chemische Bindungen erzeugt [22]. Das tribochemische Aufbringen einer Silikatschicht erfolgt durch einen Strahlprozess. Bei diesem Verfahren nutzt man die hohe kinetische Energie des Strahlgutes aus, das mit einer Geschwindigkeit von über 100 km/h auf die Metalloberfläche auftrifft. Im Aufschlagbereich der Korundkörper kommt es zum Auftreten hoher

Temperaturen, die zu lokalen Schmelzprozessen auf der Legierungsoberfläche in diesem Bereich führen [120]. Es kommt zu chemischen Reaktionen zwischen den Bestandteilen des Strahlgutes und der Legierungsoberfläche. Als Folge kommt es zur Bildung einer oberflächlichen keramischen Schicht. Die Verankerung dieser keramischen Schicht an der Legierungsoberfläche erfolgt tribochemisch. Die Energie für die Ausbildung der chemischen Bindungen entstammt der kinetischen Energie des Strahlgutes.

Für dieses Verfahren wurde von der Fa. ESPE der Rocatecor, ein spezielles Strahlgerät, entwickelt. Dieses Gerät enthält zwei Kammern, in denen das Strahlgut aufbewahrt wird. Beide Kammern lassen sich bei Bedarf separat nachfüllen. Durch einen Sensor innerhalb der Strahlkammer ist das Umschalten zwischen dem jeweiligen Strahlgut möglich. Der Arbeitsdruck des Gerätes beträgt 2,5 bar und wird durch einen Druckregler konstant gehalten.

Das eigentliche Beschichtungsverfahren unterteilt sich in zwei Schritte. Vorbereitend wird die Gerüstoberfläche mit Rocatec-Pre bei einem Arbeitsdruck von 2,5 bar gereinigt und aktiviert. Für das Vorstrahlen verwendet man Aluminiumoxidpartikel mit einer Korngröße von 110 μm [113]. In einem zweiten Schritt wird die Gerüstoberfläche mit Rocatec-Plus gestrahlt. Dieses Strahlgut enthält neben Korund eine Siliziumverbindung. Die einzelnen Aluminiumoxidpartikel sind mit einem speziellen Glas beschichtet. Beim Auftreffen der Partikel auf die Legierungsoberfläche kommt es zu lokalen Schmelzvorgängen, sowohl der Legierungsoberfläche, als auch der beschichteten Aluminiumoxidpartikel. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Silikatschicht auf der Legierungsoberfläche [40, 41]. Auf Grund der dunklen Verfärbung der gestrahlten Fläche ist eine gute optische Kontrolle der aufgetragenen Silikatschicht in diesem Bereich möglich. Für die erfolgreiche Gerüstkonditionierung ist auf das Einhalten des vom Hersteller vorgegebenen Abstandes von 1 cm zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und der Strahldüse zu achten. Anschließend erfolgt das Auftragen der Silanlösung. Diese ermöglicht den chemischen Verbund zwischen Silikatschicht und Klebkomposit.

Klebeverbindungen setzen einen erfolgreichen Verbund von Metall und Adhäsiv (Kompositklebstoff) voraus. Durch das in dieser Untersuchung Anwendung

findende Rocatec-Verfahren wurden die Prüfkörperoberflächen für den Klebe-Haft-Verbund konditioniert. Damit wurde die Voraussetzung für einen adhäsiven Verbund zwischen einer Metalllegierung und einem Kompositklebstoff geschaffen.

2.6 Haftfestigkeitsuntersuchungen

2.6.1 Haftfestigkeitsuntersuchungen für das Verbundsystem Schmelz-Kunststoff

Durch die Anwendung der Säureätzttechnik wird eine wesentliche Steigerung des Haftverbundes zwischen Schmelz und Komposit erreicht. Dabei werden die Haftwerte so weit gesteigert, dass sie die Kohäsionswerte des Schmelzes erreichen, was durch Schmelzausrisse bei der Bracketentfernung sowie bei In-vitro Untersuchungen an extrahierten Zähnen bestätigt wird [9, 30, 80]. BOWEN und RODRIGUEZ [4] geben die innere Verbundfestigkeit des Schmelzes mit $10,39 \text{ N/mm}^2$ an. Sie erweist sich als unüberwindbare Grenze des Schmelz-Kunststoff-Metall-Verbundsystems. Daraus ergibt sich, dass eine Erhöhung des Haftverbundes Schmelz-Komposit nur über eine Vergrößerung der Klebefläche bzw. durch eine retentive Gerüstgestaltung zu erreichen ist [30].

2.6.2 Haftfestigkeitsuntersuchungen für das Verbundsystem Metall-Kunststoff

Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen und Studien beschäftigten sich mit der Problematik des Metall-Kunststoff-Verbundes. Da die beiden Stoffe eine unterschiedliche chemische Struktur und damit verschiedene Materialeigenschaften aufweisen, ist ein dauerhaft stabiler Verbund unter In-vivo Bedingungen problematisch. Die Haftfestigkeit zwischen Komposit und Metall

sowie die Dauer des Haftverbundes stellt unter klinischen Bedingungen den limitierenden Faktor für die Lebensdauer einer adhäsiv befestigten zahnärztlichen Restauration dar.

Beim Versagen des Metall-Kunststoff-Verbundes werden verschiedene Bruchqualitäten unterschieden (siehe Abbildung 2.7). Beim adhäsiven Versagen der Klebeverbindung erfolgt ein Verlust der Kunststoffhaftung an der Metalloberfläche. Dieser Adhäsionsbruch tritt bevorzugt dann auf, wenn Legierungsart und Gerüstkonditionierung nicht aufeinander abgestimmt sind bzw. die Verarbeitung nicht den Herstellerangaben entsprechend erfolgte. Im feuchten Milieu der Mundhöhle werden die bindenden Valenzen auf der Metall- und Kunststoffgrenzfläche von Wassermolekülen besetzt und inaktiviert. Beim Kohäsionsbruch ist ein Bruch innerhalb des Kunststoffes zu beobachten. Auf Grund einer Überlastung der inneren Bindungskräfte des Kunststoffes kommt es zu einer Zerstörung der Molekülstruktur, was den Verlust der Haftung zur Folge hat. Beim Kombinationsbruch, der im klinischen Alltag dominiert, können beide Bruchtypen an einer Klebefläche nebeneinander auftreten .

Um die Verbundfestigkeit zwischen Komposit und Metall zu testen, wurden je nach spezifischer Fragestellung der Einfluss unterschiedlicher Lagerungsbedingungen verschiedener Metall- und Kompositmaterialien sowie unterschiedlicher Verbundverfahren und -mechanismen auf den Haftverbund untersucht. Dabei kamen unterschiedliche Prüfmethode zur Anwendung.

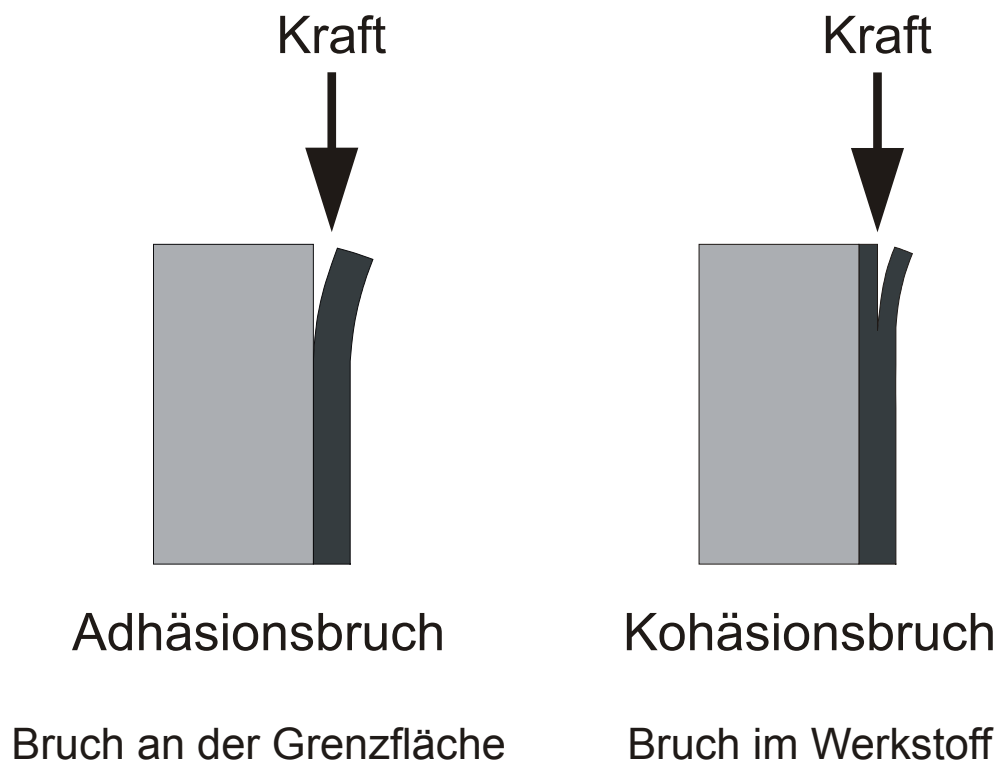


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung unterschiedlicher Bruchqualitäten

Zahlreiche Verbundfestigkeitsuntersuchungen erfolgten mit dem Rocatec-Verfahren. Die von BELDNER [2] durchgeführten Zugversuche mit einer Kobalt-Chrom-Legierung ergaben nach 30 Tagen Wasserlagerung eine geringfügige Zunahme der Verbundfestigkeit. Die Auswertung der Bruchqualität ergab fast ausschließlich kohäsive Brüche. GUGGENBERGER [22] untersuchte die Haftfestigkeit des Metall-Kunststoff-Verbundsystems im Zugversuch. Der Vergleich der Haftfestigkeitswerte nach Rocatec Beschichtung ergab legierungsunspezifische Haftwerte zwischen 12,3 und 15,9 MPa. In allen Fällen ergab die Untersuchung der Bruchqualität das Vorliegen rein kohäsiver Brüche im Kunststoff. Die Durchführung von Langzeitversuchen zur künstlichen Alterung des Metall-Kunststoff-Verbundes ergab nach 30 Tagen Wasserlagerung einen Anstieg der Haftfestigkeit. Danach ist ein Abfall der Verbund-

festigkeit festzustellen, deren Minimum nach 365 Tagen erreicht wird. KERN [39] stellt nach 30tägiger Lagerung im Kunstspeichel ebenfalls eine Erhöhung der Verbundfestigkeit fest. Nach Angaben der Fa. ESPE in der Patentschrift zum Rocatec-Verfahren wurden Haftfestigkeitswerte für die NEM-Legierungen Wiron® 88 (Nickel-Chrom-Legierung) und Wironit® (Kobalt-Chrom-Legierung) mit 13,2 und 16,7 MPa nach Wasserlagerung und Thermocycling erreicht [14]. ROSENTRITT et al. [97] konnten nach Konditionierung einer Kobalt-Chrom-Legierung mit dem Rocatec-Verfahren eine Metall-Kunststoff-Verbundfestigkeit von ca. 13 MPa erreichen. Nach Oberflächenkonditionierung einer NEM-Legierung mit dem Silano Pen®, dessen Wirkung auf dem Prinzip des flammenpyrolytischen Auftragens der Silikatschicht basiert, konnten MUSIL et al. [14] nach 5000 Zyklen Temperaturwechsellast Verbundfestigkeitswerte von 33 MPa messen. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach dem Ergänzungsentwurf zur ISO 10477 [34].

Die Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die erzielten Verbundfestigkeitswerte verschiedener Autoren. Die Untersuchungen erfolgten unter Berücksichtigung diverser klinischer Parameter mit dem Ziel, die Verhältnisse im oralen Milieu zu simulieren.

Autor	Literatur	Verbundfestigkeit [MPa]	Legierung	Verfahren
-------	-----------	-------------------------	-----------	-----------

SCHERVERSUCH

WIRZ et al.	[118]	16	Kobalt-Chrom	Rocatec
		32	Nickel-Chrom	Rocatec
		18,5	Kobalt-Chrom	Silicoater MD
		20,2	Nickel-Chrom	Silicoater MD
TILLER et al.	[114]	19	Kobalt-Chrom	Silicoater MD
GÖBEL et al.	[17]	19	Palladium-Basis	Silicoater MD
		17	Palladium-Basis	Rocatec
		19	Hochgoldhaltig	Rocatec
		12	Hochgoldhaltig	Silicoater MD
YILMAZ et al.	[121]	14,4	Titan	Silicoater MD
		16,1	Kobalt-Chrom	Silicoater MD
DREWNIOK	[11]	10,5	Kobalt-Chrom	Silicoater
MATHEY	[66]	20	Kobalt -Chrom	Silicoater

ZUGVERSUCH

DREHER	[10]	37	Kobalt-Chrom	Rocatec
		25	Kobalt-Chrom	Silicoater MD
PFEIFFER	[83]	18	Nickel-Chrom	Silicoater MD
BELDNER	[2]	25,5	Nickel-Chrom	Rocatec
		29	Kobalt-Chrom	Rocatec
GUGGENBERGER	[22]	12,3	Nickel-Chrom	Rocatec
		14,9	Kobalt-Chrom	Rocatec
SEIFERT	[100]	12,5	Kobalt-Chrom	Rocatec
		18	Kobalt-Chrom	Silicoater MD

Tabelle 2.2: Verbundfestigkeitswerte verschiedener Autoren für das Silicoater-, Silicoater-MD-, und das Rocatec-Verfahren für den Scher- und Zugversuch. Die Angaben entstammen den angegebenen Literaturstellen

2.6.3 Die Verbundfestigkeit verschiedener Dentallegierungen in Abhängigkeit zum Oberflächenkonditionierungsverfahren

Auf Grund der mechanischen Eigenschaften werden für die Herstellung von Klebebrücken bevorzugt Nichtedelmetalllegierungen verwendet. Diese haben im Vergleich zu Edelmetalllegierungen ein höheres Elastizitätsmodul und eine größere Härte bei vergleichbarer Dehngrenze [65]. Im Vergleich zu anderen Legierungstypen lässt sich mit Nichtedelmetalllegierungen (besonders Kobalt-Chrom-Legierungen) durch das Silikatisieren ein dauerhafter und stabiler Metall-Kunststoff-Verbund erreichen. Nicht jeder Legierungstyp eignet sich für einen dauerhaft festen Silanhaftverbund. Hochgoldhaltige- und Palladium-basislegierungen sind dafür ungeeignet. NEM-Legierungen, insbesondere die korrosionsresistenten Kobalt-Chrom-Legierungen, sind dagegen wesentlich besser geeignet [119]. Die zum gegenwärtigen Zeitpunkt existierenden drei hauptsächlich Anwendung findenden Silikatisierungsverfahren unterscheiden sich in der Technologie des Aufbringens der Silikatschicht (siehe Kapitel 2.5). Die Wahl der zu verwendenden Legierung sowie das Silikatisierverfahren ist für einen dauerhaften hydrolysestabilen Metall-Kunststoff-Verbund von maßgeblicher Bedeutung. Das Ziel der Entwicklungsbemühungen, ein legierungsunabhängiges Verfahren zur Oberflächenkonditionierung zu entwickeln, konnte bis zum heutigen Zeitpunkt nicht realisiert werden [2, 65]. Durch die Verwendung von Panavia Ex ® (Fa. Kuraray, Osaka) lassen sich abgestrahlte Oberflächen ohne jede Oberflächenkonditionierung hydrolysestabil miteinander verbinden [2]. Eine besonders hohe Haftfestigkeit zeigte dabei der Verbund von Panavia Ex ® mit einer Nickel-Chrom-Legierung und Panavia Ex ® mit einer Kobalt-Chrom-Legierung [2].

Bei Panavia Ex ® handelt es sich um einen Kunststoff auf Bis-GMA Basis. Die zu verklebenden Flächen werden mit dem dazugehörigen Alloy Primer konditioniert, es handelt sich bei diesem um ein phosphatmodifiziertes Monomer. Die Phosphorsäuregruppen des Alloy Primers haften auf chemischer Basis an den Nichtedelmetallatomen, während die Doppelbindungen zum anderen Molekülende mit den Kunststoffmonomeren kopolymerisieren [89]. Der

Härtungsmechanismus erfolgt über eine Polymerisationsreaktion. Bei klinischer Anwendung erfolgt der Auftrag des ED Primers auf die Zahnoberfläche. Kommt das Komposit mit dem ED Primer in Kontakt, beginnt es auszuhärten. Der ED Primer dient als Katalysator für die Polymerisation und erhöht die Haftkraft am Zahn. Die im PANAVIA F ® enthaltenen Katalysatoren führen gleichzeitig zum Aushärten des ED Primers. PANAVIA F ® enthält eine spezielle Komposition von Natriumfluorid. Die Fluoridionen werden langsam aus dem Material freigesetzt und bewirken eine karioprotektive Wirkung.

2.7 Faktoren, die den Metall-Kunststoff-Verbund beeinflussen

Mit dem Zeitpunkt der Herstellung des Metall-Kunststoff-Haftverbundes, unterliegt dieser dem Prozess der natürlichen Degradation. Es existieren eine Reihe von Faktoren, durch die die Dauerhaftigkeit des Klebeverbundes im oralen Milieu beeinflusst wird (siehe Kapitel 2.2.3). Der Haftverbund ist in der Mundhöhle einer Vielzahl von chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Um bei In-vitro Untersuchungen die Degradation des Haftverbundes zu simulieren, wird der Verbund einer künstlichen Alterung unterzogen. Dafür wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Aufgrund der Komplexität der Belastungen In-vivo ist eine künstliche Simulation dieser Vorgänge nicht einfach. Möglichkeiten der künstlichen Alterung sind durch die Temperaturwechselbelastung, den Kochversuch sowie die Lagerung in künstlichem Speichel gegeben. Im Rahmen von Untersuchungen zur künstlichen Alterung kommt nach TILLER und MUSIL der Temperaturwechsellast besondere Bedeutung zu. Der Kochversuch, als eine Form der Schnelltestung, ist einer ca. 30tägigen Wasserlagerung gleichzusetzen. Ihren Untersuchungen zufolge führt dieses Verfahren zu einer größeren Spaltbildung zwischen Metall und Kunststoff. Das bedeutet, dass der Verbund durch den Kochversuch stärker belastet wird, als durch die Temperaturwechselbelastung.

2.8 Prüfverfahren für den Verbund Metall-Kunststoff

Um die Haftfestigkeit des Metall-Kunststoff-Verbundes zu testen, existiert bis zum heutigen Zeitpunkt kein standardisiertes Prüfverfahren. In den verschiedenen Untersuchungen, die sich mit dieser Problemstellung befassten, kamen je nach der spezifischen Fragestellung des Autors unterschiedliche Prüfmethoden zum Einsatz. Aus diesem Grund sollte der Vergleich von Ergebnissen aus verschiedenen Untersuchungen mit Bedacht erfolgen. Dabei sollten stets die Unterschiede zum eigenen Versuchsaufbau sowie die Vielzahl der Faktoren, die Einfluss auf die Messergebnisse haben können, berücksichtigt werden. Die Belastungen, denen eine adhäsiv befestigte Konstruktion im Mund ausgesetzt ist, lassen sich in Druck-, Zug- und Scherkräfte unterteilen. Bei der praktischen Durchführung treten jedoch Unterschiede auf. Da sich die einzelnen Prüfverfahren in ihrer Spezifik voneinander unterscheiden, lassen sie sich nicht miteinander vergleichen. Mit jedem Prüfverfahren ist es möglich, die spezifischen Besonderheiten eines Haftverbundes zu verdeutlichen. Daraus ergibt sich, dass auch verschiedene Prüfanordnungen innerhalb eines Prüftestes nur bedingt miteinander verifizierbar sind. Vergleichende Aussagen zu einem Haftverbund sind nur mit ein und demselben Prüfverfahren möglich [110]. Da der Metall-Kunststoff-Verbund auch durch andere Kräfte beeinflusst wird, die einer Trennung entgegenwirken, ist die Ermittlung realer Haftfestigkeitswerte nur theoretisch möglich. Der Scherfestigkeitsprüfung kommt nach der Meinung von TILLER [110] bei der Simulation der Kräfte, die unter Kaubelastung im Mund auftreten, die größte praktische Bedeutung zu. Seit 1998 existiert für die Standardisierung der Scherfestigkeitsprüfung von adhäsiven Metall-Kunststoff-Verbunden ein ISO Norm-Entwurf. Mit Hilfe dieses Ergänzungsentwurfes zur ISO 10477 [33] ist es möglich, die minimale Festigkeit einer adhäsiven Kunststoff-Metall-Verbindung nach einer vorgeschriebenen künstlichen Alterung zu prüfen. Diesem Norm-Entwurf liegen definierte Angaben zur Versuchsdurchführung, zum Versuchsaufbau, zum Versuchsablauf sowie zur Herstellung der Prüfkörper zu Grunde, die in den Arbeiten von ZURMÜHL [122] und LIUZZI [50]

ausführlich beschrieben worden sind. Für die Erstellung eines Prüfverfahrens ist es von maßgeblicher Bedeutung, dass die verwendeten Prüfkörper einer Testserie untereinander identisch sind. Die Zahl der Prüfkörper soll so gewählt werden, dass sich aus ihr statistisch relevante Daten ableiten lassen. Der Versuchsaufbau und der Versuchsablauf sollten so gestaltet sein, dass sie jederzeit von einer anderen Person reproduziert werden können.