

Aus dem Zentrum für Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

Dissertation

Einsatz von PEEK-Classix® als Basismaterial für die Herstellung CAD/CAM
gefertigter Provisorien - eine werkstoffkundliche Studie

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae (Dr. med.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Ralf Wagner

Berlin

Gutachter:

1. PD Dr. W.-D.Müller
2. Prof.Dr.K.Böning
3. Prof.Dr.St.Wohlfahrt

Berlin: 30.11.2012

Inhaltsverzeichnis	3
1 Einleitung	6
2 Literatur	8
2.1 Historischer Überblick	8
2.2 Aufbau von PEEK	9
2.2.1 Strukturformel	10
2.3 Eigenschaften von PEEK	10
2.3.1 Physikalische Eigenschaften	10
2.3.2 Chemische Beständigkeit	12
2.4 Verarbeitung und Bearbeitung sowie Einsatzmöglichkeiten von PEEK	13
2.4.1 Verarbeitung	13
2.4.1.1 Extrusion	14
2.4.1.2 Spritzguss	14
2.4.1.3 Selektives LASER Sintern	15
2.4.2 Anwendungen von PEEK	16
2.4.3 Biokompatibilität von PEEK	19
2.5 Provisorische K&B Materialien	24
3 Problemstellung	29
4 Aufgaben- und Zielstellung	30
5 Material und Methode	31
5.1 Materialien	31
5.2 Methoden	32
5.2.1 Prüfkörperherstellung	33
5.2.2 Biegefestigkeit	37
5.2.3 Härteprüfung	40
5.2.4 Rauheit	42
5.2.5 Randwinkel	44
5.2.6 Wasseraufnahme	45
5.2.7 Oberflächenbearbeitung	46
5.2.8 Druck-Scherverbundfestigkeitsprüfung	47
5.2.9 Mikroskopie	50
5.3 Statistik	52

6	Ergebnisse	53
6.1	PEEK-Classix® als Gerüstwerkstoff	53
6.1.1	Biegefestigkeit von PEEK-Classix®	54
6.1.2	Härte von PEEK-Classix®	55
6.1.3	Rauheit von PEEK-Classix® nach Abstrahlen	57
6.1.4	Benetzung von PEEK-Classix® nach unterschiedlicher Oberflächenbearbeitung	59
6.1.5	Wasseraufnahme und Verfärbung von PEEK-Classix®	62
6.2	PEEK-Classix® mit Verblendung	63
6.2.1	Verbundfestigkeit nach unterschiedlicher Oberflächenbearbeitung	63
6.2.2	Verbundfestigkeit nach Bearbeitung mit silanisiertem Strahlgut	69
6.2.3	Biegefestigkeit im Verbund	72
6.2.4	Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Probendicke und dem PEEK Anteil	73
6.3	DC-Tell® als Vergleichsmaterial	75
6.3.1	Biegefestigkeit des Gerüstwerkstoffs DC-Tell® [Polyamid]	75
6.3.2	Biegefestigkeit DC-Tell® mit Verblendung	77
6.3.3	Verbundfestigkeit DC-Tell® mit Verblendung	78
7	Diskussion	79
8	Schlussfolgerung	85
9	Zusammenfassung	87
10	Literatur	89
11	Anhang	94
11.1	Abbildungsverzeichnis	94
11.2	Tabellenverzeichnis	98
12	Eidesstattliche Erklärung	99
13	Danksagung	100

Abkürzungsverzeichnis

σ_b	Biegefestigkeit [MPa]
σ_{VFK}	Verbundfestigkeit [MPa]
3D-Gerüste	dreidimensionale Gerüste
Al_2O_3	Aluminiumoxyd / Korund
Bis-GMA	Bis-Glycedyldimethacrylat
CAD	Computer aided design
CAM	Computer aided manufacturing
CNC	Computer Numeric Controlled
CO_2	Kohlendioxyd
D	Durchmesser [mm]
DIN	Deutsche Industrie Norm
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EN	Europäische Norm
F	Kraft [N]
FDA	Food and Drug Administration
FE Berechnungen	Finite Element Berechnung
H_2SO_4	Schwefelsäure
HA	Hydroxylapatit
HIP	Hot isostatic pressed
HV	Vickers Härte
ISO	International standard organization
K&B	Kronen und Brücken
LASER	Light amplification by stimulated emission of radiation
LM	Lichtmikroskop
M_b	Biegemoment [Nmm]
MG63	Knochenzelllinie
MMA	Methylmethacrylat
PA	Polyamid
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SASO-2	Human osteogenic sarcoma cell line
SLM	Selective LASER Melting
SLS	Selektives LASER Sintern
TEGDMA	Triethylendimethacrylat
TiO_2	Titandioxyd
TTEGDMA	Tetraethylendimethacrylat
TWL	Thermische Wechsellagerung
UDMA	Urethandimethacrylat
W	Widerstandsmoment [mm ³]
ZrO_2	Zirkoniumdioxyd

1. Einleitung

Kunststoffe finden im dentalen Bereich eine sehr breite Anwendung. Sie bieten vor allem durch das geringe Gewicht und die vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten Vorteile gegenüber Metallen, Legierungen und Keramiken. Dennoch reichen die Eigenschaften wie Dauerbiegefestigkeit und Wasseraufnahme sowie damit verbundene Verfärbungen nicht aus, um z.B. für die Herstellung von Langzeitprovisorien, Implantat-Abutments und Implantat-Aufbauten eingesetzt zu werden. So werden sie nur für die Herstellung von Provisorien mit kurzer Liegedauer eingesetzt, wobei bisher hauptsächlich auf Kunststoffe wie Polyoxymethylen (POM) [Chabrier et al., 1999]; [Muellerleile and Freeman, 1994]; [Damore et al., 1994]; [Gerlach et al., 2002]] und Polymethylmethacrylat (PMMA) [Schroeder and Wassmann, 2001]; [Mahieux and Reifsnider, 2002]; [Gerlach et al., 2002] sowie Polyamid [Kappert 1998] zurückgegriffen wurde.

Polyether-Ether-Keton (PEEK) ist ein relativ neues Polymer und scheint die oben genannten Nachteile nicht aufzuweisen. Seit Mitte der 90ziger Jahre ist es die Firma Invibio [GB], die sich um die Herstellung und Entwicklung entsprechend einsetzbarer Rohmaterialien und daraus gefertigter Medizinprodukte bemüht, wie das Beispiel des 1999 von der FDA (Food and Drug Administration) zugelassenen Spine cage (künstliche Wirbelkörper) zeigt.

Für den Einsatz dieses Materials in der Zahnheilkunde wurden parallel dazu mit unterschiedlichen Füllstoffen und Farbstoffen versetzte PEEK Rezepturen entwickelt. Die Firma Dentanium Technologies[CH](Dentanium Technologies) nahm sich dieses besonderen Einsatzgebietes an und begann mit der Entwicklung von speziell für den zahnärztlichen Bereich angepassten Polymermassen auf der Basis von PEEK-Optima[®]. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Entwicklung von speziellen, im Techniklabor einsetzbaren, Spritzgießmaschinen gelegt. Allerdings fehlen bisher Daten zur Indikation und zur Verbundfestigkeit in Verbindung mit Verblendkunststoffen.

Anliegen dieser Arbeit war es, den Einsatz einer PEEK Variante der Firma Invibio, mit dem Namen PEEK-Classix[®] [Invibio] für die Anwendung in CAD/CAM

Maschinen für die Herstellung von Langzeitprovisorien zu testen. Es sollte geprüft werden, ob und wenn ja wie, sich die Eigenschaften dieses Materials im Zuge der Bearbeitung verändern und wie der Verbund zu einem Verblendkunststoff hergestellt und optimiert werden kann.

2. Literatur

2.1. Historischer Überblick

Kunststoffe werden schon lange in der Medizintechnik eingesetzt. Jedoch weisen herkömmliche Kunststoffe entscheidende Nachteile gegenüber Metallen oder Keramiken auf. Das Hochtemperaturthermoplast Polyetheretherketon (PEEK) wurde in den Laboren der ICI Corporation [Polytron Kunststofftechnik GmbH] 1978 entwickelt. Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften wurde dieser Kunststoff zunächst hauptsächlich im Maschinenbau und in der Autoindustrie eingesetzt. Die Firma Victrex [VICTREX] befasst sich seit 1993 mit der Weiterentwicklung. Sie führte PEEK zu dem bekanntesten und am häufigsten eingesetzten Hochleistungskunststoff.

Inzwischen werden aus PEEK hergestellte Biomaterialien erfolgreich für verschiedene Applikationen eingesetzt. Abbildung 2-1 zeigt dazu einige Beispiele.



Abbildung 2-1: Beispielanwendungen in der Medizin, von links: künstliche Wirbelkörper, Modell in Anwendung, Verankerungsschrauben und künstliches Fingergelenk [Dentanium Technologies]

Die unnatürliche, dunkle Färbung des Ausgangsmaterials ließ PEEK zunächst für zahnärztliche Anwendungen ungeeignet erscheinen. Erst durch die Möglichkeit die Farbe des Materials durch den Zusatz von verschiedenen Farb- und Zusatzstoffen variieren zu können, wird PEEK auch für den Einsatz in der Zahnmedizin, u.a. für Provisorien, Langzeitprovisorien und Abutments [Kirsch, 2002] interessant.

Im Folgenden werden grundlegende Eigenschaften sowie Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

2.2 Aufbau von PEEK

PEEK wird durch nucleophile Substitution aus aromatischen Dihalogeniden, z.B. 4,4-Difluorbenzophenon, und Bis-Phenolatsalzen hergestellt. Letztere werden unmittelbar vor der Reaktion durch Zusatz von Natriumcarbonaten zu Hydrochinon erzeugt. PEEK ist ein aromatisches, lineares Polymer mit teilkristalliner Struktur.

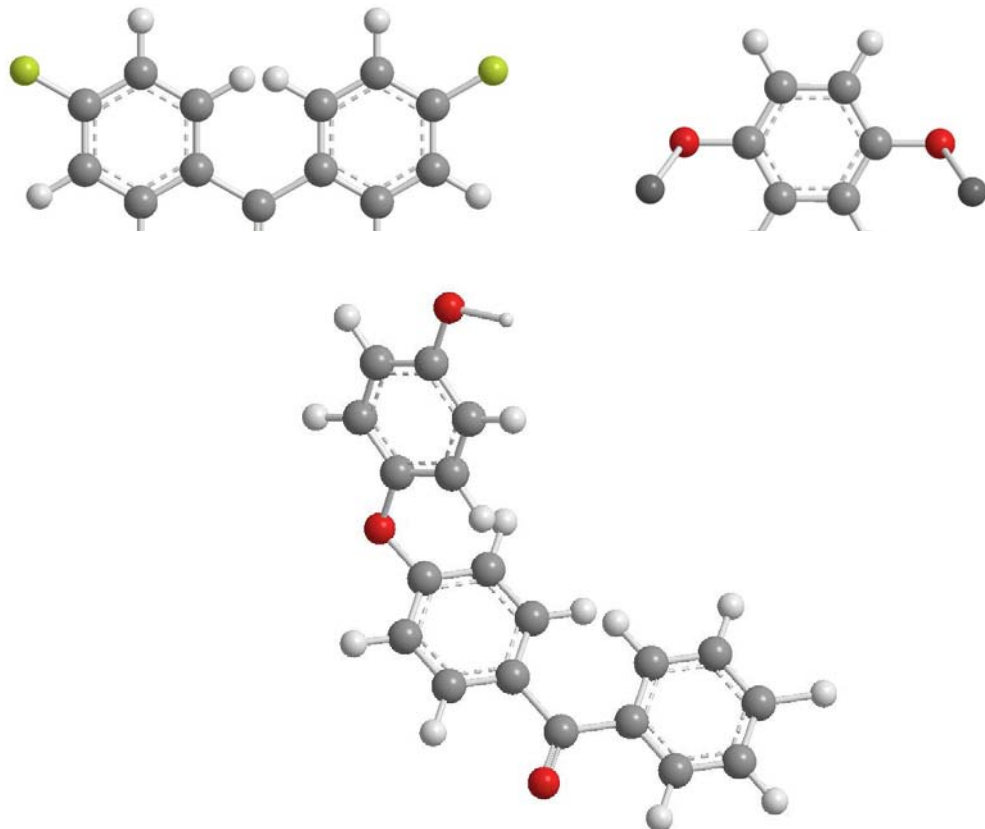


Abbildung 2-2: Struktur der Ausgangsstoffe: links oben : aromatisches Dihalogenid
rechts oben: Bis-Phenolatsalz
darunter : PEEK

gelb: Chloratom
rot : Sauerstoffatom
grau: Kohlenstoffatom
weiß: Wasserstoffatom

Der Reaktionsverlauf wird über die Temperatur kontrolliert und gesteuert. Als Ergebnis erhält man Polymerkugeln, die in einem weiteren Schritt gereinigt werden. Für die Anwendung als Biomaterial ist eine spezielle Reinigung und sorgfältige Trocknung erforderlich. Das so erhaltene Granulat kann dann in

Spritzgussmaschinen zu Formkörpern bzw. Rohlingen verarbeitet werden. PEEK ist in einer Vielzahl von Variationen für unterschiedlichste Anwendungen erhältlich.

2.2.1 Strukturformel

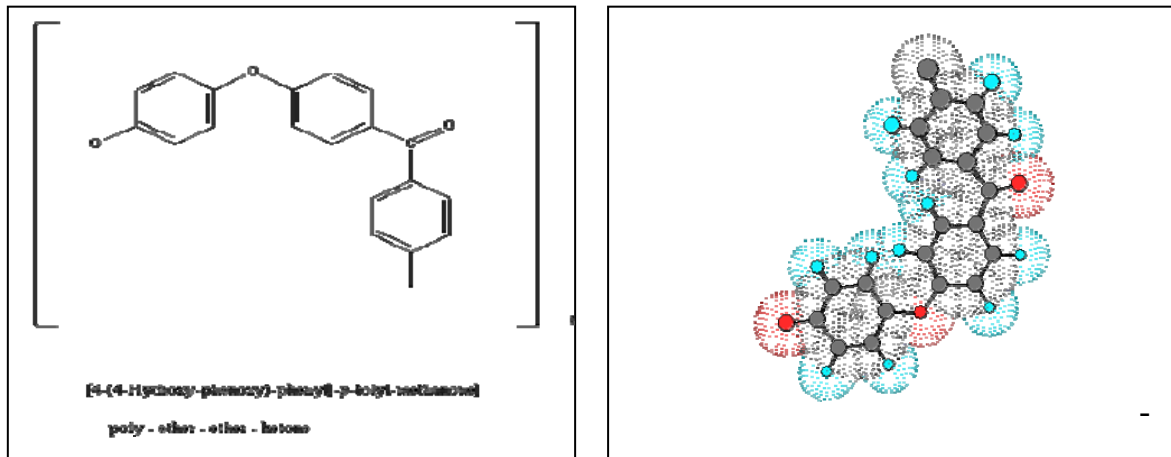


Abbildung 2-3: Strukturformel von PEEK 3-D Ansicht von PEEK [Chem-Draw 7.0]

In Abbildung 2-3 ist die Strukturformel des Kettensegmentes für das Polymer, sowohl in 2-D als auch 3-D Ansicht, dargestellt. Die Verknüpfung der Benzenmoleküle über eine Ether [-O-], als auch eine Carbonyl-[C=O] Gruppe erklären die Teilkristallinität und damit hohe Stabilität, sowie die geringe Wasseraufnahme.

2.3 Eigenschaften

2.3.1 Physikalische Eigenschaften

PEEK zählt mit einer Glas temperatur von 143°C zu den thermoplastischen Werkstoffen und ist bis ca. 152°C formstabil. Die Formstabilität lässt sich durch Faserverstärkung bis auf ca. 315°C [ISO R 75] anheben. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 334°C. PEEK ist resistent gegenüber Wasser, Hochdruckwasserdampf und ionisierender Strahlung. Durch Sterilisationsvorgänge wie zum Beispiel:

- Hitzesterilisation bei 170°C-180°C
- Feucht-Hitzesterilisation bei 200°C/1bar
- Sterilisation mit Gamma Strahlung

ändern sich die physikalischen Eigenschaften nicht.

Die Dichte beträgt im kristallinen Zustand $1,32 \text{ g/cm}^3$ und im amorphen Zustand $1,26 \text{ g/cm}^3$ [ISO R 1183]. Der kristalline Anteil in der Struktur kann bis zu 35% betragen. PEEK nimmt bei Lagerung in Wasser bei 23° C innerhalb von 24h nur maximal 0,5% Wasser auf.

Die Zugfestigkeit beträgt bei einer konstanten Geschwindigkeit von 50mm/min bei 23° C $\sigma = 97 \text{ N/mm}^2$ und bei 250° C noch $\sigma = 12 \text{ N/mm}^2$, bestimmt nach ISO R 527. PEEK weist eine Elastizitätsgrenze von 5% und eine Dehngrenze beim Riss [strain until failure] von $>60\%$ (23° C /ISO R 527) bei einer Geschwindigkeit von 50mm/min auf. Das E-Modul, nach ISO R 178, ist temperaturabhängig und liegt zwischen $4,1 \text{ GPa}$ (23° C) und $0,3 \text{ GPa}$ (250° C). Analoges gilt für die Biegefestigkeit, mit Werten zwischen 170 MPa bei 23° C und 13 MPa bei 250° C , veranschaulicht in Abbildung 2-4 und 2-5.

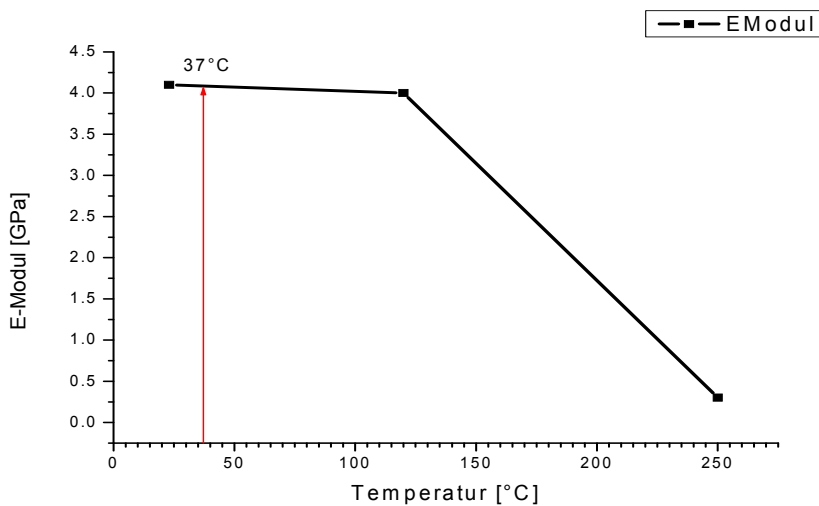


Abbildung 2-4: E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur [nach Datenblatt Victrex]

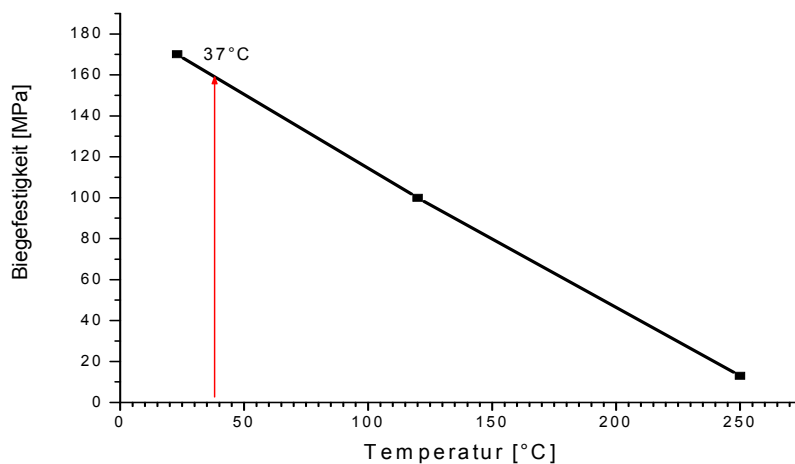


Abbildung 2-5: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [nach Datenblatt Victrex]

Es ist bekannt, dass in biologischen Medien nur geringe Mengen von Proteinen an PEEK adsorbieren. Es sind keine anderen Reaktionen mit biologischen Substanzen bekannt.

PEEK weist in reiner Form die höchste Bruchdehnung, d.h. Elastizität und Schlagfestigkeit auf. Es sind andere mechanische Eigenschaften, wie Bruchfestigkeit, Biegefestigkeit und das Elastizitätsmodul durch folgende Verfahren deutlich zu steigern.

Das Einmischen von Glasfasern zu reinem PEEK, führt zu einer erhöhten Bruchdehnung und Biegefestigkeit, sowie einer Vergrößerung des Elastizitätsmoduls. Das glasfaserverstärkte PEEK zeigt bei Temperaturerhöhung ein Ansteigen der Bruchdehnung und der Schlagfestigkeit. Die thermische Ausdehnung ist geringer als bei reinem Material, so dass glasfaserverstärktes PEEK in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden kann.

Die Zumischung von Kohlefasern zu reinem PEEK erhöht die Bruchdehnung, die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul nochmals deutlicher als beim Einmischen von Glasfasern. Kohlefaserverstärktes PEEK weist zudem eine deutlich verbesserte Wärmeleitfähigkeit auf [Mayer et al., 1999]; [Li et al., 2001]; [Denault and Dumouchel, 1998].

PTFE [Polytetrafluorethylen] als Zusatz verbessert die Bearbeitbarkeit des Materials. Aufgrund der damit verbundenen sehr guten Schmiereigenschaften wird dieses Material für Maschinenlager eingesetzt [ZEUS, 2005; Zhang et al., 2002].

Anorganische Füllstoffzusätze in Form von Metalloxiden, z.B. Titaniumdioxid [TiO₂] oder Keramiken, z.B. Zirkoniumdioxid [ZrO₂], können die Eigenschaften von PEEK ebenfalls beeinflussen. Neben der Festigkeitssteigerung steht dabei vor allem die Möglichkeit im Vordergrund, verschiedene farbige Grundwerkstoffe herstellen zu können [Chabrier et al., 1999; Friedrich et al., 1993].

2.3.2 Chemische Beständigkeit

PEEK wird von den meisten Chemikalien nicht angegriffen, es kann nur in konzentrierter Schwefelsäure [H₂SO₄] partiell angelöst werden. Damit verbunden, scheint PEEK also auch für den Einsatz im Testraum Mundhöhle entsprechend beständig und dauerhaft stabil zu sein.

2.4 Verarbeitung und Bearbeitung sowie Einsatzmöglichkeiten

2.4.1 Verarbeitung

Je nach Einsatzgebiet stehen vielfältige Technologien zur Verarbeitung des Polyetheretherketons zur Verfügung. Danach kann aus Pulvern oder Pellets des Grundmaterials durch Spritzgießen, Extrudieren oder selektivem LASER Sintern [SLS] ein Bauteil oder auch nur ein Halbzeug hergestellt werden. Letzteres kann dann zum Beispiel in CNC Fräsmaschinen weiter bearbeitet werden, wie schematisch in der Abbildung 2-6 dargestellt ist.

Die in Spritzgussverfahren hergestellten Bauteile bzw. die extrudierten Bauteile lassen sich zusätzlich beschichten, metallisieren oder Druckumformen.

Es haben sich in den letzten Jahren durch die Entwicklung von Verfahren, PEEK auch als Beschichtungswerkstoff einzusetzen, einige neue Anwendungsbereiche ergeben. Mittels elektrostatischem Sprühen, Dispersionsbeschichten oder Flammenspritzen lässt sich das Polymer nahezu auf jede metallische Oberfläche auftragen [Victrex].

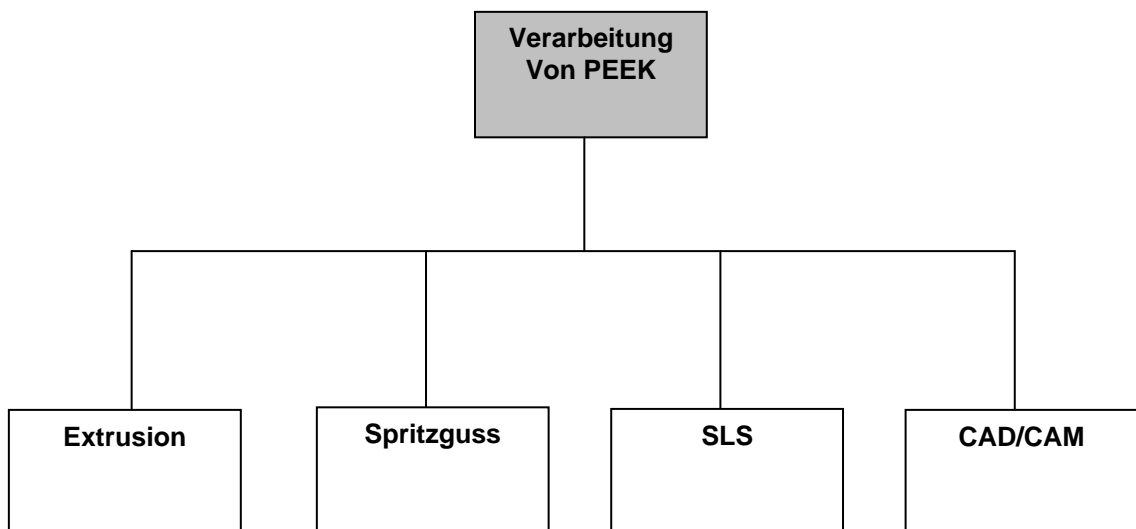


Abbildung 2-6: Verarbeitungsmöglichkeiten von PEEK [SLS =Selektives LASER Sintern, CAD/CAM = Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing]

2.4.1.1 Extrusion

Bei der Extrusion (v. lat.: extrudere = hinausstoßen, -treiben) werden Kunststoffe oder andere zähflüssige, härtbare Materialien in einem kontinuierlichen Verfahren

durch eine Düse gepresst. Dazu wird der Kunststoff -das **Extrudat**- zunächst durch einen Extruder [auch Schneckenpresse genannt] mittels Heizung und innerer Reibung aufgeschmolzen und homogenisiert. Weiterhin wird im Extruder der für das Durchfließen der Düse notwendige Druck aufgebaut. Nach dem Austreten aus der Düse erstarrt der Kunststoff meist in einer wassergekühlten Form. Das Anlegen von Vakuum bewirkt, dass sich das Profil an die Formwand anpresst und somit die Formgebung abgeschlossen wird. Der Querschnitt des so entstehenden geometrischen Halbzeuges entspricht der verwendeten Düse oder Form. Die möglichen Fertigungstoleranzen bewegen sich im Bereich von +/- 0,05 mm [Jen et al., 2001].

Auf diese Weise lassen sich Füllstoffe, wie anorganische Pulver oder Glasfasern nahezu homogen in die Polymermatrix einbringen. Die so hergestellten Halbzeuge können dann mit Hilfe von CAD/CAM Arbeitsplätzen zu den gewünschten Bauteilen verarbeitet werden.

2.4.1.2 Spritzguss

Das Spritzgießen [oft umgangssprachlich auch als Spritzguss oder Spritzgussverfahren bezeichnet] ist ein Urformverfahren, welches hauptsächlich in der Kunststoff-Verarbeitung eingesetzt wird. Mit diesem Verfahren lassen sich wirtschaftlich, direkt verwendbare Formteile in großer Stückzahl herstellen. Dazu wird mit einer Spritzgießmaschine der jeweilige Werkstoff, beziehungsweise die Formmasse, in einer Spritzeinheit plastifiziert und in ein Spritzgießwerkzeug eingespritzt. Der Hohlraum, die Kavität, des Werkzeugs bestimmt die Form und die Oberflächenstruktur des fertigen Teils. Es sind heute Teile von wenigen zehntel Gramm bis in den zweistelligen Kilogramm-Bereich herstellbar. Mit dem Spritzgießen lassen sich Gegenstände mit hoher Genauigkeit, wie zum Beispiel für die Feinwerktechnik, und/oder Massenprodukte in kurzer Zeit herstellen. Dabei kann die Oberfläche des Bauteiles nahezu frei gewählt werden. Glatte Oberflächen für optische Anwendungen, Narbungen für berührungsfreundliche Bereiche, Muster und Gravuren lassen sich herstellen. Das Spritzgussverfahren ist nur für größere Stückzahlen wirtschaftlich sinnvoll. Die Kosten für das Werkzeug machen einen großen Teil der notwendigen Investitionen aus. Selbst bei einfachen Werkzeugen ist die Schwelle der Wirtschaftlichkeit erst bei einigen

tausend Teilen erreicht. Dafür können die Werkzeuge, abhängig von der verwendeten Formmasse, für die Herstellung von bis zu einigen Millionen Teilen verwendet werden [1].

2.4.1.3 SLS–Technik [selective LASER sintering]

Bei der SLS- bzw. auch SLM- Technik [selective LASER melting] werden aus Pulvern komplizierte geometrische Strukturen durch Verschmelzen der Pulverteilchen hergestellt. Auf Grund der guten Fokussierbarkeit der LASER Strahlung ist die Herstellung sehr feiner und präziser Werkstücke möglich, wie am Beispiel in Abbildung 2-7 zu erkennen. Voraussetzung dafür sind eine möglichst einheitliche Pulverteilchengröße sowie ein thermoplastisches Verhalten der eingesetzten Materialien.

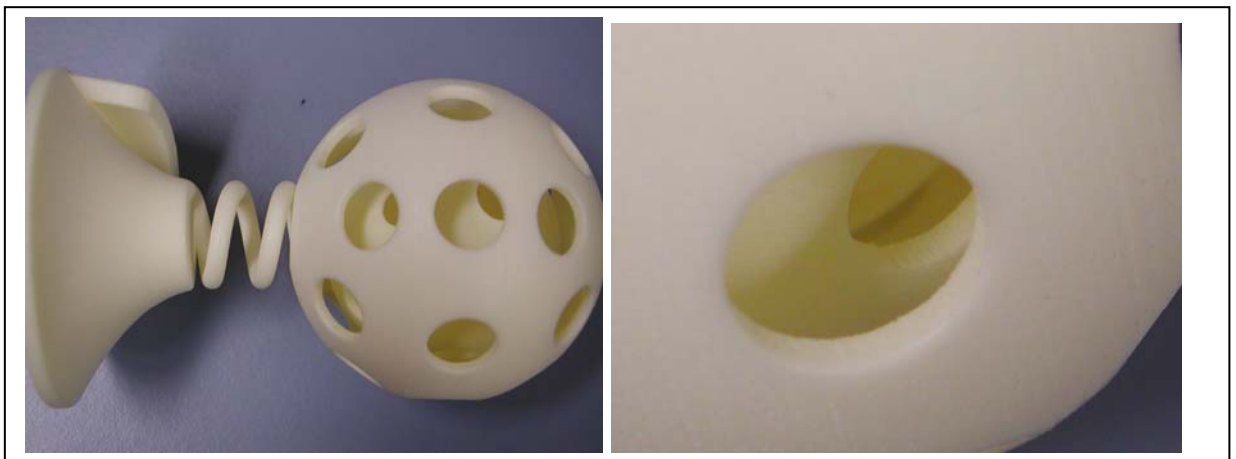


Abbildung 2-7: Beispiel für SLS bzw. SLM Anwendung zur Herstellung komplizierter 3-D Strukturen [EOS GmbH: 3x Kugel in Kugel, Material: Polyamid]

Ein besonderes Einsatzgebiet für PEEK ist die Herstellung von 3-D Gerüsten (Scaffolds), die zur Wiederherstellung von Gewebe eingesetzt und mit entsprechenden Zellen besiedelt werden können.

Wichtige Eigenschaften um diese Aufgaben zu erfüllen, sind die Porosität, das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen, die Porengröße, die Festigkeit in Bezug auf Struktur und Form, sowie die Biokompatibilität. Um diese Eigenschaften zu beeinflussen, wurden Herstellungsverfahren gesucht, bei denen die Herausbildung der Mikrostruktur kontrolliert werden kann. Durch das Verändern von Prozessparametern wie zum Beispiel Abtastgeschwindigkeit, Laserenergie

und Pulvertemperatur kann die Mikrostruktur bei SLS beeinflusst werden. Mit SLS können alle geometrischen Formen hergestellt werden, wobei keine Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Das hat den Vorteil, dass keine Rückstände zurückbleiben, die die Biokompatibilität beeinflussen können [Tan et al., 2003]. PEEK-Pulver kann mit einem CO₂ Laser, wie er in der SLS – Technik normalerweise eingesetzt wird, verarbeitet werden. Der erfolgreiche Einbau von Hydroxylapatit in die PEEK-Matrix erhöht die Bioaktivität des Materials. Poröse Körper können zum Beispiel bei einer Pulvertemperatur von 140°C, einer Laserenergie von 16W bis 20W und einer Geschwindigkeit von 5080mm/s hergestellt werden [Tan et al., 2003].

2.4.2 Anwendung von PEEK

Die Anwendungsmöglichkeiten von PEEK sind vielfältig, sowohl im technischen als auch medizinischen Bereich. Der Kunststoff etabliert sich verstärkt dort, wo bestehende Lösungen den gestiegenen Anforderungen an Temperatur, chemischer Beständigkeit und mechanischer Robustheit nicht mehr gerecht werden. So substituiert PEEK Edelstahl und andere Hochleistungswerkstoffe in Sensorgehäusen, Dichtringen, Filtersieben, Rohrbeschichtungen und Ventilsystemen [7]. Auf Grund der besonderen Eigenschaften, wie hoher Festigkeit und geringem Creep hat PEEK inzwischen bei der Herstellung von künstlichen Wirbelkörpern [Spine cages] [Yoo et al., 2003] einen festen Platz in der Wirbelsäulenchirurgie eingenommen. In Verbindung mit Biokeramiken aber auch anderen Füllstoffen, wie Kohlefasern, sind unterschiedliche Einsatzgebiete zu betrachten. Lasttragende Strukturen, wie Gelenkpfannen aber auch Endoprothesen sind dabei von besonderem Interesse.

Abbildung 2-8 gibt einen schematischen Überblick über die Anwendungsgebiete und in der Tabelle 2-1 sind Hersteller von PEEK Basismaterialien und derer Einsatzgebiete zusammengefasst.

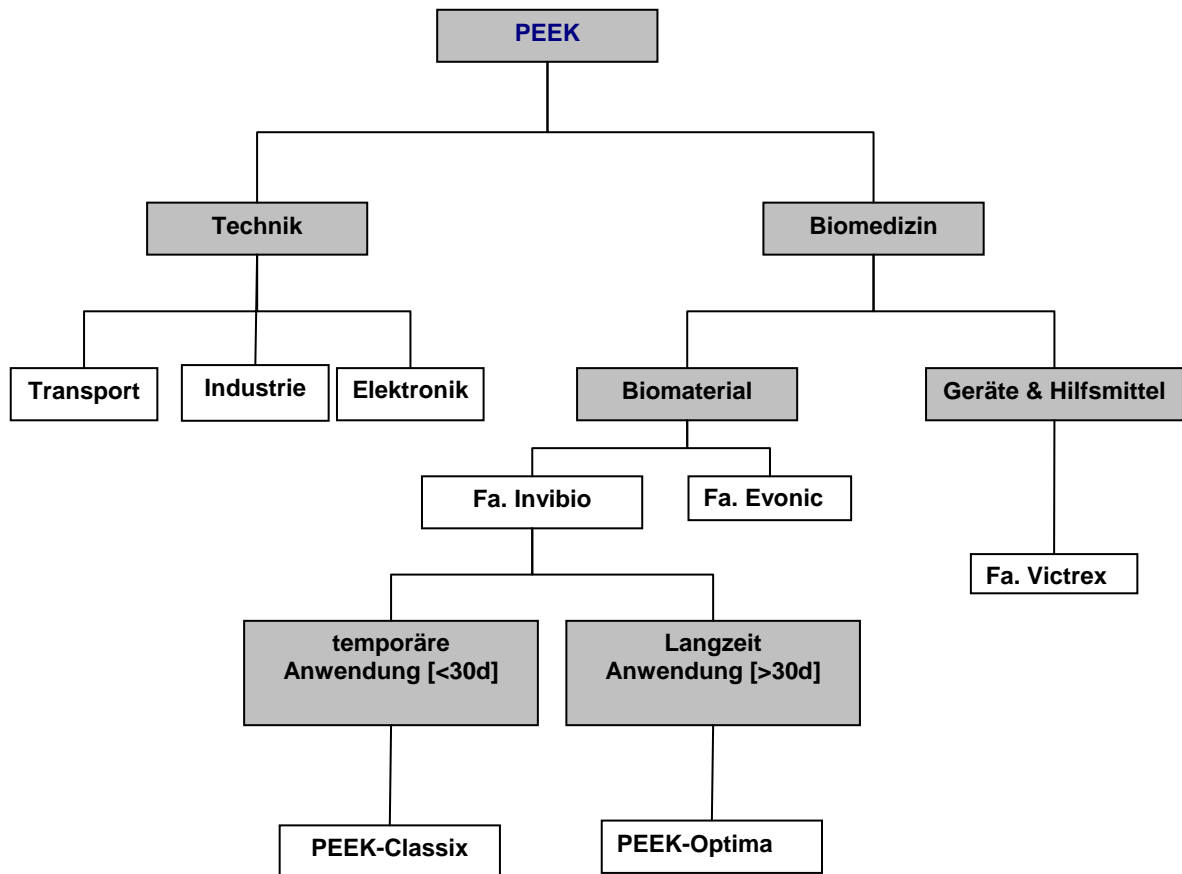


Abbildung 2-8: Einsatzgebiete von PEEK

Tabelle 2-1: Liste einiger Hersteller von PEEK [Invibio, Victrex – Datenblatt]

Hersteller	Material Bezeichnung	Dichte	Zugfestigkeit	Elastizitätsmodul	Biegefestigkeit	Form- beständigkeit	Gebrauchs- temperatur	Glas- temperatur	Schmelz- Temperatur
		ISO 1183	23°C	ISO 527-2/1B/50	ISO 178				
		g/cm ³	MPa	GPa	MPa	°C	°C	°C	°C
Invibio	PEEK-OPTIMA	1,29	100	4,00	170,00	152	260		340
OPM	OXPEKK MG100	1,28	89,6	3,38	137,90			310	585
	OXPEKK MG200	1,31	110,3	4,55	193,10			163	360
	OXPEKK MG300	1,31	110,3	4,55				163	360
Victrex	VICTREX 151G	1,30	105	3,50	174,00	156	260	143	343
	VICTREX 381G	1,30	100	3,50	165,00	152	260	143	343
	VICTREX 450G	1,30	100	3,50	163,00	152	260	143	343
	VICTREX 150GL30	1,51	156*	11,40	220,00	315	240	143	343
	VICTREX 450GL30	1,51	155*	11,40	212,00	315	240	143	343
	VICTREX 150CA30	1,40	224*	22,30	310,00	315	240	143	343
	VICTREX 450CA30	1,40	220*	22,30	298,00	315	240	143	343
	VICTREX 150FC30	1,44	137*	11,20	185,00	>293		143	343
	VICTREX 450FC30	1,44	134*	10,10	186,00	>293	240	143	343
Ensinger	TECAPEEK Classix	1,38	95*	4,20	160,00			343	
Kern GmbH	PEEK	1,32		3,60		152		340	340
POLYTRON	OXPEEK C	1,31		4,41		175	260	163	360
	OXPEEK MG	1,31		4,41		175	260	163	360

* Zugfestigkeit Bruch ISO 527/2/B/50

2.4.3 Biokompatibilität von PEEK

Der Einsatz von Polymeren im Bereich der Biomaterialien ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass Bauteile mit einem sehr günstigen Aufwand/Nutzen Verhältnis hergestellt werden können. Probleme, wie sie bei Metallen und Legierungen als Folge von Korrosionsprozessen auftreten können, sind ausgeschlossen. PEEK bietet insbesondere den Vorteil, dass es nur sehr langsam altert und somit auch kaum Bestandteile in Form von Degradationsprodukten, wie Abriebpartikel bzw. durch chemische Reaktionen entstandene Abbauprodukte, an die biologische Umgebung abgibt.

Williams [Williams, 2001] wies als einer der ersten auf das Potential von PEEK als zukünftiges Biomaterial hin.

Seither wurden verschiedenen Untersuchungen zum biologischen Verhalten von PEEK ohne und in Verbindung mit verschiedenen Zusätzen wie z.B. Carbon-Fasern aber auch Glasfasern publiziert. Tierversuche belegen die gute Biokompatibilität von PEEK und daraus gefertigter Produkte. Inzwischen kann auf eine mehr als 7 Jährige klinische Erfahrung beim Einsatz von PEEK- Spine cages zurückgeblickt werden [Yoo et al., 2003].

Schon 1995 haben Wintermantel et al [Wintermantel et al., 1996; Wintermantel et al., 1999] erste Versuche unternommen, mit Hilfe von Gewirken aus PEEK „scaffolds“, dreidimensionale Stützstrukturen, für die Zellkultivierung herzustellen, es als Osteosynthesmaterial zu nutzen. Ziel war und ist es Strukturen zu schaffen, die das Einwachsen von Zellen, insbesondere von Osteoblasten, ermöglichen und so zum Aufbau von biologischen Strukturen führen, die als sofort belastbarer Ersatz z.B. von Knochen eingesetzt werden können.

Fujihara et al. [Fujihara et al., 2003; Fujihara et al., 2004] haben Knochenplättchen aus einem PEEK-Kohlefaser-Composit Gewebe hergestellt und deren werkstoffkundliche Eigenschaften im Vergleich zu Stahl bzw. Ti-Platten getestet. Ihren Untersuchungen zufolge eignen sich derartige Platten besonders für den Einsatz im Unterarm oder Oberarm wo eine größere Flexibilität erforderlich ist, um die Knochenossifikation zu unterstützen.

Lin et al. [Lin et al., 1997] haben die Zellproliferation und Osteocalcin Produktion von HOB [Humanen Osteoblasten] auf Proben aus PEEK, die 10% Glasfasern

enthielten, untersucht. Sie konnten zeigen, dass diese Komposition im Vergleich zu Polysteren die Proliferation von Osteoblasten fördert und gute Bedingungen für die Osteocalcin Produktion darstellt.

Morrison et al. [Morrison et al., 1995] konnten in Versuchen mit Mäusefibroblasten und Rattenosteoblasten im Kontakt mit Eluaten von PEEK mit und ohne Kohlefaserzusatz zeigen, dass keine zelltoxischen Bestandteile herausgelöst werden. Sie konnten zeigen, dass auch die Eluate schon zu einer Stimulation der Osteoblasten führten.

PEEK mit der Grundformel $[-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-CO-]_n$ ist ein polyaromatisches, teilkristallines, thermoplastisches Polymer. Mit einer Schmelztemperatur von 343°C und einer Glasübergangstemperatur von 145°C ist es ein unter den Bedingungen des menschlichen Körpers sehr stabiles Material [Meyer et al., 1994].

PEEK ist nicht toxisch und kann mit den unterschiedlichsten Verfahren, wie Dampfsterilisation, Gamma und Ethylenoxyd-Sterilisation, sterilisiert werden, ohne Einbuße der guten mechanischen Eigenschaften [Normand et al., 2004; Wang et al., 2003].

Tan et al. [Tan et al., 2003] haben Scaffolds für das Tissue Engineering durch Selektives LASER Sintern [SLS] mit einem Gemisch aus PEEK und HA [Hydroxylapatit] hergestellt. Sie konnten zeigen, dass Porengröße und auch Struktur für die Besiedlung von Zellen optimal über die Prozessparameter eingestellt werden können.

Katzer et al. [Katzer et al., 2002] führten Tests durch, die die Prüfung der Zelltoxizität und Mutagenität von PEEK bewerten sollten. Es wurden im direkten Kontakt zwischen PEEK-Proben und verschiedenen Salmonellen Bakterienstämmen keine zelltoxischen und auch keine mutagenen Substanzen freigesetzt.

Zur Herstellung von faserverstärkten PEEK-Kompositen als Ersatz für Druck beanspruchter Knochenplatten wurde von Fujiihara et al. der Einsatz von textilen

Strukturen auf die Biegeeigenschaften hin untersucht. Im Ergebnis werden Vorschläge für die Herstellung eines Gewebes aus Kohlefasern zur Verstärkung der PEEK-Matrix unterbreitet, die zu einer ausgewogenen Biegesteifigkeit führen können [Fujihara et al., 2003; Fujihara et al., 2004].

Fan [Fan et al., 2004] untersuchte die Eigenschaften von Kompositionen zwischen PEEK und Hydroxylapatit (HA). Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Bewertung des Interfaces zwischen der anorganischen (HA) und organischen Phase (PEEK) im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften derartiger Komposite.

Mit einem 3D Finite Element Modell wurde der Einfluss von Größe, Art und Verteilung der Hydroxylapatit-Partikel auf die Festigkeit von PEEK-Kompositen bewertet.

Vorhersagen zur Matrixdegradation sowie zum Versagen der Grenzfläche zwischen PEEK-Matrix und HA-Partikel können so ebenfalls getroffen werden. So konnte der Sinn der Verknüpfung von Partikelinkorporation und mechanischer Eigenschaften in einem Modell dargestellt werden [Fan et al., 2004].

Die Nutzung der SLS Technik zur Herstellung von Trägerstrukturen, so genannten Scaffolds, für das Tissue Engineering konnte von Tan et al. am Beispiel des Einsatzes von PEEK-HA Kompositionen deutlich gemacht werden.

Die Untersuchungen wurden an verschiedenen Gewichtsanteile HA enthaltenden PEEK-Proben vorgenommen. Eine ausreichende Porosität der Proben wurde mit Hilfe von Rasterelektronen Mikroskopie (REM) Untersuchungen belegt [Tan et al., 2003].

PEEK wurde, unter Zusatz unterschiedlicher Mengen von HA im Bereich von 5% bis 40%, insbesondere im Hinblick auf deren dynamisches Eigenschaftsprofil hin von Abu Bakar et al. untersucht. Sowohl die Belastung als auch der HA-Anteil haben entscheidenden Einfluss auf die Dauerfestigkeit [Abu Bakar et al., 2003].

In einem Tierexperiment an Kaninchen wurde entsprechend den FDA Regularien, die biologische Unbedenklichkeit von künstlichen Wirbelkörpern, bestehend aus einem Gemisch aus Metall und PEEK nachgewiesen. Die makroskopische und

histologische Bewertung der implantierten Wirbelkörper zeigte, dass keine Schädigung der Dura Mater, sowie auch keine Nekrosen nachzuweisen waren [Rivard et al., 2002].

Katzer et al. führten Zellkultur-Versuche zur Prüfung auf mögliche zytotoxische Reaktionen von PEEK im Kontakt mit Zellen, hier sieben verschiedenen Genotypen des Salmonella Bakteriums durch. Sie kamen zu dem Schluss, dass PEEK keine nachweisbaren Zellschädigungen verursacht [Katzer et al., 2002].

Es wurden sowohl mit Amino- als auch mit Karboxyl-Gruppen funktionalisierte PEEK-Filme durch selektives chemisches Ätzen hergestellt. Sie förderten Adhäsion und das Wachstum von SaOS 2 Zellen, einer Osteoblasten Zelllinie. Fibronectin, ein Peptid, wurde an diesen Oberflächen kovalent gebunden. Die Stabilität der adhärenen Zellen war jedoch abhängig von den experimentellen Bedingungen während der Fibronectin-Beschichtung [Noiset et al., 1999; Noiset et al., 2000].

Mit Hilfe einer humanen Knochenzelllinie MG63 wurde die Biokompatibilität, in diesem Fall die Wirkung auf das Proliferationsverhalten der genannten Zellen, im Kontakt mit Glasfaser verstärktem PEEK [GPPEK] untersucht. Im Ergebnis dieser Studie konnte gezeigt werden, dass GPPEK die Proliferation von humanen Osteoblasten fördert, insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer kontinuierlichen Osteocalcin Produktion [Lin et al., 1997].

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde PEEK Staphylococcus epidermidis ausgesetzt mit dem Ergebnis, dass für diesen Bakterienstamm keine Unterschiede im Vergleich zu anderen Polymeren beobachtet wurden [Barton et al., 1996].

Für den Einsatz einer Kurzkohlefaser verstärkten PEEK-Endoprothese wurden FE Berechnungen zur Spannungsverteilung im Vergleich zu einer Ti-Prothese angestellt.

Die Spannung im Schaft war für die CF/PEEK Prothese kleiner als für die Ti-Prothese [Akay and Aslan, 1996].

Das Zellattachement und die Zellproliferation waren Gegenstand dieser Untersuchungen an PEEK im Vergleich zu Titan und Co-Cr-Legierungen. Interessanterweise reagierten Fibroblasten anders als Osteoblasten auf die unterschiedlichen Werkstoffoberflächen. So zeigten die Fibroblasten sehr unterschiedliches Verhalten je nach Materialart, wohingegen die Osteoblasten nicht in ihrem Verhalten im Kontakt mit den verschiedenen Materialien variierten [Hunter et al., 1995].

Ein Vergleich von Titan beschichteten mit unbeschichteten PEEK Implantaten zeigte, dass weder nach 4 noch nach 8 Wochen ein Unterschied bezüglich des Knochenkontaktes festzustellen war [Cook and Rust-Dawicki, 1995].

Die Prüfung auf mögliche Entzündung induzierende Wirkung von PEEK wurde von Petillo et al. vorgenommen [Petillo et al., 1994] mit dem Ergebnis, dass eine derartige Wirkung nicht zu beobachten war.

Basierend auf Ergebnissen von Pull-out Tests zur Bewertung der Faser-verbundfestigkeit in der PEEK-Matrix wurde ein Modell erstellt, das eine Simulation der Faser-Matrix Integrität erlaubt [Meyer et al., 1994].

Das Abriebverhalten von C/PEEK Komposite wurde untersucht. Es wurde sowohl für Fretting~ als auch Reibabrasion geringere Werte als für Ti-Prothesen ermittelt [Albert et al., 1994].

Impedanzanalysen wurden an PEEK Schichten durchgeführt. Dabei konnte das ausgezeichnete Verhalten von thermisch gespritzten PEEK Schichten im Kontakt mit Wasser demonstriert werden. Die Wasseraufnahme liegt unter 1% und es tritt keine Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und der PEEK-Matrix auf [Normand et al., 2004].

PEEK ist ein sicheres, biokompatibles und stabiles Polymer. Es ist ideal für den medizinischen Einsatz geeignet, auf Grund seiner hohen chemischen- und Hydrolyse-Beständigkeit, sowie der hohen Festigkeit und den exzellenten tribologischen Eigenschaften [Wang et al., 2003].

2.5 Provisorische K&B Materialien

In der zahnärztlichen Praxis werden für provisorische Arbeiten sogenannte provisorische Kronen- und Brückenkomposite, kurz K&B Materialien, auch als temporary crown and bridge materials bezeichnete Werkstoffe, eingesetzt. Dabei handelt es sich um auto- und oder Licht induziert polymerisierende Acrylate. Basismonomer ist das Bis-GMA [Bis-Glycedyldimethacrylat] in Verbindung mit unterschiedlichen Monomeren und Füllstoffen. Als Verdünnungs- und Vernetzermomere kommen Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) oder Tetraethylenglycoldimethacrylat (TTEGDMA) sowie Urethandimethacrylat (UDMA) zum Einsatz. Qualität und Standfestigkeit sind unter anderem abhängig vom Polymerisationsgrad, der wiederum von der Art der Verarbeitung abhängig ist [Viohl 1986; Göhring et al. 2005].

Der DIN EN ISO 10477 [DIN, 1997] zufolge müssen Dentalkunststoffe, die als K&B Kunststoffe eingesetzt werden, eine Biegefestigkeit von 50 MPa erreichen.

Mit diesen Materialien sind Langzeitprovisorien nicht herstellbar. Zu der nicht ausreichenden Dauerfestigkeit, bedingt durch die nicht vollständig ablaufende Polymerisationsreaktion, kommt noch eine hohe Wasseraufnahme hinzu, was Verfärbungen zur Folge hat. Weiterhin wird bei der individuellen Abformung im Mund des Patienten während der Polymerisationsreaktion Energie in Form von Wärme freigesetzt. Dabei können Temperaturen von weit über 50°C erreicht werden [Göbel et al. 2002], was zu einer thermischen Belastung der Pulpa führt, sowie eine Ursache für Entzündungen der Gingiva sein kann. Ein weiteres Problem kann durch die Freisetzung von Restmonomeren provoziert werden, wenn es zu allergenen Reaktionen bei den Patienten kommt [Garhammer, 2001 Reichl, 2001].

Voraussetzung für den Einsatz als K&B Material ist allerdings auch eine ausreichende Biegefestigkeit. Präparierte Zahnstümpfe in Form von Einzelkronen oder als Brückenpfeiler sollen bis zur Fertigstellung der definitiven Arbeit provisorisch versorgt werden.

Da provisorische Brücken und Kronen oft nicht länger als einen Tag den Beanspruchungen im Patientenmund standhalten, wurde nach Möglichkeiten der Verbesserung ihrer Festigkeit gesucht.

Für derartige Einsatzzwecke schien die Kombination von Fasergeweben mit Bis-GMA Mischungen, die auto- und oder lichtinduziert auspolymerisiert werden können, sinnvoll zu sein [Valittu, 2002].

Zwei Wege standen dafür offen, zum einen die Verwendung von Polymerfasergeweben und zum anderen die Anwendung von Glasfasergeweben. Letzteres mündete in der Entwicklung von Targis-Vectris® bzw. Stick-Tech®, zwei Produkten, die vornehmlich für die Herstellung von Provisorien für prothetische Arbeiten entwickelt wurden.

Der Einsatz von polymeren Geweben nahm seinen Anfang in der Kieferorthopädie, wo Bänder aus Polypropylen oder Polyamid in Verbindung mit provisorischen Kunststoffen für die Herstellung von Schienen genutzt wurden [Kangasniemi et al., 2003].

Targis-Vectris® [Ivoclar] wurde für Arbeiten, die im Labor und Stick-Tech® [Finnland] für Arbeiten direkt am Patienten angefertigt werden können, entwickelt.

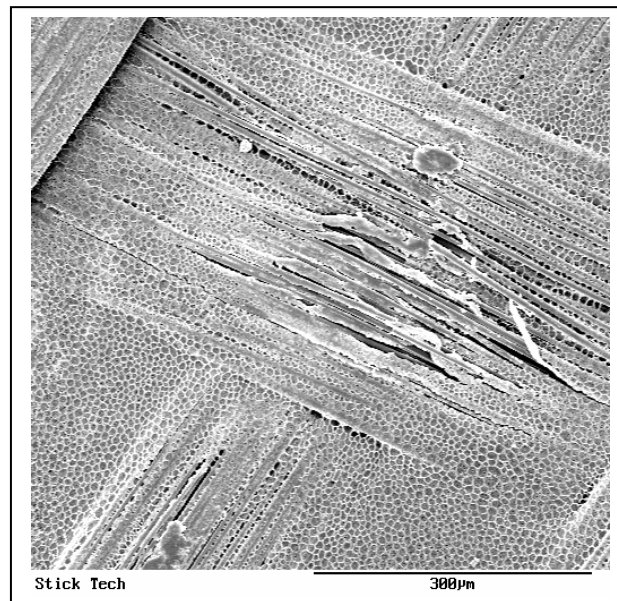


Abbildung 2-9: REM Ausschnitt eines imprägnierten Glasfasergewebe - Stick-Tech®

Hierbei handelt es sich um ein Glasfasergewebe, das Monomer beschichtet ist und so in eine Komposit-Matrix eingebunden werden kann, um deren Festigkeit zu erhöhen. In der Abbildung 2-9 ist ein rasterelektronenmikroskopisches Bild des Glasfasergewebes zu sehen.

Das glasfaserverstärkte Polyamid (GF-PA) wurde in der Zahnmedizin in Verbindung mit der CAD/CAM Technik zur Prüfung der Fräsbahnen von Brückenkonstruktionen aus HIP-ZrO₂ [hot isostatic pressure Zirkoniumdioxid], einer sehr harten Keramik, die für die Herstellung von metallfreien Brückengerüsten eingesetzt wird, eingeführt. Dieses Material lässt sich schnell und problemlos in den Fräsmaschinen bearbeiten und so die Qualität der Computerkonstruktion am Modell prüfen, bevor die Maschine für die Bearbeitung der harten ZrO₂ Keramik in Gang gesetzt wird. Gleichzeitig liegt auch ein Gerüst für ein Langzeitprovisorium vor, das bis zur Fertigstellung der definitiven Arbeit mit einem Komposit verblendet und eingesetzt werden kann.

Unter dem Namen DC-Tell[®] wurde ein derartiges Material von der Fa. DCS Dental jetzt Bien Air DCS Solutions in der Schweiz auf den Markt gebracht.

Es zeichnet sich durch eine deutlich höhere Biegefestigkeit gegenüber den klassischen K&B Materialien aus.

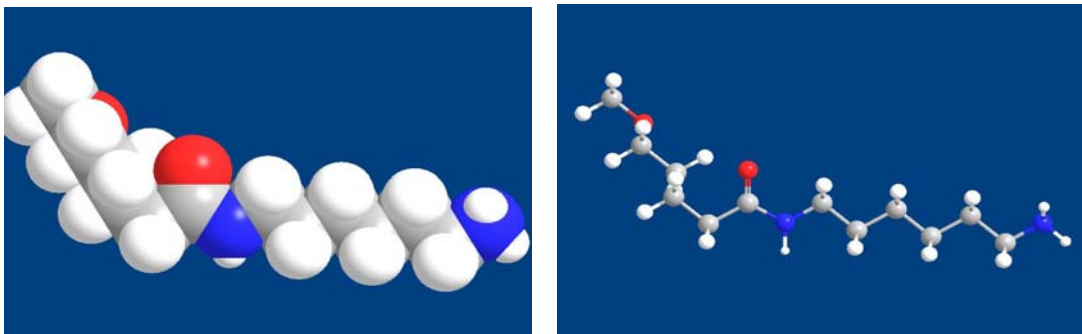


Abbildung 2-10: Strukturformel [Ausschnitt] von Polyamid [rot=Sauerstoff, blau=Stickstoff]

Ein Ausschnitt aus der chemischen Grundstruktur ist in der Abbildung 2-10 dargestellt.

Die diesem Material zur Verbesserung der Biegefestigkeit zugesetzten Glasfasern sind durchschnittlichen 100µm lang und haben einen Durchmesser von ca. 10µm. Die in Abbildung 2-11 dargestellten REM Aufnahmen geben einen kleinen Eindruck über die Verteilung und die Integration der Glasfasern in die Polyamid-Matrix.

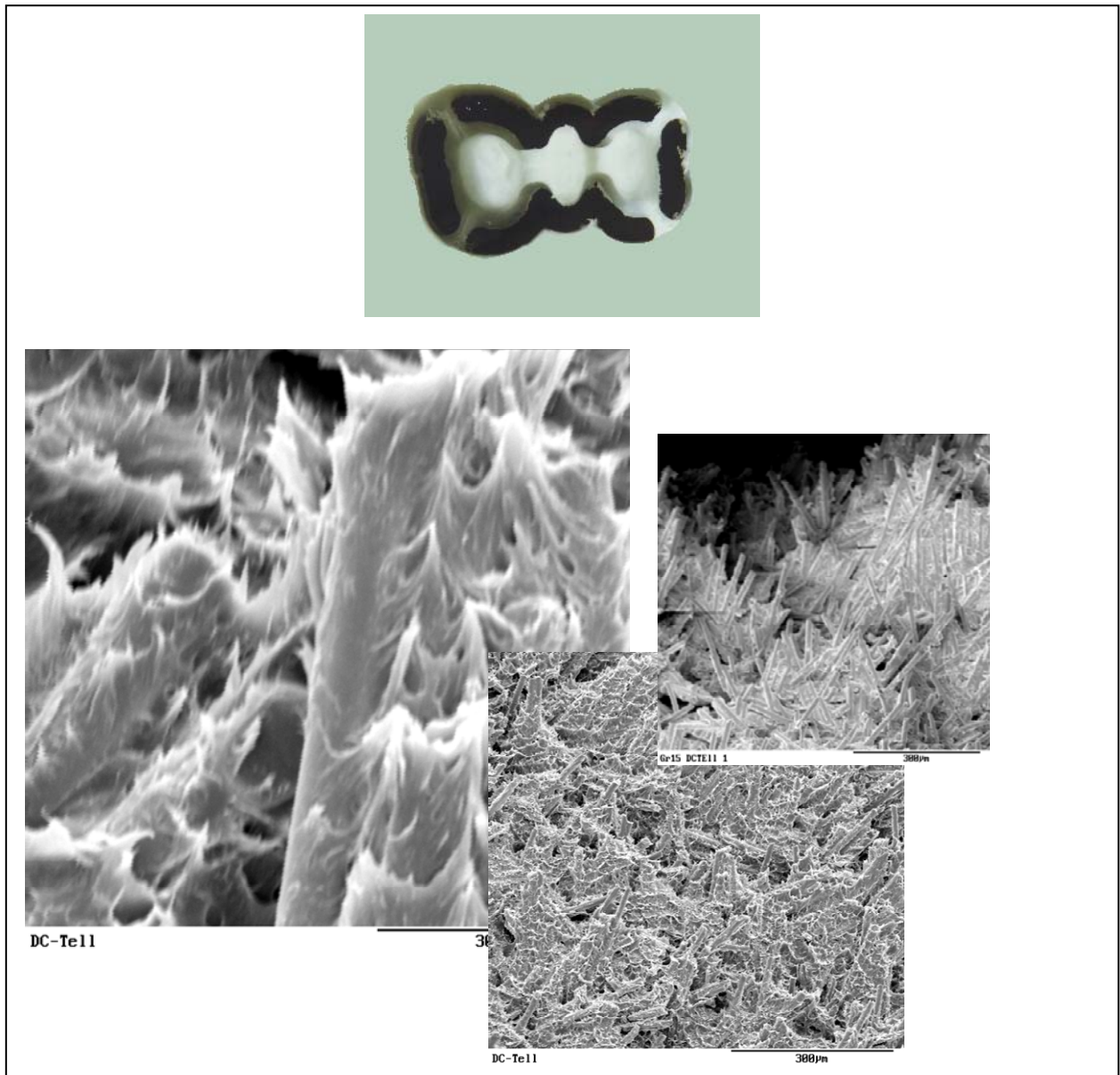


Abbildung 2-11: **oben:** gefräste 3 gliedrige Brücke,
unten: REM Aufnahmen einer Bruchfläche.
Deutlich sind die Glasfasern eingebettet in Polyamid zu sehen,
drei verschiedene Vergrößerungen. [31]

Wie der Tabelle 2-2 zu entnehmen, ist die Wasseraufnahme von DC-Teil[®] den Herstellangaben zufolge deutlicher höher im Vergleich zu PEEK.

Tabelle 2-2: Übersicht der Eigenschaften verschiedener Polyamidprodukte
 [das gelb unterlegte Feld entspricht dem Polyamid, das im zahnärztlichen Bereich verarbeitet wird]

Polyamid	6 -	6,6 -	6,10 -	11-
Dichte [g/cm ³]	1,12 – 1,15	1,13 - 1,16	1,07 - 1,09	1,03 - 1,04
Wasseraufnahme [%]				
- bei relativer Luftfeuchte 65%	3,0 - 4,2	3,4 - 3,8	1,8 - 2,0	1,1
-bei relativer Luftfeuchte 100%	7	7	3	0,5
Schmelzbereich [°C]	220	260	225	190
Zugfestigkeit [kp/cm ²]	600 – 700	600 - 800	600 - 700	500 – 600
Bruchdehnung [%]	bis 350	bis 300	100 - 200	90...120
Elastizitätsmodul [kp/cm ²]	30 000	30 000	22 000	10 000
Härte				
Kugeldruckhärte [kp/cm ²]	1000 -1500	1000	700	600
Nach Rockwell B-Skale	118	118	111	108
Kerbschlagzähigkeit [cmkp/cm ²]	30	15	10	5

3 Problemstellung

3 Problemstellung

PEEK wurde bisher aufgrund der unnatürlichen Färbung des Ausgangsmaterials in der Zahnheilkunde nicht eingesetzt. Erst mit der Entwicklung von „PEEK-Classix®“ durch die Firma Invisio stand ein Produkt mit einer zahnähnlichen Farbgebung zur Verfügung. Aufgrund der Basiseigenschaften bot es sich an, aus diesem Material metallfreie Provisorien bzw. Langzeitprovisorien und Konstruktionen für eine definitive Versorgung herzustellen.

Dafür war es notwendig nach den technischen Voraussetzungen, sowohl für die Verarbeitung als auch für die Bearbeitung zu suchen. Es galt dabei besonderes Augenmerk auf die mögliche Verarbeitung mit einem CAD/CAM System und die Verblendung mit handelsüblichen Verblendkunststoffen zu legen.

Auf Grund der fehlenden Erfahrung im Umgang mit PEEK mussten Versuche unternommen werden, die sich unter anderem damit beschäftigen, PEEK als reines Material und in Kombination mit einem Verblendkunststoff labortechnisch zu prüfen, um optimale Verbundbedingungen zu ermitteln.

4 Aufgaben und Zielstellung

Es wurden zunächst einige physikalische und chemische Untersuchungen zur Bewertung der werkstoffkundlichen Eigenschaften in vitro durchgeführt, da bisher keine Erfahrungen im Umgang mit PEEK-Classix® bei der Herstellung von provisorischen Brücken mit Hilfe der CAD/CAM Technik vorlagen.

Das Polyamid DC-Tell® wurde als Vergleichsmaterial herangezogen, weil es von den vorhandenen Dentalwerkstoffen die besten Festigkeitswerte besitzt und für die Bearbeitung auf CNC Maschinen der CAD/CAM Arbeitsplätze im Techniklabor genutzt wird.

Es sollte auch das Verhalten gegenüber Farbpigmenten und Säuren, die in Nahrungsmitteln enthalten sind betrachtet werden. Es wurde die Trockenlagerung, die Lagerung in Wasser und das Verhalten bei Temperaturlastwechseln (TWL) zwischen 5 und 55°C untersucht.

Zur Erhöhung des Haftverbundes wurde überlegt, das PEEK-Trägerplättchen durch verschiedene Vorbehandlungsarten zu konditionieren.

Dabei ging es vor allem darum, die Frage nach einer notwendigen Oberflächenentfettung, wie auch nach einer optimalen Aufrauung zu klären. Bei der Auswahl der Techniken sollte auf jeden Fall der Ablauf im zahntechnischen Labor berücksichtigt werden.

5 Materialien und Methoden

5.1 Materialien

1. **PEEK-Classix®** naturfarben wurde als Untersuchungsmaterial verwendet.

Die vom Hersteller angegebenen Eigenschaften sind in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Eigenschaften von PEEK-Classix® [INVIBIO Datenblatt]

Eigenschaften	Methode	PEEK-classix® white
Zugfestigkeit [MPa]	ISO 527	95,00
Dehnung [%]	ISO 527	> 25,00
Biegefestigkeit [MPa]	ISO 178	160,00
Biegemodul [GPa]	ISO 178	4,20
Dichte [g/cm³]	ASTM D 792	1,38

2. **DC-Tell®**, ein glasfaserverstärktes Polyamid 66 der Fa. Bien Air Dental AG [Bienne, CH], wurde als Vergleichsmaterial mit in die Untersuchungen einbezogen. Es lässt sich sehr gut in der NC-Maschine fräsen. Die Verbundfestigkeit zu Verblendkunststoffen ist gegeben. Dieses Material wird im zahnmedizinischen Bereich zur Herstellung provisorischer Kronen und Brücken verwendet. Weiterhin wird es in der Kronen- und Brückenprothetik bei Herstellung von Zahnersatz im CAD/CAM zur Probeeinpassung vor der definitiven Fräsung von vollkeramischen Gerüsten auf der Basis von heiß isostatisch gepresstem [HIP], mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid eingesetzt

3. **Der Verblendkunststoff** VITA LC der Firma Vita wurde licht-induziert polymerisierend, für die Festigkeitsuntersuchungen des verblendeten Prüfkörpers eingesetzt (VITA Zahnfabrik: H. Rauter GmbH & Co KG, Bad Säckingen, D).

4. Das Strahlgut Korund (Al₂O₃) KOROX (Firma Bego, Bremen, D) der Korngröße 50µm und 250µm diente zur Oberflächenbearbeitung.

5. Das Aceton wurde zur Reinigung der zu verbindenden Oberflächen eingesetzt.

6. Mit dem silanisierten Strahlgut (Al₂O₃) Rocatec® plus (3M ESPE) wurden die PEEK-Oberflächen bestrahlt.

5.2 Methoden

Werkstoffkundlich interessante Eigenschaften wie Biegefestigkeit, Oberflächenhärte, Benetzbarkeit und Rauheit, sowie die Qualität der Verbindung zu einem Verblendkunststoff wurden untersucht.

Die folgenden Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt:

1. Bestimmung der **Biegefestigkeit des Gerüstmaterials** wie auch im Verbund mit einem Verblendkunststoff zur Bewertung der Stabilität unter Kaubelastung, nach unterschiedlichen Lagerungsbedingungen sowie der Simulation der thermischen Wechselbeanspruchung zwischen 5° und 55°C;
2. **Oberflächenhärte** nach unterschiedlichen Lagerungsbedingungen in Wasser bei 37°C zwischen 1 und 28 Tagen sowie nach thermischer Wechsellagerung [TWL] zwischen 5° und 55°C;
3. **Rauheit** der Oberfläche nach unterschiedlichen Bearbeitungsschritten zur Optimierung von Kontaktflächen für Verbundsysteme;
4. **Benetzbarkeit** [Randwinkel] von PEEK zur Bewertung der intraoralen Plaque-Anlagerungen an Zahnersatzmaterialien sowie auch der Herstellung von Verbindungen zu anderen Werkstoffen, wie Adhäsiven oder Verblendkunststoffen;
5. **Verfärbbarkeit** und Wasseraufnahme;
6. **Verbundfestigkeit** des Gerüstmaterials mit einem Verblendkunststoff-Material;
7. **Vergleich der Verbundfestigkeit** mit dem Vergleichsmaterial Polyamid DC-Tell®.

Es war die Bewertung der Festigkeit unmittelbar nach der Herstellung der Probekörper, sowie nach unterschiedlich langer Lagerung in Wasser bei 37°C von Interesse. Schließlich sollte auch geprüft werden, ob Unterschiede zwischen statischer Immersion in Wasser bei konstanter Temperatur 37°C, sowie thermischer Wechsellagerung zwischen 5°C und 55°C bei 2000 Tauchgängen festzustellen sind.

Zum Test der Materialeigenschaften des PEEK sowie der Qualität des Verbundes mit einem Verblendkunststoff wurden mehrere Testreihen durchgeführt:

- erste Testreihe → Biegefestigkeit, Härte, Randwinkel (Benetzbarkeit)
- zweite Testreihe → Rauheit, Verfärbbarkeit
Oberflächenbearbeitung
- dritte Testreihe → **Verbundfestigkeitsprüfung**
Herstellung von Verbundprüfkörpern mit unterschiedlicher
Lagerungszeit in Wasser
- vierte Testreihe → **Verbundfestigkeitsprüfung**
Auswahl den besten Serien Wiederholung unter
Einbeziehung des silanisierten Strahlgutes
- fünfte Testreihe → **Verbundfestigkeitsprüfung**
Herstellung der Verbundprüfkörper der besten Tests
TWL
- sechste Testreihe → **Verbundfestigkeitsprüfung**
mit Vergleichsmaterial Polyamid

5.2.1 Herstellung der Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden aus dem gelieferten Strangpressling des PEEK-Gerüstwerkstoffes mit einem Durchmesser von 50mm und einer Länge von 1m hergestellt. Die Herstellung der Prüfkörper durch mechanisches Sägen entsprach damit der Bearbeitung durch eine CNC Fräsmaschine [Sägen und Schleifen].

Der Strang wurde mit Hilfe eines diamantierten Sägeblattes einer Tischsäge [Firma Ibendorf, Schönwalde, D] unter Wasserkühlung zersägt.

Es wurden wegen der begrenzten Menge an zur Verfügung stehenden Materials zwei verschiedene Formen von Prüfkörpern ausgewählt.

Als Formen wurden Plättchen mit den Abmessungen von annähernd 2x10x15 mm und zylindrische segmentierte Blöcke für die Untersuchungen hergestellt. Alle Proben wurden in Höhe, Breite und Länge mit einem Messschieber [0,01mm Genauigkeit] vermessen.

Anschließend wurden sie auf einer Schleifmaschine [PT 232 Metasinex, Prätech, Berlin, D] unter Einsatz von SiC-Nassschleifpapier der Größe 800, 1200 und 2000 Grit geschliffen und geglättet.

Probekörper

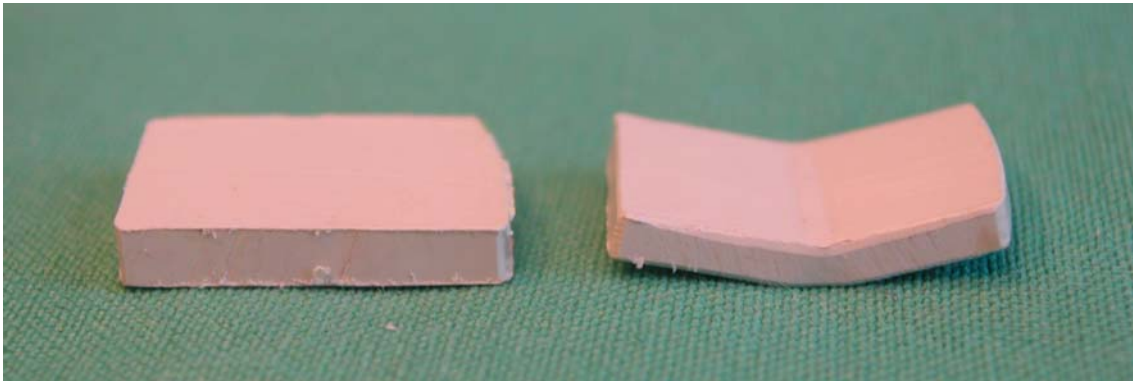


Abbildung 5-1: Übersicht der Prüfkörper, **links:** Ausgangsprobe **rechts:** nach Biegeprüfung

Die Abbildung 5-1 zeigt die Prüfkörper aus reinem PEEK, in diesem Falle links vor dem Test und rechts zum Beispiel nach einem Biegetest.

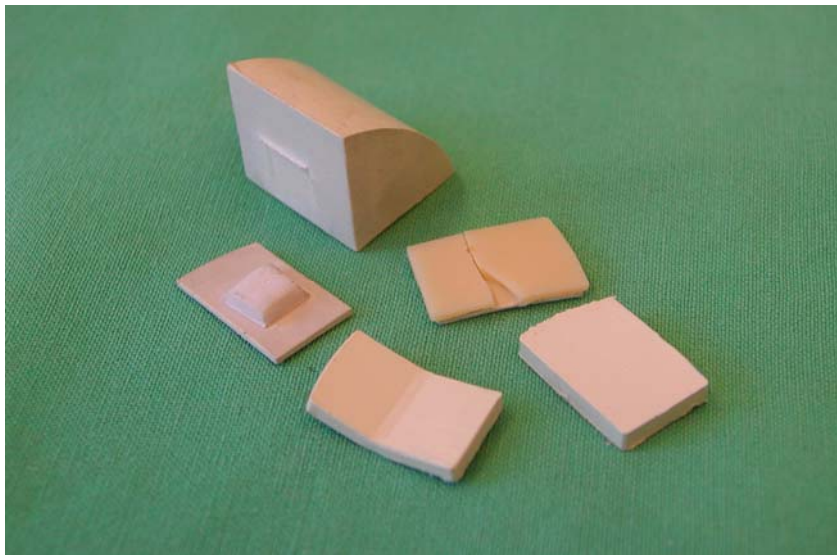


Abbildung 5-2: Übersicht der Prüfkörper für die Bewertung der Verbundstabilität von **links oben** nach **rechts unten**:
(1) Prüfkörper für die Druck-Scher-Verbundfestigkeits-Prüfung Randstücke und Plättchen;
(2) Biegefestigkeit Verbundprüfkörper PEEK-Verblendkunststoff Plättchen;
(3) Biegefestigkeit reines PEEK Plättchen

Die Abbildung 5-2 gibt einen Überblick über die Prüfkörper für die Verbundtests im Druck-Scherversuch (1), für diese wurden auch Randstücke eingesetzt, um so Material zu sparen, für die Verbundtests im Biegeversuch (2) und für die Biegeversuche des Rohmaterials.

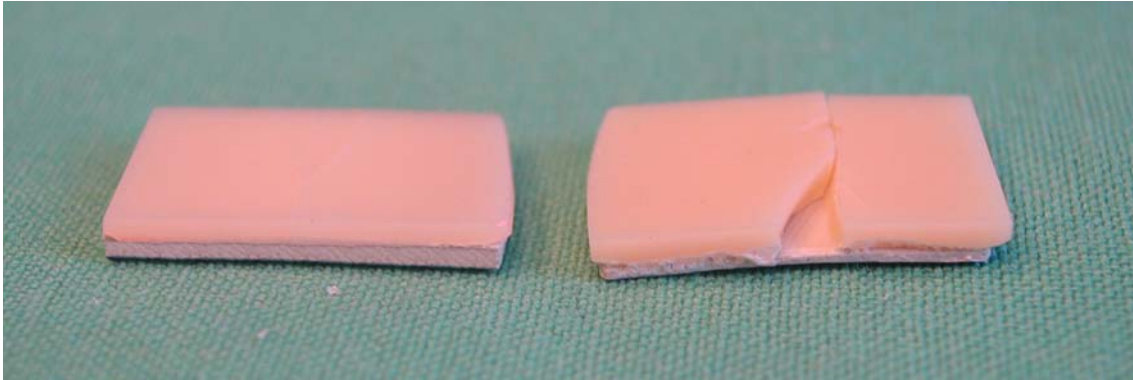


Abbildung 5-3: Übersicht der Verbundkörper vor und nach Biegetest

Die Abbildung 5-3 zeigt Prüfkörper im Biegetest für Verbundkörper, es ist deutlich das Abplatzen der Schicht des Verblendkunststoffes zu sehen.

Vorbereitung und Herstellung der Probekörper

Es wurden, wenn nicht anders vermerkt, je Serie 10 Prüfkörper eingesetzt. Die gemessenen Breiten und Höhen der einzelnen Proben wurden in einer Exceltabelle erfasst, die Messdaten der Länge wurden nicht notiert.

Die Serien erhielten unterschiedliche Behandlungen. Als erstes wurde das Material im trockenen Ausgangszustand untersucht. Die weiteren Serien lagerten vorher 24 Stunden, 3, 7 und 28 Tage in Aqua dest. bei konstanter Temperatur von 37°C. Danach erfolgte die Messung von Serien die zusätzlich mit 2000 Temperaturwechseln zwischen 5 und 55°C belastet wurden.

Für die Biegetests der Verblendkörper wurden Plättchen der Maße 2x10x15 mm vorbereitet. Die Gesamthöhe des Prüfkörpers betrug 2mm, wobei die Dicke des PEEK-Grundträgers variierte, sie unterschritt die Minimalhöhe von 0,5 mm nicht.

Für die Druck-Scherversuche wurde auf die PEEK-Prüfkörper der Verblendkunststoff VITA LC der Firma Vita als Verblendmaterial aufgetragen, welches mit Hilfe der Lichtbox Dentcolor XS (Kulzer, Werheim,D) 180 Sekunden lang bei einer Wellenlänge von 453 nm auspolymerisierte.

Für die Tests mit dem Verblendmaterial wurden zunächst Serien mit jeweils $n = 5$ Proben hergestellt. Die Serien mit den besten Mittelwerten der Verbundfestigkeit wurden mit $n = 5$ Prüfkörpern wiederholt.

Die einzelnen Serien unterscheiden sich in der Oberflächenbehandlung des PEEK Gerüstmaterials. Die Oberflächen wurden einmal mit 50µm Korund (Al_2O_3), ein anderes Mal mit 250µm Korund bestrahlt. Vor dem Aufbringen des Kunststoffes wurden beide Serien zusätzlich noch mit Heißluft erwärmt. Bei einer weiteren mit 50µm Korund und mit 250µm Korund bestrahlten Serie entfiel die Wärmebehandlung.

In der vierten Testreihe wurde eine weitere Serie mit $n=10$ Prüfkörpern bei der Vorbehandlung mit silanisiertem Strahlgut aus dem „Rocatec-System“ durchgeführt.

Zum Vergleich wurden Verbundproben unter Verwendung des Polyamid 6,6 [DC-Teil®] hergestellt und geprüft.

5.2.2 Biegefestigkeit

Bei Belastung müssen alle Werkstoffe verschiedenen Kräften standhalten. Diese Kräfte werden je nach Richtung in Zug, Druck und Biegung unterschieden. Die Biegung ist dabei eine Kombination aus Zug- und Druckbeanspruchung, wie in Abbildung 5-4 schematisch dargestellt.

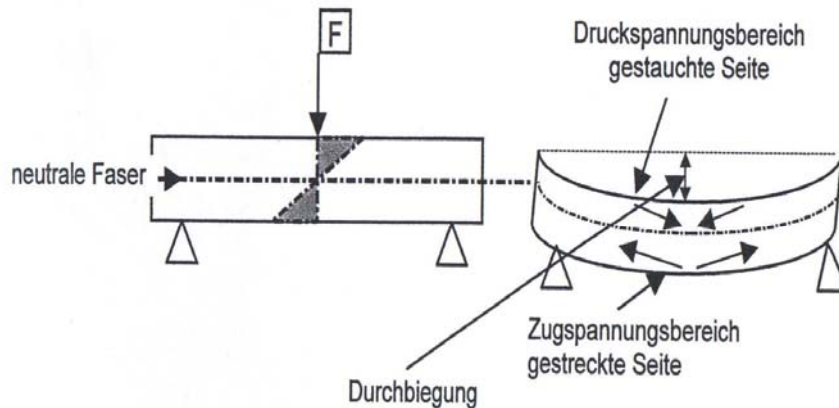


Abbildung 5-4: Druck- und Zugbeanspruchung bei der Biegebelastung eines Balkens

Die Biegefestigkeit ist unter anderem von der Werkstoffart, Werkstoffkombination und von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig.

Ein Bruch ist eine makroskopische Trennung des Körpers als Folge der Überwindung der Bindungskräfte zwischen den Atomen, Ionen oder Molekülen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden 4-Punkt Biegeprüfungen nach DIN 51230 unter Einsatz des Dynstat-Gerätes durchgeführt.

Dieses wurde sowohl für die Testung des reinen PEEK-Trägermaterials als auch für verblendete Prüfkörper eingesetzt.

4-Punkt Biegetest

Für den Biegetest wurde das Dynstat-Gerät (Prüfgerätewerk, Leipzig, D) eingesetzt, das in Abbildung 5-5 zu sehen. Bei diesem Gerät erfolgt die kontrollierte Biegebelastung der Probe durch das Auslenken eines Pendelgewichts wobei der Probenkörper das Bindeglied zwischen Pendel und Antriebswelle darstellt. Im unbelasteten Zustand bilden Probenkörper und Pendel eine

senkrechte Achse. Mit zunehmender Auslenkung des Pendelgewichtes steigt die Biegebelastung des Probekörpers.

Das Biegemoment wird durch einen Schleppzeiger markiert. Um die Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten, wurden alle Versuche mit einer konstanten Geschwindigkeit durchgeführt.

Da das Material PEEK nicht zum Bruch neigt, wurden das Biegemoment und die Auslenkung an der Stelle gemessen, an der die dauerhafte Verformung einsetzte.



Abbildung 5-5: Dynstat-Gerät

Ab dieser Stelle erfuhr der Pendelarm keine Auslenkung mehr, während sich die Antriebswelle der Maschine weiter bewegte.

Der Wert der Biegefestigkeit vergleicht das Biegemoment $[M_b]$ mit dem Widerstandsmoment $[W]$ im Augenblick des Bruchereignisses. Das Biegemoment wird von außen durch das Prüfgerät auf den Probekörper aufgebracht. Das Widerstandsmoment ist von der geometrischen Form des Querschnitts des Probekörpers abhängig.

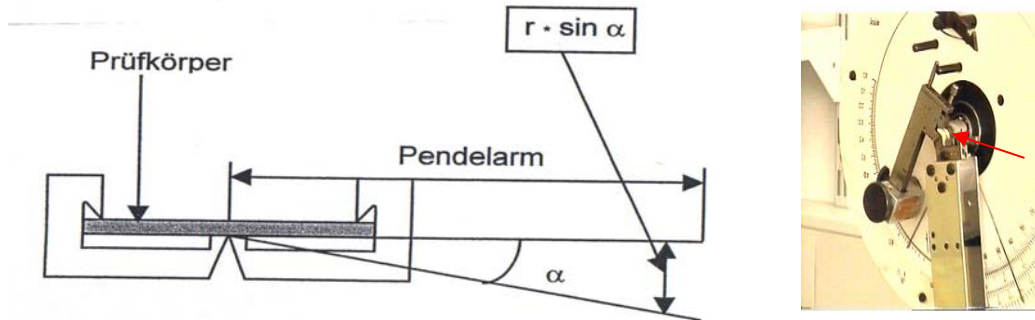


Abbildung 5-6: **links** : schematische Ansicht des eingespannten Prüfkörpers
rechts: Die rote Pfeilspitze zeigt den belasteten, verbogenen PEEK-Prüfkörper im Messgerät

$$M_b = G \cdot r \cdot \sin \alpha$$

G = Pendelgewicht in g
 R = Pendellänge in mm
 α = Pendelwinkel

Unter Berücksichtigung des Pendelgewichtes kann der Wert des Biegemoments M_b direkt auf der Skala des Dynstat-Gerätes an der Position des Schleppzeigers abgelesen werden wie in Abbildung 5-6 zu sehen, mit der Ansicht der Ableseposition des Schleppzeigers [Pfeil] mit eingespanntem Prüfkörper.

Durchführung - Biegeversuch

Je Serie wurden 10 Prüfkörper gemessen. Die einzelnen Proben wurden in Breite und Höhe ausgemessen und die Daten in einer Exceltabelle erfasst.

Die Serien erhielten eine unterschiedliche Behandlung. Als erstes wurde das Material im Ausgangszustand gemessen. Die weiteren Serien lagerten vorher 24 Stunden [h], sowie 3, 7 und 28 Tage [d] in Aqua dest bei 37°C. Danach erfolgte die Messung von Serien die unter gleichen Bedingungen lagerten, aber zusätzlich mit 2000 thermischen Wechsellagerungen [TWL] zwischen 5 und 55°C belastet wurden.

5.2.3 Härteprüfung

Die Härteprüfung wurde nach „Vickers“ in Anlehnung an die ISO 10477 mit dem Gerät Optidur [Göttfert Feinwerktechnik GmbH, Buchen, D], wie in Abb. 5-7 dargestellt, durchgeführt. Das Gerät besitzt als Eindringkörper eine geschliffene quadratische Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von 136° .



Abbildung 5-7: Härteprüfgerät der Fa. Göttfert Feinwerktechnik GmbH

Für die Härtemessung wird die Diamantpyramide mit einem definierten Gewicht in die Probenoberfläche eingedrückt. Dabei entsteht ein quadratischer Eindruck in der Oberfläche des Prüfkörpers. Die Diagonalen des Quadrates werden unter einem Mikroskop vermessen. Damit dass vor allem bei Kunststoffen auftretende, unerwünschte „Zurückfedern“ der Härteeindrücke keinen Einfluss auf das Messergebnis hat, wird die Messung unter Last durchgeführt. Dazu werden die Diagonalen durch die Basisfläche des Diamanten hindurch vermessen.

Durchführung - Härtemessung

Um verwertbare Messergebnisse zu erhalten war es zwingend notwendig bei den Probenkörpern auf parallele Flächen zu achten. Die Gewichte betragen in den Versuchen 200g, 300g, und 500g. Je Serie wurden jeweils 2 Eindrücke je Gewicht auf 10 verschiedenen Proben vermessen. Als erstes wurden Referenzmessungen auf trockenen Proben vorgenommen. Die weiteren Serien lagerten vorher 1, 3, 7 und 28 Tage in Aqua dest. bei 37°C , des weiteren wurden 2000 Temperatur-Lastwechsel [TWL] durchgeführt.

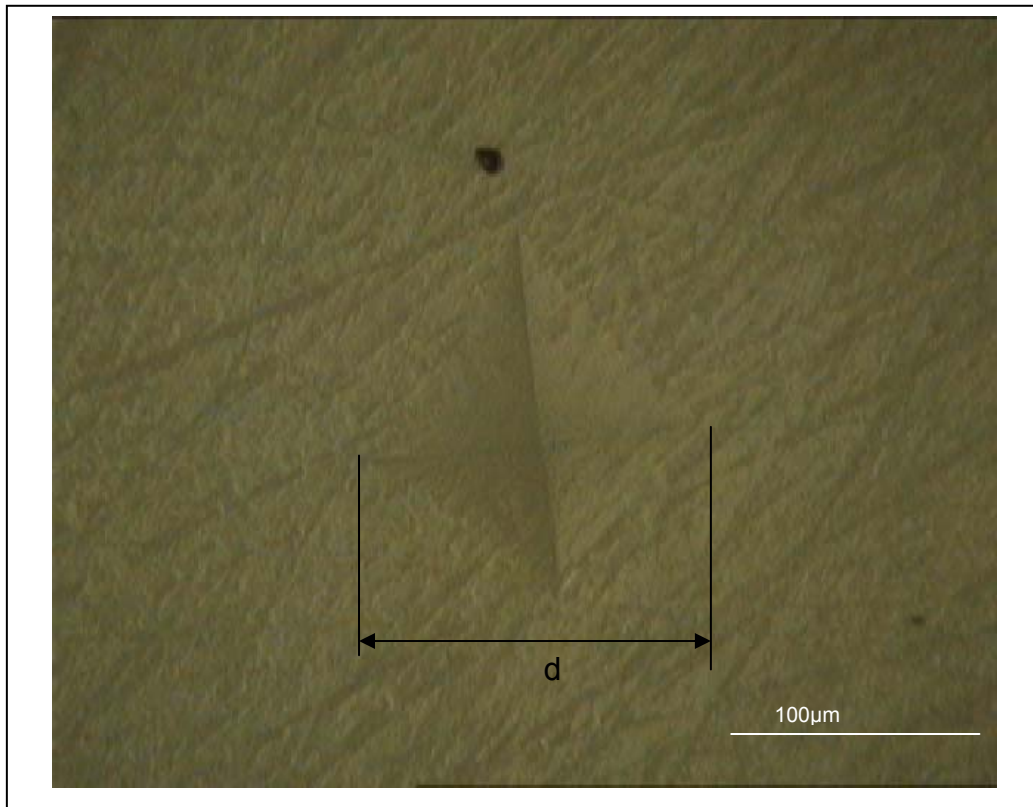


Abbildung 5-8: Eindruck eines Vickers Härteprüfdiamanten in PEEK-Classix[®], 500g, Vergrößerung: 200x.

Die Belastung auf die Materialoberfläche wurde für 25s aufrechterhalten. Danach wurde die Länge beider Diagonalen des entstandenen, pyramidenförmigen Eindrucks unter Belastung ausgemessen und arithmetisch gemittelt, wie in Abbildung 5-8 dargestellt.

Die Härte konnte anschließend nach Gleichung [1] errechnet werden:

HV = Härte [N/mm²]; Kraft = F[N]; d = Diagonale [mm]

$$HV = \frac{F [N] * 1,854}{d^2 * [mm^2]} \quad (1)$$

5.2.4 Rauheitsmessung



Abbildung 5-9: Rauheitsmessung, **rechts**: Übersicht und **links**: Details, Probe mit aufgelegter Tastspitze

Die Rauheitsmessungen wurden mit Hilfe eines Perthometers S6P [Fa.Perthen, Hannover, D] durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein mechanisches Abtastverfahren, bei dem die Auslenkung der sehr empfindlich gelagerten Abtastspitze, die einen Radius von $10\mu\text{m}$ hatte, gemessen wird, wie in der Abbildung 5-9 beispielhaft dargestellt. Es wurden maximale Rautiefe [R_{max}], gemittelte Rautiefe [R_z] und Mittenrauhwert [R_a] aufgezeichnet und verglichen.

Durchführung - Rauheitsmessung

Der Messweg beträgt $5,6\text{ mm}$ und wird über einen starr und schwingungsfrei gelagerten Antrieb realisiert. Die feine Auslenkung, im μm Bereich der Abtastnadel wird registriert und über einen Thermodrucker ausgegeben.

Die Auswertung erfolgt nach einer Standardroutine. Die Messstrecke wird in $0,8\text{mm}$ lange Segmente geteilt, wobei Anfangs- und Endsegment nur der Kalibrierung des Tasters dienen. Die mittleren 5 Messstrecken mit einer Länge von $0,8\text{mm}$ werden bezüglich der maximalen Auslenkung bewertet und daraus die gemittelte Rautiefe [R_z] sowie die maximale Rautiefe [R_{max}] bestimmt. Außerdem wird der Mittenrauhwert [R_a] angegeben.

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 R_{\max}^i}{5} \quad [\mu m] \quad ; \quad R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^l y[x] dx \quad [\mu m]$$

Der Beispielausdruck in Abbildung 5-10 zeigt einen typischen Ergebnisausdruck.

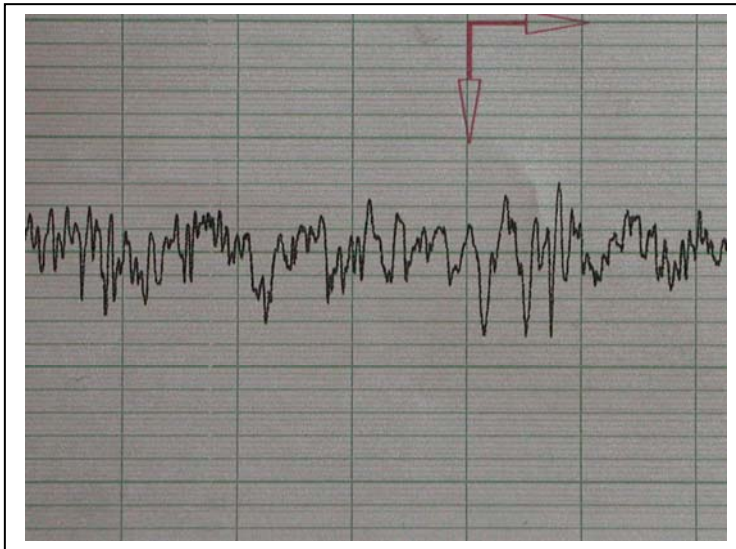


Abbildung 5-10: Ergebnisausdruck der Rauheitsmessungen

Mittenrauwert R_a	$R_a = 1/l_m \int y[x] dx$	arithmetisches Mittel der absoluten Beträge aller Abstände des Profils über die Gesamtmessstrecke
Gemittelte Rautiefe R_z	$R_z = 1/5 \sum z_i [i=1...5]$	Mittelwert aus fünf maximalen Einzelrautiefen
Maximale Rautiefe R_{\max}	R_{\max}	Abstand zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt der Messstrecke

5.2.5 Randwinkelmessung

Der Randwinkel wurde mit der Methode des liegenden Tropfens am Randwinkelmessgerät der Firma Copy Kryss, wie in Abbildung 5-11 zu sehen und schematisch in Abbildung 5-12 dargestellt, gemessen.



Abbildung 5-11: Randwinkelmessgerät der Firma Copy Kryss, links: Übersicht, rechts: Details

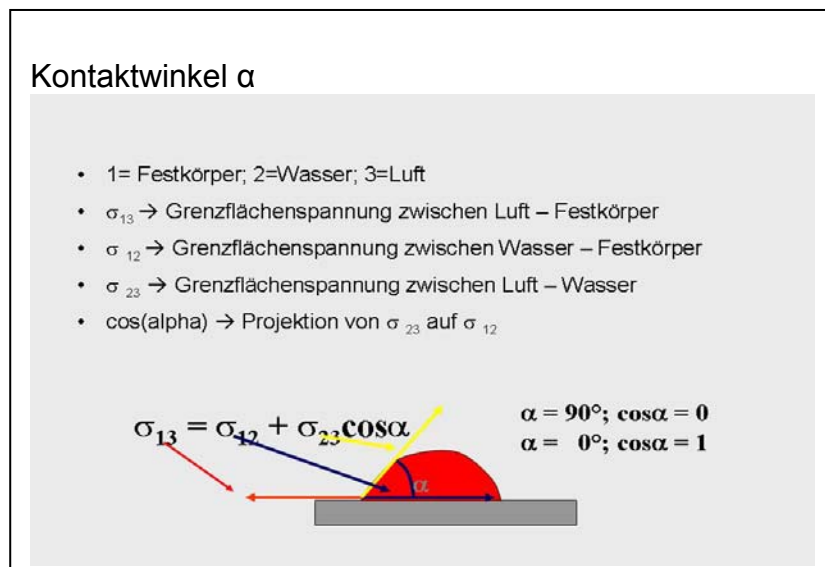


Abbildung 5-12: schematische Darstellung der Messung des Kontaktwinkels [31]

Bei dieser Methode wird der Tropfen einer bekannten Flüssigkeit, in diesem Fall reines, dreifach destilliertes Wasser, auf die Oberfläche der zu untersuchenden Oberfläche aufgebracht. Mit Hilfe einer Messvorrichtung im Okular wird anschließend der Winkel ermittelt, den der Rand des Tropfens mit dem Untergrund bildet. Dieser Winkel ist neben der Oberflächenspannung der

verwendeten Flüssigkeit auch von der Oberflächenspannung und Oberflächenbeschaffenheit des zu untersuchenden Materials abhängig und gibt so Auskunft über die Benetzungsfähigkeit einer Oberfläche.

Durchführung - Kontaktwinkelmessung

Auf die einzelnen Probenkörper wurde mit einer μ l-Spritze, Tropfen von Aqua ad iniectabilia Braun [Braun Melsungen AG, Melsungen, D] mit einem Volumen von ca. 10 μ l aufgebracht. Der Winkel des Tropfens zur Oberfläche der Probe wurde jeweils nach 1, 2, bzw. 3 Minuten abgelesen. Insgesamt wurden 6 unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt wobei die Probenoberflächen unterschiedlich vorbehandelt wurden.

Als Erstes wurden die Winkel auf 10 Proben im trockenen Zustand gemessen. Für die anschließenden Messungen wurden die Oberflächen mit Aceton gereinigt bzw. mit Ethanol behandelt. Für weitere Messungen wurden Probenoberflächen vor dem Versuch mit 50 μ m und 250 μ m Korund bei 2, 3 und 4 Bar abgestrahlt.

5.2 6 Wasseraufnahme und Verfärbbarkeit

Zum Vergleich wie sich das reine PEEK-Material gegenüber Nahrungsmittel-Inhaltsstoffen verhält, wurden folgende Versuche durchgeführt.

Das reine PEEK-Material wurde im Kontrolltest in Aqua dest gelagert. Es wurden je 10 PEEK-Plättchen in einer Testreihe in Zitronensaft, in einer weiteren Testreihe in Coca Cola und einer anderen Testreihe in Eistee bei 37°C gelagert. In allen Versuchen wurde die Masseänderung durch Auswiegen vor (m_t) und nach (m_w) Lagerung ermittelt, sowie mögliche Verfärbungen notiert.

Die Wasseraufnahme wurde nach Gleichung (2) bestimmt.

$$W [\%] = \frac{m_w - m_t}{m_t} \times 100 [\%] \quad (2)$$

m_w = Masse nach Wassersättigung

m_t = Masse trocken [Ausgangsgewicht]

Außerdem wurde der gleiche Versuch im Zusammenhang mit einer thermischen Wechsellagerung zwischen 5 und 55°C durchgeführt.

5.2.7 Oberflächenbearbeitung

Zur Untersuchung der Verbundfestigkeit wurden einerseits der Biegetest und andererseits der Druck-Scherversuch herangezogen

Verbundkörper bestehend aus einem PEEK-Grundkörper beschichtet mit VITA LC Verblendkunststoff, welche mit Hilfe der Lichtbox Dentcolor XS [Kulzer, Werheim, D] 180s lang bei einer Wellenlänge von 453nm auspolymeriserten, wurden dem Biegetest unterzogen. Hierzu wurden zunächst Serien mit jeweils $n= 5$ Proben hergestellt. Die Serien mit den besten Mittelwerten der Verbundfestigkeit wurden mit $n= 5$ Prüfkörpern wiederholt.

Die einzelnen Serien unterscheiden sich in der Oberflächenbehandlung des PEEK Gerüstmaterials. Die Oberflächen wurden einmal mit $50\mu\text{m}$ Korund, ein anderes Mal mit $250\mu\text{m}$ Korund bestrahlt. Vor dem Aufbringen des Kunststoffs wurde in beiden Serien sowohl ohne als auch zusätzlich noch mit Heißluft erwärmt.



Abbildung 5-13: Bego Strahlgerät Topstar [Bego Bremen,D]

Das Rocatec[®]-Plus Strahlgut, Silan beschichtetes Korund [Al_2O_3] aus der Rocatec[®] Serie [3M ESPE], wie in Abbildung 5-13 zu sehen, wurde im Vergleich zu unbeschichtetem Korund eingesetzt.

5.2.8 Druck - Scherverbundfestigkeitsprüfung

Der Druck-Scherversuch zur Prüfung der Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Gerüst und Kunststoffverblendung wurde mit der Universalprüfmaschine Zwick Z 010, siehe Abbildung 5-14, in Anlehnung an die ISO 10477 durchgeführt.



Abbildung 5-14: Universalprüfmaschine Zwick Z 010 zur Bestimmung der Verbundfestigkeit

Zur Bewertung der Verbundqualität zwischen PEEK-Basis und Kompositverblendmaterial wurden Prüfkörper hergestellt und wie in der Abbildung 5-14 zu sehen eingespannt. Der Prüfstempel wurde direkt auf die Verblendkunststoffschicht zur Übertragung der Belastung aufgesetzt. Es wurde so lange Kraft auf die Prüfkörper ausgeübt, bis die Verbindung brach. Die Bruchkraft wurde gemessen und daraus die Verbundfestigkeit durch Bezug auf die ausgemessene effektive Haftfläche A_c berechnet, entsprechend Gleichung [2].

$$\sigma_{VFK} = \frac{F_b}{A_c} \quad [2]$$

σ_{VFK} = Verbundfestigkeit [MPa]

F_b = Verbundkraft [N]

A_c = Verbundfläche [mm²]

Durchführung - Verbundfestigkeitsprüfung

Die PEEK-Trägerplättchen wurden für diese Versuche mit SiC-800 Schleifpapier angeschliffen und nach Abbildung 5-15 behandelt. Tabelle 5-2 erklärt die jeweils verwendeten Abkürzungen.

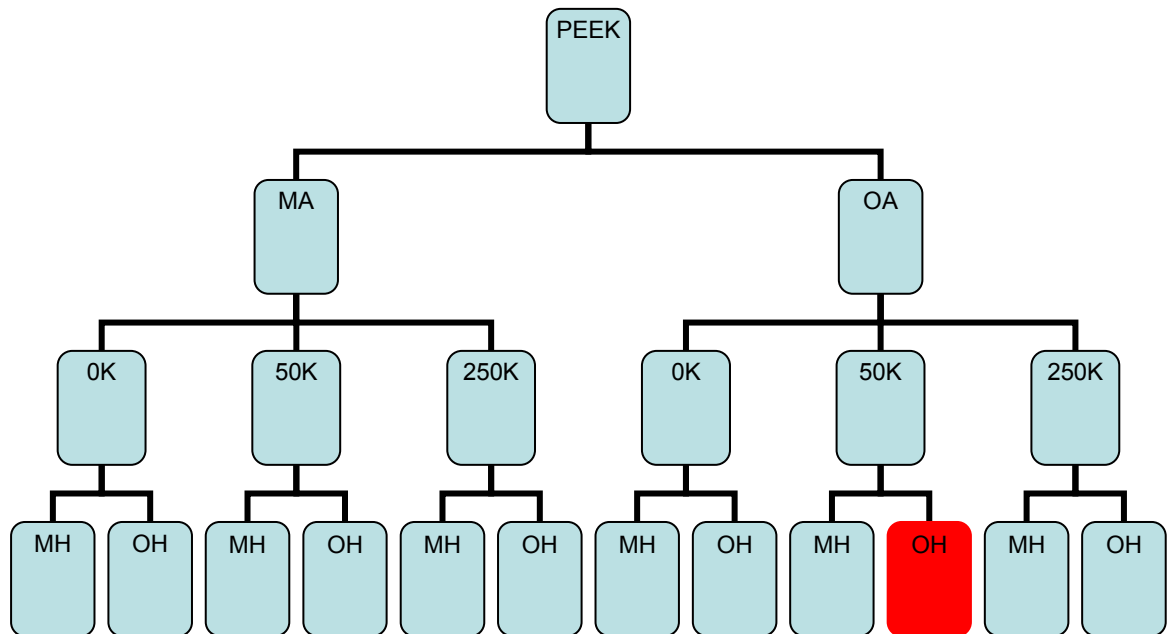


Abbildung 5-15: Variation der Oberflächenbehandlung , rot markiertes Feld zeigt an, dass in diesem Fall mit 2 unterschiedlichen Strahlgutsorten gearbeitet wurde, „normales“ Korund und silanisiertes Korund [R]

Tabelle 5-2: Abkürzungen zu Abbildung 5-15

Abkürzung	Bedeutung
MA	Mit Aceton gereinigte Oberfläche
MH	Mit Hitzeeinwirkung
OA	Ohne Aceton gereinigte Oberfläche
OH	Ohne Hitzeeinwirkung
0K	Kein Abstrahlen
50K	Abstrahlen mit 50µm Korund
250K	Abstrahlen mit 250µm Korund
R	Rocatec - im Vergleich mit 50K

Die Versuche wurden in allen Varianten mit jeweils 5 bzw. 10 Prüfkörpern durchgeführt. Alle Prüfkörper lagerten zuvor bei 37°C 24h in Aqua dest. Es wurden Serien, die gute Verbundfestigkeitswerte zeigten, sowie auch technisch gut im Labor umsetzbar waren, mit der gleichen Anzahl an Prüfkörpern wiederholt. Die Oberflächenbehandlungen, die sich als besonders stabil erwiesen, wurden jeweils mit n= 10 Prüfkörpern pro Serie nochmals getestet, wobei zusätzlich eine Serie für 2000 thermische Wechsellagerungen zwischen 5 und 55°C hergestellt und untersucht wurde.

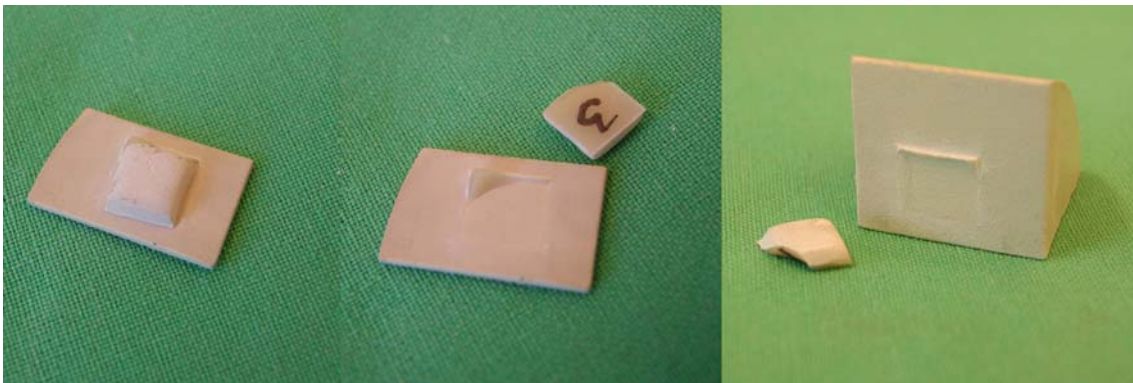


Abbildung 5-16: Druck - Scherversuch, **oben links** : Prüfkörper vor Versuch,
oben mitte : Prüfkörper nach Versuch,
oben rechts: Prüfkörper nach Versuch,
unten : Einspannvorrichtung

5.2.9 Mikroskopie

Lichtmikroskopische [LM] und rasterelektronenmikroskopische [REM] Aufnahmen wurden zur unterstützenden Beobachtung der gewonnenen Ergebnisse durchgeführt.

Mit Hilfe der Mikroskopie ist es möglich, Bilder von Strukturen und Details zu erzeugen, die ansonsten zu klein wären um mit dem menschlichen Auge wahrgenommen zu werden. So ist es möglich, werkstoffkundliche Kenngrößen genauer zu beschreiben und somit zu einem besseren Verständnis der Struktur- und Eigenschaftswechselbeziehungen beizutragen. Die Proben wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskopes und eines Elektronenmikroskopes untersucht. Es wurden die PEEK- und die Polyamid-Grundmaterialien, sowie die Verblendkunststoffe betrachtet. Dabei wurden die Materialien vor und nach der Bearbeitung, ebenso vor und nach den Versuchen durch Oberflächenvergrößerung angesehen.

Lichtmikroskop [LM]

Das Lichtmikroskop ist ein zur Objektabbildung mit sichtbarem Licht arbeitendes Mikroskop, in diesem Fall ein METAVAL [CZ Jena [D]].

Da die Proben nicht transparent waren, wurde hier die Auflichtmikroskopie mit Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung genutzt, wie in Abbildung 5-17 zu sehen. Die Bilder wurden mit Hilfe eines Videograbbers in einem Computer gespeichert und bearbeitet.



Abbildung 5-17: Auflichtmikroskop Metaval [CZ Jena] mit aufgesetzter Video-Kamera [Panasonic]

Rasterelektronenmikroskopie [REM]

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden anstelle des sichtbaren Lichts Elektronenstrahlen verwendet. Aufgrund der sehr viel kürzeren Wellenlänge bietet die REM ein wesentlich besseres Auflösungsvermögen als das Lichtmikroskop. Nachteilig ist die aufwendige Probenvorbereitung, da Proben aus nicht leitendem Material zunächst mit einer leitenden Schicht überzogen werden müssen. Das in der Abbildung 5-18 dargestellte Gerät kann auch im low vacuum mode betrieben werden, wodurch eine Beschichtung nicht leitender Proben unnötig wird. Üblicherweise wurden mit einer Anregungsspannung von 20kV bei einem Kammerdruck von 10mbar mit Hilfe des Rückstreuelektronendetektors Aufnahmen angefertigt.



Abbildung 5-18: Rasterelektronenmikroskop MaXim 2040S [CamScan Electron Optics Ltd., Cambridge, UK]

5.3 Statistik

Die erhaltenen Messergebnisse wurden auf ihre Normalverteilung hin geprüft und die Gruppenvergleiche mit der Einweg Varianzanalyse [ANOVA] mit einem Signifikanzniveau von 95%, d.h. einer Unsicherheit von 5% [$p=0,05$] durchgeführt. Dafür wurde das Statistikprogramm Origin 7.5 genutzt.

Die Ergebnisse werden grafisch in Box-Plots dargestellt, siehe Abbildung 5-19. Für die Darstellung zeitlicher Verläufe werden Mittelwert und Standardabweichung genutzt.

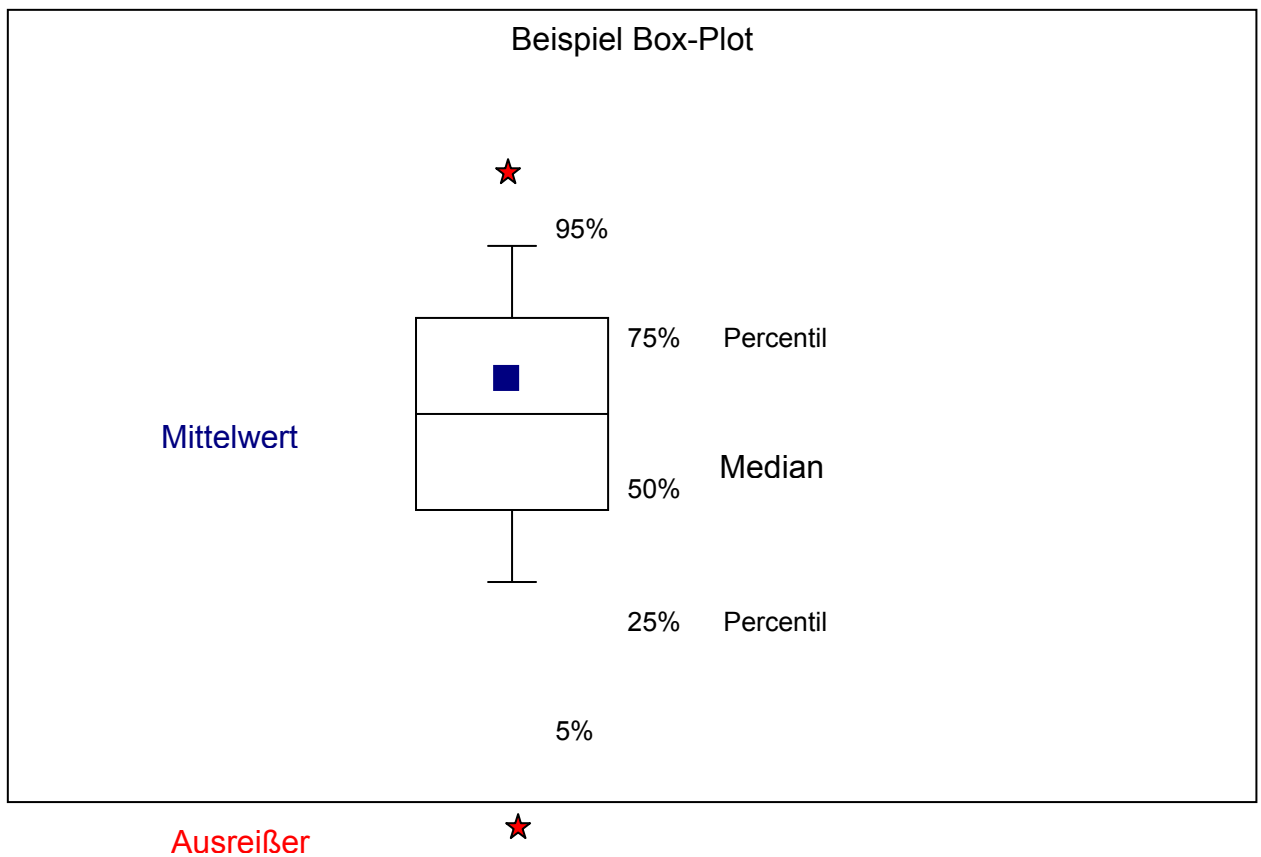


Abbildung 5-19: Darstellung der Box-Plot Interpretation

Die Abbildung 5-19 zeigt eine schematische Darstellung eines Box-Plot's. Die Messwerte dafür werden nach der Größe geordnet. Der Median bildet den Wert in der Mitte der Reihe ab. Er ist weniger dramatisch abhängig von den Schwankungen extremer Ausreißer, als der statistische Mittelwert \bar{x} .

6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zusammengefasst dargestellt. Im Hinblick auf den Einsatz als Basismaterial für provisorische und dauerhafte Versorgungen wurden die Ergebnisse der Untersuchungen in folgender Reihe präsentiert:

Gerüstmaterial

Oberflächenbearbeitung

Verblendung

6.1 PEEK-Classix® als Gerüstwerkstoff

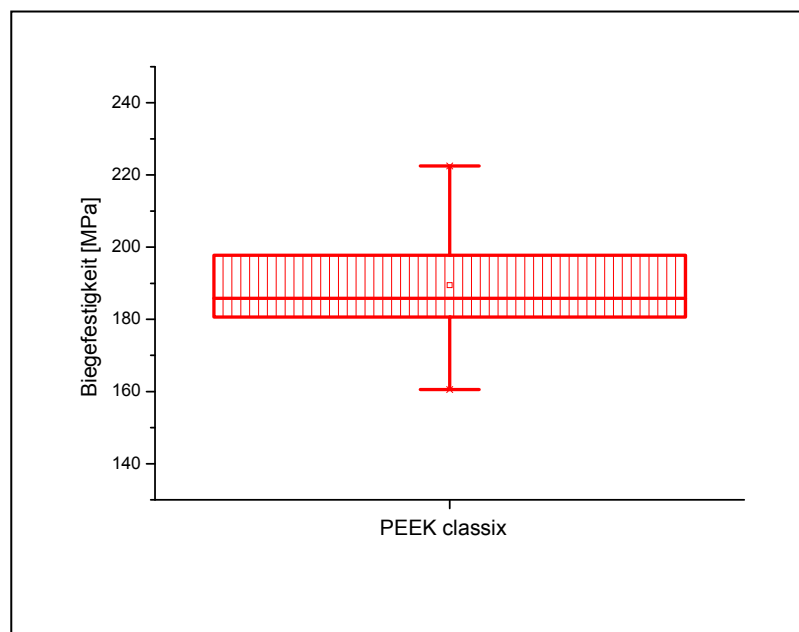


Abbildung 6-1: Biegefestigkeit von PEEK-Classix® im 4-Punkt-Biegetest

Die Biegefestigkeit für PEEK-Classic® wurde im 4-Punkt-Biegetest ermittelt. Sie betrug: $\sigma_b = 189,46 \pm 17,14$ MPa, wie in der Abbildung 6-1 zu sehen.

Aus dem Biegemoment bei maximalen Biegewinkel wurde ein Biege-E-Modul mit 14000 ± 1000 MPa berechnet. Wie in Abbildung 5-1 zu sehen, bricht das Material nicht, sondern wird plastisch verformt (gebogen). Diese Tatsache ist insofern interessant, als das bei Überbeanspruchung keine Bruchstücke oder Splitter entstehen können.

6.1.1 Biegefestigkeit von PEEK-Classix® in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen

Die Biegefestigkeit von PEEK-Classix® nach unterschiedlich langer Lagerung in H₂O bei 37°C ist in Abbildung 6-2 grafisch dargestellt.

Außerdem wurden PEEK-Classix®-Prüfkörper 2000 Zyklen einer thermischen Wechselbeanspruchung zwischen 5 und 55°C [TWL] unterzogen. Der danach ermittelte Biegefestigkeitsmittelwert ist in der Abbildung 6-2 als roter Stern eingetragen.

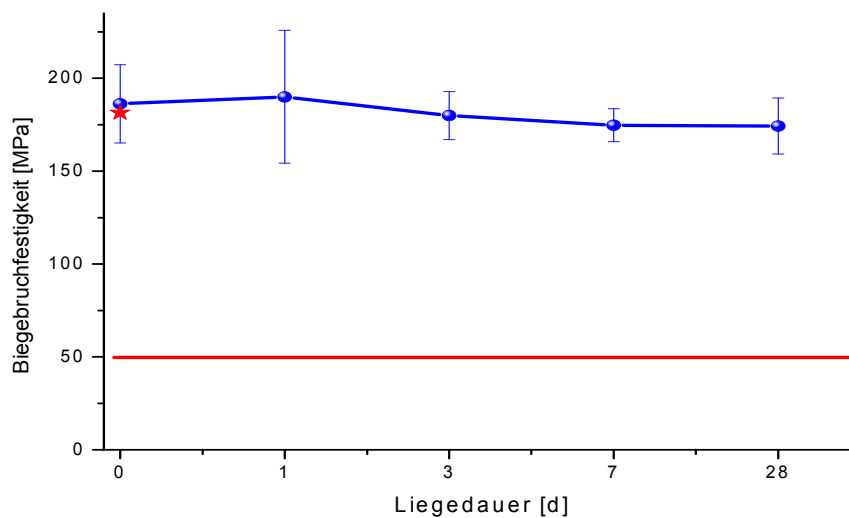


Abbildung 6-2: Mittelwert und Standardabweichung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Wasser bei 37°C
roter Stern = TWL
[rote Linie = 50MPa Mindestnormwert]

Auffällig ist ein 8%iger Abfall der Biegefestigkeit innerhalb der ersten 7 Tage Lagerung bei 37°C in Wasser, von durchschnittlich 190 MPa auf 175 MPa. Im weiteren Verlauf bleibt die Biegefestigkeit bis zum gemessenen 28.Tag unverändert.

Die nach einem Tag Lagerung ermittelte relativ große Streuung der Messwerte ist nicht eindeutig zu erklären, kann aber eventuell darauf zurückzuführen sein, dass die Proben aus unterschiedlichen Teilstücken einer extrudierten Stangen von 1m Länge und 50mm Durchmesser hergestellt wurden.

Der nach Temperaturwechselbelastung erhaltene Wert liegt im Bereich der für 3 Tage Lagerung bei 37°C in Wasser bestimmten Wertes. Das weist auf eine

geringfügige Wasseraufnahme bzw. Veränderung der elastischen Eigenschaften infolge dessen hin. Hier zeigt sich, dass durch Temperaturschwankungen die u.a. bei gleichzeitigem Verzehr von Eis und heißem Kaffee auftreten können, die Festigkeitseigenschaften von PEEK-Classix[®] nicht nachteilig beeinflusst werden. Mit 181 ± 15 Mpa liegt dieser Wert im oberen Bereich, der für Dentalkomposite bestimmten Werte, die sich in einem Bereich von 30 bis 180 MPa bewegen [Mueller, 2003; O'Brien 2002].

Statistisch signifikant sind die Unterschiede nicht, jedoch als Trend wahrzunehmen, wie in Abbildung 6-2 zu sehen.

6.1.2 Härte nach Vickers [HV] von PEEK-Classix[®]

Die Vickershärte wurde mit drei unterschiedlichen Prüfgewichten ermittelt. Dabei zeigt PEEK-Classix[®] einen für Metalle typischen Verlauf, d.h. mit steigendem Prüfgewicht nimmt die Härte ab, wie in Abbildung 6-3 zu sehen.

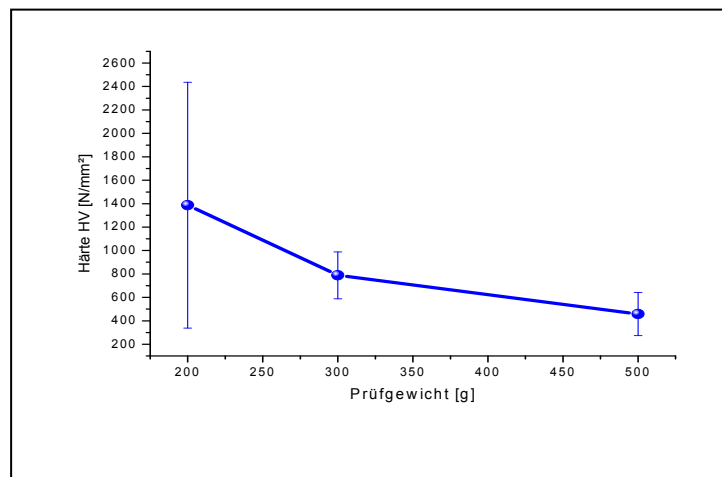


Abbildung 6-3: Härteprüfung an PEEK-Classix[®] in Abhängigkeit vom Prüfgewicht

Ursache dafür kann eine Verdichtung der Oberfläche sein, die als Folge der Bearbeitung, Schneiden, Schleifen und Polieren, entstanden ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Streuung der Messwerte, insbesondere bei der Messung mit einem Gewicht von 200g sehr groß ist. Statistisch sind die Ergebnisse der Messreihen signifikant von einander unterschiedlich [$p < 0,05$].

Die Untersuchungen des Einflusses der Liegezeit in Wasser bei 37°C auf die Härte, sowie nach der Temperaturwechselbelastung [TWL] wurden mit einem Prüfgewicht von 500g durchgeführt, da die Messwerte die geringste Streuung aufwiesen.

Ergebnisse

Tabelle 6-1: Signifikanzbewertung der Härteprüfung [trocken] auf PEEK-Classix® p=0,05

	HV0,2	HV0,3	HV0,5
HV0,2		n.s.	s.
HV0,3			s.

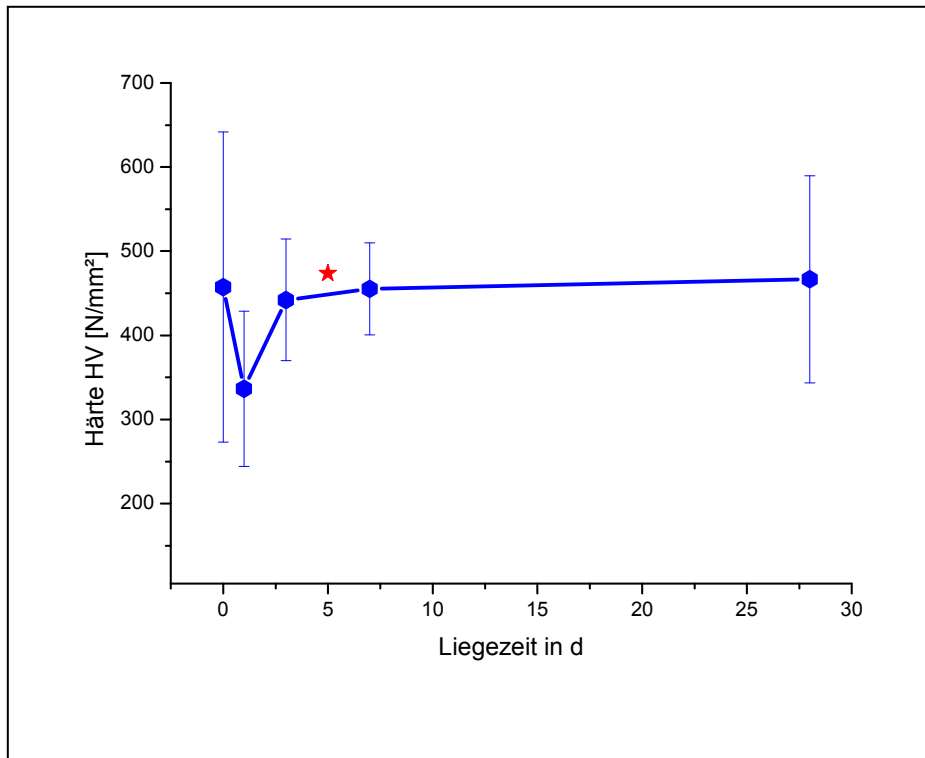


Abbildung 6-4: Einfluss der Lagerung in Wasser auf die Härte HV [0,5] von PEEK-Classix®; roter Stern: HV0,5 nach TWL

Tabelle 6-2: Einfluss der Lagerung in Wasser auf die Härte von PEEK-Classix® zur Abbildung 6-4

Liegezeit [d]	Mittelwert	
	HV0,5 [N/mm²]	Standardabweichung [N/mm²]
0	457,50	184,39
1	336,52	92,16
3	442,18	72,34
7	455,31	54,71
28	466,61	122,96
TWL	473,77	105,00

Die Abhängigkeit des Mittelwertes von der Liegezeit in Wasser bei 37°C sowie nach thermischer Wechselbelastung ist in Abbildung 6-5 dargestellt und in der Tabelle 6-2 mit Mittelwert und Standardabweichung zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Härte nur geringen, nicht signifikanten Schwankungen [$p > 0,05$] als Folge der Lagerung in Wasser unterlegen ist.

6.1.3 Rauheit von PEEK-Classix®

Für eine verlässliche und stabile Verbindung zwischen Verblendung und Gerüstmaterial ist eine entsprechende Vorbehandlung unerlässlich. Hinzu kommt auch, dass diese Vorbehandlung möglichst einfach zu handhaben und reproduzierbar sein muss. Daher wurde auf eine in zahntechnischen Laboren übliche Technik, dem Abstrahlen mit Korund, zurückgegriffen. Zwei verschiedene mittlere Korngrößen, 50µm und 250µm, wurden eingesetzt und ihre Wirkung als Funktion des Strahldrucks bezüglich der erreichten Rauheit untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Abbildung 6-5, Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 zusammengefasst dargestellt. Die grüne Linie am unteren Rand in den Abbildungen steht für den Zustand vor dem Abstrahlen, also unmittelbar nach dem Sägen mit dem diamantierten Sägeblatt.

Deutlich zu sehen ist, dass mit steigendem Strahldruck auch die Rauheit zunimmt. Bei Einsatz von Al_2O_3 mit einer mittleren Korngröße von 50µm wurden Rautiefen zwischen 5 und 10µm gemessen, im Falle des Einsatzes von 250µm großem Strahlgut können Rautiefen zwischen 15 und 40µm erreicht werden.

Hier liegen für alle eingesetzten Strahldrücke auch signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede vor.

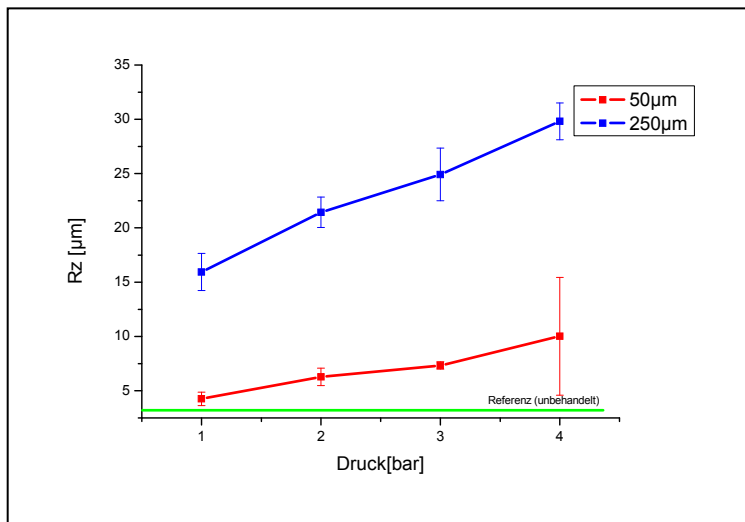


Abbildung 6-5: gemittelte Rautiefe R_z von PEEK-Classix[®] in Abhängigkeit vom Strahl Druck

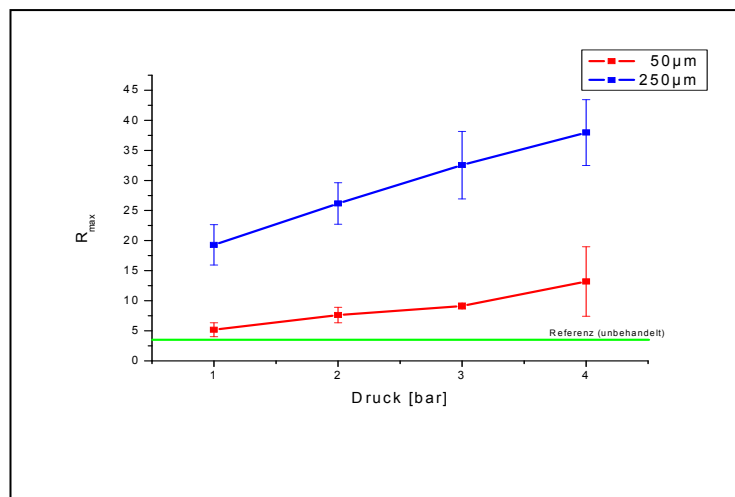


Abbildung 6-6: maximale Rautiefe R_{max} PEEK-Classix[®] in Abhängigkeit vom Strahl Druck

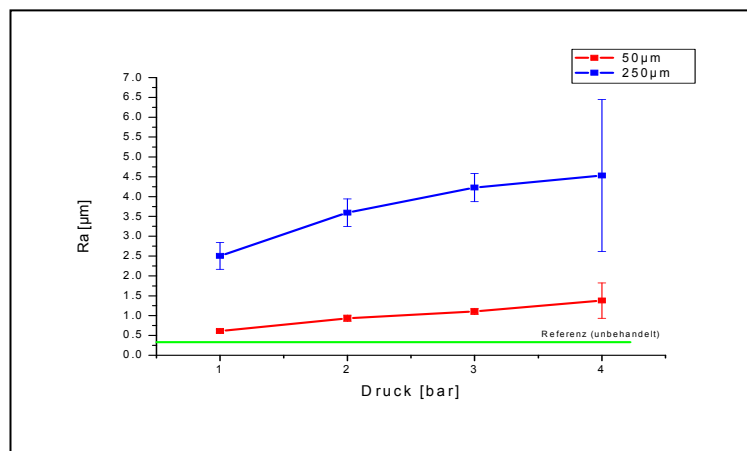


Abbildung 6-7: Mittenrauwert R_a PEEK-Classix[®] in Abhängigkeit vom Strahl Druck

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen derart bearbeiteter Oberflächen weisen einen leichten Schimmer auf, der auf eine „Verunreinigung“ der bearbeiteten PEEK-Classix® Fläche hinweist. Im rasterelektronenmikroskopischen Bild sind neben den Einlagerungen von Strahlgutpartikel auch Strukturen, die auf Hitzeeinwirkung und damit verbundene Formveränderungen hinweisen, deutlich zu erkennen, in Abbildung 6-8 dargestellt.

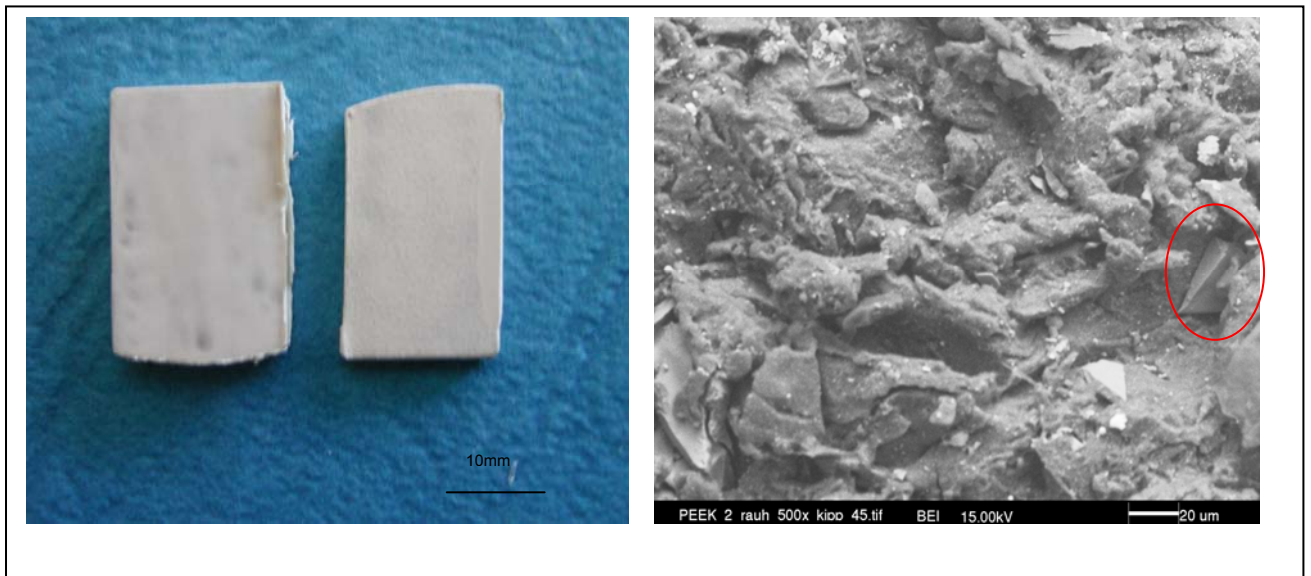


Abbildung 6-8: **links:** zwei unterschiedliche bearbeitete, abgestrahlte PEEK-Classix® Prüfkörper, **rechts:** REM Bild einer mit Korund [250µm], 3 bar abgestrahlten Oberfläche. An der rechten Bildkante ist ein impaktiertes Korundpartikel zu erkennen.

6.1.4 Randwinkel / Benetzbarkeit von PEEK-Classix®

Mit Hilfe der Randwinkelmessungen ist es möglich, Veränderungen der Oberfläche als Folge der Bearbeitung im Hinblick auf deren Benetzbarkeit zu bewerten.

Zunächst wurde untersucht, ob der Einsatz von Ethanol oder auch Aceton zum Reinigen bzw. Entfetten von PEEK Oberflächen zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit, d.h. Verkleinerung des Randwinkels führen.

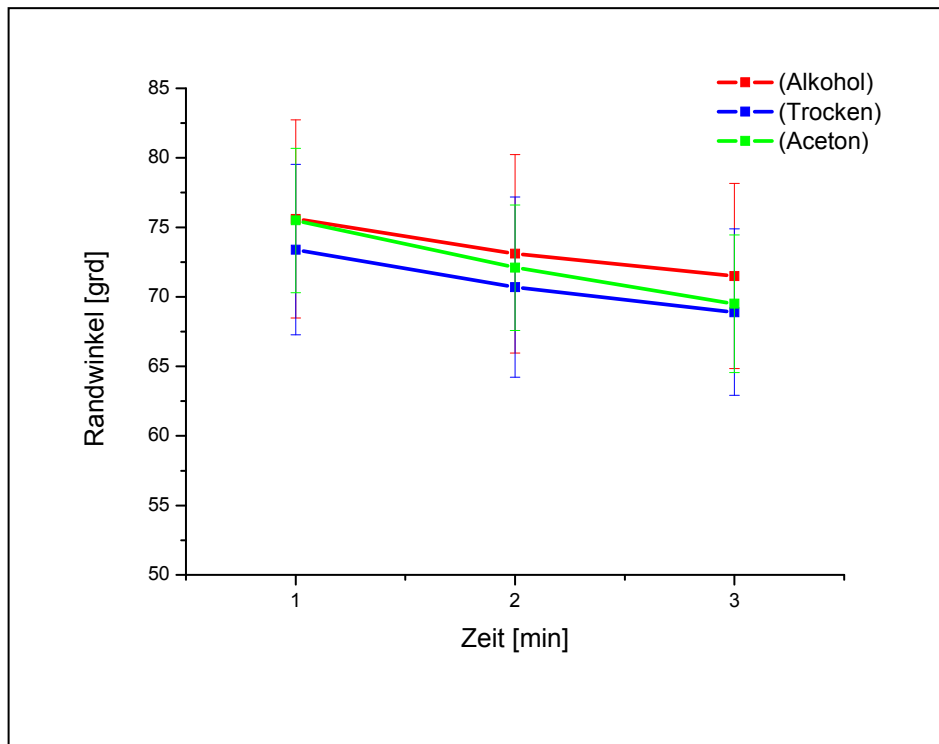


Abbildung 6-9: Randwinkel auf PEEK-Classix[®] ohne und nach Behandlung mit Ethanol bzw. Aceton, statistisch nicht signifikant unterschieden, $p > 0,05$

Wie die in der Abbildung 6-9 zusammengefasst dargestellten Ergebnisse zeigen, unterscheiden sich die Randwinkel und somit das Benetzungsverhalten einer PEEK-Classix[®] Oberfläche nicht, unabhängig davon ob diese mit Ethanol oder auch Aceton behandelt wurde. Ursache dafür ist die niedrige Oberflächenenergie von PEEK [Noiset et al. 2010]. Es ist somit ohne Bedeutung und nicht erforderlich, eine frisch geschnittene und bearbeitete PEEK Oberfläche zu „entfetten“. Eine signifikante Verbesserung der Benetzbarkeit tritt weder durch den Einsatz von Ethanol noch von Aceton ein.

Weiterhin bestand die Frage, ob durch Abstrahlen der PEEK Oberfläche mit Korund, mittlerer Korndurchmesser 50 μ m und 250 μ m eine Veränderung des Randwinkels zu erreichen ist. In diesem Zusammenhang war zu prüfen, ob durch Erhöhung des Strahldruckes eine Veränderung des Randwinkels erreicht wird.

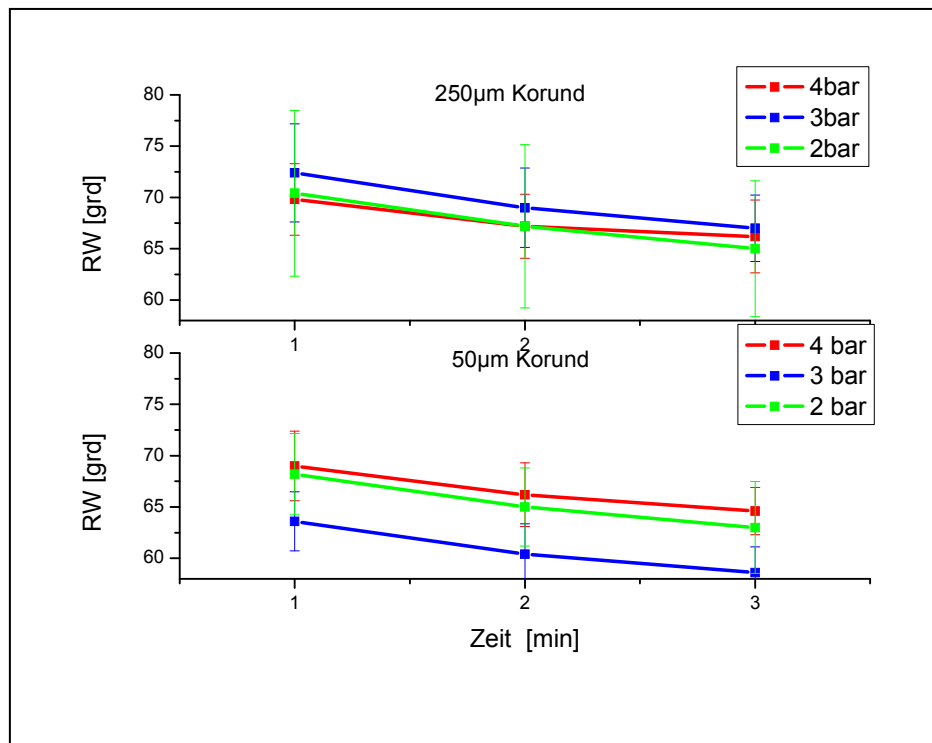


Abbildung 6-10: Randwinkel auf PEEK-Classix® Oberflächen, bearbeitet mit zwei unterschiedlichen Korngrößen des Strahlmaterialien und mit 3 unterschiedlichen Drücken

In der Abbildung 6-10 dargestellten Abhängigkeit des Randwinkels von der Zeit, dem mittleren Strahlgutdurchmesser sowie des Strahldruckes fällt auf, dass beim Einsatz von Strahlgut mit einer Korngröße von durchschnittlich 250µm, bei 1 Minute Einwirkzeit des Wassertropfens, Randwinkel über 70 Grad und bei Strahlgut 50µm Körnung, bei gleicher Einwirkzeit des Wassertropfens, Randwinkel unter 70 Grad ermittelt wurden. Worauf diese zurückzuführen ist, kann aus diesen Ergebnissen allein nicht abgeleitet werden. Eine Ursache dafür könnte eine möglicherweise höhere Konzentration an impaktierten Strahlgutpartikeln und einer erhöhten Kapillarität der Oberfläche sein, die zufällig im Rahmen dieser Untersuchungen bei einem Strahldruck von 3 bar den kleinsten Randwinkel ergab. Ob dies ein systematisch nutzbares Ergebnis ist, müsste in weiteren Untersuchungen geprüft werden.

6.1.5 Wasseraufnahme und Verfärbung von PEEK-Classix®

Wie oben beschrieben lagerten die Proben in den verschiedenen Lösungen bis zu 99 Tagen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-11 zusammengefasst dargestellt. Es wird deutlich, dass durch die thermische Wechsellagerung [TWL] zwischen 5 und 55 °C signifikant [$p < 0,05$] mehr Wasser aufgenommen wird als bei Lagerung in wässrigen Lösungen bei 37°C.

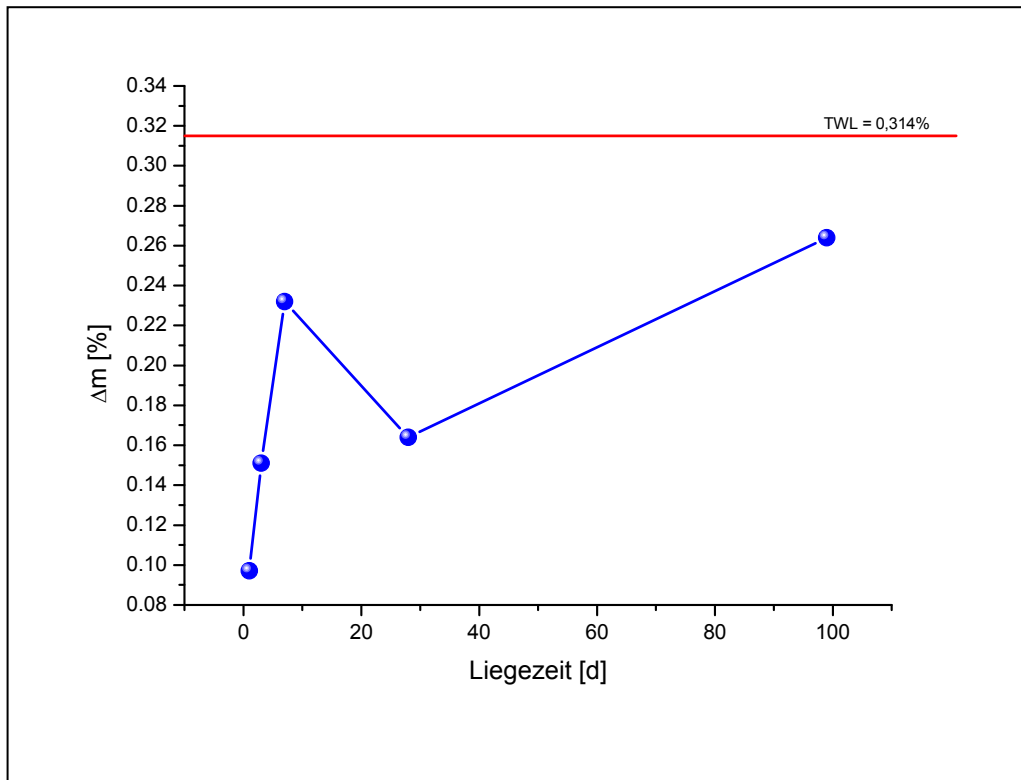


Abbildung 6-11: relative Wasseraufnahme von PEEK in wässrigen Lösungen bei 37°C bzw. nach TWL

Die Bewertung der Verfärbung in den unterschiedlichen Lösungen hat ergeben, dass derartige Veränderungen nicht zu beobachten waren.

6.2 PEEK-Classix® verblendet

Nach der Untersuchung des Gerüstmaterials im Hinblick auf dessen Festigkeit, Oberflächenhärte, Rauheit und Benetzbarkeit, wurden anschließend Prüfungen von Probekörpern durchgeführt, die aus einem PEEK-Trägerplättchen beschichtet mit dem Verblendkunststoff VITA LC bestanden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Verbund- und Biegeprüfung vorgestellt.

6.2.1 Verbundfestigkeit von PEEK-Classix® mit Verblendung

Die Ergebnisse der Verbundfestigkeitsprüfung zwischen dem Verblendkunststoff VITA LC und PEEK-Classix®, für die aus den Vorversuchen ausgewählten Verarbeitungen und Lagerungsbedingungen, werden im Folgenden zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6-3: Druck-Scher-Verbundfestigkeit [MPa]
Vfk = Verbundfestigkeit; MW = Mittelwert; Standardabw. = Standardabweichung]

Serien Nummer	Vorbehandlung	Bearbeitung	Nach-Behandlung	Vfk-MW [MPa]	Vfk-Standardabw.
S1	Mit Entfetten Aceton	Ohne Abstrahlen	Mit Heißluft	3,40	±0,992
S2	Mit Entfetten Aceton	Ohne Abstrahlen	Ohne Heißluft	2,17	±0,823
S3	Mit Entfetten Aceton	Mit Abstrahlen 50µ Al2O3	Mit Heißluft	2,87	±1,022
S4	Mit Entfetten Aceton	Mit Abstrahlen 50µ Al2O3	Ohne Heißluft	3,68	±1,218
S5	Mit Entfetten Aceton	Mit Abstrahlen 250µ Al2O3	Mit Heißluft	3,57	±0,826
S6	Mit Entfetten Aceton	Mit Abstrahlen 250µ Al2O3	Ohne Heißluft	5,83	±2,962
S7	Ohne Entfetten	Ohne Abstrahlen	Mit Heißluft	2,93	±1,580
S8	Ohne Entfetten	Ohne Abstrahlen	Ohne Heißluft	3,29	±0,979
S9	Ohne Entfetten	Mit Abstrahlen 50µ Al2O3	Mit Heißluft	1,67	±0,399
S10	Ohne Entfetten	Mit Abstrahlen 50µ Al2O3	Ohne Heißluft	2,99	±1,631

S11	Ohne Entfetten	Mit Abstrahlen 250 μ Al ₂ O ₃	Mit Heißluft	5.79	± 2.004
S12	Ohne Entfetten	Mit Abstrahlen 250 μ Al ₂ O ₃	Ohne Heißluft	4.08	± 2.761

Wie den Ergebnissen aus Tabelle 6-3 zu entnehmen, scheinen sich in ersten Versuchen die erhofften Effekte z.B. durch Aufrauung und auch Erwärmung der Oberfläche zur Verbesserung des Verbundes nicht eindeutig abzuzeichnen. Aufgefallen war, dass offensichtlich das Kleben des Komposites beim Auftragen auf das Gerüstmaterial am Spatel zum teilweisen Lösen des Verbundes führte. So wurde in weiteren Serien darauf Rücksicht genommen und der genannte Effekt durch nachträgliches Andrücken der Kompositschicht auf die Gerüstoberfläche minimiert.

Die in der Tabelle 6-3 zusammengestellten Ergebnisse der Druck-Scher-Verbundfestigkeitsprüfung sind in Abbildung 6-12 in Box-Plots veranschaulicht.

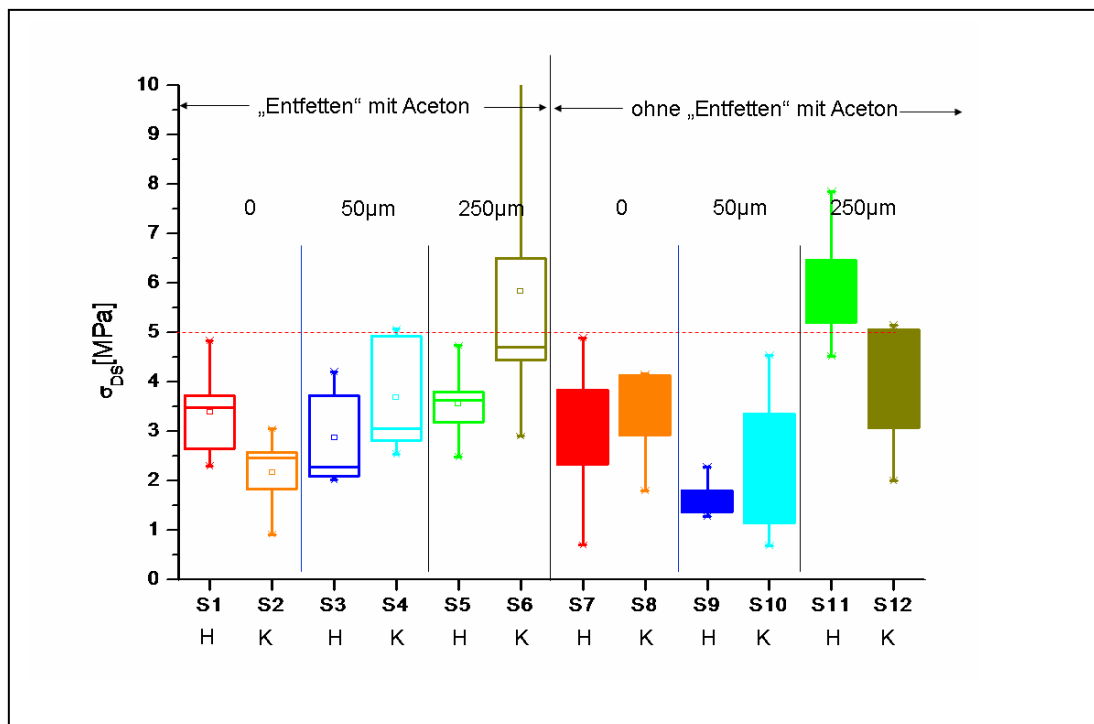


Abbildung 6-12: Vorversuche zur Bewertung der Druck-Scher-Verbundfestigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Be- und Verarbeitungsbedingungen, (Serien 1 bis 12)
 0= ohne Abstrahlen; 50 = 50 μ m Korund; 250 = 250 μ m Korund (3bar);
 H = Heißluft, K = kalt

Diese erste Serie zur Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Classix® und VITA LC Kunststoff überraschte insofern, dass nur 2 Messreihen die geforderten 5 MPa Mindestverbundfestigkeit überschritten und weitere 2 Messreihen nur mit den oberen 95% Werten diese Grenze erreichten. Die sachliche Betrachtung der Ergebnisse ergab, dass der Einsatz von Heißluft zur „Erweichung der PEEK Oberfläche wie folgt zu bewerten ist: IM Falle der Vorbehandlung der Oberfläche mit Aceton sind in den Serien die Unterschiede zwischen den Serien S1 und S2 sowie S5 und S6 signifikant ($p < 0,05$), wohingegen im Falle des Verzichts auf die Reinigung der Oberfläche mit Aceton, nur der Unterschied zwischen den Serien S11 und S12 signifikant ist. Zusammengefasst liegt hier eine Pat-Situation vor, d.h. es ist keine eindeutige Entscheidung für oder gegen den Einsatz von Aceton zur Vorbehandlung der PEEK Oberfläche zu treffen.

Betrachtet man den Einfluss der Oberflächenaufrauung durch Bearbeitung mit Strahlgut unterschiedlicher Korngröße, so fällt auf, dass im Falle der Vorbehandlung mit Aceton nur die Serie S6 sich von den Serien S3 – S5 signifikant unterscheidet ($p < 0,05$). Wird auf die zusätzliche „Entfettung“ mit Aceton verzichtet, wie im Falle der Serien S7 bis S12, sind auf mit 250µm aufgerauten Oberflächen signifikant ($p < 0,05$) höhere Verbundfestigkeiten zu erreichen als auf den unbehandelten bzw. mit 50µm Korund abgestrahlten PEEK Oberflächen. Erstaunlicherweise liegen letztere auch signifikant ($p < 0,05$) unter den Verbundfestigkeitswerten für Systeme ohne zusätzliche Oberflächenaufrauung (0). Die Betrachtung der Bruchfläche ergab, dass in allen Fällen ein adhäsiver Bruch zwischen der PEEK Oberfläche und dem Verblendkunststoff zu beobachten war. Die Analyse dieser nicht sehr befriedigenden Situation hat ergeben, dass insbesondere darauf geachtet werden muss, dass beim Beschichten der PEEK Oberfläche darauf zu achten ist, dass die Verblendkunststoffmasse nicht am Spatel / Instrument vornehmlich klebt und so die Gefahr seines Abziehens von der zu verblendenden Oberfläche besteht. Daher wurden die Serien S5 und S6, sowie S9 bis S12 auch unter dem Gesichtspunkt der technischen Realisierbarkeit und einfachen Handhabung, um so die Fehlereinflussmöglichkeiten zu minimieren, wiederholt. Hinzu kam, zu prüfen, ob die vorher ausgewählten technischen Arbeitsschritte wie Entfetten mit Aceton, Erwärmung der Oberfläche mit Heißluft sowie der Einsatz unterschiedlich großem Strahlgut wirklich nur geringfügig bis keinen Effekt auf die Verbundfestigkeit ausüben.

Die Wiederholung der o.g. Serien hat das in Abbildung 6-13 dargestellte Ergebnis bezüglich der Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK und VITA LC Verblendkunststoff ergeben.

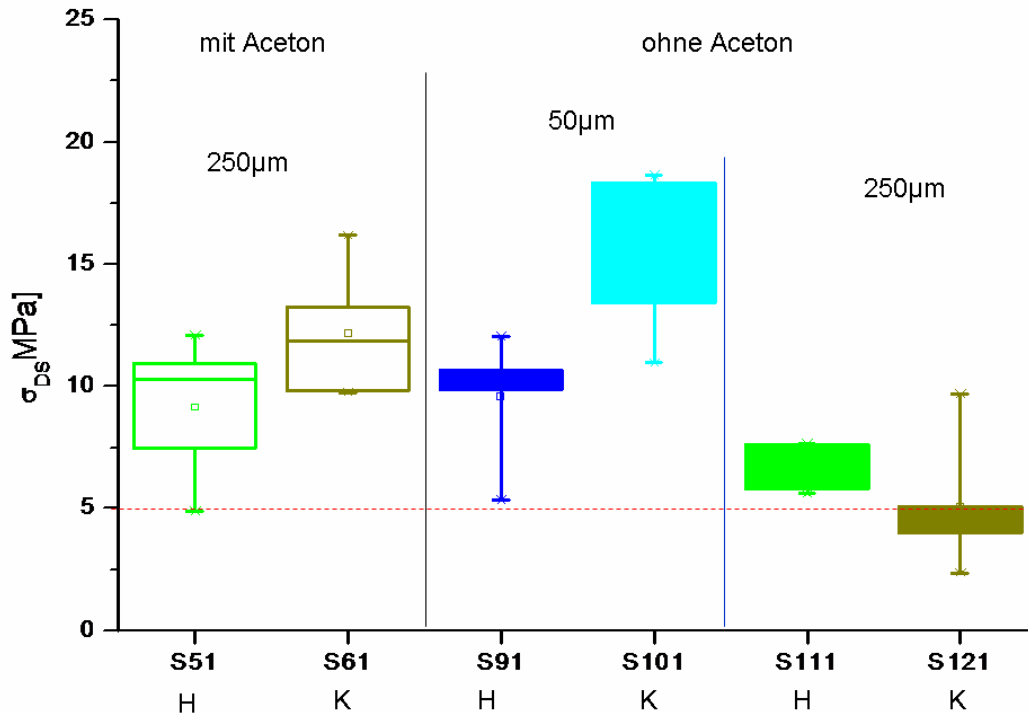


Abbildung 6-13: Verbundfestigkeit PEEK-Classix® - VITA LC nach Auswahl von verschiedenen Bearbeitungsschritten aus Serie 1

Signifikante Unterschiede ($p < 0,05$) sind hier insbesondere zwischen den Serien mit zusätzlicher Vorbehandlung der PEEK-Oberfläche mit Aceton und anschließender Aufrauung mit 250 μ m Korund (3bar Strahldruck) und der Oberflächenvorbehandlung ausschließlich durch Abstrahlen mit 250 μ m Korund, sowohl mit als auch ohne Heißluftbehandlung festzustellen. Ein weiteres besonderes Ergebnis ist, der signifikante Unterschied der beobachtet wurde, nach einer Behandlung der PEEK-Oberfläche mit 50 μ m Korund ohne zusätzliche Acetonreinigung wie auch Wärmebehandlung der Oberfläche (S101) im Vergleich zu allen Serien dieser Reihe.

Da auch dieses Ergebnis nicht überzeugte, wurden zusätzlich dazu noch einmal die gleichen Oberflächenkonditionierungen zur Verbundherstellung geprüft.

Das Ergebnis ist in Abbildung 6-14 zusammengefasst.

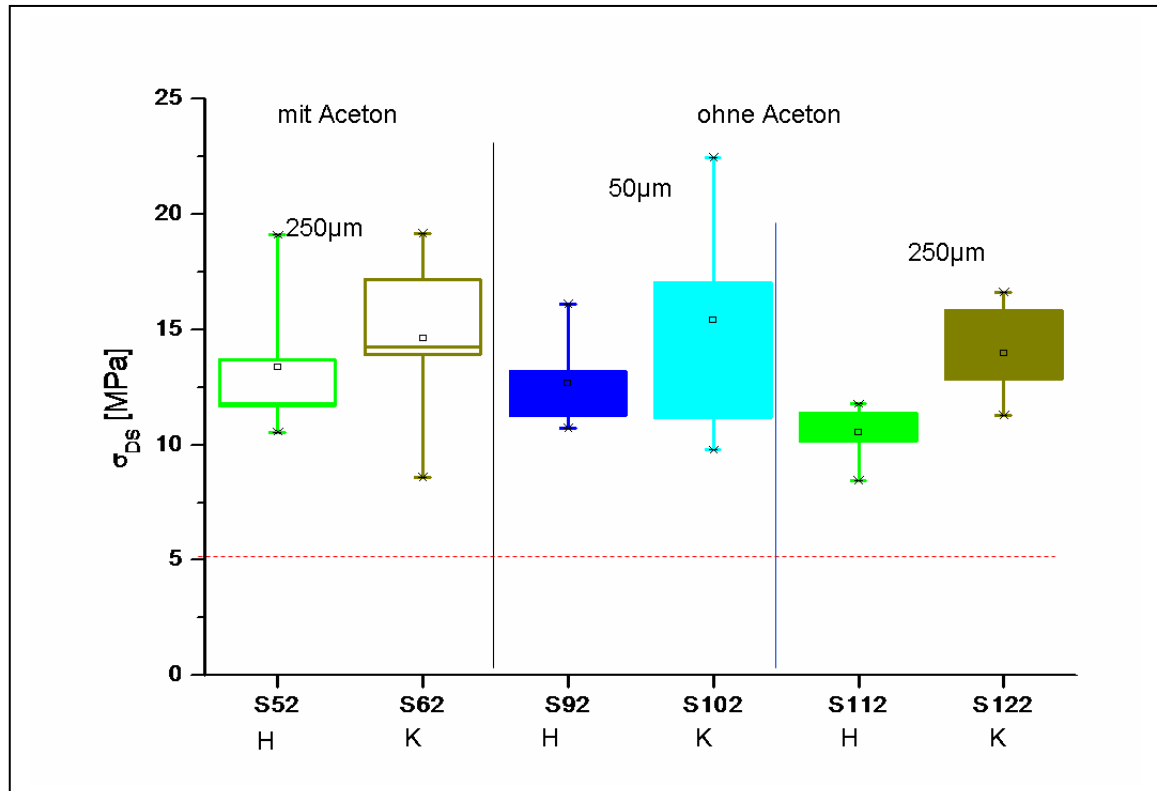


Abbildung 6-14: Druck-Scher-Verbundfestigkeit des PEEK-Classix®-VITA LC Verbundes in Abhängigkeit von verschiedenen Oberflächenkonditionierungen

Offensichtlich konnte durch weiteres Training, aber auch noch mehr Sorgfalt bei der Verarbeitung eine weitere Steigerung der Verbundfestigkeitswerte erreicht werden. Hinzukam, dass nun unabhängig vom eingesetzten Strahlgut wie auch dem Einsatz von Aceton akzeptable Verbundfestigkeitswerte erhalten wurden.

Nach wie vor führt im Falle des Abstrahlens mit 250µm Korund die zusätzliche Vorbehandlung mit Aceton zu signifikant höheren Verbundfestigkeitswerten ($p < 0,05$). Dagegen sind bei Einsatz von 50µm Korund vergleichbare Verbundfestigkeitswerte zu erreichen, auch ohne Einsatz von Aceton, ohne signifikante Unterscheidung von den zum Vergleich herangezogenen Prüfserien (S52, S62, S112, S122).

Der Vergleich dieser Serien im Hinblick auf den Einfluss der Wärmebehandlung ergab, dass diese zu keiner signifikanten Steigerung der Verbundfestigkeit beiträgt und somit auf diese verzichtet werden kann.

So wurden nun zur Sicherung der bisher gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse weitere Serien hergestellt und geprüft.

Deren Ergebnisse sind in der Abbildung 6-15 zusammengefasst dargestellt.

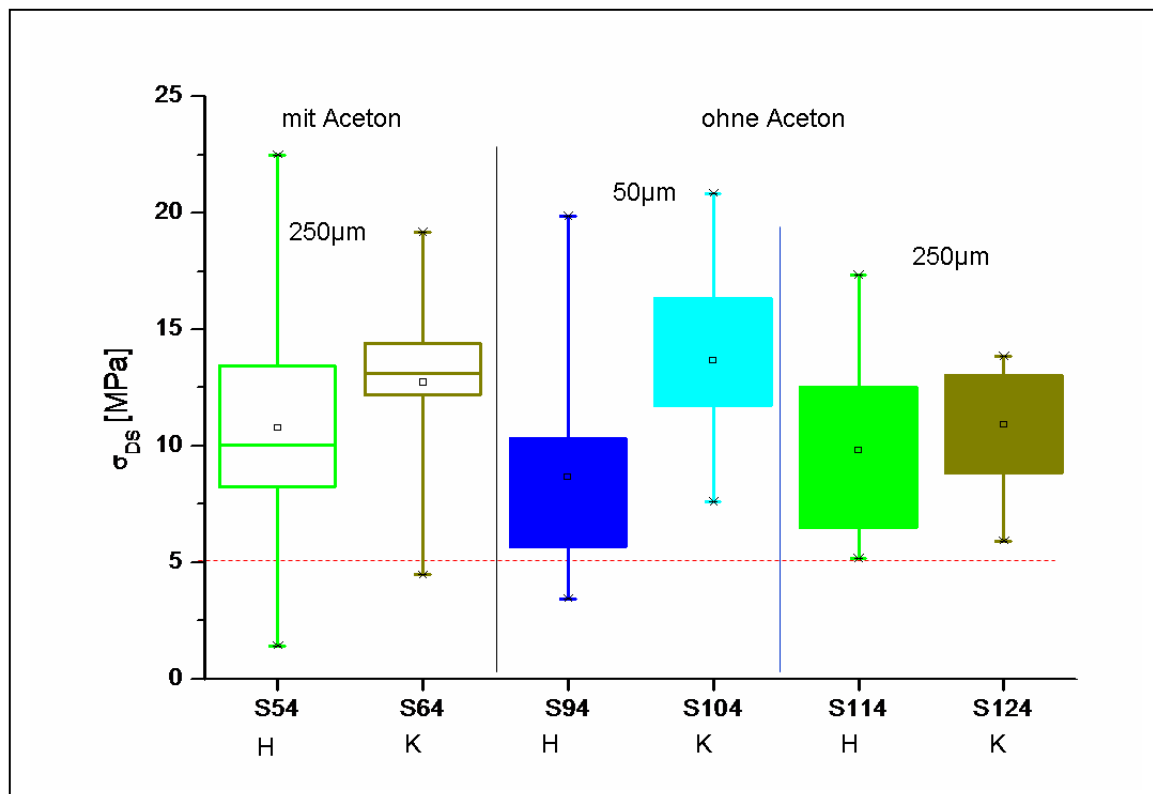


Abbildung 6-15: Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Classix® und VITA LC nach unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlung

Die sich danach ergebende Situation ist mit der oben beschrieben vergleichbar. Im Falle von 250µm Korund zur Aufräumung ist der Einsatz von Aceton vorher zu empfehlen, da dadurch höhere Verbundfestigkeitswerte erreicht werden können. Im Falle des Einsatzes von 50µm Korund zeigt sich auch in diesem Falle, dass ohne zusätzliche Bearbeitung mit Aceton oder Wärme ein stabiler Verbund zwischen PEEK und Verblendkunststoff geschaffen werden kann.

Unter praktischen Gesichtspunkten, so der zukünftigen Anwendung im Techniklabor wurden noch einmal alle Verbundprüfungen die sich auf den Einsatz von 50µm Korund sowie 250µm Korund beziehen, zusammengefasst und in der Abbildung 6-16 dargestellt.

Hierbei wird sichtbar, dass basierend auf den bisher ermittelten Daten insgesamt ein etwas besseres Ergebnis bei Einsatz von 250µm großen Strahlgutkorn erreicht werden kann.

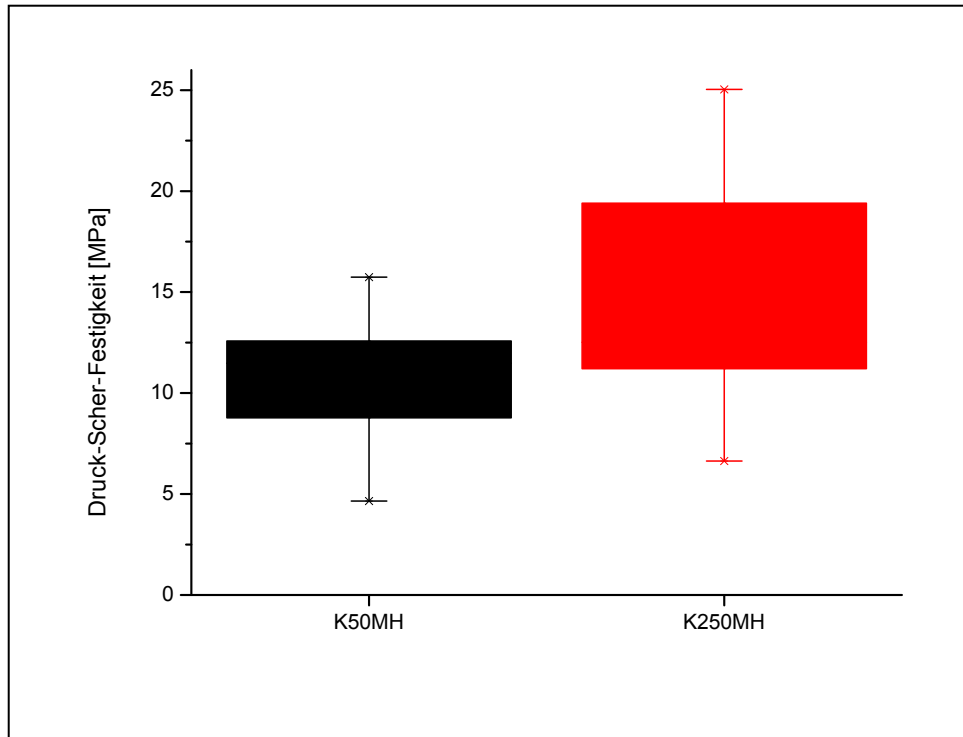


Abbildung 6-16: Vergleich des Einflusses der Strahlgutkorngröße **schwarz**: 50 μ m und **rot**: 250 μ m auf die Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Classix[®] und VITA LC

6.2.2 Verbundfestigkeit von PEEK-Classix[®] mit silanisiertem Strahlgut

Im Falle der Auswahl des Strahlgutes bietet sich neben dem „normalen“ Strahlgut auch das von der Firma 3M ESPE angebotene silanisierte Strahlgut mit einer Korngröße von 50 μ m an. Dieses wurde dann auch zusätzlich zur Bearbeitung mit 250 μ m Strahlgutkorn eingesetzt.

Da es sich hierbei um ein Material handelt, dass in Techniklaboren weit verbreitet ist, erschien es wichtig dies zu untersuchen, zumal sich zeigte, dass die Verbundfestigkeit nach thermischer Wechselbelastung (2000 Zyklen zwischen 5 und 55°C) etwas, aber nicht dramatisch nachlässt, was für eine Langzeitanwendung von nicht unerheblicher Bedeutung ist, wie der Abbildung 6-17 zu entnehmen.

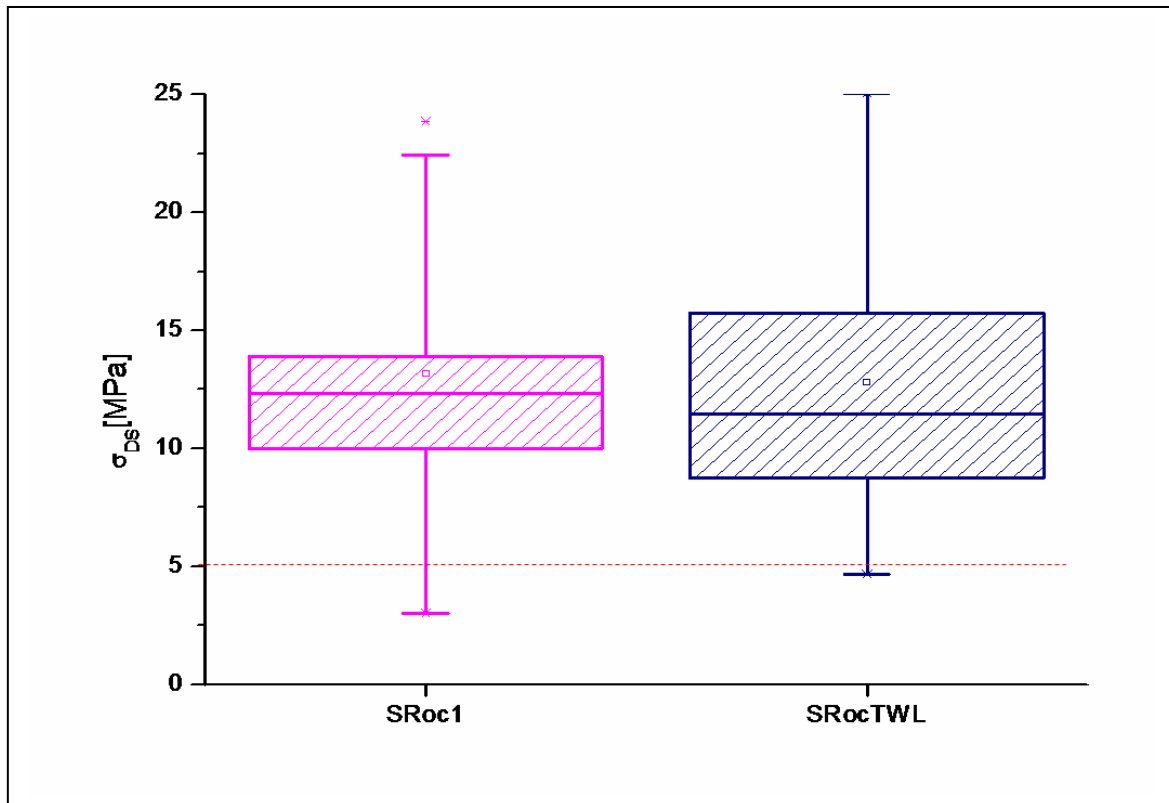


Abbildung 6-17: Einfluss der **magenta: Rocatec®** Behandlung bei der Herstellung des Verbundes zwischen PEEK-Classix® und VITA LC auf dessen Druck-Scher-Verbundfestigkeit nach 24h Lagerung in Wasser bei 37° und **dunkelblau: nach TWL**, kein signifikanter Unterschied ($p > 0,05$)

Im Ergebnis zeigte sich, dass der Einsatz von beschichtetem Strahlgut durch Aufrauung und Modifizierung der Oberfläche die Verbindung zwischen dem PEEK-Gerüstwerkstoff mit dem Verblendkunststoff verbessert und somit auch für längerfristige Einsatzzeiten geeignet erscheinen lässt. Letzteres muss in weiteren Untersuchungen noch geprüft werden. Sicher ist auch eine Prüfung verschiedener Komposite zur Verblendung angezeigt, um so noch die eine oder andere Optimierung im Verbund zu erreichen.

6.2.3 Biegefestigkeit von PEEK-Classix® mit Verblendung

Die Biegeprüfung von Verbundsystemen hatte den Hintergrund herauszufinden, ob und wenn ja wie Gerüstmaterial und Verblendmaterial Einfluss auf die Gesamtbiegebeanspruchung nehmen.

In der Abbildung 6-18 ist zu erkennen, dass in Folge der Biegebeanspruchung die Verblendung gebrochen ist, der Gerüstteil aus PEEK-Classix® jedoch nur verbogen wurde.

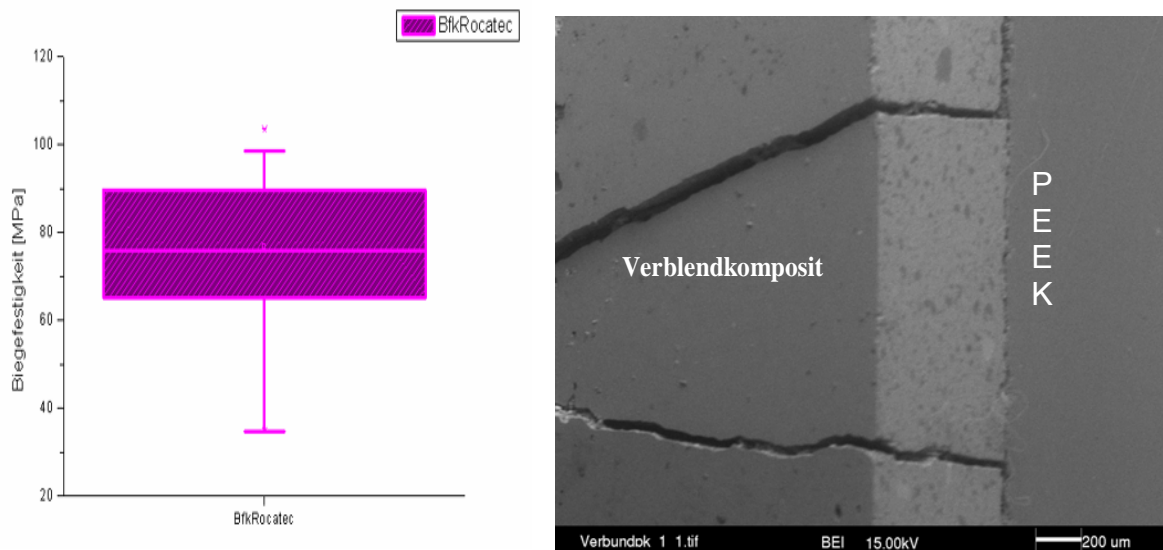


Abbildung 6-18: **links:** Biegefestigkeit im Verbund PEEK-Classix® - Verblendung. Verblendung auf der Zug beanspruchten Seite des Verbundes nach Abstrahlen mit Rocatec®-Strahlgut [3M ESPE, Seefeld]
rechts: REM Bild der Verbundgrenze nach Biegetest

Die ermittelten Biegefestigkeitswerte von 75 ± 21 MPa entsprechen den Werten für das reine Verblendmaterial, wie andere Untersuchungen zeigen [Müller, 2003]. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Verblendung auf der mit Zugspannung belasteten Seite im Versuchsaufbau eingelegt wurde, wodurch die schwächste Seite die stärkste Belastung erfährt, wie in der Abbildung 6-19 schematisch dargestellt ist.

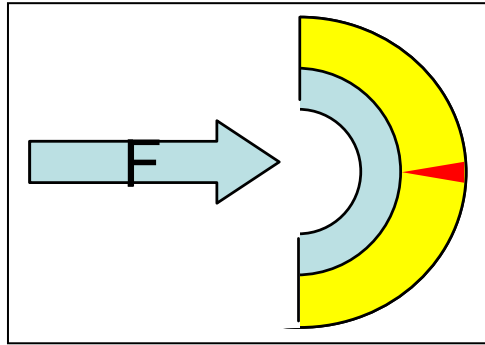


Abbildung 6-19: schematische Darstellung der Zugspannung auf der Seite des Verblendkunststoffes [rotes Dreieck zeigt die Spannungsspitze, als Ausgang der Rissbildung, an]

In Abbildung 6-19 ist die Zugspannung auf der Seite des Verblendkunststoffes mit auftreten der Kraft auf der Gegenseite des Testmaterials schematisch dargestellt. Es wird deutlich, dass in diesem Fall die Hauptlast der Biegebeanspruchung vom Verblendkunststoff übernommen wird und somit dessen Biegefestigkeit bestimmend wird für das Verbundsystem ist.

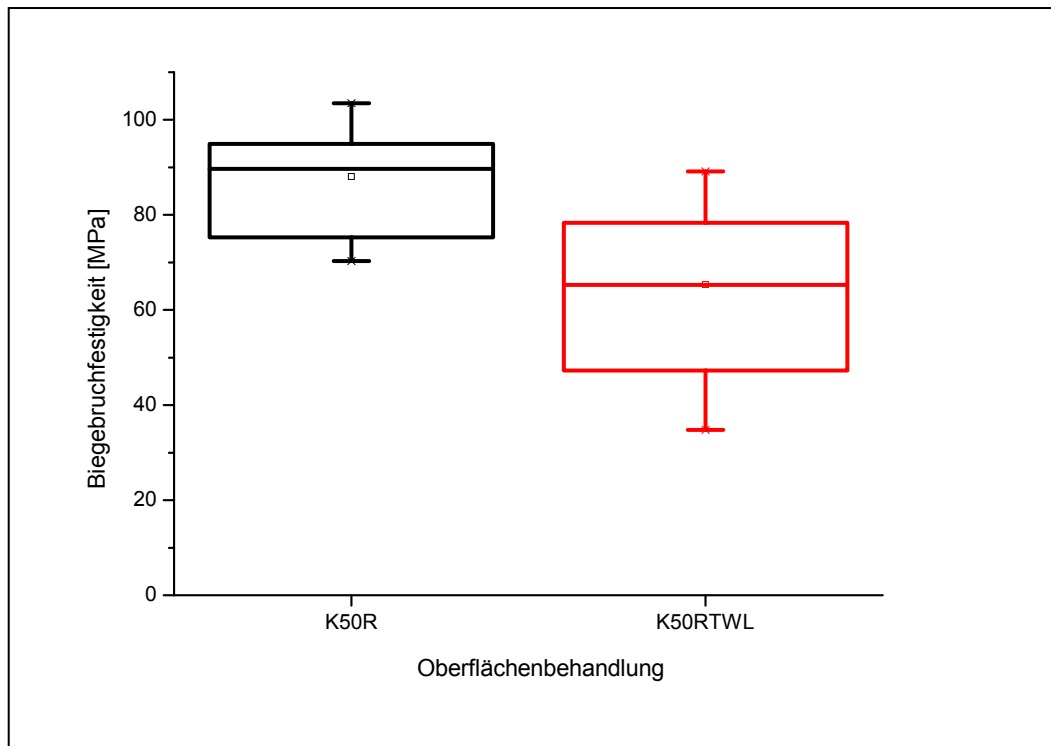


Abbildung 6-20: Biegefestigkeit nach 24h Lagerung in Wasser, **links:** schwarze Box, im Vergleich mit Proben, die einem Temperaturlastwechsel unterzogen wurden, **rechts:** rote Box

Wie in Abbildung 6-20 zu sehen, nimmt die Biegefestigkeit von Verbundprüfkörpern nach thermischer Wechselbeanspruchung signifikant ($p < 0,05$) ab.

6.2.4 Biegefestigkeit von verblendetem PEEK-Classix® in Abhängigkeit von der Dicke des PEEK-Gerüstplättchens

Die Biegefestigkeit wurde wie auch das Gerüstmaterial im 4-Punkt-Biegetest ermittelt. Die eingesetzten Gerüstplättchen wiesen nicht die gleiche Dicke auf, wodurch die Frage nach dem Einfluss der „Wandstärke“ sowie der Dicke der Beschichtung auf die Biegefestigkeit interessant wurde. Die Einzelmesswerte der Verbundbiegeprüfung sind in Abbildung 6-21 in Relation zur Dicke des PEEK Gerüstplättchens dargestellt. Die Plättchen mit einer Wandstärke zwischen 0,5 und 0,8mm weisen einen sehr großen Streubereich auf. Die etwas dickeren Gerüstproben (> 1,2mm) scheinen davon weniger betroffen zu sein. Demnach scheint die Dicke der PEEK-Gerüstes keinen wesentlichen Einfluss auf die Biegefestigkeit zu haben und die Biegefestigkeit offensichtlich durch die „Sprödigkeit“ des Verbundkunststoffes oder/und die Haftfestigkeit des Verblendkunststoffes zum Gerüstmaterial bestimmt wird.

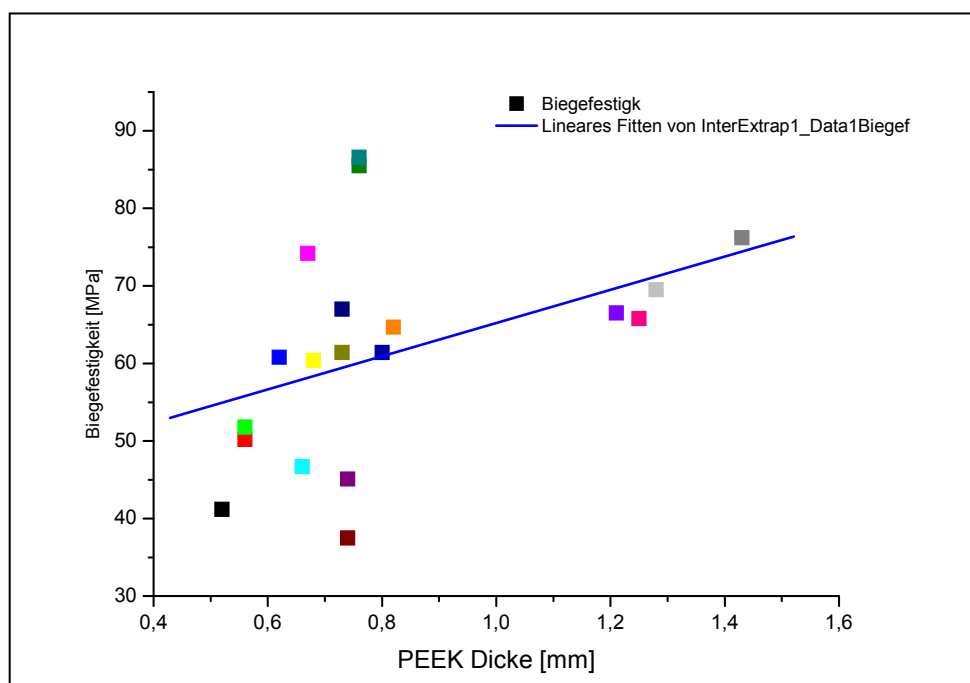


Abbildung 6-21: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Gesamtprobendicke 2mm

Die Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom PEEK-Classix® Anteil ist in der Abbildung 6-22 dargestellt.

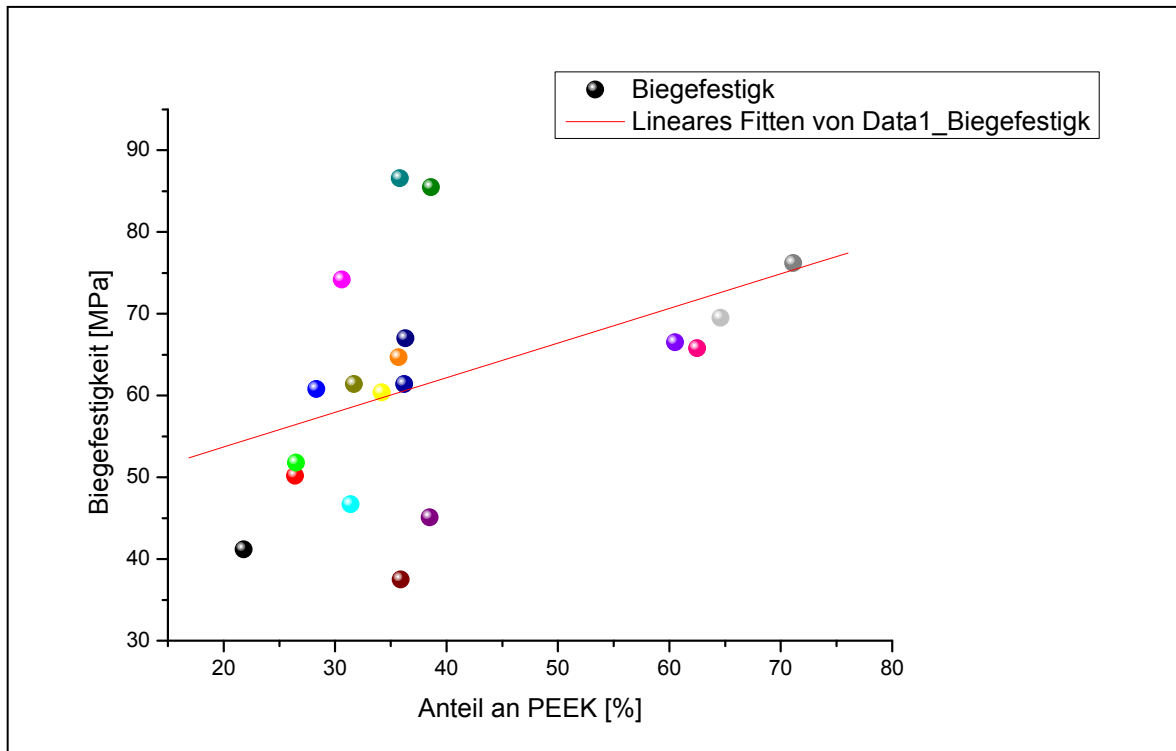


Abbildung 6-22: Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom PEEK-Classix® Anteil - Gesamtprobendicke von 2mm

Wie in der Abbildung 6-22 zu sehen ist, nimmt bei gleichbleibender Gesamtprobenstärke (2mm) bei zunehmender Dicke des PEEK-Classix®-Gerüstmaterials die Biegefestigkeit zu. Die Streuungen werden geringer. Bei geringeren Stärken des PEEK-Classix®-Gerüstmaterials und zunehmenden Dicken des Verblendmaterials VITA LC nimmt die Biegefestigkeit des gleich bleibend starken Gesamtprobekörpers ab. Die Streuungen der Messwerte werden größer.

Bei Gerüstwandstärken des PEEK-Classix® von circa 80% und Schichtstärken des Verblendmaterials VITA LC von circa 20% des Gesamtkörpers ist die Festigkeit des Verbundes ausreichend stabil.

6.3 GF-PA 66 (DC-Tell®) als Vergleichmaterial

6.3.1 Biegefestigkeit DC-Tell® als Gerüstwerkstoff

Die Biegefestigkeit von Glasfaser verstärktem PA 66 in Folge von Wasserlagerung, bei 37°C, abnimmt. Der deutlichste Abfall tritt innerhalb der ersten 7 Tage auf, von anfänglich 210MPa auf 120 MPa im Mittel, was einer Abnahme von 43% entspricht, wie in Abbildung 6-23 zu sehen.

DC-Tell: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Lagerung

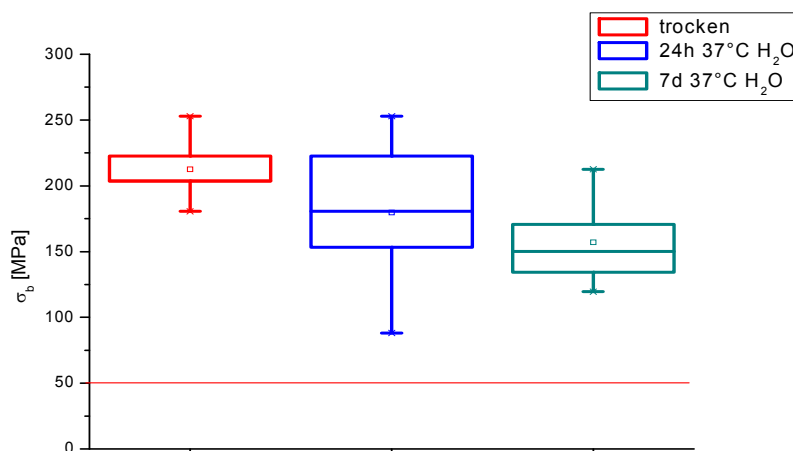


Abbildung 6-23: Biegefestigkeit von DC-Tell® [GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C
links : trocken
mitte : 1 Tag in Wasser
rechts : 7 Tage in Wasser
 Die rote Linie zeigt den Normwert von 50MPa

Bei längerer Lagerung in Wasser sinkt die Biegefestigkeit weiter und scheint bei einem Wert zwischen 80 und 90 MPa eine Sättigung zu erreichen. Dieses bedeutet auch eine Abnahme der Biegefestigkeit um mehr als 60% des Trockenwertes, siehe Abbildung 6-24.

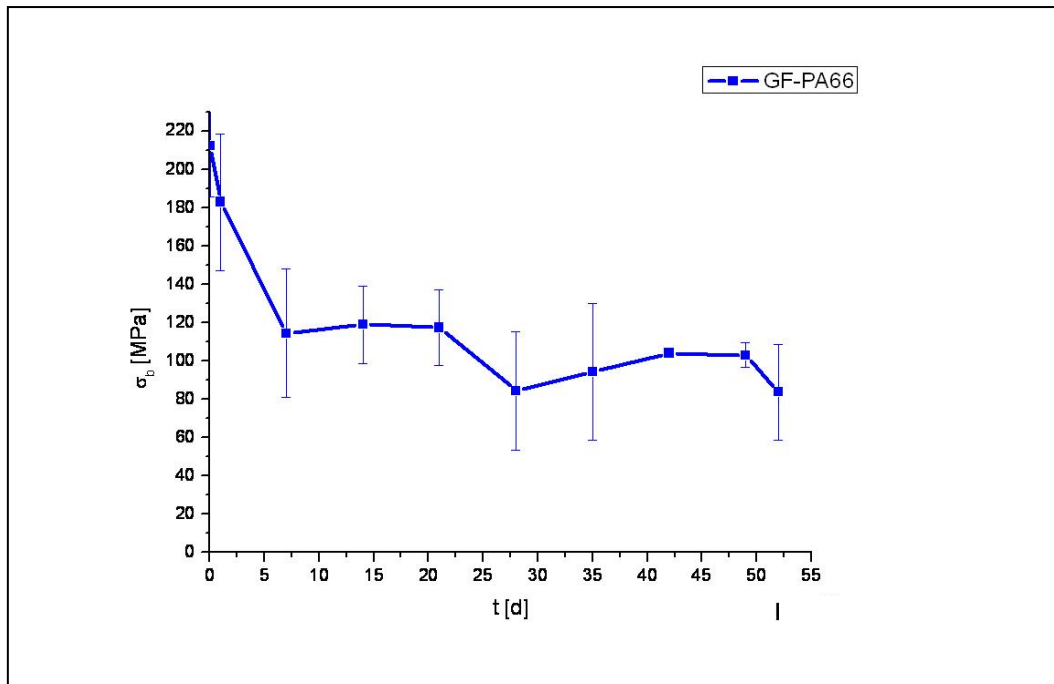


Abbildung 6-24: Biegefestigkeit von DC-Tell[®] [GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C - Liegezeit bis 55 Tage

Polyamid nimmt wie schon in Tabelle 1-2 gezeigt wurde signifikant mehr Wasser auf, was zu Dimensionsänderungen infolge von Quellung sowie Spannungen in der Verbundgrenzfläche zu einem Verblendkunststoff führen kann.

Eine Verblendung ist auf Grund der grünlichen Farbe unumgänglich.

Die Biegefestigkeitsveränderung innerhalb der ersten 7d ist statistisch signifikant, $p < 0,05$. Die ermittelten Biegefestigkeiten am Tag 7, 14 und 21 Lagerung unterscheiden sich statistisch nicht signifikant, $p > 0,05$. Nach 55 Tagen Lagerung in Wasser bei 37°C wurde ein Biegefestigkeitswert ermittelt, der sich statistisch signifikant von den Werten bis zum Tag 21 gemessen, unterscheidet.

6.3.2 Biegefestigkeit DC-Tell® mit Verblendung

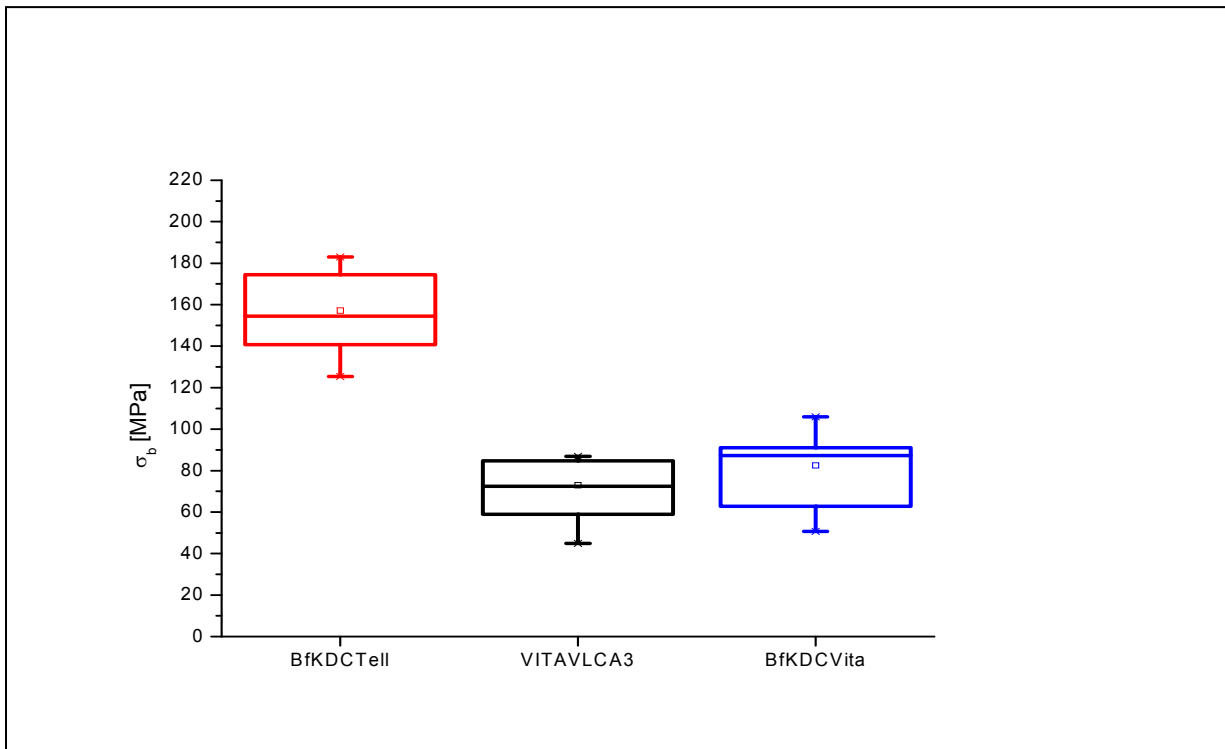


Abbildung 6-25: Biegefestigkeit von DC-Tell® [GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C, 24h

rot : DC-Tell® ohne Verblendung

schwarz: Verblendkunststoff Vita VLC

blau : Verbundprobe zwischen DC-Tell® und VITA LC jeweils 1mm Schichtstärke

Für die Anwendung am Patienten ist es wichtig zu wissen, wie sich das Gerüstmaterial, in diesem Fall DC-Tell®, in Verbindung mit einem Verblendkunststoff, hier VITA VLC, unter Biegebeanspruchung verhalten würde.

Dazu wurden wie schon für PEEK-Classix® 4-Punkt-Biegeprüfungen im Vergleich zwischen DC-Tell®-Gerüstmaterial, reinem Verblendkunststoff VITA LC und dem Verbund aus DC-Tell® und VITA LC durchgeführt.

In Abbildung 6-25 wird gezeigt, dass DC-Tell® mit 155 MPa erwartungsgemäß eine signifikant höhere Biegefestigkeit als das Verblendmaterial VITA LC mit 75 MPa nach 24h Lagerung in Wasser bei 37°C aufweist. Im Verbund von DC-Tell®, verblendet mit dem Verblendkunststoff VITA LC, liegt die Biegefestigkeit bei 82 MPa und damit geringfügig höher im Vergleich zu dem reinen Verblendkunststoff. Zwischen der Biegefestigkeit des Verblendkunststoffs und der verblendeten DC-Tell® Probe besteht kein statistisch signifikanter Unterschied.

Statistisch signifikant ($p < 0,05$) hebt sich die Biegefestigkeit des unverblendeten DC-Tell[®] von der des reinen Verblendkunststoffs sowie der verblendeten DC-Tell[®] Proben ab. [$p > 0,05$]. Das lässt darauf schließen, dass die „Sprödigkeit“ bzw. geringere Biegefestigkeit des Verblendkunststoffs die Qualität des Verbundes maßgeblich beeinflusst.

6.3.3 Verbundfestigkeit von DC-Tell[®] mit Verblendung

Die Untersuchung der Verbundfestigkeit zwischen DC-Tell[®] und VITA LC wurde in Anlehnung an die ISO Norm 10477 Im Druck-Scher-Versuch durchgeführt.

Wie den in der Abbildung 6-26 zusammengefasst dargestellten Ergebnissen zu entnehmen ist, kommt es bei einer thermischen Wechselbeanspruchung zwischen 5 und 55°C zu einem geringfügigen Anstieg der Druck-Scher-Verbundfestigkeit im Vergleich zu der nach 24h Lagerung in Wasser bei 37°C ermittelten Werten.

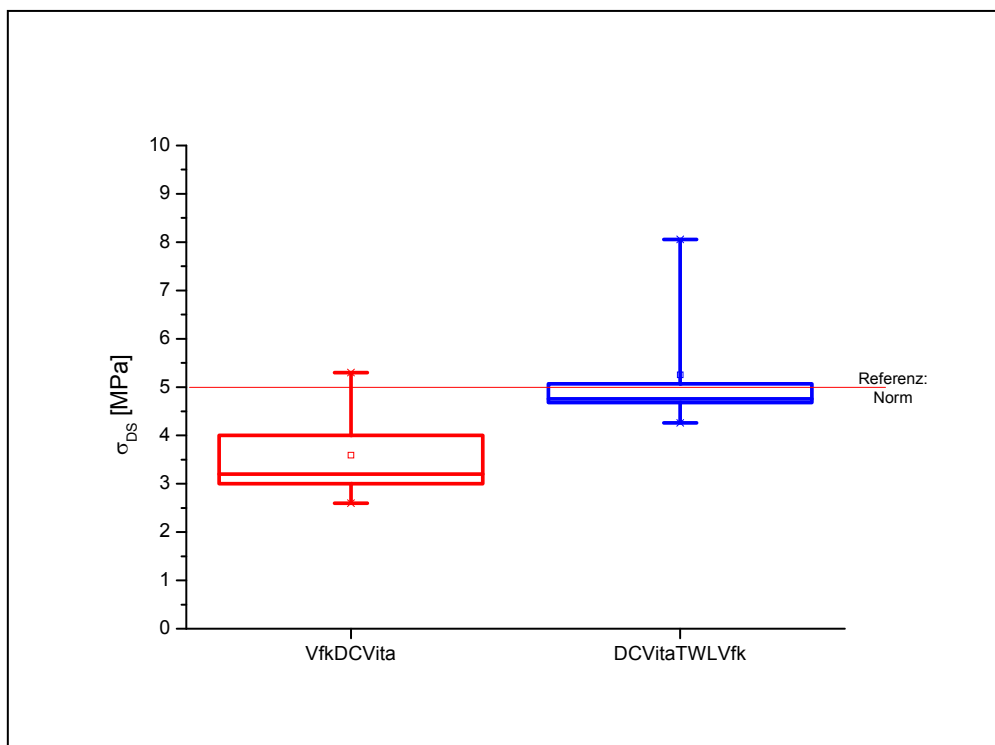


Abbildung 6-26 : Vergleich der Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen DC-Tell[®] im Verbund mit VITA LC nach **rot**: 24h Lagerung in Wasser bei 37°C; und nach **blau**: thermischer Wechselbelastung (TWL) zwischen 5 und 55°C

Der Normwert von 5 MPa wird dabei nur von der Gruppe nach TWL erreicht.

7 Diskussion

PEEK wurde bisher aufgrund der unnatürlichen Färbung des Ausgangsmaterials in der Zahnheilkunde nicht eingesetzt. Erst mit der Entwicklung von „PEEK-Classix®“ durch die Firma Invisio stand ein Produkt mit einer zahnähnlichen Farbgebung zur Verfügung. Aufgrund der Basiseigenschaften [Invisio] bietet sich dieses Material für die Herstellung von metallfreien Provisorien bzw. Langzeitprovisorien und Konstruktionen für eine definitive Versorgung an.

Anliegen dieser Untersuchungen war es daher Möglichkeiten der Ver- und Bearbeitung dieses neuen polymeren Kunststoffes, PEEK-Classix®, für zahnärztliche Anwendungen zu testen. Dieses sollte insbesondere unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes von numerisch gesteuerten Fräsmaschinen im Prozess der CAD/CAM Technik im Dentallabor erfolgen, um das bisher genutzte Glasfaserverstärkte Polyamid mit der Produktbezeichnung DC-Tell® ersetzen zu können und gegebenenfalls sogar als Langzeitprovisorium einsetzen zu können.

Dazu wurden unterschiedliche Prüfungen, die sich an die Norm aber auch an die Anwendung im zahnärztlichen Alltag orientierten, durchgeführt.

Eine Grundvoraussetzung für die Anwendung in der zahnärztlichen Praxis ist eine ausreichende Biegestabilität, die für dentale Kunststoffe mit >50MPa angegeben wird [DIN]. Wie der Vergleich der Biegefestigkeit zwischen PEEK-Classix® und DC-Tell® zeigt, wird diese Voraussetzung von beiden Werkstoffen erreicht, wie in der Abbildung 7-1 zu sehen. PEEK-Classix® zeigt eine signifikant höhere Biegefestigkeit als DC-Tell®. Deutlicher wird der Unterschied der Biegefestigkeiten zwischen den beiden Werkstoffen, wenn man eine längere Liegedauer in Wasser vorgibt und die damit verbundene Aufnahme von Wasser betrachtet. Hierbei schneidet PEEK-Classix®, signifikant besser ab. Dieses zeigen die Abbildungen 6-2, 6-23 und 7-1.

Vergleich Biegefestigkeit (4-Punkt-Biegetest) PEEK Classix - DC-Tell

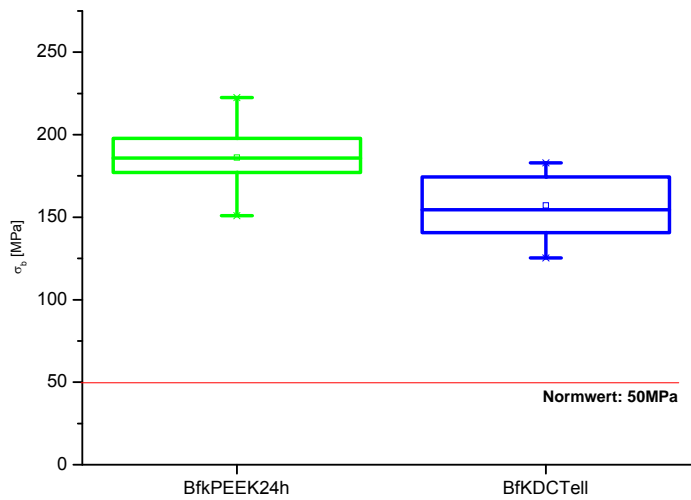


Abbildung 7-1: Vergleich der Biegefestigkeit von **grün:** PEEK-Classix[®] Rohmaterial und **blau:** DC-Tell[®] [GF-A66] Rohmaterial in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C

Der Vergleich der Biegefestigkeit beider Gerüstmaterialien mit dem Verblendkunststoff VITA LC lässt vermuten, dass offensichtlich PEEK im Vergleich zu Polyamid die höhere Biegefestigkeit aufweisen sollte. Aus Abbildung 7-2 ist hingegen zu entnehmen, dass PEEK-Classix[®] im Verbund mit dem Verblendkunststoff VITA LC eine signifikant geringere Biegefestigkeit aufweist als DC-Tell[®] im Verbund mit dem Verblendkunststoff VITA LC

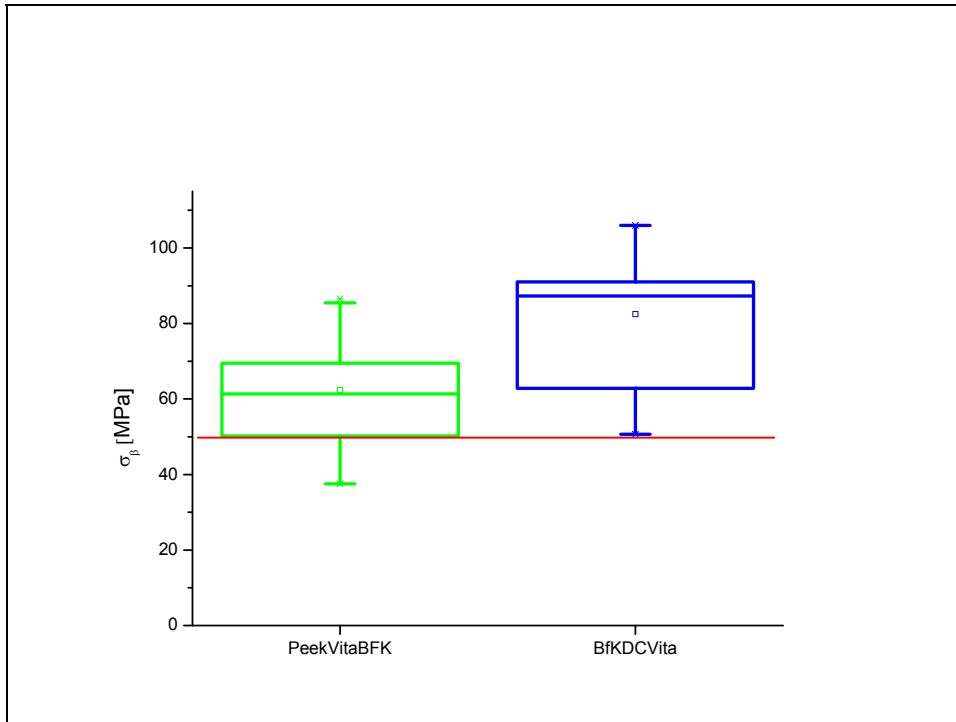


Abbildung 7-2: Vergleich der Biegefestigkeit **grün:** PEEK-Classix® im Verbund mit VITA LC und von **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] im Verbund mit VITA LC bzw. nach 24h bei 37°C in Wasser [rote Linie: 50 MPa Normwert]

Der PEEK-Classix® Rohmaterial-Prüfkörper verformt sich beim Biegeversuch zuerst elastisch und stellt sich nach Entlastung wieder in seinen Ausgangslage zurück. Während dieser Phase bricht der Verblendkunststoff VITA LC vom PEEK-Classix® Trägerplättchen beim Verbundkörper-Biegetest ab und der Bruchwert wird notiert. Die Tatsache, dass hier die Biegekraft abgebrochen wurde, lässt vermuten, dass unter Umständen die Elastizität des PEEK-Classix® Gerüsts eine höher Biegekraft zugelassen hätte. Wären die Spannungen an der Grenzfläche beider Materialien geringer und der Haftverbund höher, würde eine höhere Biegefestigkeit erreicht werden.

Erst durch die Bearbeitung der Oberfläche des PEEK-Classix® Gerüstmaterials mit silanisierendem Korund der Korngröße 50µm vor der Verblendung mit VITA LC konnte die Biegefestigkeit im Verbund verbessert werden. Dem Vergleich der Biegefestigkeitswerte in der Abbildung 7-3 ist zu entnehmen, dass dann keine Unterschiede mehr zwischen dem Gerüstmaterial PEEK-Classix® und dem Gerüstmaterial DC-Tell® vorliegen.

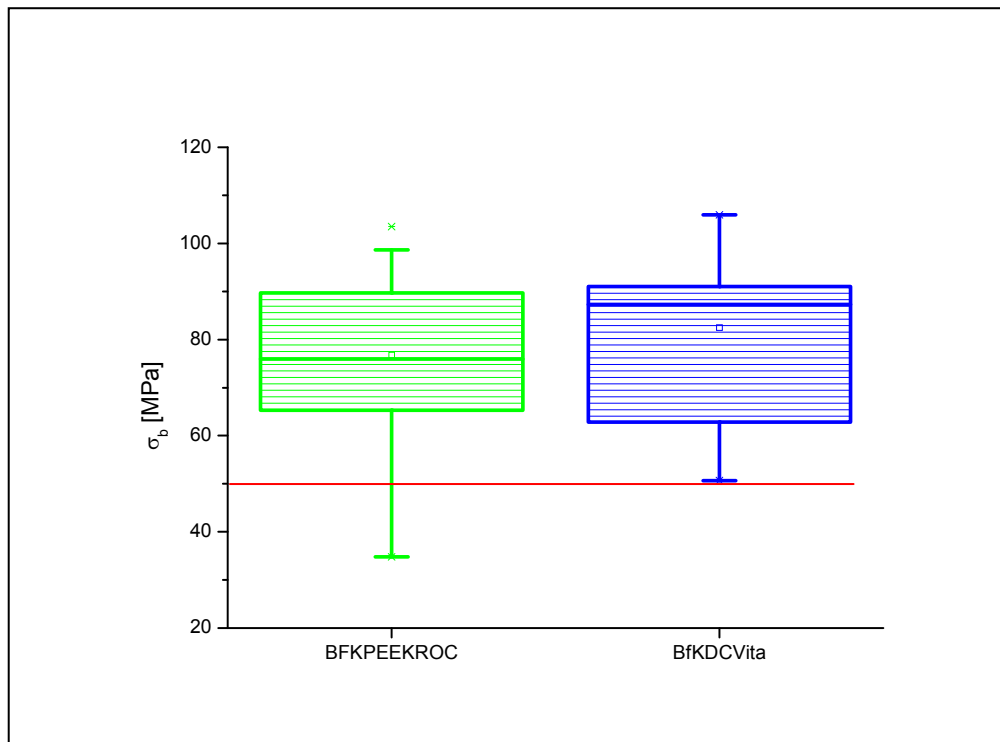


Abbildung 7-3: Vergleich der Biegefestigkeit von **grün:** PEEK-Classix® im Verbund mit VITA LC mit silanisiertem Strahlgut [Rocatec] behandelt und **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] im Verbund mit VITA LC unbehandelt, nach 24h bei 37°C in Wasser [rote Linie: 50 MPa Normwert]

Dieses wird gestützt durch den Vergleich der Druck-Scher-Verbundfestigkeit, gemessen an den Kombinationen PEEK-Classix®-VITA LC und DC-Tell®-VITA LC. Die in Abbildung 7-4 deutlich sichtbare **höhere** Druck-Scher-Verbundfestigkeit zu DC-Tell® lässt vermuten, dass offensichtlich die Spannungen in der Grenzfläche zum Verblendmaterial bei Biegebeanspruchung etwas ausgeglichen werden. Es scheint durch die glatte und dichte Struktur des PEEK-Cassix® im Vergleich zu DC-Tell® der Haftverbund zum Verblendmateril VITA LC geringer zu sein. Es wird der gleiche Haftverbund vom PEEK-Classix® zum Verblendmaterial durch die Bearbeitung im Rocatec®-Verfahren, wie der vom DC-Tell® zum Verblendmaterial erreicht. Durch diese Vorbehandlung gibt es ein Verfahren, das den Einsatz von verblendeten PEEK-Classix® Konstruktionen auch für einen längeren Zeitraum am Patienten als sinnvoll erscheinen lässt.

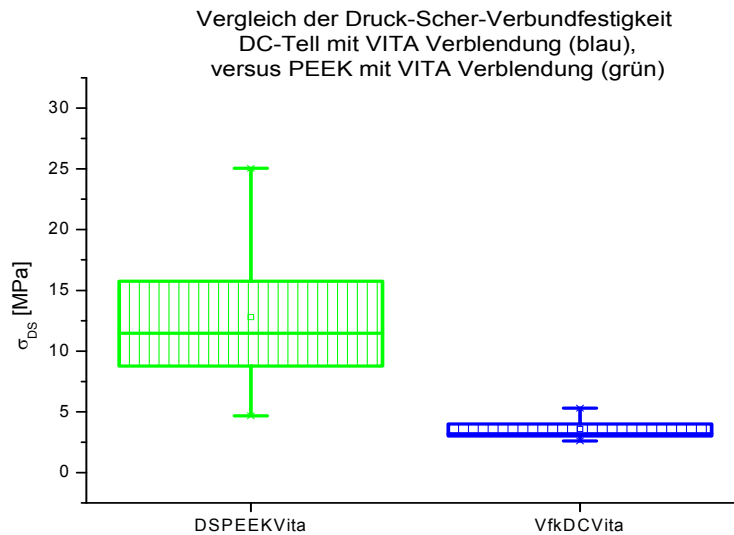


Abbildung 7-4: Druck-Scher-Verbundfestigkeit von **grün:** PEEK-Classix[®] mit VITA LC im Vergleich zu **blau:** DC-Tell[®] [GF-PA66] mit VITA LC nach 24h in Wasser bei 37°C

Schmidlin et al. [2010] haben ebenfalls den Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Festigkeit im Verbund zu Befestigungszementen untersucht. Die absolut höchsten Verbundwerte wurden ermittelt für den Verbund zwischen Heliobond bzw. Tetric und PEEK-Classix[®] nach Behandlung der PEEK Oberfläche mit konzentrierter Schwefelsäure. Hier wird eine erhebliche Begrenzung derartiger Arbeiten für den Umsatz im Techniklabor respektive am Behandlungsstuhl deutlich. So wird auch in dieser Studie die Bearbeitung mit dem Rocatec[®] System als anwendbare Alternative diskutiert. Die für diese Art der Oberflächenkonditionierung vorgestellten Ergebnisse sind mit denen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten vergleichbar und zeigen, dass auch mit den hier vorgestellten Erkenntnissen einsetzbare Vorschläge für die Nutzung von PEEK auch für Langzeitanwendungen geliefert wurden.

Im Vergleich zu den faserverstärkten Kompositen wie, Targis-Vectris® oder Stick-Tech® werden noch weitere Vorteile sichtbar. So wird durch die hohe Basisfestigkeit des Gerüstwerkstoffes die Möglichkeit gegeben, grazile Bauteile herstellen zu können. Letzteres wird durch den Einsatz der CAD/CAM Technik mit einer sehr hohen Präzision unterstützt.

Nachteilig ist, dass für die Herstellung aus PEEK gefertigter Gerüstkonstruktionen eine CNC Maschine zur Verfügung stehen muss. Eine einfache Fertigung, wie mit dem Stick-Tech® Materialien ist nicht möglich. Allerdings lässt ein aus PEEK gefertigtes Gerüst eine deutlich längere Liegedauer und Funktion erwarten, wie auch Williams [Williams, 2010] zeigen konnte. Dieses muss aber in weiteren Untersuchungen noch geprüft werden. Als sehr wesentlich dafür wird auch die sehr geringe Wasseraufnahme im Vergleich zu allen bisher eingesetzten Polymermaterialien eingeschätzt.

Kunststoffe mit optimierten Leistungsdaten, d.h. bei einem relativ geringen spezifischen Gewicht besitzen sie eine hohe Festigkeit, können auch für dentale Konstruktionen nicht nur eine wirtschaftliche sondern auch funktionsfähige Alternative sein. Insbesondere dann, wenn daraus durch Einsatz modernster Ver- und Bearbeitungstechniken, wie der CAD/CAM Technik, qualitativ hochwertige Strukturen gefertigt werden können.

8 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die in dieser Studie ermittelten Biegefestigkeitswerte, mit denen der Hersteller gut übereinstimmen.

PEEK-Classix® ist gut mit herkömmlichen, im zahntechnischen Labor verfügbaren CNC Maschinen bearbeitbar und kann mit lichthärtendem Komposit verblendet werden.

Die in dieser Untersuchung erreichten Verbundfestigkeitswerte genügen den Anforderungen, da sie über dem geforderten Wert von 5MPa liegen. Allein schon die Aufrauung infolge des Abstrahlens mit Korund, mit einer mittleren Korngröße von größer als 50µm, bietet die Gewähr für das Erreichen bzw. Überschreiten des o.g. Normwertes.

Eine deutliche Verbundfestigkeitssteigerung ist durch Einsatz von grobem Strahlgut [250µm], aber auch durch Einsatz von silanisiertem Strahlgut, wie Rocatec®plus zu erreichen.

Die Biegefestigkeit von PEEK-Classix® lässt auch bei Lagerung in Wasser mit wechselnden Temperaturen nicht signifikant nach. Sie ist um den Faktor 2,5 größer als die unter gleichen Bedingungen untersuchter herkömmlicher Komposite. Somit ist PEEK-Classix® für die Herstellung von Langzeitprovisorien geeignet.

Grenzen ergeben sich dadurch, dass die Biegefestigkeit in Kombination mit der Verbundfestigkeit des Verblendkunststoffes kleiner als die des PEEK-Classix® ohne Verblendung ist, was durch die Beachtung bestimmter Vorgaben für die Gestaltung des Gerüsts, insbesondere von Verbindern für Brücken, ausgeglichen werden kann.

Die Maßhaltigkeit und somit Passgenauigkeit kann durch den Einsatz der CAD/CAM Technik gewährleistet werden.

Zur Bewertung von Langzeitstabilität u.a. für den dauerhaften Einsatz sind weitere Untersuchungen erforderlich, wie:

- Speckle-Interferometrie zur Bestimmung der Grenzwerte für die Kronen und Gerüstgestaltung für den Einsatz in CAD/CAM Maschinen
- Prüfung entsprechend optimierter Konstruktionen mit und ohne Verblendung unter Biegebeanspruchung

- Vergleich unterschiedlicher Verblendkunststoffe hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Belastungs-Verformungs-Verhalten zur Optimierung der Lebenszeit PEEK getragener Gerüstkonstruktionen

Weitere Untersuchungen zur Beeinflussung der parodontalen Situation im Patientenmund sind unumgänglich vor allem bei längerfristigem bis hin zum Dauereinsatz von PEEK getragenen zahnärztlichen Konstruktionen.

9 Zusammenfassung

PEEK–Polyetheretherketone ein moderner Hochleistungskunststoff, wurde 1999 als Produkt PEEK-Optima[®] 1999 für die Herstellung von Biomaterialien zugelassen. Inzwischen wird es verschieden genutzt, so als Gelenkpfanne, Zwischenwirbelscheibe, Schraube u.a. Probleme der farblichen Anpassung für zahnärztliche Anwendungen wurden durch die Entwicklung neuer Mischungen mit dem Produkt PEEK-Classix[®] gelöst. Die bisher häufigste Anwendung ist die als Einheilkappe, bzw. Gingivaformer für dentale Implantate. Prothetische Applikationen sind bisher nicht dokumentiert.

Anliegen dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten der Bearbeitung und Verblendung von PEEK für mögliche zahnärztliche Restaurationen zu testen. Hierbei standen die werkstoffkundliche Prüfung, die Bearbeitbarkeit unter labortechnischen Gesichtspunkten sowie die Verblendung im Vordergrund des Interesses. Einige erste Patientenarbeiten, die mit Hilfe einer CAD/CAM Maschine hergestellt und den Untersuchungsergebnissen entsprechend mit Komposit verblendet wurden, wurden ebenfalls eingegliedert. Da keinerlei Erfahrung im Umgang mit PEEK bestanden wurden unterschiedlichste Vorbehandlungstechniken für die Optimierung der Festigkeit zum Verblendkunststoff getestet und untersucht.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Abstrahlen mit Korund unterschiedlicher Korngröße, es wurde im Rahmen dieser Arbeit 50µm und 250µm großes Strahlgut eingesetzt, zu einer spürbaren Verbesserung der Verbundfestigkeit führt. Durch die Nutzung von silanisiertem Strahlgut kann dieser Effekt noch etwas verbessert und wie die Ergebnisse zeigen, auch für die Beanspruchung im Mundraum stabil gestaltet werden. Die Biegefestigkeit von PEEK ist ausreichend groß und bietet die Möglichkeit aus PEEK gefertigte zahnärztliche Konstruktionen auch längerfristig, dauerhaft einsetzen zu können. Letzteres ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt interessant, dass auch bei grazil gestalteten Strukturen es bei Überbeanspruchung nicht zum Bruch, sondern nur zum Verbiegen kommt. Allerdings liegen hier die Grenzen in der Steifigkeit des Verblendkunststoffes, die bei einer Biegebeanspruchung von 70-80MPa zum Abplatzen des Verblendkunststoffes führt.

Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um neben der Verbesserung der Verbundfestigkeit des PEEK-Classix[®] mit dem Verblendkunststoff, durch einen möglicherweise anderen Kunststoff, durch einen Haftvermittler, oder eine andere Bearbeitung des PEEK-Classix[®] Gerüsts, die bisher gezeigten Schwächen ausgleichen zu können.

Die bisherigen Ergebnisse wie auch die ersten praktischen Erfahrungen weisen einen sehr viel versprechenden Weg hin zur Anwendung eines Materials, das Nachteile wie die Freisetzung von Monomeren und somit Irritationen des biologischen Umfeldes wie auch damit verbundenen Degradationserscheinungen nicht aufweist.

10 Literatur

1. Victrex is expanding peek production. In *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 1999, vol. 17, pp. 57-57.
2. Abu Bakar, M. S., Cheang, P. and Khor, K. A. (2003). Tensile properties and microstructural analysis of spheroidized hydroxyapatite-poly (etheretherketone) biocomposites. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 345, 55-63.
3. Akay, M. and Aslan, N. (1996]. Numerical and experimental stress analysis of a polymeric composite hip joint prosthesis. *J Biomed Mater Res* 31, 167-82.
4. Albert, K., Schledjewski, R., Harbaugh, M., Bleser, S., Jamison, R. and Friedrich, K. (1994]. Characterization of wear in composite material orthopaedic implants. Part II: The implant/bone interface. *Biomed Mater Eng* 4, 199-211.
5. Barton, A. J., Sagers, R. D. and Pitt, W. G. (1996). Bacterial adhesion to orthopedic implant polymers. *J Biomed Mater Res* 30, 403-10.
6. Chabrier, F., Lloyd, C. H. and Scrimgeour, S. N. (1999). Measurement at low strain rates of the elastic properties of dental polymeric materials. *Dent Mater* 15, 33-8.
7. Cook, S. D. and Rust-Dawicki, A. M. (1995). Preliminary evaluation of titanium-coated PEEK dental implants. *J Oral Implantol* 21, 176-81.
8. Damore, A., Pompo, A., Mijovic, J. and Nicolais, L. (1994). The Kinetics of Volume Relaxation and Related Property Changes During Physical Aging of Poly(Ether Ether Ketone) (Peek). *Composite Structures* 27, 45-49.
9. DCS Product file.
10. Denault, J. and Dumouchel, M. (1998). Consolidation process of PEEK/carbon composite for aerospace applications. *Advanced Performance Materials* 5, 83-96.
11. Dentanium Technologies, A. Datasheet "dentanium[®]" high-tech material.
12. DIN. (1997). *Zahnheilkunde Werkstoffe*. In *DIN Taschenbuch 267*, vol. 267 (ed. DIN). Berlin: Beuth Verl Berlin.
13. Fan, J. P., Tsui, C. P., Tang, C. Y. and Chow, C. L. (2004). Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite. *Biomaterials* 25, 5363-5373.

- 14 Friedrich, K., Lu, Z. and Hager, A. M. (1993). Overview on Polymer Composites for Friction and Wear Application. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 19, 1-11.
- 15 Fujihara, K., Huang, Z. M., Ramakrishna, S., Satknanantham, K. and Hamada, H. (2003). Performance study of braided carbon/PEEK composite compression bone plates. *Biomaterials* 24, 2661-7.
- 16 Fujihara, K., Huang, Z. M., Ramakrishna, S., Satknanantham, K. and Hamada, H. (2004). Feasibility of knitted carbon/PEEK composites for orthopedic bone plates. *Biomaterials* 25, 3877-3885.
- 17 Gerlach, A., Knebel, G., Guber, A. E., Hecke, M., Herrmann, D., Muslija, A. and Schaller, T. (2002). High-density plastic microfluidic platforms for capillary electrophoresis separation and high-throughput screening. *Sensors and Materials* 14, 119-128.
- 18 Göhring, T.N., Gallo, L., Lüthy, H. (2005) Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site placement of glass-fibers on the flexure strength of veneering composite“ *Dental Materials* 21, 761-772
- 19 Hunter, A., Archer, C. W., Walker, P. S. and Blunn, G. W. (1995). Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials* 16, 287-95.
- 20 Invibio. Datenblatt "PEEK-Optima[®], PEEK-Classix[®]".
- 21 Jen, C. K., Franca, D. R., Sun, Z. and Ihara, I. (2001). Clad polymer buffer rods for polymer process monitoring. *Ultrasonics* 39, 81-9.
- 22 Kangasniemi, I., Vallittu, P., Meiers, J., Dyer, S. R. and Rosentritt, M. (2003). Consensus statement on fiber-reinforced polymers: current status, future directions, and how they can be used to enhance dental care. *Int J Prosthodont* 16, 209.
- 23 Katzer, A., Marquardt, H., Westendorf, J., Wening, J. V. and von Foerster, G. (2002). Polyetheretherketone--cytotoxicity and mutagenicity in vitro. *Biomaterials* 23, 1749-59.
- 24 Kirsch, A. Produktinformation Camlock Implantat.
- 25 Li, T. Q., Zhang, M. Q. and Zeng, H. M. (2001). Interfacial interaction of carbon fiber/PEEK and its effect on the mechanical performance. *Progress in Natural Science* 11, 241-249.

- 26 Lin, T. W., Corvelli, A. A., Frondoza, C. G., Roberts, J. C. and Hungerford, D. S. (1997). Glass peek composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells. *J Biomed Mater Res* 36, 137-44.
- 27 Mahieux, C. A. and Reifsnider, K. L. (2002). Property modeling across transition temperatures in polymers: application to thermoplastic systems. *Journal of Materials Science* 37, 911-920.
- 28 Mayer, J., De Haan, J., Reber, R. and Wintermantel, E. (1999). Knitted carbon fiber reinforced thermoplastics - Structure-properties relations. *Materials Science Research International* 5, 143-150.
- 29 Meyer, M. R., Friedman, R. J., Del Schutte, H., Jr. and Latour, R. A., Jr. (1994). Long-term durability of the interface in FRP composites after exposure to simulated physiologic saline environments. *J Biomed Mater Res* 28, 1221-31.
- 30 Morrison, C., Macnair, R., MacDonald, C., Wykman, A., Goldie, I. and Grant, M. H. (1995). In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials* 16, 987-92.
- 31 Müller, W.-D. (2003) Skripte für das Werkstoffkunde-Praktikum „Charité“ Universitätsmedizin Berlin
- 32 Muellerleile, J. T. and Freeman, J. J. (1994). Effect of Solvent Precipitation on the Crystallization Behavior and Morphology of Nylon-6,6. *Journal of Applied Polymer Science* 54, 135-152.
- 33 Noiset, O., Schneider, Y. J. and Marchand-Brynaert, J. (1999). Fibronectin adsorption or/and covalent grafting on chemically modified PEEK film surfaces. *J Biomater Sci Polym Ed* 10, 657-77.
- 34 Noiset, O., Schneider, Y. J. and Marchand-Brynaert, J. (2000). Adhesion and growth of CaCo2 cells on surface-modified PEEK substrata. *J Biomater Sci Polym Ed* 11, 767-86.
- 35 Normand, B., Takenouti, H., Keddou, M., Liao, H., Monteil, G. and Coddet, C. (2004). Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: application to PEEK thermally sprayed coating. *Electrochimica Acta* 49, 2981-2986.
- 36 O'Brien, W.J. (2002) *Dental Materials and Their Selection* Quintessence Publishing Co. Ed. O'Brien, 3.ed. Chicago, Berlin, Tokyo

- 37 Petillo, O., Peluso, G., Ambrosio, L., Nicolais, L., Kao, W. J. and Anderson, J. M. (1994). In vivo induction of macrophage Ia antigen (MHC class II) expression by biomedical polymers in the cage implant system. *J Biomed Mater Res* 28, 635-46.
- 38 Polytron Kunststofftechnik GmbH. Datenblatt OXPEKKR.
- 39 Rivard, C. H., Rhalmi, S. and Coillard, C. (2002). In vivo biocompatibility testing of peek polymer for a spinal implant system: a study in rabbits. *J Biomed Mater Res* 62, 488-98.
- 40 Schmidlin, P. R., Stawarczyk, B., Wieland, M., Attin, Th., Hämmerle, Ch. H.F., Fischer, J. (2010) Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK *Dent Mat* 26, 553-559
- 41 Schroder, J. and Wassmann, H. (2001). (Polymethylmethacrylate (PMMA) in anterior cervical spine surgery - current situation in Germany). *Zentralbl Neurochir* 62, 33-6.
- 42 Tan, K. H., Chua, C. K., Leong, K. F., Cheah, C. M., Cheang, P., Abu Bakar, M. S. and Cha, S. W. (2003). Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends. *Biomaterials* 24, 3115-23.
- 43 Vallittu, P.K. (2001). The Second International Symposium on Fibre-Reinforced Plastics in Dentistry, Proceedings, 31.10.2001 Nijmegen (NL)
- 44 VICTREX. Datasheet "PEEK™".
- 45 VICTREX. Presstext.
- 46 Viohl, J., Derman, K., Quast, D., Venz, S. (1986) Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe, Hanser Verl. München, Wien
- 47 Wang, C., Ma, J. and Cheng, W. (2003). Formation of polyetheretherketone polymer coating by electrophoretic deposition method. *Surface & Coatings Technology* 173, 271-275.
- 48 Williams, D., New horizons for thermoplastic polymers, (2001) *Med Device Technol*, 12, 8-9
- 49 Williams, D., Polyetheretherketone for long-term implantable devices, (2010) *Med Device Technol*, 19, 8-10

- 50 Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K. L., Luscher, P. and Mathey, M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biomaterials* 17, 83-91.
- 51 Wintermantel, E., Mayer, J., Ruffieux, K., Bruinink, A. and Eckert, K. L. (1999). Biomaterials, human tolerance and integration. *Chirurg* 70, 847-857.
- 52 Yoo, K. M., Lee, S. W., Youn, J. R., Yoon, D., Cho, Y. E., Yu, J. P. and Park, H. S. (2003). Injection molding of vertebral fixed cage implant. *Fibers and Polymers* 4, 89-96.
- 53 ZEUS, I. P. I. (2005). Übersicht "PEEK Grades".
- 54 Zhang, Z., Klein, P. and Friedrich, K. (2002). Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experiment and artificial neural network prediction. *Composites Science and Technology* 62, 1001-1009.

11. Anhang

11.1. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Beispielanwendungen in der Medizin, von links: künstliche Wirbelkörper, Modell in Anwendung, Verankerungsschrauben und künstliches Fingergelenk [Dentanium Technologies]
- Abbildung 2-2: Struktur der Ausgangsstoffe, **links oben** aromatisches Dihalogenid **rechts oben**: Bis-Phenolatsalz; **darunter**: PEEK
gelb: Chloratom; rot: Sauerstoffatom; grau: Kohlenstoffatom
weiß: Wasserstoffatom
- Abbildung 2-3: Strukturformel von PEEK 3D Ansicht von PEEK [Chem-Draw 7.0]
- Abbildung 2-4: E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur [nach Datenblatt Victrex]
- Abbildung 2-5: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [nach Datenblatt Victrex]
- Abbildung 2-6: Verarbeitungsmöglichkeiten von PEEK [SLS =Selektives LASER Sintern, CAD/CAM = Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing]
- Abbildung 2-7: Beispiel für SLS bzw. SLM Anwendung zur Herstellung komplizierter 3-D Strukturen [EOS GmbH: 3x Kugel in Kugel, Material: Polyamid]
- Abbildung 2-8: Einsatzgebiete von PEEK
- Abbildung 2-9: REM Ausschnitt eines imprägnierten Glasfasergewebe - Stick-Tech[®]
- Abbildung 2-10: Strukturformel [Ausschnitt] von Polyamid [rot=Sauerstoff, blau=Stickstoff]
- Abbildung 2-11: **oben** : gefräste 3 gliedrige Brücke, **unten**: REM Aufnahmen einer Bruchfläche. Deutlich sind die Glasfasern eingebettet in Polyamid zu sehen, drei verschiedene Vergrößerungen. [31]
- Abbildung 5-1: Übersicht der Prüfkörper, **links** : Ausgangsprobe
rechts: nach Biegeprüfung

Abbildung 5-2: Übersicht der Prüfkörper für die Bewertung der Verbundstabilität von **links oben** nach **rechts unten**:

- (1) Prüfkörper für die Druck-Scher-Verbundfestigkeitsprüfung Randstücken und Plättchen;
- (2) Biegefestigkeit Verbundprüfkörper PEEK-Verblendkunststoff Plättchen;
- (3) Biegefestigkeit reines PEEK Plättchen

Abbildung 5-3: Übersicht der Verbundkörper vor und nach Biegetest

Abbildung 5-4: Druck- und Zugbeanspruchung bei der Biegebelastung eines Balkens

Abbildung 5-5: Dynstat-Gerät

Abbildung 5-6: **links** : schematische Ansicht des eingespannten Prüfkörpers
rechts: Die rote Pfeilspitze zeigt den belasteten, verbogenen PEEK-Prüfkörper im Messgerät
links, rechts $M_b = G \cdot r \cdot \sin \alpha$ der belastete, verbogenen PEEK-Prüfkörper im Gerät, G = Pendelgewicht in g, R = Pendellänge in mm α = Pendelwinkel

Abbildung 5-7: Härteprüfgerät der Fa. Göttfert Feinwerktechnik GmbH

Abbildung 5-8: Abdruck eines Vickers Härteprüfdiamanten in PEEK-Classix[®], 500g, Vergrößerung: 200x.

Abbildung 5-9: Rauheitsmessung, **rechts**: Übersicht und **links**: Details, Probe mit aufgelegter Tastspitze

Abbildung 5-10: Ergebnisausdruck der Rauheitsmessungen

Abbildung 5-11: Randwinkelmessgerät der Fa. Copy Kryss, **links**: Übersicht, **rechts**: Details

Abbildung 5-12: schematische Darstellung der Messung des Kontaktwinkels [31]

Abbildung 5-13: Bego Strahlgerät Topstar [Bego Bremen,D]

Abbildung 5-14: Universalprüfmaschine Zwick Z 010 zur Bestimmung der Verbundfestigkeit

Abbildung 5-15: Variation der Oberflächenbehandlung , rot markiertes Feld zeigt an, dass in diesem Fall mit 2 unterschiedlichen Strahlgutsorten gearbeitet wurde, „normales“ Korund und silanisiertes Korund [R]

Abbildung 5-16: Druck - Scherversuch, **oben links**: Prüfkörper vor Versuch, **oben mitte**: Prüfkörper nach Versuch, **oben rechts**: Prüfkörper nach Versuch, **unten**: Einspannvorrichtung

Abbildung 5-17: Auflichtmikroskop Metaval [CZ Jena] mit aufgesetzter

Video-Kamera [Panasonic]

Abbildung 5-18: Rasterelektronenmikroskop MaXim 2040S [CamScan Electron Optics Ltd., Cambridge, UK]

Abbildung 5-19: Darstellung der Box-Plot Interpretation

Abbildung 6-1: Biegefestigkeit von PEEK-Classix® im 4-Punkt-Biegetest

Abbildung 6-2: Mittelwert und Standardabweichung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Wasser bei 37°C
roter Stern = TWL
[rote Linie = 50MPa Mindestnormwert]

Abbildung 6-3: Härteprüfung an PEEK-Classix® in Abhängigkeit vom Prüfgewicht

Abbildung 6-4: Einfluss der Lagerung in Wasser auf die Härte HV [0,5] von PEEK Classix®; roter Stern: HV0,5 nach TWL

Abbildung 6-5: gemittelte Rautiefe R_z von PEEK-Classix® in Abhängigkeit vom Strahlendruck

Abbildung 6-6: maximale Rautiefe R_{max} PEEK-Classix® in Abhängigkeit vom Strahlendruck

Abbildung 6-7: Mittenrauwert R_a PEEK-Classix® in Abhängigkeit vom Strahlendruck

Abbildung 6-8: **links:** zwei unterschiedliche bearbeitete, abgestrahlte PEEK-Classix® Prüfkörper, **rechts:** REM Bild einer mit Korund [250µm], 3bar abgestrahlten Oberfläche. An der rechten Bildkante ist ein impaktiertes Korundpartikel zu erkennen.

Abbildung 6-9: Randwinkel auf PEEK-Classix® ohne und nach Behandlung mit Ethanol bzw. Aceton, statistisch nicht signifikant unterschieden, $p > 0,05$

Abbildung 6-10: Randwinkel auf PEEK-Classix® Oberflächen, bearbeitet mit zwei unterschiedlichen Korngrößen des Strahlmaterials und mit 3 unterschiedlichen Drücken

Abbildung 6-11: relative Wasseraufnahme von PEEK in wässrigen Lösungen bei 37°C bzw. nach TWL

Abbildung 6-12: Vorversuche zur Bewertung der Druck-Scher-Verbundfestigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Be- und Verarbeitungsbedingungen, (Serien 1 bis 12) 0= ohne Abstrahlen; 50 = 50µm Korund; 250 = 250µm Korund (3bar); H = Heißluft, K = kalt

Abbildung 6-13: Verbundfestigkeit PEEK-Classix® - VITA LC nach Auswahl von verschiedenen Bearbeitungsschritten aus Serie 1

Abbildung 6-14: Druck-.Scher-Verbundfestigkeit des PEEK-Classix® – VITA LC Verbundes in Abhängigkeit von verschiedenen Oberflächenkonditionierungen

Abbildung 6-15: Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Classix® und VITA LC nach unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlung

Abbildung 6-16: Vergleich des Einflusses der Strahlgutkorngröße **schwarz**: 50µm und **rot**: 250µm auf die Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen PEEK-Classix® und VITA LC

Abbildung 6-17: Einfluss der Rocatec Behandlung bei der Herstellung des Verbundes zwischen PEEK-Classix® und VITA LC auf dessen Druck-Scher-Verbundfestigkeit nach 24h Lagerung in Wasser bei 37°C [magenta] und nach TWL [dunkelblau], kein signifikanter Unterschied ($p>0,05$)

Abbildung 6-18: **links**: Biegefestigkeit im Verbund PEEK-Classix®-Verblendung Verblendung auf der Zug beanspruchten Seite des Verbundes nach Abstrahlen mit Rocatec®-Strahlgut [3M ESPE, Seefeld] **rechts**: REM Bild der Verbundgrenze nach Biegetest

Abbildung 6-19: schematische Darstellung der Zugspannung auf der Seite des Verblendkunststoffes [rotes Dreieck zeigt die Spannungsspitze, als Ausgang der Rissbildung, an]

Abbildung 6-20: Biegefestigkeit nach 24h Lagerung in Wasser, **links**: schwarze Box, im Vergleich mit Proben, die einem Temperaturlastwechsel unterzogen wurden, **links**: rote Box

Abbildung 6-21: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Gesamtprobendicke 2mm

Abbildung 6-22: Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom PEEK-Classix® Anteil - Gesamtprobendicke von 2mm

Abbildung 6-23: Biegefestigkeit von DC-Tell®[GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C **links** : trocken
mitte : 1 Tag in Wasser
rechts : 7 Tage in Wasser
Die rote Linie zeigt den Normwert von 50MPa

Abbildung 6-24: Biegefestigkeit von DC-Tell®[GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C – Liegezeit bis 55 Tage

Abbildung 6-25: Biegefestigkeit von DC-Tell® [GF-PA66] in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C, 24h
rot: DC-Tell® ohne Verblendung
schwarz: Verblendkunststoff Vita VLC
blau: Verbundprobe zwischen DC-Tell® und VITA LC jeweils 1mm Schichtstärke

Abbildung 6-26: Vergleich der Druck-Scher-Verbundfestigkeit zwischen DC-Tell® im Verbund mit VITA LC nach **rot:** 24h Lagerung in Wasser bei 37°C und nach **blau:** thermischer Wechselbelastung (TWL) zwischen 5 und 55°C

Abbildung 7-1: Vergleich der Biegefestigkeit von **grün:** PEEK-Classix® Rohmaterial und **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] Rohmaterial in Abhängigkeit von der Liegezeit in Wasser bei 37°C

Abbildung 7-2: Vergleich der Biegefestigkeit **grün:** PEEK-Classix® im Verbund mit VITA LC und von **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] im Verbund mit VITA LC nach 24h bei 37°C in Wasser [rote Linie: 50 MPa Normwert]

Abbildung 7-3: Vergleich der Biegefestigkeit von **grün:** PEEK-Classix® im Verbund mit VITA LC mit silanisiertem Strahlgut [Rocatec] behandelt und **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] im Verbund mit VITA LC unbehandelt, nach 24h bei 37°C in Wasser [rote Linie: 50 MPa Normwert]

Abbildung 7-4: Druck-Scher-Verbundfestigkeit von **grün:** PEEK-Classix® mit VITA LC im Vergleich zu **blau:** DC-Tell® [GF-PA66] mit VITA LC nach 24h Wasser bei 37°C

11.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Eigenschaften von PEEK-Classix® [INVIBIO Datenblatt]

Tabelle 5-2: Abkürzungen zu Abbildung 5-15

Tabelle 6-1: Signifikanzbewertung der Härteprüfung [trocken] auf PEEK-Classix®
p=0,05

Tabelle 6-2: Einfluss der Lagerung in Wasser auf die Härte von PEEK-Classix® zur Abbildung 6-4

Tabelle 6-3: Druck-Scher-Verbundfestigkeit [MPa]
Vfk = Verbundfestigkeit; MW = Mittelwert; Standardabw= Standardabweichung]

12. Eidesstattliche Erklärung

„Ich, Ralf Wagner, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: **"Einsatz von PEEK-Classix® als Basismaterial für die Herstellung CAD/CAM gefertigter Provisorien - eine werkstoffkundliche Studie"** selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.“

Datum

Unterschrift

13. Danksagung

Ich bedanke mich ganz besonders bei Herrn Prof. (UH) PD. Dr. W.-D. Müller, der mit der Bereitstellung des Themas den Beginn dieser Arbeit ermöglichte.

Er stand mir mit seinen Ideen während der gesamten Dauer der Arbeit beiseite und trug durch seinen freundlichen und unermüdlichen Beistand entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Hierbei sei auch Fr. Chr. Schöpf für die Hilfestellung bei der Klärung und Durchführung technischer Fragen gedankt.

Mein Dank gilt auch dem zahntechnischen Labor Thomas Paul für die Unterstützung bei der Herstellung von Prüfkörpern und der Durchführung von Fräsversuchen.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinem Praxisteam, das während des Zeitraumes der Erstellung dieser Arbeit für einen reibungslosen Praxisablauf sorgte.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Ehefrau Angelika Wintjens Dank sagen. Sie unterstützte mich in allen Belangen des Praxisalltages und verschaffte mir Freiräume für den reibungslosen Ablauf dieser Arbeit.

Lebenslauf

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichem Grund in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht

Summary

PEEK-Polyetheretherketone is a modern, high strength polymer. In 1999 the product with the brand name PEEK-OPTIMA got the FDA permission for biomaterial application.

Since 1999 different applications using PEEK would be tested and successful transferred in the clinic routine as spine cages, screws, joint socket and others.

The problem of mismatch of colour for dental application could be solved by development of new PEEK compound containing titanium dioxide. The name of such a product is PEEK Classix. The most interesting application of PEEK based dental devices are healing caps for implantology. Prosthetic applications are not described up to now.

Aim of this work was to test possibilities of treatments and combining (gluing) of PEEK with commercial available dental composites. The main interest was focused as well on the test of physical and mechanical properties as the treatment under laboratory conditions to get reliable bondings to composites. Therefore different treatment conditions would be tested to find an optimal protocol for application in the laboratory.

The results show that a treatment by blasting with aluminium oxide with different particle size, between 50 and 250 μ m, results in a serious improvement of bonding strength to the composite. The application of silanized blasting material drives to an additional improvement of bonding strength which is stable enough under conditions in the mouth at least.

The mechanical properties of PEEK, here the bending strength, are high enough for production of dental devices as bridges and crowns for a long term application. This considers the necessity of manufacturing of very tiny, delicate structures, where in case of overloading a break comes up but in case of PEEK only a bending takes place. However the limitation of bending strength in case of a combination between PEEK frame and a composite cover is limited by the bending strength of the composite material and appear by delaminating of the cover material.

Additional investigations are necessary to find a better fit between PEEK and a cover material possibly based on other chemical formulation.

Technically are even more variation possible which should be investigated in the future too.

The results show a very promising way for an application of a new material which avoids a lot of disadvantages as monomer release, water uptake, release of degradation products and mechanical instability.