

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Poliklinik für Kieferorthopädie des
Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
-Direktorin: Univ.- Prof. Dr. Ehmer-

Der Restgehalt und das Eluationsverhalten von Restmonomer in
verschiedenen dentalen Kunststoffen und deren Polymerisationsumsatzrate

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des doctor medicinae dentium
der Medizinischen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Hellak, Tobias Dominik
aus
Hagen
2007

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms- Universität Münster

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Arolt

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Danesh

2. Berichterstatter: Univ.- Prof. Dr. Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 05.10.2007

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Poliklinik für Kieferorthopädie des Zentrums für Zahn-, Mund- und
Kieferheilkunde

- Direktor: Univ.- Prof. Dr. Ehmer -
Referent: Priv. Doz. Dr. Danesh
Koreferent: Univ.- Prof. Dr. Schäfer

ZUSAMMENFASSUNG

Der Restgehalt und das Eluationsverhalten von Restmonomer in verschiedenen
dentalen Kunststoffen und deren Polymerisationsumsatzrate

Tobias Dominik Hellak

Kunststoffe finden in vielen dentalen Bereichen zahlreiche Anwendungen. Betrachtet man die chronologische Entwicklung der dentalen Kunststoffe, so stellen die Photopolymerisate eine der neueren Entwicklungen im zahnmedizinischen Bereich dar. Die Bewertungen dieser neueren Werkstoffe konnten schon einige positivere Eigenschaften im Vergleich zu den bewährten Autopolymerisaten zeigen. Hierbei scheinen den Photopolymerisaten insbesondere bei der Verarbeitung und in den mechanischen Eigenschaften Vorteile zuzukommen.

Ein besonders wichtiger Aspekt bei der Bewertung dentaler Materialien ist eine mögliche biologische Irritation körperlicher Gewebe. Für solche Reaktionen scheint vor allem unvollständig umgesetztes Monomer verantwortlich zu sein. In der Literatur belegen zahlreiche Studien mögliche zytotoxische, allergische und genotoxische Effekte von Restmonomer. Diese möglichen Schädigungen scheinen proportional zu der Konzentration des Monomers zu sein. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der neuen Photopolymerisate (Primosplint, Triad TranSheet Colorless und Acrylight) auf Restmonomer im Kunststoff, dessen Lösungsverhalten in einer künstlichen Speichellösung und die Untersuchung von Restdoppelbindungen. Als Referenz wurden die Autopolymerisate Orthocryl, Palapress und Steadyresin gewählt. Die Auswertung der Ergebnisse ergibt, dass lichthärtende Kunststoffe höchst signifikant ($p < 0,001$) weniger Restmonomer in Probekörpern haben, als selbsthärtende Kunststoffe. Das Lösungsverhalten der Kunststoffe zeigt, dass Photopolymerisate höchst signifikant ($p < 0,001$) weniger Restmonomer als Autopolymerisate eluieren. Der Hauptanteil wird hierbei binnen der ersten 24 Stunden gelöst. Bei den Photopolymerisaten führte eine Bearbeitung der Probekörper zu einer signifikanten ($p < 0,05$) Reduktion des eluierten Restmonomers. Die Ergebnisse der freien Restdoppelbindungen zeigen einen höchst signifikant ($p < 0,001$) geringeren Restdoppelbindungsanteil bei Photopolymerisaten. Nach der Auswertung der Ergebnisse dieser Studie ist die Nutzung von lichthärtenden Kunststoffen in mechanischer Hinsicht und übertragend auf die biologische Situation als eine Alternative zu Autopolymerisaten anzusehen. Jedoch sollte der Einfluss der Art des verwendeten Monomers auf mögliche biologische Irritationen nicht außer Acht gelassen werden.

Tag der mündlichen Prüfung: 05.10.2007

Diese Dissertation widme ich meinen Eltern und meiner Freundin Carina

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Literaturübersicht	3
1.1.1	Kunststoffe	3
1.1.2	Restmonomer	7
1.1.3	Restdoppelbindungen	11
2	Fragestellung	12
3	Material und Methode	14
3.1	Restmonomerbestimmung in den Kunststoffen	23
3.1.1	Grundlagen zur Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie....	23
3.1.2	Herstellung der Probekörperscheiben	24
3.1.3	Extraktion von Monomer aus den Probekörperscheiben	26
3.1.4	Kalibrierung der HPLC Anlage	28
3.1.5	Analyse der Proben und Berechnung der Ergebnisse	32
3.2	Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung	34
3.2.1	Herstellung der Probekörper	34
3.2.2	Analyse der Proben und Auswertung der Ergebnisse	36
3.3	Bestimmung der Restdoppelbindungen	38
3.3.1	Grundlagen zur IR Spektroskopie	38
3.3.2	Herstellung der Proben	40
3.3.3	Analyse der Proben und Berechnung der Ergebnisse	43
3.4	Statistische Auswertung	47
4	Ergebnisse	48
4.1	Restmonomer in den Kunststoffen	48

4.2	Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung	51
4.3	Restdoppelbindungen.....	55
5	Diskussion.....	57
5.1	Restmonomer in den Kunststoffen	60
5.2	Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung	67
5.3	Restdoppelbindungen.....	71
6	Zusammenfassung.....	75
7	Literaturverzeichnis	77
8	Anhang.....	I
8.1	Tabellenverzeichnis.....	I
8.2	Abbildungsverzeichnis.....	II
8.3	Formelverzeichnis	IV
8.4	Danksagung	V
8.5	Lebenslauf	VI

1 Einleitung

Kunststoffe werden in vielen Bereichen der zahnmedizinischen Tätigkeit verwendet. Sie finden im prothetischen Bereich zum Beispiel als Prothesenbasismaterial [24] und bei funktionellen Schienentherapien bei craniomandibulärer Dysfunktion [77] Anwendung. Im Rahmen von kieferorthopädischen Therapien werden sie für kieferorthopädische Geräte, Positioner [65, 66, 111] und als Haftvermittler bei der Bracketbehandlung eingesetzt [110]. In der konservierenden Zahnheilkunde verwendet man sie in der Füllungstherapie [24] und im Bereich der Mund-Kiefer-Gesichtschirurgie für Schienen und Splinte [19, 77].

Für die meisten Anwendungen kamen früher Heiß-, bzw. Autopolymerisate zum Einsatz [81]. Diese Kunststofftypen werden als Pulver-Flüssigkeitsgemisch verarbeitet und haben materialbezogene Nachteile, wie zum Beispiel häufige allergische Reaktionen. Laut einer Studie von Estlander et al. liegt die Sensibilisierungsrate gegen Methacrylate bei Zahntechnikern zwischen 4 und 10% [26]. Zusätzlich wurden verarbeitungstechnische Nachteile, wie die entstehende Hitze [112], der hohe Zeitaufwand, die hohe Entflammbarkeit des Monomers und der damit verbundenen Forderung nach einer Absaugeinrichtung diskutiert [23]. Durch die hohe Flüchtigkeit des Monomers ist von Asthma, Benommenheit, Kopfschmerzen und Appetitlosigkeit berichtet worden [3].

Diese Nachteile führten zu der Forderung einer Weiterentwicklung der Kunststoffe. In diesem Zuge kam es zu der Etablierung der Photopolymerisate, welche als Provisorien, individuelle Löffel [122], kieferorthopädische Geräte [66], Reparatur- [4] und Unterfütterungsmaterial von Prothesen [105], sowie in der Füllungstherapie [24] verwendet werden.

Bei der Bewertung von dentalen Werkstoffen sind zum einen die physikalischen Eigenschaften, zum anderen aber auch die biologische Verträglichkeit von großer Bedeutung.

Bei dem Vergleich von Autopolymerisaten mit Photopolymerisaten gab es einige Studien, die sich mit den physikalischen Materialeigenschaften wie

Stabilität, Wasseraufnahme, Ästhetik, Reparaturfähigkeit [67], Polymerisationsschrumpfung [76, 83], Farbstabilität, Porosität [76], Dimensionsstabilität [110], Abrasionsfestigkeit und Elastizität des entstandenen Polymers [80] befasst haben. Einige Studien zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften von der Konversionsrate des Monomers (C=C Bindung) abhängig sind [1, 6, 25, 58, 102, 103, 115, 117]. Somit erscheint das Kriterium der Restdoppelbindungen als ein guter Untersuchungsparameter für den Vergleich der Materialtypen.

Zusätzlich sind in der Literatur Untersuchungen über die technische Verarbeitbarkeit der verschiedenen Kunststoffe angeführt worden [2, 65, 76, 79].

Für die Bewertung der Bioverträglichkeit von dentalen Kunststoffen sind viele Publikationen bezüglich der Zytotoxizität [2, 16, 20, 24, 43, 44, 46, 60, 62, 67, 71, 76, 87, 91, 111, 125] angefertigt worden. Des Weiteren haben sich Autoren mit möglichen genotoxischen Effekten [22, 40, 50, 51, 62, 69, 76, 85, 98, 99] beschäftigt. Als Hauptursache für diese biologischen Effekte wurde die Aktivität von gelöstem Restmonomer diskutiert [13, 18, 20, 24, 30, 46, 47, 56, 57, 59, 75, 87, 92, 95, 101, 118, 125]. Aus diesem Grund erscheint, für die Bestimmung einer möglichen toxischen Wirkung, die Untersuchung der verschiedenen Kunststoffe auf dessen Restmonomergehalt als sinnvoller Vergleichsparameter.

Diese Informationen können im Sinne einer Risikoabschätzung bei der Wahl und Bewertung eines Materials dienlich sein.

1.1 Literaturübersicht

1.1.1 Kunststoffe

In der Zahnmedizin wurde ab 1855 vulkanisiertes Naturkautschuk als geeignetes Prothesenmaterial verwendet, welches die aus Elfenbein oder Hartholz geschnitzten Zahnprothesen ablöste.

Ab 1935 sind die Kunststoffe in der Form der Heißpolymerisate eingeführt worden, welche als reaktiven Hauptbestandteil Methylmethacrylat (MMA) haben. Die chemische Grundreaktion beruht bei allen Polymerisationsprozessen auf der Reaktion der C=C Bindung von organischen Molekülen (Monomere) zu einer C-C Molekülkette (Polymer).

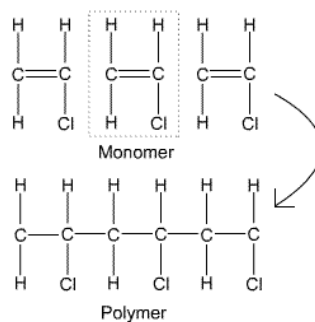


Abbildung 1: Grundprinzip der Polymerisationsreaktion (anhand von PVC)

Ein anfängliches Problem war jedoch die hohe Polymerisationsschrumpfung. Die Tatsache, dass polymerisiertes MMA (PMMA) in seinem Monomer lösbar ist, führte zu industriell vorpolymerisiertem Polymer, welches anschließend zerkleinert wurde, um als Pulver-Flüssigkeits-Teig in einer Kuvette gepresst zu werden. Dieses Verfahren ging als PALADON[®]-Verfahren 1936 in die Geschichte der zahnärztlichen Materialien ein und führte zu einer Verminderung der Polymerisationsschrumpfung.

Nachdem zu Beginn jeder Sprung, jede Erweiterung, oder Unterfütterung eingebettet und gepresst werden musste, war die Entwicklung von Kalt- oder Autopolymerisaten als Reparaturmaterial fast zwingend notwendig. Die von Kulzer entwickelten und ab 1943 angebotenen Autopolymerisate konnten

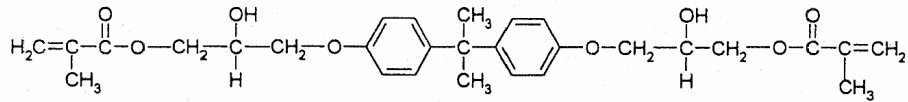
durch die Zugabe von tertiären aromatischen Aminen, welche auch bei niedrigen Temperaturen Initiatorradikale bilden, die Polymerisation starten. Für eine Verlängerung der Lagerungsfähigkeit, sowie einen kontrollierten Polymerisationsprozess, wurden Stabilisatoren hinzugefügt. Autopolymerisate werden als Pulver/Flüssigkeitsgemisch in einer teigigen Konsistenz verarbeitet. Die Polymerisation erfolgt in einem temperierten Wasserbad bei 35 bis 45 °C für 15 bis 25 Minuten unter einem atmosphärischen Überdruck von 2,2 bis 2,4 bar. Modifikationen am Initiator-Akzelerator-Komplex und Monomer führten zu Kunststoffen, welche auch in der Streutechnik verwendet werden können.

Eine zusätzliche Weiterentwicklung stellte die Einführung von Quervernetzern dar, welche die Farbstabilität, Schrumpfung und Haarrißbildung verbesserten. Durch das Hinzufügen von anorganischen Füllstoffen entstanden die Komposite, die sich in der Füllungstherapie in vielfältigen Modifikationen etabliert haben.

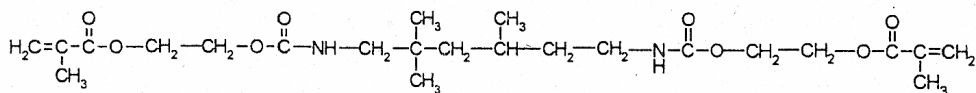
Im Jahr 1962 wurde von Bowen erstmalig das Additionsprodukt eines Epoxidharzes und der Methylmethacrylsäure als Matrix für einen neuartigen Kunststoff beschrieben. Diese Matrix wurde durch anorganische Füllstoffe, die ihrerseits mit einer Silanverbindung überzogen waren und so einen Verbund zwischen der Matrix und den Füllstoffen bilden konnten, ergänzt. Dieses Gemisch bildet den Grundstein für die heutigen Kunststoffe. Moderne zahnärztliche Kunststoffe bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten. Die drei Hauptbestandteile sind die organische Matrix, die disperse Phase und die Verbundphase.

Die Kunststoffmatrix besteht im nicht polymerisierten Zustand aus Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmenten. Die Grundstruktur der organischen Matrix ist das von Bowen 1962 entwickelte Bowenmolekül Bis-Glycidyl-di-Methacrylat (Bis-GMA). Modifikationen am Bowenmolekül ergaben weitere multifunktionelle Methacrylate (UDMA, TEGDMA, etc.), die sich aus organischen Zwischengliedern wie aliphatischen Ketten, Urethanpräpolymerisaten, aromatischen Ringen oder Polyäthern und Methacrylsäure-

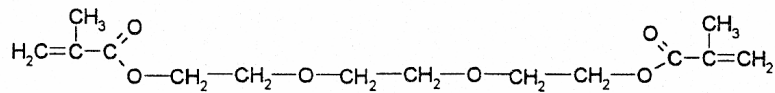
esterresten zusammensetzen. Die organischen Zwischenglieder sind unter anderem für die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes verantwortlich.



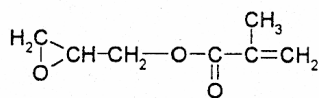
bisphenol A diglycidyl dimethacrylate (Bis-GMA)



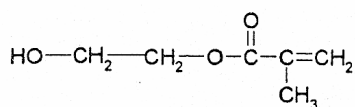
urethane dimethacrylate (UDMA)



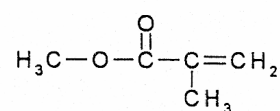
triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)



glycidyl methacrylate (GMA)



2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)



methyl methacrylate (MMA)

Abbildung 2: In dentalen Kunststoffen häufig verwendete Monomertypen

Die Initiatoren sind weitere Matrixbestandteile, die durch Aktivierung (chemisch oder physikalisch) in energiereiche Radikale zerfallen und den Polymerisationsprozess starten. Stabilisatoren oder Inhibitoren sind meistens sterische Phenole wie zum Beispiel Hydrochinomonomethyläther. Diese reagieren mit vorzeitig entstandenen Radikalen und verhindern so eine vorzeitige Polymerisation. Organische und anorganische Farbstoffe bzw. Pigmente werden den Kunststoffen zur Farbgebung zugesetzt. Als Farbpigmente werden heute oft Eisenoxide verwendet.

Anorganische Füller (disperse Phase) sollen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix verbessern. Als Füllstoffe werden Quarz und Keramik verwendet.

Die Verbundphase ist für den chemischen Verbund zwischen organischer Matrix und der dispersen Phase verantwortlich. Für die Silanisierung wird

häufig 3-Methacryloyloxypropyltrimetoxisilan verwendet, dessen Methacrylsäurerest als Reaktionspartner für die Polymerisation fungiert.

Andere Additiva der Kunststoffmatrix sind Lichtschutzmittel, Weichmacher und optische Aufheller.

Eine weitere Neuerung war die Entwicklung von Photopolymerisaten, bei denen die Polymerisation nicht wie bei Autopolymerisaten durch chemisch entstandene Radikale entsteht, sondern durch Initiatoren (z.B. Campherchinon), die durch Photonen einer bestimmten Wellenlänge in energiereiche Radikale zerfallen. Bei den heute verwendeten Kompositen handelt es sich fast ausschließlich nur noch um Photopolymerisate. Für dieses Verfahren sprechen viele Vorteile, wie zum Beispiel eine erleichterte Verarbeitung, der Wegfall der Monomerdämpfe bei der Verarbeitung, ein präzises Formverhalten und verbesserte mechanische Eigenschaften [48, 76]. Eine zusätzliche Weiterentwicklung stellt die Zugabe von Co-Polymeren, den Dendrimeren (z.B. D12, D24) dar. Diese Moleküle von hoher molekularer Größe sollen die Schrumpfung und die Materialhärte des Polymers verbessern [116].

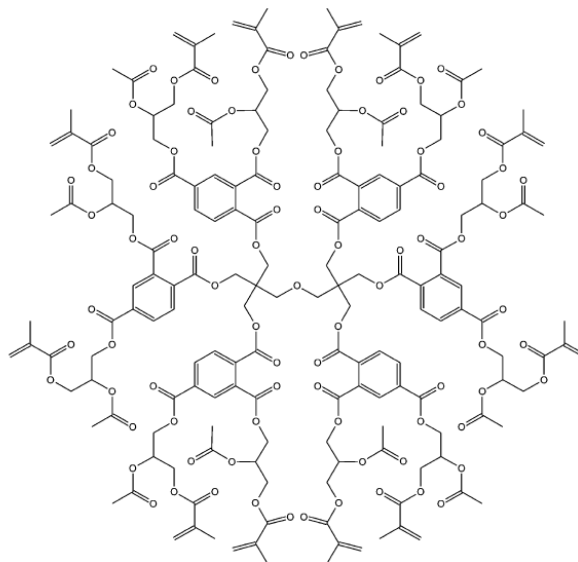


Abbildung 3: Dendrimer (D12) als großmolekürliches Co-Polymer

1.1.2 Restmonomer

Obwohl es in einem theoretischen Modell denkbar wäre, dass 100% des Monomers verbraucht werden, bleibt immer ein gewisser Restbestandteil im Kunststoff zurück. Dieses Restmonomer resultiert aus der unvollständigen Umwandlung des Monomers zu Polymer [46]. Der Restmonomeranteil kann durch Wasser, bzw. Speichel herausgelöst (eluiert) werden [29, 30]. Hierbei wird kontrovers diskutiert, wann der Hauptteil gelöst wird. Einige Autoren gehen von einer kontinuierlichen Eluierung aus [42], andere nehmen an, dass der Großteil innerhalb der ersten 24 Stunden gelöst wird [30].

In der Literatur gibt es zahlreiche Studien über die Lösung von Bestandteilen aus Kompositen, aber nur wenige über ungefüllte dentale Kunststoffe [78, 108].

In mechanischer Hinsicht ist die Restmonomerkonzentration im Kunststoff einer der wichtigsten Faktoren für die Feststellung von Variationen der physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen [39]. Die Polymerisations-effektivität hat dabei einen großen Einfluss auf das potentielle Degradierungsverhalten von Polymerverbindungen [36].

Die wichtigste Eigenschaft von Restmonomer liegt in einer möglichen toxischen Wirksamkeit.

Dabei scheint von der Löslichkeit des Restmonomers der größte Einfluss auf die biologischen Effekte auszugehen [13, 18, 20, 24, 30, 46, 47, 56, 57, 59, 75, 87, 92, 95, 101, 118, 125].

In der Literatur ist eine Vielzahl von Publikationen bezüglich der Zytotoxizität [2, 16, 20, 24, 43, 44, 46, 60, 62, 67, 71, 76, 87, 91, 111, 125] und Genotoxizität [22, 40, 50, 51, 62, 69, 76, 85, 98, 99] zu finden. Hauptsächlich wurden *in vitro* Tests auf der zellulären Ebene (Monolayer) durchgeführt. Es sind aber auch Untersuchungen im komplexen Gewebeverbund, Tierexperimente und klinische Beobachtungen beschrieben worden.

Bei *in vitro* Versuchen zur Zytotoxizität kamen generell verschiedene Untersuchungsmethoden und Zelltypen zum Einsatz.

Es sind Versuche mit Fibroblasten [16], Keratozyten [111], Pulpa- und Gingiva-zellen [28, 96], Leukozyten [83], Lymphozyten [22], und embryonalen Nervenzellen [15] durchgeführt worden.

Bei den verschiedenen Methoden wurden Untersuchungen mit Vitalfarbstoffen (ADA-Test) angestellt [76], Zellen im Elektronenmikroskop auf Veränderungen der oberflächlichen Strukturen, Zell zu Zell Kontakte und Lysen der Membranen überprüft [111], mögliche metabolische Einflüsse auf die Zellen (Almar blue assay, MTT-Test) [71], Expressionen von keratozytenspezifischen Proteinen (CK4,CK14) [111] und die Ausschüttung von Entzündungsmediatoren (TNF- α ,THP-1 [75], GGE2, IL-6, IL-8 [95]) untersucht.

Bei der Auswertung der Ergebnisse kann zusammenfassend gesagt werden, dass das Ausmaß der biologischen Wirksamkeit von der Konzentration [20, 87] und der Art des Monomers abhängt. Bei den beschriebenen Verfahren konnten in hohen Konzentrationsbereichen Beeinflussungen auf der zellulären Ebene beobachtet werden. Isolierte Zellen (Monolayer) scheinen dabei anfälliger zu sein, als Zellen im komplexen Verbund [111].

Bei der chemischen Struktur des Monomers wird die Frage der Lipophilie kontrovers diskutiert.

Einige Autoren beschreiben, dass die Toxizität in Verbindung mit der Wasserlöslichkeit des Monomers steht [56, 57]. Andere postulieren, dass die hämolytische Aktivität mit der Lipophilie zusammenhängt [21], da sich aufgrund dieser Methacrylaten in die Lipiddoppelschicht von Biomembranen einlagern und so die Permeabilität beeinflussen, oder für eine Lyse der Lipide sorgen können [35]. Weitere beschreiben, dass die Erhöhung der Länge der Kohlenstoffkette und das Fehlen von Hydroxylgruppen für eine größere toxische Wirkung sorgen [24].

Generell scheinen alle Acrylate toxischer als Methacrylate zu sein, wobei bei den Methacrylaten UDMA toxischer als MMA ist [24, 87]. Untersuchungen bezüglich der Polymerisationsart haben gezeigt, dass die Zytotoxizität in der Reihenfolge Auto-, Heiß- und Photopolymerisate abnimmt [43]. Aus Studien geht hervor, dass bei den Photopolymerisaten die Präsenz der Sauerstoff-

inhibitionsschicht einen bedeutenden Einfluß auf die biologische Wirksamkeit zu haben scheint [87, 91, 125].

Die Untersuchungen bezüglich der Genotoxizität zeigen unterschiedliche Ergebnisse.

Zum einen beschreiben Autoren geringe Einflüsse auf das menschliche Genom [51, 85], andere können aber keine Muta- und Kanzerogenität feststellen [98].

Die Bewertung des Stellenwertes der Ergebnisse von in vitro Tests zeigt, dass diese nicht direkt auf die in vivo Bedingungen übertragbar sind [52]. Sie geben lediglich Tendenzen in der biologischen Wirksamkeit an, haben aber den Vorteil gut reproduzierbar, kostengünstig und schnell zu sein [94]. Weitere Vorteile sind, dass sie unter kontrollierbaren Bedingungen ablaufen und keine ethischen Konflikte provozieren [94].

Obwohl in der Literatur anaphylaktische Reaktionen beschrieben werden [41], existiert zurzeit noch kein valides Verfahren zur Überprüfung einer allergenen Potenz [87].

Zusätzlich zu den in vitro Untersuchungen existieren Tierversuche, welche im Vergleich zu ähnlichen Ergebnissen führen [93]. Experimente mit Ratten zeigen nach der Exposition mit MMA-Dämpfen abnorme Atemmuster, elektrocardiographische Anormalitäten und einen Anstieg des systolischen Blutdruckes [10]. Des Weiteren werden zytotoxische Einflüsse auf das Hamster-Epithel beschrieben [60].

In der Literatur nehmen klinische Beobachtungen einen weiteren wichtigen Stellenwert für die biologische Bewertung ein. Es wird von ödematösen Reaktionen, kombiniert mit einem brennenden Gefühl [23], Epithelproliferationen, Hypersensibilitäten, anaphylaktischen Reaktionen und oralen lichenoiden Reaktionen berichtet [41]. Hierbei scheinen insbesondere bei den Frühbehandlungen (z.B. Morbus Down, MKG Spalten) lokale Gewebereaktionen (Rötungen & Schwellungen) durch Restmonomer gehäuft aufzutreten [68].

Methacrylate werden durch den Speichel gelöst, können in den Körper eindringen und im zirkulierenden Blut nachgewiesen werden. Auf diesem Weg

können sie auch andere Organsysteme erreichen [29]. Studien zeigen, dass MMA im Körper metabolisiert und renal eliminiert wird [8].

Das Monomer scheint auch eine Wirkung auf das Immunsystem zu haben. MMA verursacht eine verminderte Chemotaxis von Mediatoren auf Leukozyten und ein damit verbundenes höheres Infektionsrisiko [83]. Zusätzlich werden Beeinträchtigungen der Phagozytose von Makrophagen bei der Bakterienzerstörung beobachtet [38, 82].

Kontrovers zu diesen Aussagen berichten aber auch einige Studien, dass Kunststoffe keine Mukosareaktion (Mukosaerythem) auslösen [23] und die chemischen Irritationen des Gaumens durch Restmonomer gering sind [104].

Generell werden Unterschiede zwischen den klinischen Erfahrungen und den in vitro Tests postuliert. Aufgrund des langjährigen Einsatzes von Kunststoffen im dentalen Bereich wird eine gute Verträglichkeit beim normalen Gebrauch beschrieben [53, 62].

Im Zuge der biologischen Verträglichkeit werden bei der Verarbeitung von Heiß- und Autopolymerisaten Effekte von Monomer auf Zahntechniker und Zahnärzte beschrieben.

Monomer wirkt hautirritierend, kann zu Kontaktdermatitis [27, 32], Asthma, Benommenheit, Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit und zur Abnahme der motorischen Tätigkeit des Magens führen [3]. Es bewirkt Par- und Hypästhesien der Fingerkuppen und erzeugt ein brennendes, kribbelndes Gefühl [33, 100].

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist, dass MMA die Integrität von Latex-Handschuhen zerstört und somit für eine erhöhte Infektionsgefahr bei Zahnärzten sorgt.

1.1.3 Restdoppelbindungen

Untersuchungen zur Bestimmung der Menge von Restdoppelbindungen dienen einer umfassenden Beurteilung der Materialeigenschaften eines Kunststoffes [58]. Restdoppelbindungen resultieren aus einer unvollständigen Reaktion der C=C Bindungen zur C-C Polymerkette. Ein möglichst weitgehender Umsatz ist im Hinblick auf die mechanischen und biologischen Eigenschaften erwünscht, da die verbliebenen Restdoppelbindungen mehrere negative Effekte bewirken können.

Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften hängen von der Größe des Konversionsgrades der Doppelbindungen Härte und Festigkeit [6], Verschleißverhalten [124], Resistenz gegen Verbiegung [115], Widerstandsfähigkeit gegenüber Degradierungsprozessen und die Farbstabilität ab [31]. Diesen positiven Effekten steht eine erhöhte Polymerisationsschrumpfung bei steigender Umsatzrate entgegen (direkt proportional) [103, 117].

Zusätzlich zu den mechanischen Materialcharakteristika, hat die Polymerisationseffektivität einen großen Langzeiteinfluss auf die biologischen Eigenschaften des Kunststoffes [36]. Der Grad des Gehaltes von Restdoppelbindungen hat einen Einfluss auf die Löslichkeit von Monomer [25] und somit eine Korrelation mit möglichen geno- und zytotoxischen Effekten. Hinzu kommt, dass die Löslichkeit des Initiators abhängig von der Konversionsrate des Kunststoffes ist [73]. Dies könnte von Bedeutung sein, da auch von anderen Bestandteilen wie Initiatoren eine zytotoxische Wirkung ausgeht [20].

Bei der Untersuchung von Restdoppelbindungen scheint die äußere ~60µm große Schicht eines Kunststoffkörpers signifikant mehr Restdoppelbindungen zu enthalten, als innere Schichten. Dieser Effekt ist als Grenzflächeneffekt beschrieben worden [86]. Somit scheint der Abtrag dieser Schicht bei Poliervorgängen den prozentualen Anteil an Restdoppelbindungen zu beeinflussen. Die mögliche Ursache für dieses Phänomen scheint der Reaktionsablauf selbst zu sein [86].

2 Fragestellung

Kunststoffe finden in einer Vielzahl von dentalen Bereichen eine Anwendung. In der heutigen Zeit stehen dem Behandler eine Reihe verschiedener Acrylate zur Verfügung. Betrachtet man in chronologischer Hinsicht die Entwicklung der dentalen Kunststoffe, so stellen die Photopolymerisate eine der neueren Entwicklungen im zahnmedizinischen Bereich dar. Bei der Bewertung dieser neueren Werkstoffe konnten schon einige positive Eigenschaften im Vergleich zu den bewährten Autopolymerisaten nachgewiesen werden. Hierbei scheinen den Photopolymerisaten insbesondere bei der Verarbeitung und in den mechanischen Eigenschaften Vorteile zuzukommen.

Eine besonders wichtige Eigenschaft von dentalen Materialien ist eine mögliche biologische Irritation körperlicher Gewebe. Für diese Reaktion scheint bei den Kunststoffen insbesondere Monomer, welches sich nicht vollständig bei der Polymerisationsreaktion umsetzen konnte, verantwortlich zu sein. In der Literatur sind zahlreiche Studien zu finden, welche mögliche zytotoxische, allergische und genotoxische Effekte von Restmonomer nachweisen. Insbesondere die Tatsache, dass diese möglichen Schädigungen proportional zu der Konzentration des Monomers sind, lässt eine Bewertung dieser neuen Materialien anhand eines Vergleiches der Restmonomerkonzentration als sinnvoll erscheinen. Hierbei stellt sich zum einen die Frage, wieviel unreaktiertes Monomer in den Kunststoffkörpern zurück bleibt, zum anderen, wieviel Restmonomer sich aus diesen durch den menschlichen Speichel eluieren lässt.

Einen weiteren interessanten Gesichtspunkt im Sinne einer biologischen, aber auch physikalischen Abschätzung stellen Untersuchungen bezüglich der Restdoppelbindungen eines Kunststoffes dar. Ein möglichst weitgehender prozentualer Umsatz der C=C zu C-C Bindungen ist im Hinblick auf die mechanischen und biologischen Eigenschaften erwünscht, da die nach der Polymerisation verbliebenden Restdoppelbindungen mehrere negative Effekte bewirken können.

Ziel dieser Arbeit war, durch Untersuchungen des Restmonomers im Kunststoff und dessen Lösungsverhalten in einer künstlichen Speichellösung, sowie durch Untersuchungen des prozentualen Restdoppelbindungsanteils herauszufinden, ob vergleichbare, oder sogar bessere Materialeigenschaften als bei Autopolymerisaten vorhanden sind und ob Photopolymerisate für eine dentale Verwendung empfohlen werden können.

3 Material und Methode

Zur Überprüfung der Fragestellung wurde der Restmonomergehalt in den verschiedenen Kunststoffen nach der DIN EN ISO 1567 für Prothesenkunststoffe untersucht.

Weiterhin sind Untersuchungen bezüglich der Löslichkeit von Restmonomer in einer künstlichen Speichellösung angestellt worden.

Zusätzlich wurden Kunststoffe auf den Gehalt von Restdoppelbindungen vor und nach der Polymerisation mit Hilfe der IR-Spektroskopie geprüft.

Insgesamt sind drei Autopolymerisate und drei lichthärtende Kunststoffe untersucht worden:

	Materialien	Lot-Nr.	Spektrum (nm)	Hersteller
Autopolymerisat	Orthocryl® <i>Pulver</i>	0305776	-	DENTAURUM, Ispringen, Germany
	<i>Flüssigkeit</i>	120495		
	Palapress® <i>Pulver</i>	022214	-	Heraeus Kulzer, Hanau, Germany
	<i>Flüssigkeit</i>	031001		
	Steadyresin® <i>Pulver</i>	1303A	-	Scheu Dental, Iserlohn, Germany
	<i>Flüssigkeit</i>	3503A		
Photopolymerisat	Triad TranSheet® Colorless	020205A 020513A	400 - 500 (halogen)	DeTrey Dentsply, Konstanz, Germany
	Primosplint®	024459	320 - 400 (UVA)	Primotec, Bad Homburg, Germany
	Acrylight®	2002003436	320 - 400 (UVA)	Schütz Dental, Rosbach, Germany

Tabelle 1: Die verwendeten Photo- und Autopolymerisate

Die verwendeten Kunststoffe haben laut Herstellerangaben die folgenden Spezifikationen:

Orthocryl®



Zusammensetzung:

Methylmethacrylat	>90%
Ethylenglycoldimethacrylat	<10%
N,N-bis(2 Hydroxyethyl)-p-toluidin	< 1%
Aushärtungsmodus:	Kaltpolymerisat
Empfohlene Polymerisation:	20 Minuten bei 2 bar
Darreichungsform:	Pulver-Flüssigkeit

Palapress®



Zusammensetzung:

PMMA / MMA (Methacrylat)

80 %

PMMA / BUA (Butacrylat)

20 %

Aushärtungsmodus:

Kaltpolymerisat

Empfohlene Polymerisation:

15 Minuten bei 2 bar

Darreichungsform:

Pulver-Flüssigkeit

Steadyresin®



Zusammensetzung:

Pulver:

Polymethylmethacrylat (PMMA)-Copolymer	70%
---	-----

Polymethylmethacrylat (PMMA)-Perlpolymer	30%
---	-----

Flüssigkeit:

Methylmethacrylat	90%
-------------------	-----

Vernetzer, Initiator	5%
----------------------	----

Aushärtungsmodus:	Kaltpolymerisat
-------------------	-----------------

Empfohlene Polymerisation:	15 - 20 min. bei 1,8 - 2 bar, bei 45 - 48 °C
----------------------------	--

Darreichungsform:	Pulver-Flüssigkeit
-------------------	--------------------

Triad TranSheet (Colorless)[®]:

Zusammensetzung:

Urethandimethacrylat (aliphatisch)	ca. 50 %
------------------------------------	----------

Urethandimethacrylat (Polyester)	ca. 5 %
----------------------------------	---------

Copolymer (Methylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Ethylmethacrylat, Styrol)	ca. 25 %
---	----------

Aerosil	ca. 15 %
---------	----------

andere Bestandteile	ca. 5 %
---------------------	---------

Aushärtungsmodus:	Lichthärtend
-------------------	--------------

Empfohlene Aushärtungszeit:	10 Minuten
-----------------------------	------------

Darreichungsform:	vorgefertigte Platten
-------------------	-----------------------

Primosplint®:



Zusammensetzung:

Oligomere Acrylharze	40-60 %
THF-MA	5-15 %
TPGDA	<1,5 %
Org. und anorganische Füllstoffe	ca. 33 %
Katalysatorensystem	<1 %
Stabilisatoren	<1 %
Aushärtungsmodus:	Lichthärtend
Empfohlene Aushärtungszeit:	10 Minuten
Darreichungsform:	vorgefertigte Stränge

Acrylight®:



Zusammensetzung:

Monofunktionelles Methacrylat	30-50 %
Copolymerisat (Iso-Butyl- & Butylmethacrylat)	30-50 %
Urethandiacrylat	10-25 %
Urethanhexaacrylat	< 5 %
Photoinitiatoren	< 1 %
Aushärtungsmodus:	Lichthärtend
Empfohlene Aushärtungszeit:	10 Minuten
Darreichungsform:	vorgefertigte formbare Masse

Für die Polymerisation der Kaltpolymerisate wurde der Drucktopf Palamat (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany) verwendet.



Abbildung 4: Der verwendete Drucktopf Palamat (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany)

Die lichthärtenden Kunststoffe wurden in dem Lichtofen Unilux AC (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany) polymerisiert.



Abbildung 5: Verwendeter Lichtofen Unilux AC (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany)

Das Gerät wurde für die jeweiligen Kunststoffe mit den benötigten Leuchtröhren bestückt. Es kamen folgende Leuchtmittel zum Einsatz:

Firma:	Osram
Typ:	Dulux L 18W/2G11
Lichtfarben:	71/78
Spektraler Bereich:	71: 400-500nm (Halogen) 78: 320-400nm (UVA)

Um eine Reproduzierbarkeit bezüglich der Positionierung im Lichtofen zu erzielen, wurden die zu polymerisierenden Prüfkörper mittels einer Markierung immer in gleicher Weise im Lichtofen angeordnet. Hierbei wurden sie zunächst in den Prüfkörperformen nach den Herstellerangaben anpolymerisiert und anschließend ohne Form weiter auspolymerisiert.

Die Probekörperherstellungen, wie auch die Analysen wurden bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

3.1 Restmonomerbestimmung in den Kunststoffen

Zur Überprüfung des Restmonomergehaltes in den Kunststoffen ist nach der DIN EN ISO 1567 für Prothesenkunststoffe [45] verfahren worden. Der zu ermittelnde Restmonomergehalt wurde mit der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) analysiert.

3.1.1 Grundlagen zur Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

Die HPLC (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography oder Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie) ist neben den anderen chromatographischen Methoden, wie der konventionellen (Niederdruck-)Säulen-Chromatographie, der Dünnschicht-Chromatographie und Gas-Chromatographie, ein leistungsfähiges Standardverfahren der modernen Analytik.

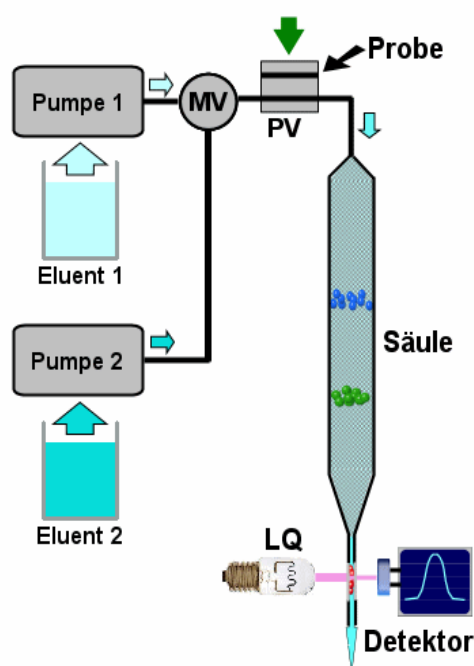


Abbildung 6: Schema der HPLC

Das Grundprinzip beruht, wie bei allen Chromatographiemethoden, auf den verschiedenen Wechselwirkungen (Absorptionsvorgängen) verschiedener Substanzen in einem Probengemisch mit einer stationären Phase (Säule). Dadurch wird während des Pumpvorganges eine zeitliche Trennung der Substanzen erreicht, welche am Ende der Eluierung mit einem Detektor erkannt und analysiert werden. Das entstehende elektrische Signal (Peak) des Detektors wird gegen die Zeit (Retentionszeit) aufgetragen.

Um quantitative Aussagen zur Konzentration tätigen zu können, werden vor der Analyse Kalibrierreihen aus den Reinsubstanzen mit verschiedenen bekannten Konzentrationen hergestellt. Durch deren Analyse kann zum einen der Zeitpunkt der Eluierung (Retentionszeit) und zum anderen die Konzentration der zu untersuchenden

Substanz bestimmt werden. Die Konzentration kann anhand des Vergleiches des Peaks der Probe mit den Peaks der bekannten Konzentrationen aus den Kalibrierreihen ermittelt werden.

Im Gegensatz zur konventionellen Säulen-Chromatographie, bei der die Probe in der mobilen Phase mittels Schwerkraft oder durch einen geringen Überdruck durch die stationäre Phase wandert, wird bei der HPLC die mobile Phase unter hohem Druck durch die Säule mit der stationären Phase gepumpt. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase (Packungsmaterial), mobiler Phase und Probe unterscheidet man zwischen verschiedenen Trennmechanismen. Die hierbei angewendete Methode beruht auf dem Prinzip der Verteilungs-Chromatographie. Die Verteilungs-Chromatographie nutzt die unterschiedliche Löslichkeit der Substanzen in den beiden Phasen (stationäre & mobile) zur Trennung aus. In der Normalphasen-Verteilungs-Chromatographie ist die stationäre Phase polarer als die mobile Phase. Dagegen ist in der Reversed Phase (RP) Chromatographie die mobile Phase polarer als die stationäre Phase. Da die zu untersuchenden Substanzen überwiegend unpolar, bzw. wenig polar sind, wurde die Reversed Phase Chromatographie angewendet.

3.1.2 Herstellung der Probekörperscheiben

Insgesamt wurden 108 Proben analysiert. Von allen 6 verschiedenen Kunststoffen (Kunststoffsorte) sind 18 Proben hergestellt worden. Eine Hälfte wurde bearbeitet (geschliffen) und die andere Hälfte völlig unbearbeitet (ungeschliffen) belassen. Innerhalb jeder Hälfte wurden von jedem Kunststoff drei Probekörper aus getrennten Mischungen hergestellt, welche nach ihrer Zerkleinerung für drei verschiedene Analysen eingewogen wurden.

Kunststoffsorte																	
Geschliffen									Ungeschliffen								
1. Probekörper			2. Probekörper			3. Probekörper			1. Probekörper			2. Probekörper			3. Probekörper		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabelle 2: Schematischer Probenaufbau (pro Kunststoff)

Um die geeigneten Probekörper herzustellen, wurden zwei Metallringe hergestellt. Beide hatten einen Durchmesser von 50mm, der erste eine Höhe von 2mm, der zweite eine Höhe von 3mm.

Als Konter wurden bei den Photopolymerisaten zwei polierte Glasplatten, bei den Autopolymerisaten zwei polierte Trennplatten aus Metall verwendet. Um eine möglichst geringe Pressfahne und reproduzierbare Körper zu erhalten, wurden die Probekörper in einer Küvettenpresse mit einem Druck von 40 bar gepresst und anschließend nach Herstellerangaben polymerisiert. Die hergestellten Scheiben sind rein visuell auf Blasen und Porenfreiheit überprüft worden. Anschließend wurden die Probekörperscheiben für 24h im Dunkeln im Prüfklima aufbewahrt.

Aufgrund der Fragestellung musste eine Versuchsgruppe vor der Analyse bearbeitet (geschliffen) werden. Um genügend Substanz für den Materialabrieb zu erhalten, wurden die zu bearbeitenden Probekörper aus der Form mit 3mm Höhe hergestellt. Anschließend sind sie beidseitig auf eine Höhe von zwei Millimeter zurückgeschliffen und zusätzlich der Rand leicht angeschliffen worden. Die Höhe ist mit einer Schieblehre überprüft worden. Für den Substanzabtrag wurde das Gerät DP-U2 der Firma Struers (Ballerup, Dänemark) verwendet. Es kam metallographisches Standard-Schleifpapier mit einer Körnung von etwa 30µm (500 FEPA) und 15µm (1200 FEPA) zum Einsatz. Das Gerät verfügte über eine Wasserkühlung, um einer Wärmeentwicklung vorzubeugen.



Abbildung 7: Das verwendete Schleifgerät DP-U2 der Firma Struers (Ballerup, Dänemark) mit Wasserkühlung

Anschließend wurden die Probekörper erneut für 24 Stunden dunkel im Prüfungsklima aufbewahrt.

3.1.3 Extraktion von Monomer aus den Probekörperscheiben

Aufgrund des hohen Probevolumens konnte das Restmonomer nicht gleichzeitig aus allen Proben extrahiert werden. Aus diesem Grund wurden die nicht verwendeten Probekörper tiefgefroren, wodurch sich laut EN ISO 1567:2000 [45] der Restmonomergehalt für mehrere Monate nicht verändert. Für die Untersuchungen wurden die folgenden chemischen Lösungen benötigt:

<i>Acetonlösung (A)</i>	<i>Methanollösung (B)</i>	<i>Methanol/Acetonlösung (C)</i>
0,02 g Hydrochinon wurden mit Aceton (HPLC-Grad) auf 1l Gesamtvolumen gebracht	0,02 g Hydrochinon wurden mit Methanol (HPLC-Grad) auf 1l Gesamtvolumen gebracht	Die Lösung A wurde mit der Lösung B in einem Verhältnis von 1:4 vermischt

Tabelle 3: Die verwendeten chemikalischen Lösungen

Das in den Lösungen enthaltene Hydrochinon diente zur Besetzung der unreaktierten C=C Bindungen, um eine nachträgliche Polymerisation zu verhindern. Die Acetonlösung löste die Kunststofffragmente auf, die Methanollösung fällte den aufgelösten Kunststoff wieder aus, um diesen mittels Zentrifugation von den Proben zu trennen.

Die Probekörperscheiben wurden nach ihrer Herstellung mit einem Seitenschneider so zerkleinert, dass sie durch den Hals eines 10ml Messkolbens passten. Aus jeder Probekörperscheibe sind drei mal ca. 650mg der entstandenen Fragmente in separate 10ml Messkolben eingebracht worden. Dabei wurde die genaue Masse der Fragmente mit einer Analysenwaage (Sartorius Le 324-s-OCE Göttingen, Deutschland) ermittelt und protokolliert.

Die mit Kunststoff gefüllten Messkolben wurden mit der Acetonlösung (A) auf ein Gesamtvolumen von 10ml aufgefüllt. Nun wurde ein sauberer PTFE-beschichteter magnetischer Rührstab in jeden Glasmesskolben eingeführt. Anschließend wurden die Kolben dicht mit einem Kunststoffstopfen verschlossen. Die so entstandenen Probelösungen wurden nun beim Prüfklima für 72h gerührt, um den Kunststoff aufzulösen.



Abbildung 8: Das Rührfeld mit fünfzehn der 10ml Messkolben

Um den gesamten enthaltenen Polymerrest in den Proben auszufällen, wurde in Vorversuchen ermittelt, dass ein Verhältnis von 1ml der Probelösung und 9ml der Methanollösung (B) ideal waren. Diese Lösung wurde bei $3000g_n/m/s^2$ für die Dauer von 15min mit der Zentrifuge (Heraeus Biofuge Stratos Hanau, Deutschland) zentrifugiert. Anschließend sind 3ml der oberen klaren Flüssigkeit mit einer Pipette in ein neues Reagenzglas eingebracht worden. Wenn nun ein Lichtstrahl senkrecht durch das Reagenzglas in einem dunklen Raum geschickt wurde, konnte keine Trübung festgestellt werden. Auch weitere Methanolzugaben führten zu keiner Trübung. Durch diese Überprüfung konnte gezeigt werden, dass kein weiterer Polymerrest mehr in der Probe vorhanden war.

Anhand dieser Ermittlungen wurde nach dem 72-stündigen Rühren ein 1ml Anteil der entstandenen Probelösung in einen 10ml Messkolben pipettiert. Dieser Kolben ist anschließend mit der Methanollösung (B) auf ein Gesamtvolumen von 10ml gebracht worden. Von der entstandenen Lösung sind 5ml in ein Glaszentrifugalröhrchen eingefüllt worden. Das entstandene Gemisch wurde bei $3000g_n/m/s^2$ für die Dauer von 15min zentrifugiert. Mit einer separaten Pipette sind 1,5 ml der oberen, klaren Flüssigkeit in ein HPLC Probenröhrchen pipettiert und anschließend für die Analyse im Autosampler dicht verschlossen worden.

3.1.4 Kalibrierung der HPLC Anlage

Für die Analysen wurde das HPLC-Gerät Agilent 1100 der Firma Hewlett Packert (Böblingen, Deutschland) verwendet. Es kam eine Octadecyl silanierte Hypersil Säule mit einer Porengröße von $5\mu m$ zum Einsatz. Diese Säule war 250mm lang und besaß einen Innendurchmesser von 4,6mm. Als bewegliche Phase wurde ein isokratischer Eluent von 66% Methanol (CH_3OH) und 34% H_2O gewählt. Die Fließgeschwindigkeit betrug 0,8ml/min, der Nachweis der Monomere war mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von $205\mu m$ möglich. Um sicherzustellen, dass konstante Volumen der Probe- und Kalibrierlösungen eingespritzt wurden, ist eine Probenschleife mit einem

festen Volumen von 20µl verwendet worden. Sämtliche Untersuchungen wurden im Prüfklima von 25°C durchgeführt.



Abbildung 9: Das verwendete HPLC Gerät (Agilent 1100 Series, HP)

Alle Proben sollten auf den Gehalt von MMA (Methacrylsäuremethylester), UDMA (Urethandimethacrylat) und UDMA-D (oligomeres Acrylharz) untersucht werden. Jede Substanz lag in reiner Form (HPLC-Grad) vor. Für die Kalibrierung und die späteren Analysen war die Kenntnis der genauen Verweilzeiten (Retentionszeiten) der verschiedenen Monomere nötig. Aus diesem Grund wurde jede Reinsubstanz in einer Konzentration von 500µg/ml nacheinander eingespritzt.

	MMA	UDMA-D	UDMA
Retentionszeit	5,982 (min)	10,846 (min)	20,371 (min)

Tabelle 4: Die Retentionszeiten der verschiedenen Monomere

Um bei den späteren Analysen quantitative Aussagen tätigen zu können, sind von allen drei Stoffen Kalibrierlösungen hergestellt worden. Hierbei wurde von der EN ISO 1567:2000 [45] leicht abgewichen, weil das Einwiegen von 6mg eine zu große Ungenauigkeit mit sich gebracht hätte. Stattdessen wurde eine

andere Verdünnungsreihe gewählt, welche aber zu den gleichen, bzw. zusätzlichen Kalibrierpunkten geführt hat. Insgesamt sind zwei Stammlösungen aus den Reinsubstanzen hergestellt worden, die aufgrund ihrer hohen Konzentrationen über 3 Monate haltbar geblieben sind.

Stammlösung I	Je 2,000g der Reinsubstanz in 20ml der Aceton/Methanollösung (C) → 100mg/ml
Stammlösung II	Je 1ml der Stammlösung I ad 100ml Aceton/Methanollösung (C) → 1000µg/ml

Tabelle 5: Stammlösungen für die Kalibrierreihen

Aus der Stammlösung II sind die Kalibrierstandardlösungen mit sehr geringen Konzentrationen hergestellt worden, welche aufgrund ihrer geringen Haltbarkeit arbeitstäglich neu angesetzt werden mussten. Dabei wurden Enzympipetten (Blaubrand® Brand GmbH & Co KG Wertheim, Deutschland) verwendet.

0,06ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	6µg/ml (0,06mg/10ml)
0,12ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	12µg/ml (0,12mg/10ml)
0,60ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	60µg/ml (0,60mg/10ml)
1,20ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	120µg/ml (1,20mg/10ml)
3,00ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	300µg/ml (3,00mg/10ml)
6,00ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	600µg/ml (6,00mg/10ml)
8,00ml Stammlsg. II	→ ad 10ml Lösung C →	800µg/ml (8,00mg/10ml)

Tabelle 6: Herstellung der Kalibrierstandardlösungen (jeweils 3 verschiedene Monomere)

Für den Erhalt der Kalibrierpunkte wurden die verschiedenen Lösungen eingespritzt. Anhand der Chromatogramme und der Peakformen war eine gute Auftrennung der Substanzen zu erkennen. Um die Kalibrierkurve zu erstellen, wurden die Peakflächen der Monomere aus den Kalibrierlösungen gegen die jeweiligen Konzentrationen (mg/10ml) aufgetragen. Dabei lag der Korrelationskoeffizient nicht unter 0,999. Vorversuche zeigten, dass die

Extremwerte der Kunststoffkonzentrationen in den Probelösungen innerhalb des Kalibrierbereiches lagen.

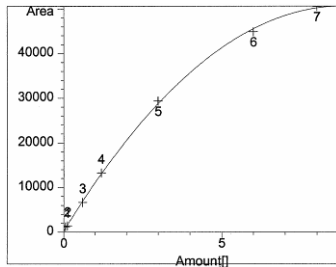


Abbildung 10:
Kalibrierkurve MMA

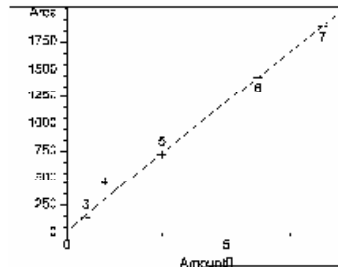


Abbildung 11:
Kalibrierkurve UDMA-D

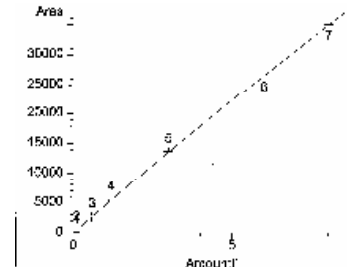


Abbildung 12:
Kalibrierkurve UDMA

Der Computer der HPLC Anlage konnte für die Kalibrierkurven die folgenden Gleichungen berechnen:

MMA	$y = -651,09317x^2 + 11460,22754x + 262,55644$
UDMA-D	$y = -1,05925x^2 + 243,1173x + 14,30627$
UDMA	$y = -38,26737x^2 + 4678,2023x - 111,64386$

Tabelle 7: Formeln der errechneten Kalibrierkurven (y=Area; x=Amount)

Bei dieser Systemkonfiguration lagen die Bestimmungsgrenzen der verschiedenen Monomere bei dem jeweiligen tiefsten Kalibrierpunkt. Für MMA und UDMA lag die Grenze somit bei 6µg/ml, für UDMA-D bei 60µg/ml.

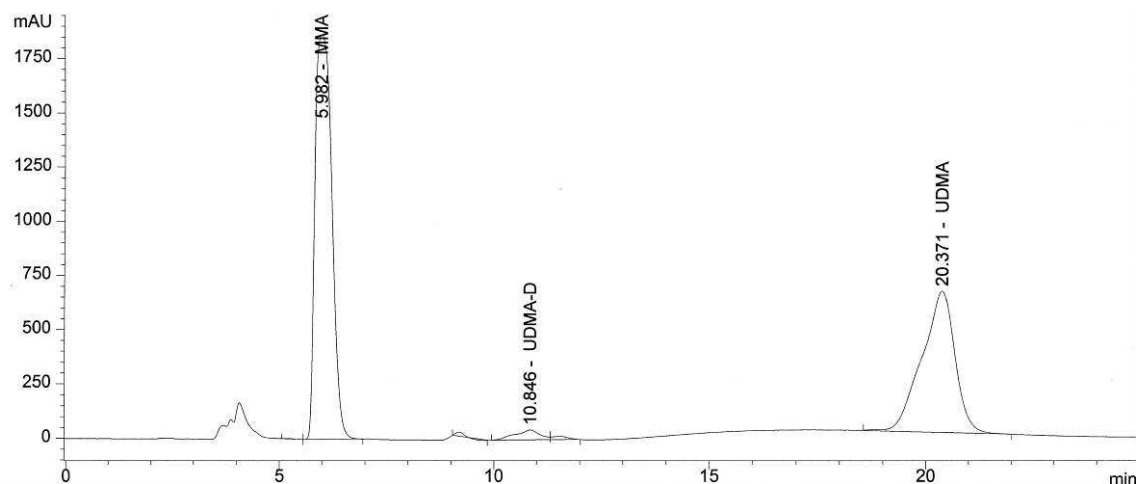


Abbildung 13: Chromatogramm der 3 Kalibrierstandardlösungen bei einer c=800µg/ml

3.1.5 Analyse der Proben und Berechnung der Ergebnisse

Die zur Analyse fertig gestellten Proben wurden in den Autosamplern einsortiert und in zwei Schritten mit jeweils 54 Proben gemessen. Zusätzlich wurden immer einige Kalibrierlösungen mit den Proben analysiert, um anhand des Vergleiches der Kalibrierergebnisse die Konstanz des Systems und die Haltbarkeit des Standards zu überprüfen.



Abbildung 14: Autosamplern des HPLC Gerätes (Agilent 1100 Series, HP)

Für die quantitative Bestimmung des Restmonomergehaltes wurden die Werte der Peakflächen mit dem UV-Detektor ermittelt und in die Kalibrierkurve als y-Werte eingesetzt. Anhand der Kurve konnten die Konzentrationen ($\mu\text{g/ml}$) auf der x-Achse abgelesen werden.

Diese wurden in die unten aufgeführte Formel 1 (ISO Norm 1567 [45]) eingesetzt um die Masse in μg zu berechnen. Für die Ausfällung des Kunststoffes wurde 1ml (b) der Probelösung auf 10ml (a) mit der Methanollösung aufgefüllt. Da das Volumen der Originalprobelösung 10ml betrug, musste dieser Faktor (c) in die Formel mit einbezogen werden.

$$m_{(Monomer)} = \left[c_{(Monomer)} (\mu g / ml) \cdot \frac{10(ml)^{(a)}}{1(ml)^{(b)}} \cdot 10(ml)^{(c)} \right] \mu g$$

Formel 1: Berechnung der Gesamtmenge an Monomer ($m_{Monomer}$) [μg]

Um den prozentualen Massenanteil ($m_{(Monomer)}/m_{(Probe)}$) zu berechnen, wurde die Formel 2 verwendet.

$$Monomergehalt(Massenprozent) = \left[\frac{m_{Monomer}}{m_{Probe}} \cdot 100 \right] \%$$

Formel 2: Berechnung des Restmonomergehaltes (in Massenprozent)

Die HPLC Anlage war mit einer Analysensoftware (Chemstation) ausgerüstet. Mit dieser konnte der Computer die gemessenen Peakflächen integrieren und die Konzentrationen anhand der errechneten Kalibrierkurve in mg/10ml bestimmen. Diese Werte mussten noch mit dem Faktor 10 multipliziert werden (Multipliiert (a) = 10), da für die Ausfällung des Polymers vor der Analyse 1ml der ursprünglichen Probelösung auf 10ml (mit der Methanollösung) verdünnt wurde.

Für die Bestimmung des prozentualen Anteils (%Amount) des Restmonomers in dem Probekörper wurde von der Analysensoftware eine von der ISO-Norm abweichende Formel verwendet. In dieser konnte direkt der Wert der Masse der gewogenen Probekörperfragmente ($m_{(Probe)}$) verwendet werden, weil die Probekörpereinwaage mit der Acetonlösung auf 10ml aufgefüllt wurde. Somit war die Konzentration, ebenso wie das Ergebnis der Analyse (siehe oben), in mg/10ml bekannt. Aus diesem Grund konnte der Computer anhand der Formel 3 direkt den prozentualen Unterschied berechnen.

$$\% Amount = 10^{(a)} \cdot \left[\frac{c(m_{(Monomer)}/10ml)}{c(m_{(Probekörper)}/10ml)} \cdot 100 \right] \%$$

Formel 3: Bestimmung des prozentualen Anteils (mit Hilfe der Analysensoftware)

3.2 Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung

Zur Bestimmung des in Lösung gehenden Restmonomergehaltes wurde erneut die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) angewendet. Hierfür wurde dasselbe Gerät mit derselben Konfiguration wie bei der Restmonomerbestimmung in den verschiedenen Kunststoffen verwendet.

3.2.1 Herstellung der Probekörper

Insgesamt wurden 111 Proben untersucht. Von jedem Kunststoff sind 18 Probekörper hergestellt worden. 9 Kunststoffscheiben wurden bearbeitet, 9 sind unbearbeitet belassen worden. Jeweils 3 Testkörper wurden für die Dauer von einem Tag, 3 Tagen und 9 Tagen auf die Löslichkeit von Monomer in einer künstlichen Speichellösung untersucht. 3 Proben haben als Blindproben fungiert.

Kunststoffsorte																	
Geschliffen									Ungeschliffen								
1 Tag			3 Tage			7 Tage			1 Tag			3 Tage			7 Tage		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabelle 8: Versuchsaufbau für die Löslichkeit von Monomer (jeweils pro Kunststoff)

Die Probekörper sind in Bohrungen eines Metallbleches mit einer Stärke von 2mm und einem Durchmesser von 16mm nach Herstellerangaben polymerisiert worden. Die zu bearbeitenden Probekörper wurden in einem Metallblech von 2,2mm Höhe hergestellt und sind anschließend mit der selben Schleifapparatur, wie bei der Monomerextraktion, beidseitig auf die Höhe von 2mm zurückgeschliffen worden. Zusätzlich wurden die Randflächen der Probekörper so beschliffen, dass der Durchmesserwert der unbearbeiteten Testgruppe erreicht wurde. Dies wurde mit einer Schieblehre überprüft und zusätzlich durch das Wiegen der Testscheiben bestätigt. In der jeweiligen

Kunststoffsorte wurden identische Massenwerte in der bearbeiteten und unbearbeiteten Gruppe erreicht.

Das Eluationsverhalten des Monomers in einer Speichellösung wurde in GC-Röhrchen untersucht. Damit die Probekörperscheiben auch von unten gleichmäßig mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt werden konnten, ist der Boden mit Glaskügelchen von 1mm Durchmesser bedeckt worden. Um dem natürlichen Milieu im Modellversuch möglichst nahe zu kommen, wurde eine künstliche Speichellösung mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:

Substanz	Konzentration
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,7 mmol/l
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2 mmol/l
KH_2PO_4	4 mmol/l
HEPES Puffer	20 mmol/l
KCl	30 mmol/l
Aqua dest.	ad 1000ml

Tabelle 9: Chemische Bestandteile der künstlichen Speichellösung

Für die Untersuchung sind jedem Analyseröhrchen 1ml der Speichellösung zugesetzt worden.



Abbildung 15: Ein Probekörper in der künstlichen Speichellösung

Während der Eluierungsphase wurden sämtliche Proben in einem Brutschrank der Firma Heraeus (Hanau, Deutschland) bei 37°C aufbewahrt. Um ein geschlossenes System innerhalb der Analyseröhrchen zu erzeugen, sind diese mit einem Gummistopfen versehen und mit einer Metallmanschette verschlossen worden.



Abbildung 16: Für die Probentemperaturung verwendeter Brutschrank

Beim Entnahmezeitpunkt wurden die Flüssigkeiten mit einer Pipette aus den Analyseröhrchen in die HPLC Gefäße pipettiert und anschließend für den Autosampler verschlossen.

3.2.2 Analyse der Proben und Auswertung der Ergebnisse

Für die Analyse ist dasselbe System mit derselben Kalibrierung wie bei der Monomerbestimmung in den Kunststoffen verwendet worden. Dabei sind die Proben in zwei Durchgängen mit je 54 Proben und einigen Kalibrierlösungen (Standard's) und Blindproben analysiert worden.

Für die Ermittlung der Ergebnisse wurden die Flächen der Peaks integriert und in die Formeln der Kalibrierkurven eingesetzt. Die auf diesem Weg bestimmten Konzentrationen wurden nach der folgenden Formel umgerechnet, weil die

Ergebnisse in der Masseneinheit ($m_{(\text{Monomer})}$ [μg]) untereinander verglichen werden sollten.

$$m_{(\text{Monomer})} = \left[\frac{c_{(\text{Monomer})} (\mu\text{g} / 10\text{ml})^{(a)} \cdot 1(\text{ml})^{(b)}}{10^{(c)}} \right] \mu\text{g}$$

Formel 4: Berechnung der Gesamtmenge an eluiertem Monomer ($m_{(\text{Monomer})}$ [μg])

Das Gesamtvolumen jeder Probe betrug 1ml (b). Zusätzlich musste in die Berechnung ein Delutionfaktor von 10 (c) miteinbezogen werden, weil die Konzentration des Monomers in der Einheit $\mu\text{g}/10\text{ml}$ (a) bestimmt wurde, das Probevolumen aber nur 1ml (b) betrug.

3.3 Bestimmung der Restdoppelbindungen

Zur Ermittlung der freien Restdoppelbindungen wurde die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR Spektroskopie) eingesetzt.

3.3.1 Grundlagen zur IR Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie (genau: Infrarotspektroskopie) ist ein physikalisches Analyseverfahren, das mit infrarotem Licht arbeitet. Die Infrarotspektroskopie wird zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt.

Im infraroten Wellenlängenbereich (800 - 500.000 nm) wird aus spektroskopischer Sicht zwischen dem nahen Infrarot (NIR 800 - 2.500 nm), dem mittleren oder klassischen (normalen) Infrarot (MIR 2.500 - 50.000 nm) und dem fernen Infrarot (FIR 50.000 - 500.000 nm) unterschieden. Im fernen Infrarot absorbieren Molekülrotationen, im mittleren Infrarot (MIR) Molekülbindungen die IR Strahlung. Im nahen Infrarot (NIR) sind nur noch Obertöne bzw. Kombinationsschwingungen des MIR detektierbar (insbesondere von CH-, OH-, NH-Bindungen).

Die IR-Spektroskopie im mittleren Infrarotbereich ist eine der leistungsfähigsten Techniken in der chemischen Analytik organischer Substanzen. Durch infrarotes Licht (2,5–25µm) werden Atome und Molekülgruppen zu Schwingungen angeregt. Wenn es durch die Anregung mit IR-Strahlung zu Dipolmomentsänderungen im Molekül kommt, werden bei bestimmten Wellenlängen bzw. Wellenzahlen Absorptionen beobachtet, die typisch für die schwingende Gruppe sind. Die Absorption des IR-Lichtes wird im Bereich von 4000-400 cm⁻¹ gemessen und in Form eines Spektrums als Funktion der Wellenzahl ν [1/cm] dargestellt.

Während früher disperse Infrarotspektrometer mit Gittermonochromatoren eingesetzt wurden, verwendet man heute fast ausschließlich FTIR Spektrometer.

Bei Fourier-Transform-IR-Spektrometern (FTIR-Spektrometern) werden im Unterschied zur konventionellen Technik die einzelnen Wellenlängen nicht nacheinander abgefahren. Stattdessen wird die Probe mit sämtlichen Wellenlängen des verfügbaren Bereiches gleichzeitig bestrahlt. Erst nachträglich erfolgt auf mathematischem Weg eine Zerlegung in die einzelnen Wellenlängen, sodass ein normales IR-Spektrum entsteht. Die Vorteile sind eine hohe Auflösung, hohe Empfindlichkeit, Wellenlängenpräzision und eine erhebliche Zeitersparnis. Da während der Messung die ganze Intensität der IR-Quelle ausgenutzt wird, ist das Signal-Rausch-Verhältnis günstiger als bei normalen IR-Spektrometern. Die meisten FTIR-Geräte arbeiten mit einem Michelson-Interferometer. Durch dieses Element wird die Lichtwelle einer Strahlungsquelle in zwei Teilwellen fast gleicher Leistung aufgeteilt und durch einen beweglichen Spiegel eine Phasendifferenz zwischen beiden Teilstrahlen erzeugt. Dabei trifft der von der Strahlungsquelle ausgehende Lichtstrahl auf den Strahlteiler (Interferometer), der im Idealfall 50 % der einfallenden Intensität reflektiert und 50 % transmittiert. Nach der Reflexion an beiden Spiegeln überlagern sich beide Teilwellen nach dem Strahlteiler. Diese sind nur dann genau phasengleich, wenn beide Spiegel gleich weit vom Interferometer entfernt sind. Der in x-Richtung bewegliche Spiegel erzeugt die optische Wegdifferenz (Gangunterschied) zum festen Spiegel. Bei unterschiedlicher Wegstrecke kommt es zur Interferenz und damit zur Schwächung der Intensität. Die Intensitätsänderungen werden nach Durchlaufen der Probe am Detektor erfasst. Man bezeichnet die gemessene Intensitätsänderung in Abhängigkeit vom Spiegelweg x als Interferogramm.

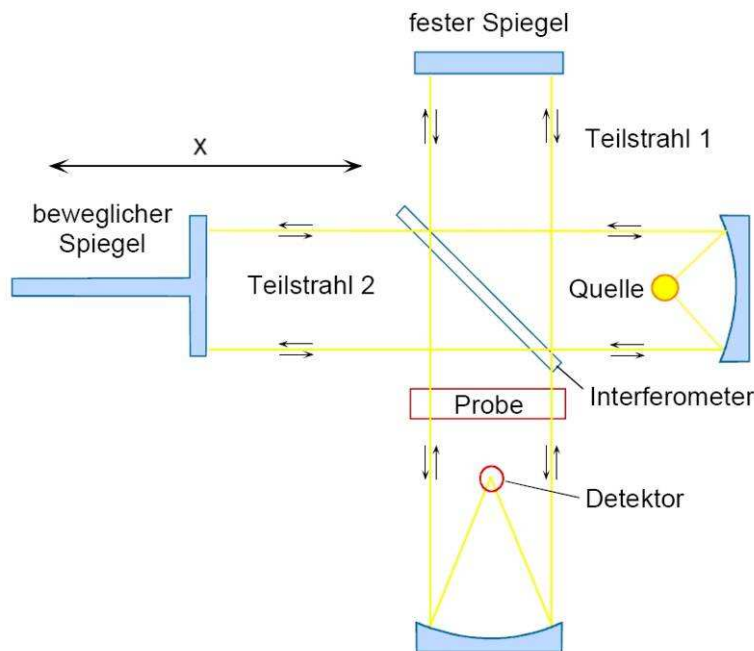


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers

Das erhaltene Interferogramm kann mit der Fourier-Transformation in ein normales IR-Spektrum umgerechnet werden.

Mit der Hilfe von Tabellen, in denen die Wellenzahlen mit den zugehörigen Schwingungen aufgelistet sind, kann das IR-Spektrum gemäß der spezifischen Fragestellung ausgewertet werden.

3.3.2 Herstellung der Proben

Insgesamt sind 36 Analysen durchgeführt worden. Von jeder Kunststoffsorte sind jeweils 3 Messungen im unpolymerisierten und 3 Messungen im polymerisierten Zustand vorgenommen worden.

Kunststoffsorte					
Polymerisiert			Unpolymerisiert		
1	1	1	1	1	1

Tabelle 10: Versuchsaufbau für die Bestimmung der Restdoppelbindungen

In der Gruppe der Autopolymerisate konnte das flüssige Monomer direkt zwischen zwei Kalium-Bromid-Kristallen (K-Br) gemessen werden. Vorversuche hatten gezeigt, dass das Absorptionsverhalten der Substanzen so stark war, dass kein Abstandhalter (Spacer) zur Vergrößerung des Flüssigkeitsfilmes nötig war.

Um die frakturanfälligen K-Br-Fenster nicht zu zerbrechen, wurde bei den Photopolymerisaten zunächst ein kleines Stück der hoch viskösen Monomermasse zwischen zwei neuen polierten Glasobjektträgern verrieben. Dieser dünne Film wurde dann auf ein K-Br-Kristallfenster übertragen, mit einem weiteren Kristall gekontert und in der Probenarretierung verschraubt. Das Absorptionsverhalten war ebenfalls so bemessen, dass kein Spacer verwendet werden musste.

Die polymerisierten Kunststoffe konnten für die Gewinnung der IR-Spektren nicht direkt zwischen den K-Br-Kristallen gemessen werden. Die hierfür erforderlichen Schichtdicken in der Größenordnung einiger Mikrometer konnten bei der Probekörperherstellung nicht erreicht werden. Die erzielten Schichtdicken erzeugten in Vorversuchen lediglich Totalabsorptionen.

Aus diesem Grund wurden die polymerisierten Kunststoffe in der Form von K-Br-Presslingen analysiert. K-Br-Kristallite bestehen aus einem ionischen Festkörperverbund, der im IR nicht absorbiert wird und somit transparent ist.

Für die Herstellung der Presslinge sind zunächst zylinderförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 9mm und einer Länge von 40mm hergestellt worden. Diese Kunststoffstangen wurden anschließend mit einer diamantierten Feile in feine Partikel zerspant.



Abbildung 18: Zerspanung der Prüfkörper (Autopolymerisate)

Anschließend wurden 0,0018g des entstandenen Pulvers gemeinsam mit 0,15g des Alkalihalogenid-Salzes K-Br (Kalium-Bromid) vermischt. Aus dem Gemisch ist mit der hydraulischen Presse der Firma Perkin Elmer (Überlingen, Deutschland) eine Tablette gepresst worden. Beim Pressen schmolzen die Kristalle auf (Kaltschmelze) und erstarrten zu einer homogenen, amorphen Masse (Tablette).



Abbildung 19: KBr Pressling in der Probearretierungsplatte

Aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaft des Probekörpers wurde dieser unmittelbar nach seiner Herstellung analysiert.

3.3.3 Analyse der Proben und Berechnung der Ergebnisse

Für die Analyse der Proben kam das IR-Spektrometer Tensor 27 von der Firma Bruker (Ettlingen, Deutschland) zum Einsatz.



Abbildung 20: Das verwendete IR Spektrometer

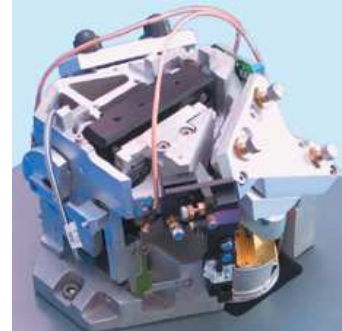


Abbildung 21: Das Interferometer des Gerätes

Das Gerät arbeitete bei einer Wellenlänge von $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ und hatte eine Auflösung von 4 cm^{-1} . Jede Probe ist pro Analyse 64mal gescannt worden. Aus den Ergebnissen wurde ein Mittelwert berechnet und das Grundlinienrauschen entfernt.

Für die Bestimmung der Werte sind die Spektren gegen ein Grundlinienspektrum bestimmt worden.

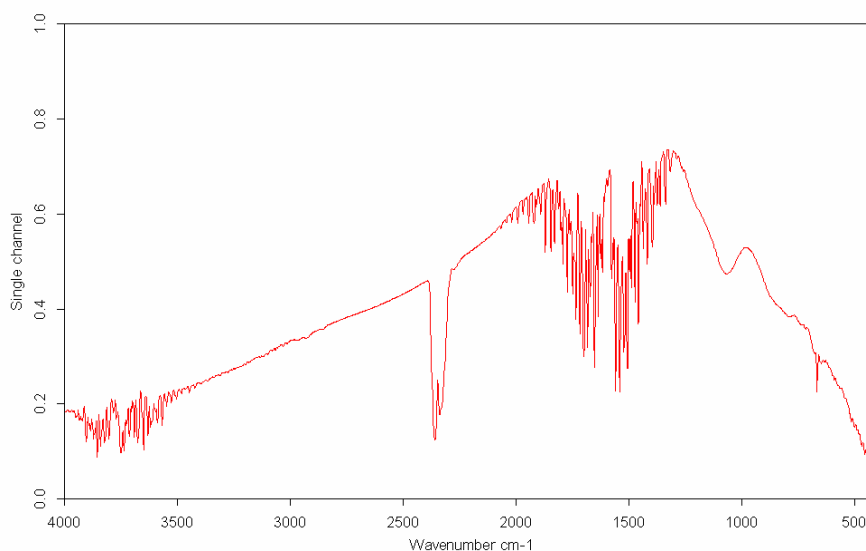


Abbildung 22: Das Grundlinienspektrum des IR-Gerätes

Die Absorption wurde gegen die Frequenz (cm^{-1}) aufgetragen. Bei spezifischen Wellenlängen zeigen sich im IR-Spektrum bestimmte funktionelle Gruppen als Peaks (Banden). Die C=C liegt charakteristischerweise bei einer Wellenlänge von 1638cm^{-1} . Als Referenzbande wurde die Carbonylbande (C=O) bei 1720cm^{-1} gewählt. Durch Wechselwirkungen mit anderen funktionellen Gruppen innerhalb der Moleküle, konnten sich die Banden auch leicht verschieben.

Die Spektren wurden mit der 2 Frequenzanalyse ausgewertet. Als Referenz, oder konstante Bande, musste die Carbonylbande gewählt werden, weil lediglich Photopolymerisate über aromatische Banden verfügen. Vorversuche konnten allerdings zeigen, dass die Ergebnisse der Auswertung der C=O zur C=C im Vergleich zu den Ergebnissen der Auswertung der Aromabanden zur C=C gleich waren.

Für die Analyse wurden die verschiedenen Kunststoffsorten jeweils in der Monomerform und als polymerisierte Kunststoffe analysiert. In den IR-Spektren ist die Peakhöhe der C=O und C=C Bande durch das Anlegen einer Basislinie bestimmt worden (siehe Abbildung 23).

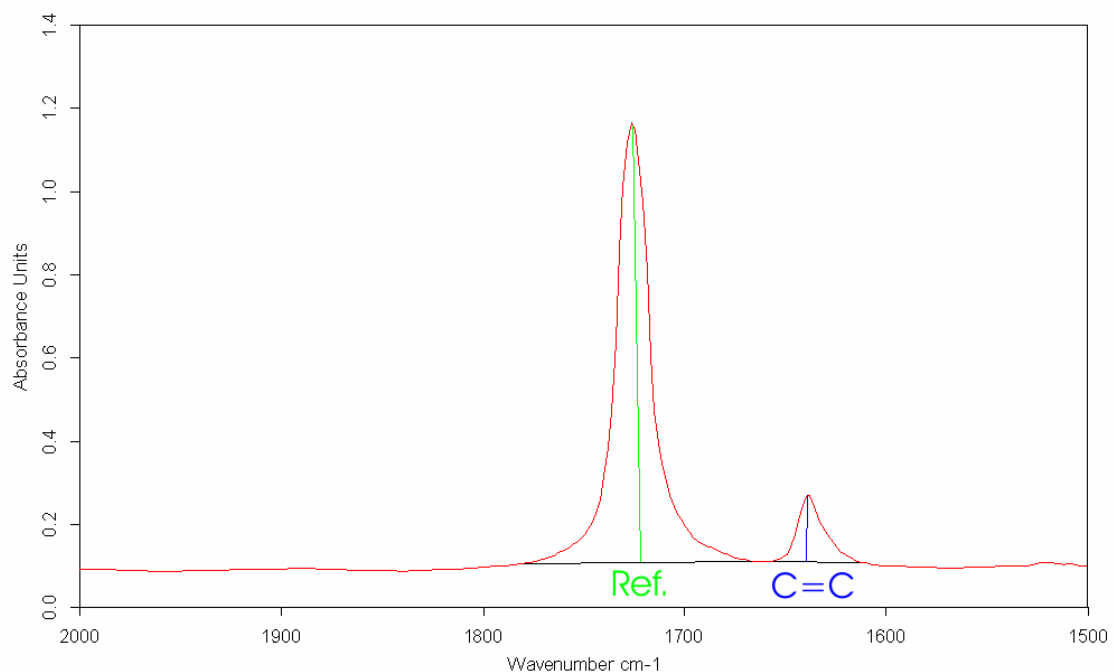


Abbildung 23: Messung der Peakhöhen für die C=C und C=O (Ref.) Bande

Mit der Hilfe der Peakhöhen (Ph) konnte die prozentuale Umsetzung ermittelt werden. Zunächst wurde der prozentuale Anteil der C=C Bande zu der C=O Bande jeweils für den polymerisierten und unpolymersierten Kunststoff berechnet. Anschließend wurde der prozentuale Anteil des polymerisierten zu dem unpolymersierten Kunststoff ermittelt und von 100 subtrahiert. Somit ergab sich die folgende Formel:

$$\text{prozentuale Umsetzung} = \left[100 - \left(\frac{Ph\langle C=C \rangle_{(Poly)} / Ph\langle C=O \rangle_{(Poly)}}{Ph\langle C=C \rangle_{(Mono)} / Ph\langle C=O \rangle_{(Mono)}} \cdot 100 \right) \right] \%$$

Formel 5: Berechnung der prozentualen Umsetzung der C=C Bindung (Ph=Peakhöhe)

In die Formel wurden die Werte der Peakhöhen als Mittelwerte aus den 3 Messungen pro Kunststoff eingetragen. Graphisch stellte sich die Abnahme der C=C folgendermaßen dar:

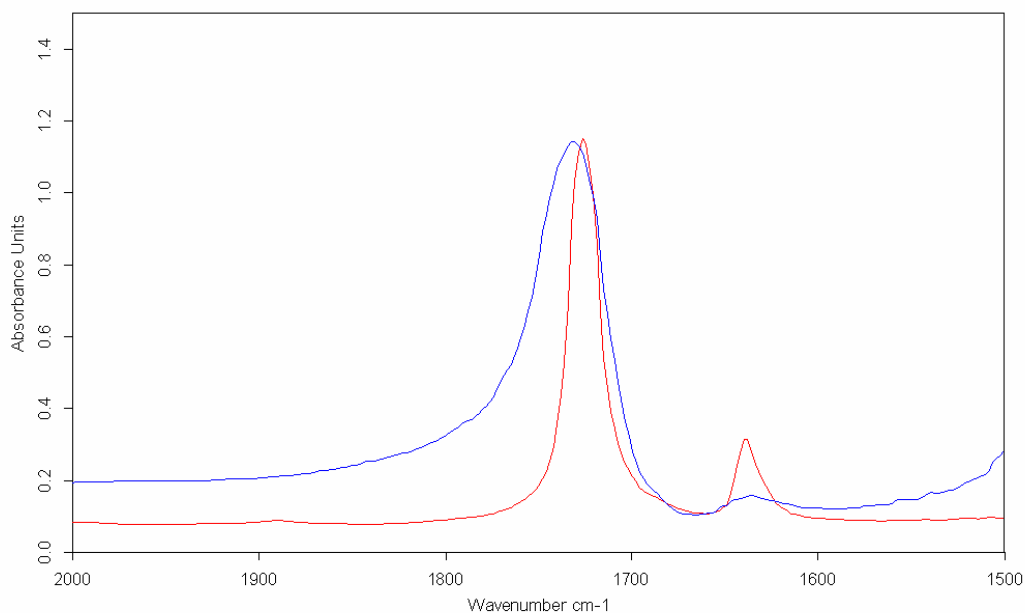


Abbildung 24: IR-Spektrum eines Autopolymerisates (Monomer [rot]; Polymer [blau])

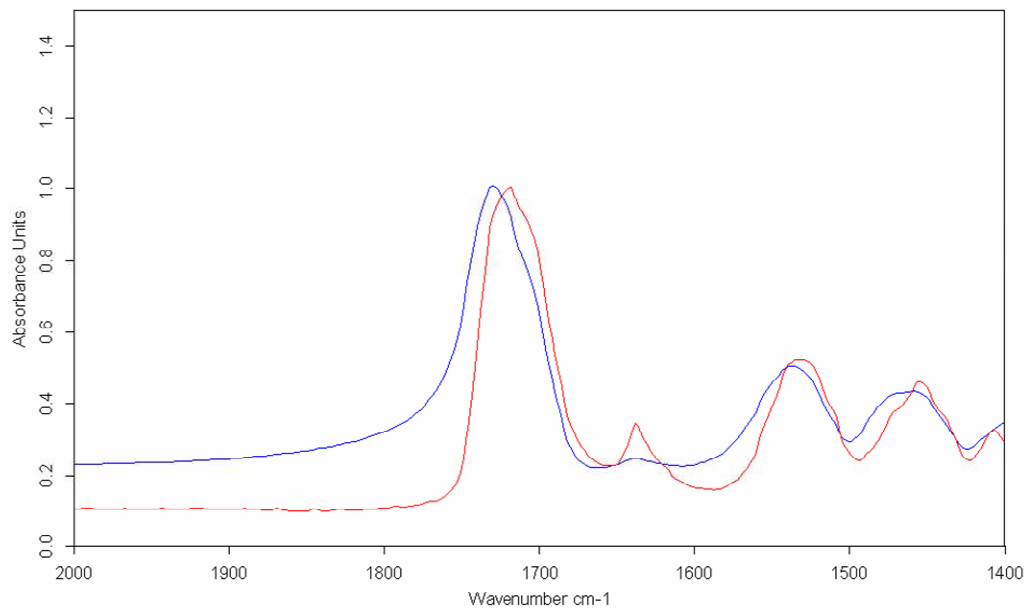


Abbildung 25: IR-Spektrum eines Photopolymerisates (Monomer [rot]; Polymer [blau])

3.4 Statistische Auswertung

Für die deskriptive Statistik wurden die folgenden Parameter angelegt:

- **Mittelwert:** Der Mittelwert ist das arithmetische Mittel der Messwerte und berechnet sich daher aus der Summe der Messwerte geteilt durch ihre Anzahl.
- **Standardabweichung:** Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der Messwerte. Sie ist die Quadratwurzel aus der Varianz. Trägt man die Standardabweichung zu beiden Seiten des Mittelwertes auf, so liegen bei normal verteilten Werten ca. 67% der Werte in diesem Intervall.
- **Minimum:** Das Minimum bezeichnet den kleinsten gemessenen Wert.
- **Maximum:** Das Maximum bezeichnet den größten gemessenen Wert.
- **95% Konfidenzintervall:** Das 95%-Konfidenzintervall bezeichnet die 95%ige Wahrscheinlichkeit, dass die errechneten Intervallgrenzen den wahren Wert umgeben. Wenn sich die Balken des Konfidenzintervalls der beiden Mittelwerte nicht überschneiden, sind die Mittelwerte signifikant unterschiedlich.
- **Boxplot:** Der Boxplot besteht aus einer Box, die vom ersten und dritten Quartil (25. bzw. 75. Perzentil) begrenzt wird und deren innere Linie den Median repräsentiert. Ferner werden der kleinste und größte Wert markiert, sofern sie keine Ausreißer sind.

Für die Signifikanzermittlung wurde die Student-Newman-Keuls-Prozedur mit einem Signifikanzniveau von $p < 0.05$ angewandt.

4 Ergebnisse

4.1 Restmonomer in den Kunststoffen

Die Ergebnisse für die Bestimmung des Restmonomeranteils in den verschiedenen Kunststoffsorten sind in der Tabelle 11 dargestellt.

	Beschliffen		Unbeschliffen	
	Mittelwert [%]	Standardabweichung	Mittelwert [%]	Standardabweichung
Acrylight [MMA]	0,63	0,02	0,56	0,05
Triad TS Colorless [UDMA]	2,94	0,25	3,12	0,22
Primosplint [UDMA]	0,79	0,07	0,79	0,36
Palapress [MMA]	2,22	0,40	2,43	0,32
Orthocryl [MMA]	1,73	0,17	2,17	0,21
Steady Resin [MMA]	2,31	0,15	2,34	0,18

Tabelle 11: Restmonomeranteil [Monomertyp] in den Kunststoffkörpern der versch. Kunststoffarten (beschliffen vs. unbeschliffen) in [%]

Nach der statistischen Auswertung der Ergebnisse der beschliffenen Gruppe zeigt Triad TS Colorless den signifikant ($p < 0,05$) höchsten prozentualen Restmonomeranteil von allen Kunststoffarten. Diesem folgen in einer Reihenfolge von signifikanten Unterschieden ($p < 0,05$) Steadyresin und Palapress, dann Orthocryl und schließlich Acrylight und Primosplint mit den niedrigsten Ergebnissen bei den beschliffenen Kunststoffproben.

In der Gruppe der unbeschliffenen Kunststoffe haben ebenfalls Acrylight und Primosplint die signifikant ($p < 0,05$) niedrigsten Ergebnisse. Orthocryl, Steady Resin und Palapress haben im Vergleich dazu höhere Restmonomeranteile, wobei Triad wieder den signifikant ($p < 0,05$) höchsten Wert im Vergleich zu den anderen Sorten hat.

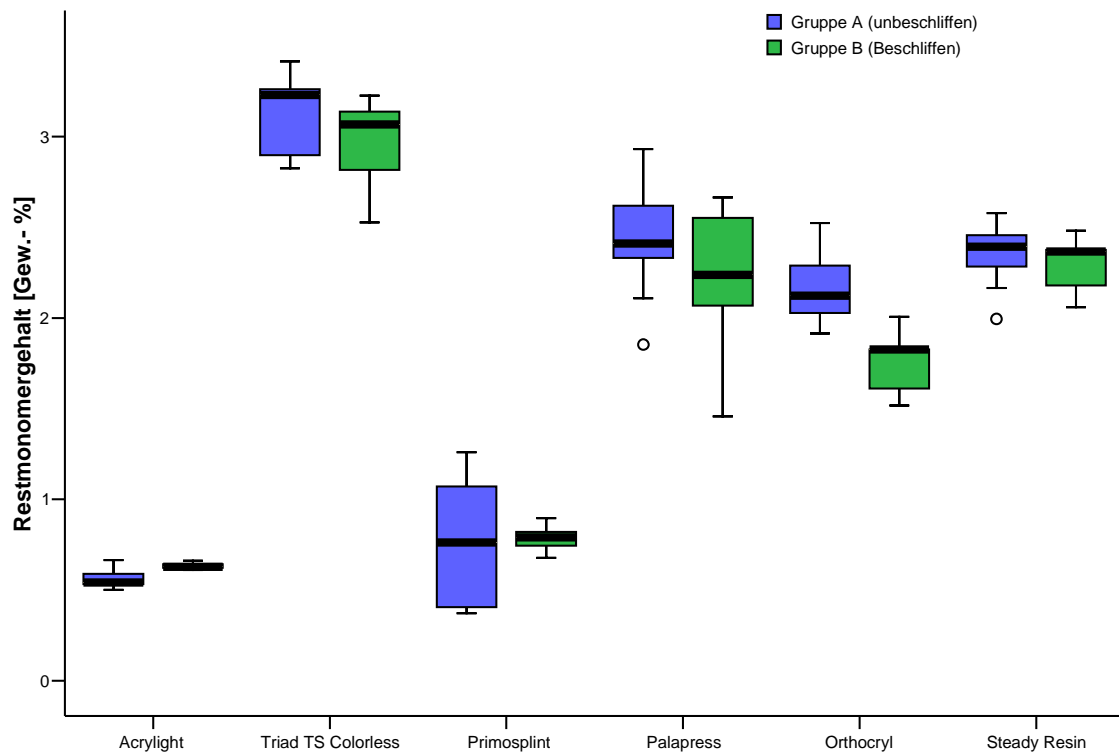


Abbildung 26: Restmonomeranteil in den Kunststoffkörpern der verschiedenen Kunststoffarten (beschiffen/unbeschiffen) in [%]

Vergleicht man innerhalb der Kunststoffsorten zwischen beschiffen und unbeschiffenen Probekörpern, so stellen sich bei Acrylight und Orthocryl hochsignifikante ($p < 0,01$) Unterschiede ein. Bei Acrylight ist, im Gegensatz zu Orthocryl, nach dem Beschleifen mehr Restmonomer zu finden als ohne Bearbeitung. Bei allen übrigen Kunststoffsorten sind keine signifikanten Unterschiede zwischen beschiffen und unbeschiffenen Kunststoffkörpern zu erkennen.

Bei dem statistischen Vergleich zwischen Photo- und Autopolymerisaten konnten sowohl in der beschiffenen, als auch unbeschiffenen Gruppe höchst signifikante Unterschiede ($p < 0,001$) extrapoliert werden. Dabei haben Autopolymerisate in der beschiffenen und unbeschiffenen Gruppe höhere Restmonomerwerte als Photopolymerisate.

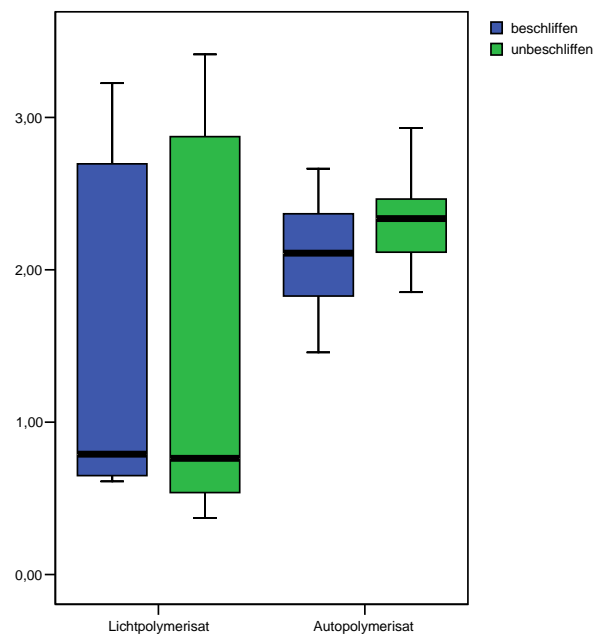


Abbildung 27: Vergleich des rel. Restmonomergehaltes [%] zwischen Photo- und Auto-polymerisaten (beschliffen/unbeschliffen)

4.2 Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung

Die Ergebnisse für die Gesamtmenge an eluiertem Restmonomer ist in der Tabelle 12 dargestellt.

	Beschliffen		Unbeschliffen	
	Mittelwert [µg]	Standard- abweichung	Mittelwert [µg]	Standard- abweichung
Acrylight [MMA]	338,20	92,33	373,64	95,69
Triad Colorless [UDMA]	105,52	9,57	132,49	14,79
Primosplint [UDMA]	81,68	9,96	148,93	15,22
Palapress [MMA]	222,95	50,86	148,82	36,89
Orthocryl [MMA]	507,75	147,21	433,35	100,76
Steadyresin [MMA]	565,86	64,82	1063,51	162,70

Tabelle 12: Gesamtmenge an eluiertem Restmonomer (beschliffen vs. unbeschliffen)
[µg Gesamt]

Vergleicht man nach der statistischen Auswertung die Kunststoffarten innerhalb der unbeschliffenen Gruppe untereinander, so fällt auf, dass Primosplint, Palapress und Triad am wenigsten Monomer eluieren. In einer signifikanten Staffelung folgen in der nächsten Gruppe Acrylight und Orthocryl. Aus den Steady Resin Probekörpern lässt sich am meisten Monomer lösen.

Innerhalb der beschliffenen Gruppe sind die Verhältnisse ähnlich. Triad und Primosplint eluieren am wenigsten, gefolgt von Palapress. Aus Acrylight lässt sich im Vergleich dazu signifikant mehr lösen, Orthocryl und Steadyresin haben die höchsten Werte in der beschliffenen Gruppe.

Bei dem Vergleich zwischen beschliffenen und unbearbeiteten Probekörpern innerhalb der Kunststoffsorten fällt auf, dass höchst signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede bei Primosplint, Triad und Steady Resin, hoch signifikante ($p < 0,01$) bei Palapress, signifikante ($p < 0,05$) bei Acrylight und keine signifikanten Unterschiede bei Orthocryl auftreten. Bei allen Photopolymerisaten und Steadyresin führte die Bearbeitung zu niedrigeren Eluierungswerten, bei Palapress hingegen zu höheren Monomerwerten.

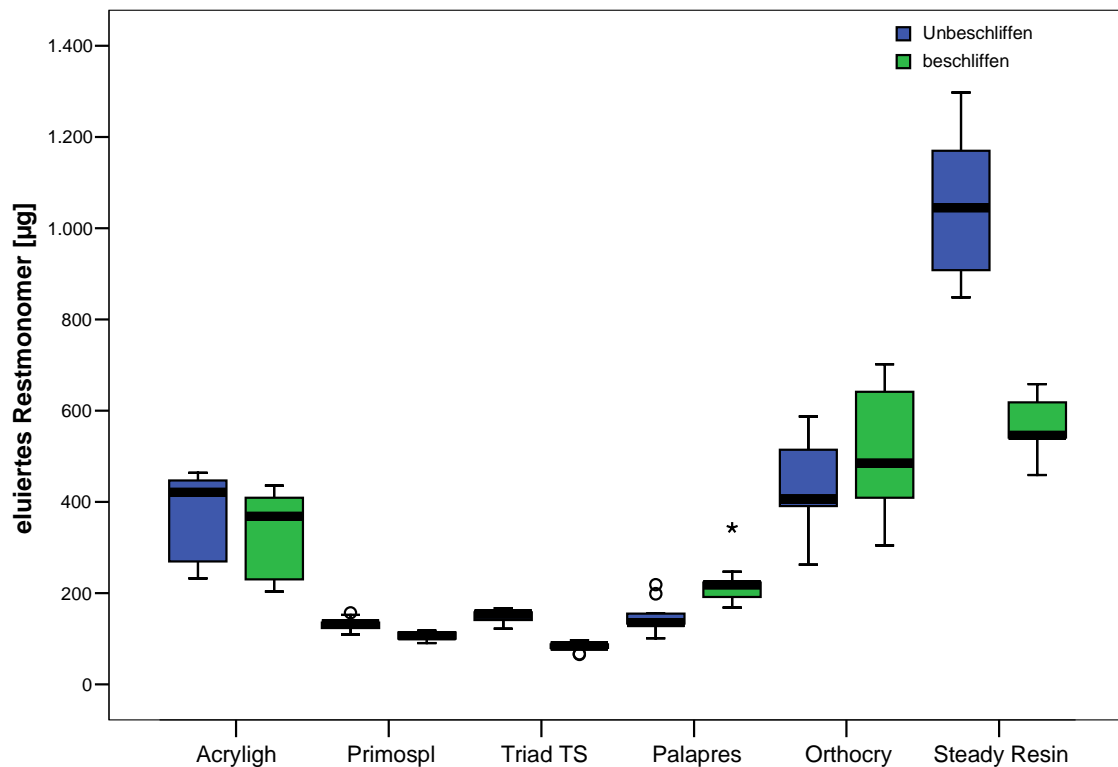


Abbildung 28: Im Speichel eluiertes Restmonomer der verschiedenen Kunststoffarten (beschliffen/unbeschliffen) in [µg]

Die Ergebnisse für das aus den verschiedenen Kunstsorten gelöste Restmonomer an den verschiedenen Tagen sind in der Tabelle 13 dargestellt

	Beschliffen			Unbeschliffen		
	1 Tag	3 Tag	7 Tag	1 Tag	3 Tag	7 Tag
Acrylight	248,33	432,10	440,50	220,97	367,03	426,60
Triad TS Colorless	124,30	125,73	147,43	100,33	101,00	115,23
Primosplint	152,17	146,70	147,93	76,43	83,03	85,57
Palapress	141,19	121,00	184,28	205,15	192,64	271,06
Orthocryl	340,10	409,32	550,62	432,70	410,04	680,52
Steadyresin	930,82	1010,95	1248,76	515,30	539,92	642,34

Tabelle 13: Im Speichel eluiertes Restmonomer (beschliffen vs. unbeschliffen) am 1, 3 und 7 Tag [µg]

Betrachtet man statistisch das Eluierungsverhalten der Kunststoffkörper unter dem zeitlichen Aspekt, so fällt auf, dass in der unbearbeiteten Gruppe signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede zwischen dem ersten und dritten Tag, sowie hoch signifikante ($p < 0,01$) Unterschiede zwischen dem dritten und siebten Tag bestehen. In der bearbeiteten Gruppe besteht kein Unterschied zwischen dem ersten und dritten Tag. Es bestehen aber hoch signifikante Unterschiede ($p < 0,01$) zwischen dem dritten und siebten Tag. Auffallend ist, dass in beiden Gruppen (bearbeitet / unbearbeitet) und bei allen Kunststoffsorten ein Großteil der Gesamtmenge innerhalb des ersten Tages gelöst wird (siehe Abbildung 29).

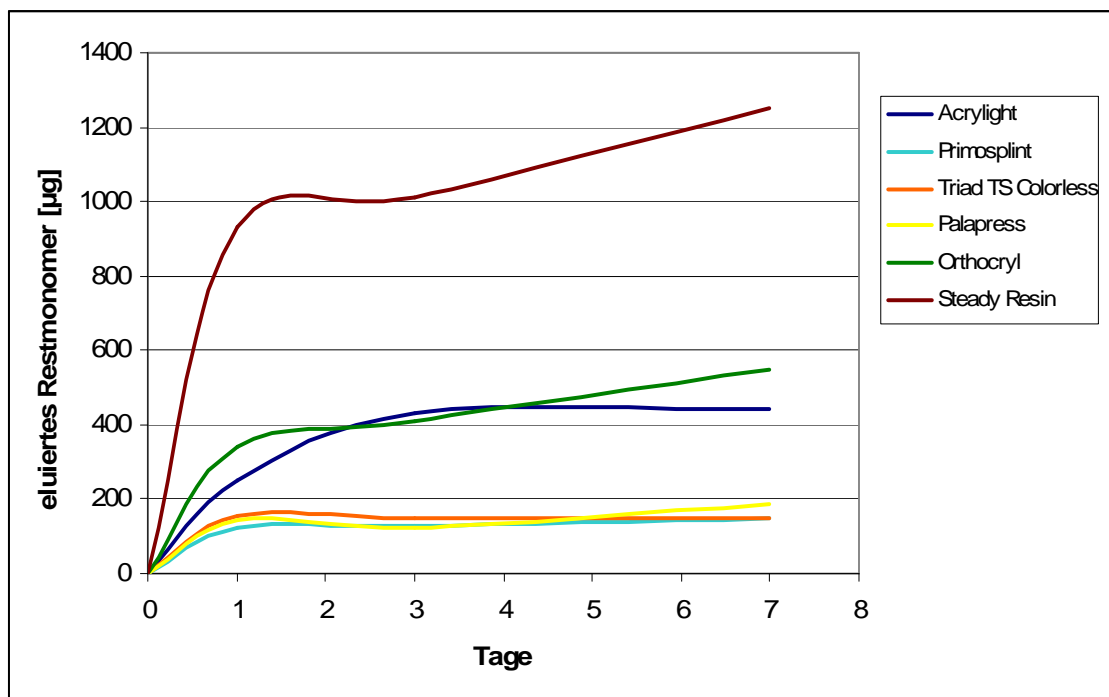


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Eluierung von Restmonomer am Beispiel der unbeschlienen Gruppe

Bei dem statistischen Vergleich zwischen Auto- und Photopolymerisaten ergeben sich sowohl in der beschliffen, als auch unbeschlienen Gruppe höchst signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede. Dabei eluieren Autopolymerisate mehr Restmonomer als Photopolymerisate.

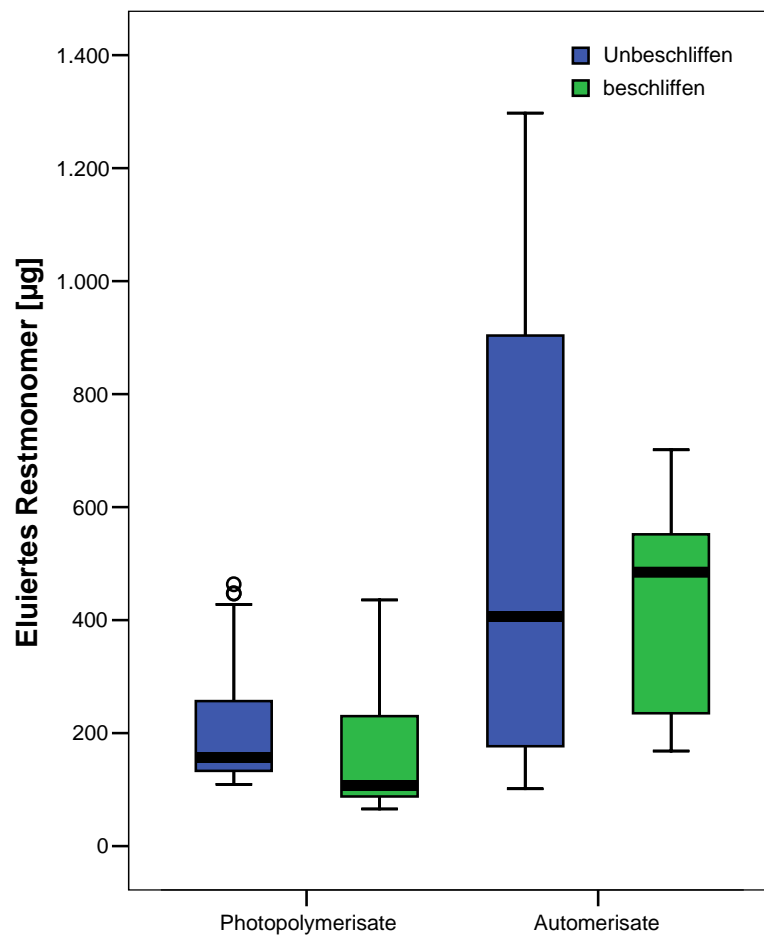


Abbildung 30: Im Speichel eluiertes Restmonomer (bearbeitet/unbearbeitet) im Vergleich zwischen Auto- und Photopolymerisaten [µg]

4.3 Restdoppelbindungen

Die Ergebnisse von der Ermittlung der Restdoppelbindungen sind in der Tabelle 14 dargestellt.

	Mittelwert [%]	Standardabweichung
Acrylight	19,94	2,87
Triad TS Colorless	24,91	3,47
Primosplint	22,50	1,28
Palapress	29,62	1,87
Orthocryl	25,60	2,81
Steadyresin	30,19	3,20

Tabelle 14: Relativer Anteil an Restdoppelbindungen im polymerisierten Kunststoff

In einer Reihenfolge von signifikanten Unterschieden, hat Acrylight die höchste Umsatzrate der C=C Doppelbindungen. Diese werden gefolgt von Primosplint und Orthocryl, wobei Triad mit seinen Werten zwischen den beiden Gruppen liegt. Palapress und Steady Resin haben den größten Teil an unreaktierten Bindungen.

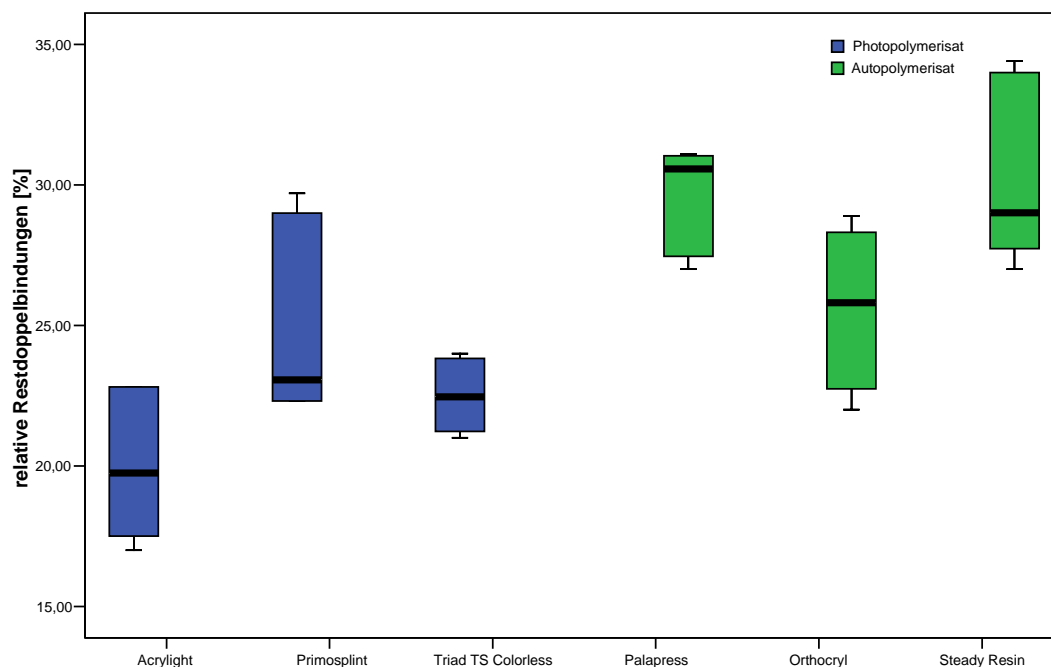


Abbildung 31: Relativer Anteil an Restdoppelbindungen im polymerisierten Kunststoff [%]

Bei dem Vergleich von Auto- und Photopolymerisaten ergeben sich höchst signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede, wobei die Photopolymerisate wesentlich weniger Restdoppelbindungen haben als Autopolymerisate.

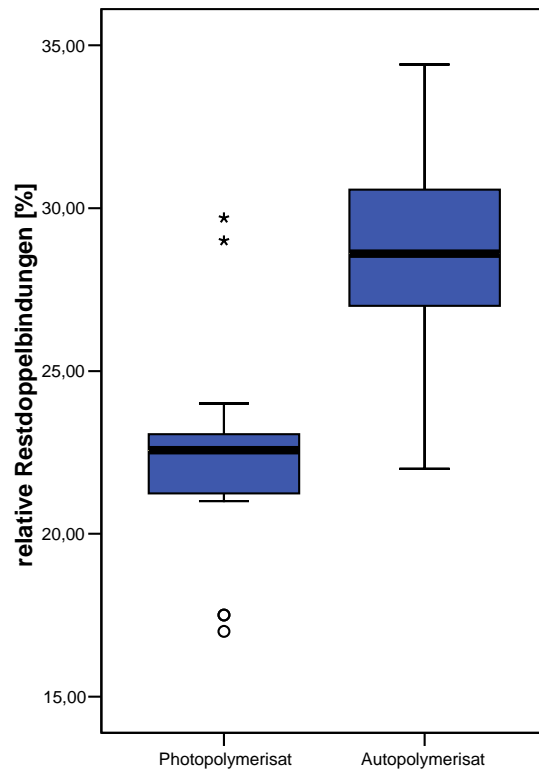


Abbildung 32: Vergleich der relativen Restdoppelbindungen zwischen Photo- und Autopolymerisaten [%]

5 Diskussion

Kunststoffe finden in einer Vielzahl von dentalen Bereichen eine Anwendung. Dabei stehen dem Behandler in der heutigen Zeit eine Reihe verschiedener Kunststoffe zur Verfügung. Betrachtet man in chronologischer Hinsicht die Entwicklung der dentalen Kunststoffe, so stellen die Photopolymerisate eine der neueren Entwicklungen im zahnmedizinischen Bereich dar.

Bei einem Vergleich der wesentlich früher entwickelten Autopolymerisate mit den Photopolymerisaten gibt es einige Studien, die sich mit den mechanischen Eigenschaften beschäftigt haben.

Positive Eigenschaften von Photopolymerisaten sind eine höhere Dimensionsstabilität [110], eine bessere Passgenauigkeit, größere Festigkeit, höheres Elastizitäts-Modul und eine höhere Resistenz gegen Verbiegungen [76]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen konnten zeigen, dass lighthärtende Kunststoffe eine geringere Porösität und damit eine geringere Bakterienadhäsion hatten [76]. Aufgrund der Molmasse, der Elastizität des Polymerverbundes und der zugesetzten Komponenten wie Weichmacher und Füllstoffen haben Photopolymerisate eine größere Abrasionsfestigkeit als Autopolymerisate [80]. Sie deformieren sich nicht bei Wasserabusus [17, 84, 123] und haben eine geringere Absorption von Farben und Gerüchen [123]. In der Literatur berichten aber auch einige Studien, dass therapeutische Schienen aus Photopolymerisaten schneller brechen [23, 74]. Diese negativen Aussagen werden aber durch eine Arbeit revidiert, in der ein Autor 200 Schienen unter maximaler Belastung (Bruxieren) als Therapeutikum eingesetzt hat und lediglich Frakturen bei okklusalen Dicken unter 1,5mm aufgetreten sind [64]. Mögliche Nachteile entstehen bei den Photopolymerisaten aufgrund der fehlenden Klarheit in der Farbgebung [74], der geringeren Biegefestigkeit, des niedrigeren Elastizitätsmoduls und der erhöhten Wasseraufnahme [81]. Die Polymerisationsschrumpfung ist bei Auto- und Photopolymerisaten annähernd gleich [76]. Bei der Bewertung der vorgenannten Studien scheint insgesamt den Photopolymerisaten ein Vorteil in der mechanischen Hinsicht zuzukommen.

Betrachtet man die beiden verschiedenen Materialtypen unter dem Gesichtspunkt der Verarbeitbarkeit, so wird bei Photopolymerisaten ein besseres Handling während der Anwendung nachgewiesen [2, 65]. Mögliche Adaptationsprobleme durch den kittartigen Zustand bei Raumtemperatur können durch das Erwärmen des Photopolymerisates behoben werden [79]. Ein sehr großer Vorteil der Photopolymerisate scheint in dem Fehlen des leicht flüchtigen Monomeranteils zu liegen. Dieser ist bei den Autopolymerisaten hochentzündlich und kann bei der Verwendung durch Inhalation zu Asthma, Benommenheit, Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit und zu der Abnahme der motorischen Tätigkeit des Magens führen [3]. In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass Ratten nach MMA-Dampf-Exposition abnorme Atemmuster, elektrokardiographische Anormalitäten und einen Anstieg des systolischen Blutdruckes entwickeln [10].

Aufgrund dieser Tatsachen wurden Diskussionen über die ausschließliche Verwendung unter einer Absauganlage angeführt [23]. Ein weiterer Vorteil der Photopolymerisate liegt in der schnelleren Konstruktion auf dem Meistermodell [63]. Einen möglichen Kritikpunkt stellt hier die geringe Aushärtungstiefe des Photopolymerisates dar. In einer Studie konnte bei Acryllight lediglich eine Aushärtungstiefe bis 4mm nachgewiesen werden. Bei neueren Photopolymerisaten konnte diese aber schon auf 11mm erhöht werden [81]. Einen weiteren Kritikpunkt stellen die schlechteren Reparaturergebnisse der Photopolymerisate dar [5].

Vergleicht man die unterschiedlichen Materialtypen unter dem Aspekt der Patientenverträglichkeit, so berichten Patienten bei Photopolymerisaten von einem besseren, natürlicherem und komfortableren Anfühlen [63, 64, 65]. Dieser Effekt scheint insbesondere aufgrund einer besseren Passung der therapeutischen Geräte aufzutreten [2]. Ein weiterer Vorteil scheint in der Tatsache zu liegen, dass sie hinsichtlich der Härte und Nachgiebigkeit natürlichen Zähnen ähneln [63], wodurch insbesondere bei der Schienentherapie ein natürlicheres Empfinden hervorgerufen wird. In einer Studie konnte gezeigt werden, dass Autopolymerisate während der exothermen Polymerisationsreaktion sehr starke Temperaturen von bis zu 80-

100°C entwickeln können [112]. Diese führen zu der Denaturierung von Proteinen [112] und können dem Patienten bei der intraoralen Anwendung beispielsweise irreversible Pulpaschäden zuführen. Photopolymerisate entwickeln hingegen bei ihrer Vernetzungsreaktion wesentlich geringere Temperaturen [2]. Im Zuge der Verwendung von Photopolymerisaten berichtet ein Autor von Patienten, welche ein brennendes Gefühl, einen unangenehmen Geschmack und ödematose Reaktionen beklagen [23]. Generell scheinen aber weder bei Heiß-, Auto-, und Photopolymerisaten Mukosareaktionen (Mukosaerytheme) aufzutreten [23].

5.1 Restmonomer in den Kunststoffen

Obwohl es von Seiten der Hersteller, als auch natürlich von Seiten der Anwender durchaus erwünscht wäre, dass 100% des Monomers bei der Reaktion zum Polymerverbund verbraucht würden, bleibt immer ein gewisser Restbestandteil im Kunststoff zurück. Dieses Restmonomer resultiert aus der unvollständigen Umwandlung des Monomers zu Polymer [46].

In mechanischer Hinsicht ist die Restmonomerkonzentration im Kunststoff eine der wichtigsten Faktoren für die Feststellung von Variationen der physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen [39]. Die Polymerisationseffektivität hat dabei einen großen Einfluss auf das potentielle Degradierungsverhalten von Polymerverbindungen [36]. Dies hat zur Folge, dass umso mehr Restmonomer im auspolymerisierten Kunststoff zurück bleibt, je schneller die Kunststoffe altern und anfälliger für Veränderungen während der therapeutischen Anwendung werden. Aus diesem Grund erscheint es als sinnvoll, die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen anhand ihres Restmonomeranteils zu bewerten.

Die wohl wichtigste negative Eigenschaft des Restmonomers liegt in der möglichen Schädigung von vitalem Körpergewebe. In diesem Zusammenhang konnten Studien zeigen, dass Acrylkunststoffe einen irritierenden Einfluss auf Gewebe ausüben [7, 70, 72, 113]. Im besonderen Maße sollen für diese Reaktion Restmonomere, aber auch andere Zusätze wie Initiatoren und Stabilisatoren, verantwortlich sein [14, 20]. Studien konnten zeigen, dass ein lipolytischer und cytotoxischer Effekt von Monomer ausgeht [2]. Besonders wichtig ist hierbei, dass der Zerstörungsgrad der Zellen proportional zu der Konzentration des Monomers ist [20]. Aus diesem Grund erscheint eine Bewertung der verschiedenen Kunststoffsorten in bezug auf deren Zytotoxizität anhand ihrer Restmonomerkonzentration als äußerst sinnvoll.

Neben der Konzentration scheint auch der Art des verwendeten Monomers eine große Bedeutung zuzukommen. Je größer die Länge der Kohlenstoffkette und je geringer die Anzahl der Hydroxylgruppen ist, desto höher ist die Toxizität [21, 24]. Dieses verweist auf die Tatsache, dass die toxische

Wirksamkeit mit der Lipophilie eines Monomers zusammenhängt. Dieses korreliert mit der Aussage eines Autors, welcher postuliert, dass sich Methacrylate in Lipiddoppelschichten von Biomembranen einlagern und so die Permeabilität beeinflussen, oder für eine Lyse der Lipide sorgen können [35]. Eine weitere Studie belegt eine hohe Affinität von bisGMA zu Erythrozyten und ein stark hämolytisches Potential infolge der Hydrophobie [34]. In einer Vergleichsstudie der Monomertypen untereinander konnte gezeigt werden, dass UDMA toxischer als MMA war [24].

Kontrovers zu den Aussagen über die Lipophilie beschreiben einige Autoren eine Verbindung zwischen der Toxizität und der Wasserlöslichkeit des Monomers [56, 57].

Bei einer kritischen Betrachtung der verschiedenen Studien zum Thema der Zytotoxizität fällt auf, dass generell drei verschiedene Ansätze für den Nachweis einer möglichen Schädigung in der Literatur anzutreffen sind. In der Mehrheit sind in vitro Studien, aber auch Tierversuche und klinische Beobachtungen zu finden.

In den in vitro Tests kamen verschiedene Zelltypen und Untersuchungsmethoden zum Einsatz. Es sind Versuche mit Pulpa [96], Gingivazellen [28], Leukozyten [83], Lymphozyten [22], Fibroblasten [16], Keratozyten [111] und embryonalen Nervenzellen [15] durchgeführt worden. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden können in folgende Tests unterteilt werden:

- Untersuchungen mit Vitalfarbstoffen (ADA-Test [76], Almar blue assay und MTT-Test [71])
- Rein visuelle Kontrollen im Elektronenmikroskop bezüglich Veränderungen der oberflächlichen Strukturen, ZellzuZell-Kontakte und Lysen der Membranen [111]
- Expressionen von keratozytenspezifischen Proteinen (CK4,CK14) [111]
- Ausschüttung von Entzündungsmediatoren (TNF- α , THP-1 [75], GGE2, IL-6, IL-8 [95])

Bei der Auswertung der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass Restmonomer zu einer Beeinflussung der physiologischen Reaktionsabläufe in den Zellen im klassischen ADA-Test geführt hat [111]. Bei der visuellen

Betrachtung im Elektronenmikroskop konnten keine Zelllysen, oberflächlichen Strukturveränderungen und Zell-zu-Zell Kontaktveränderungen sowohl bei Monolayern, als auch in Gewebeverbänden beobachtet werden [111]. Die Expressionen des keratozytenspezifischen Proteins ck4, als Zeichen für eine frühe Differenzierung, wurde vermehrt und auch in suprabasalen Schichten in der Kombination mit abgeflachten suprabasalen Zellen gefunden. Dies kann als Schutzmechanismus, Schutz durch Differenzierung, interpretiert werden [111]. Aus immunologischer Sicht führt Restmonomer zu einer Ausschüttung von den Entzündungsmediatoren TNF- α , THP-1 [75], GGE2, IL-6 und IL-8 [95]. Geringe Monomerkonzentrationen wirken nicht zytotoxisch, hohe Konzentrationen hingegen schon Zeichen einer Schädigung aufweisen. Zellen im Monolayer scheinen hierbei generell anfälliger zu sein, als Zellen im komplexen Gewebeverbund [111]. Zusätzlich wurde bei hohen Monomerkonzentrationen ein Versiegen der IL-1 β Ausschüttung nachgewiesen [71]. Dies könnte der Grund für die Wirkung auf das Immunsystem sein. MMA verursacht eine verminderte Chemotaxis von Mediatoren auf Leukozyten und ein damit verbundenes höheres Infektionsrisiko [83]. Zusätzlich werden Beeinträchtigungen der Phagozytose von Makrophagen bei der Bakterienzerstörung beobachtet [38, 82].

In Tierexperimenten mit Ratten wurden nach der Exposition mit MMA-Dämpfen abnorme Atemmuster, elektocardiographische Anomalitäten und ein Anstieg des systolischen Blutdruckes nachgewiesen [10]. Desweiteren wurden zytotoxische Einflüsse auf das Hamster-Epithel beschrieben [60].

Weiterhin nehmen klinische Beobachtungen eine große Bedeutung für eine biologische Bewertung ein. Es sind in der Literatur in Bezug auf mögliche irritative Einflüsse auf die Mukosa kontroverse Aussagen zu finden. Einige Studien beschreiben, dass Kunststoffe kein Mukosaerythem auslösen [23] und die chemischen Irritationen des Gaumens durch Restmonomer gering sind [104]. Andere wiederum berichten von Epithelproliferationen, Hypersensibilitäten, ödematosen, anaphylaktischen und lichenoiden Reaktionen [41], kombiniert mit einem brennenden Gefühl auf der Schleimhaut [23]. Insbesondere bei den Frühbehandlungen (z.B. Morbus Down, MKG Spalten)

scheinen lokale Gewebereaktionen (Rötung & Schwellung) durch Restmonomer gehäuft aufzutreten [68].

Einen sehr wichtigen Beitrag bei der Bewertung von möglichen zytotoxischen Wirkungen erbringen die langjährigen klinischen Erfahrungen mit Kunststoffen im dentalen Bereich, in welchen eine gute Verträglichkeit bei normalem Gebrauch festgestellt wurde [53, 62].

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist eine mögliche genotoxische Wirkung von Restmonomer. MMA und UDMA scheinen keinen genotoxischen Effekt zu haben [67, 99]. Hohe Konzentrationen von Methacrylaten zeigen jedoch höhere Migrationen von DNA. Dies ist ein mögliches Zeichen für einen gering genotoxischen Effekt [50]. In Studien konnte nachgewiesen werden, dass MMA Chromosomenschädigungen in Lymphzellen der Maus hervorrufen kann und zu Tauschvorgängen an Schwesterchromatiden menschlicher Zellen führt [22, 69]

Nach Herrmann [42] besitzen alle Bestandteile der Kunststoffe, bis auf das Polymethylmethacrylat, allergene Eigenschaften. Derzeit ist jedoch kein valides biologisches Testverfahren verfügbar, welches in einem standardisierten in vitro Modell eine entsprechende Bewertung ermöglicht [87]. Das Risiko einer potentiellen Allergisierung kann aber durch die Reduktion der freien Monomere reduziert werden [87]. Aus diesem Grund scheint einem Kunststoff mit einem reduzierten Restmonomeranteil ein deutlicher Vorteil unter dem Aspekt einer möglichen Allergisierung zuzukommen.

Betrachtet man die vorhandene Literatur unter dem Gesichtspunkt bisheriger Untersuchungen zum Restmonomeranteil, so sind generell geringere Restmonomerkonzentrationen in Heiß-, als in Autopolymerisaten zu finden [114]. Die Hauptursache scheint hierbei in der wesentlich höheren Temperatur während des Polymerisationsprozesses zu liegen [114]. Mikrowellengehärtete Kunststoffe haben weniger Restmonomer und eine höhere Umsatzrate als Auto-, und Heißpolymerisate [1]. Der Restmonomergehalt liegt bei Autopolymerisaten zwischen 1,7 und 5% [13]. Photopolymerisate sollen laut einer Studie eine vollständige Polymerisation ohne Restmonomer und freiem MMA haben [76]. Im Rahmen der Untersuchungen zur Zytotoxizität scheint die

Präsenz einer Sauerstoffinhibitionsschicht bei Photopolymerisaten von großer Bedeutung zu sein. Die Wahrscheinlichkeit eines toxischen Effektes war ohne Bearbeitung größer, als nach Entfernung dieser Schicht [87, 91, 125]. Eine mögliche Ursache könnte in einem höheren Restmonomeranteil bei unbearbeiteten lichthärtenden Kunststoffen sein.

In der Literatur werden verschiedene mögliche Beeinflussungen auf die Restmonomerkonzentration beschrieben. Generell scheinen bei den Autopolymerisaten verschiedene Pulver-, Flüssigkeitsverhältnisse, Polymerisationszyklen, Lagerungs- und Polymerisationsarten einen Einfluss auf diese zu nehmen [46]. Das Verhältnis von Monomer zu Polymer ist entscheidend für die Restmonomerkonzentration und die Zytotoxizität [47]. Je länger der Polymerisationszyklus [47] und je höher die Temperatur [55] ist, desto geringer ist der Anteil in den Autopolymerisaten. Zusätzlich kann der Restmonomeranteil durch die Verwendung der Streutechnik, anstatt der Anteigtechnik [88], sowie durch eine Mikrowellenbehandlung [9] minimiert werden. Bei Photopolymerisaten kann eine Minimierung von Restmonomer durch eine Hitzebehandlung und die Verwendung von Dendrimern erzielt werden [116].

In dieser Studie ist zur Überprüfung des Restmonomergehaltes in den Kunststoffen nach der DIN EN ISO 1567 für Prothesenkunststoffe verfahren worden [45]. Der zu ermittelnde Restmonomergehalt wurde mit der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie analysiert. Dieses Verfahren hat sich im Zuge der Normierung für Prothesenbasiskunststoffe im Jahr 2000 bewährt und eignet sich dementsprechend auch ideal für den Vergleich der Restmonomerkonzentration zwischen den neuen lichthärtenden Kunststoffen und den selbsthärtenden Kunststoffen. Alle Probekörper wurden nach den Herstellerangaben polymerisiert.

Bei den ermittelten Ergebnissen fällt auf, dass Triad Transheet Colorless sowohl bearbeitet, als auch unbearbeitet, den signifikant höchsten Prozentsatz an Restmonomer in den Kunststoffen besitzt. Dieser Faktor allein spricht schon für einen möglichen Nachteil im Vergleich. Er wird aber noch dadurch verstärkt, dass das verbliebene Restmonomer UDMA ist und

dementsprechend von einem höheren toxischen Potential als bei MMA ausgegangen werden muss. In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Kritikpunkt, dass die Obergrenze von 2,2 Massenprozent der DIN EN ISO 1567 [45] für lichthärtende Kunststoffe überschritten wird.

Die Autopolymerisate liegen bei der Betrachtung des Restmonomeranteils im Mittelfeld und entsprechen der Forderung der DIN EN ISO 1567 [45] maximal 4,5 Massenprozent zu haben. Ein besonders interessanter Aspekt ist der Einfluss der verschiedenen Initiatorsysteme. Palapress hat ein Barbitursäurekatalysatorsystem, Orthocryl hingegen ein Benzoylperoxidinitiatorsystem. Scheuermann et al. konnten in einer Studie nachweisen, dass die Polymerisation bei Benzoylperoxidinitiatorsystemen langsamer und schlechter verläuft und daraus ein erhöhter Restmonomeranteil in Orthocryl resultiert [92]. Dies kann aber eindeutig durch diese Studie widerlegt werden, da Orthocryl in der Gruppe der Autopolymerisate die niedrigsten Werte hat.

Die zwei verbliebenen Photopolymerisate Acryllight und Primosplint liefern die niedrigsten Werte. Dies bedeutet für deren Risikoabschätzung, dass die Wahrscheinlichkeit von zytotoxischen, genotoxischen und allergenen Einflüssen am geringsten zu sein scheint. Dies müsste insbesondere für Acryllight gelten, da Acryllight MMA als Restmonomer aufweist.

Die Tatsache, dass Restmonomer generell in Photopolymerisaten und in Acryllight auch MMA gefunden wurde, steht in einem kontroversen Verhältnis zu einer Studie, laut welcher Photopolymerisate frei von Restmonomer und insbesondere frei von MMA seien [76].

Bei einem statistischen Vergleich zwischen Auto- und Photopolymerisaten, konnten in der beschliffenen und unbearbeiteten Gruppe höchst signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede ermittelt werden. Autopolymerisate haben generell höhere Restmonomerwerte als Photopolymerisate.

In mechanischer Hinsicht müsste dementsprechend der Polymerverbund von lichthärtenden Kunststoffen in geringerem Maße Degradierungsprozessen unterliegen.

Vergleicht man innerhalb der Kunststoffsorten zwischen beschliffenen und unbeschliffenen Probekörpern, so stellen sich bei Acryllight und Orthocryl

hochsignifikante ($p < 0,01$) Unterschiede ein. Bei Acrylight ist, im Gegensatz zu Orthocryl, nach dem Beschleifen mehr Restmonomer zu finden, als ohne Bearbeitung. Bei allen übrigen Kunststoffsorten sind keine signifikanten Unterschiede zwischen beschliffenen und unbeschliffenen Kunststoffkörpern zu erkennen. Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so scheint die Bearbeitung von den Probekörpern, zumindest in Bezug auf das Gesamtvolumen, keinen großen Einfluß auf die Restmonomerkonzentration zu haben. Eine mögliche Erklärung könnte die fehlende Wärmeentwicklung sein, da die Bearbeitung der Probekörperscheiben unter Wasserkühlung stattgefunden hat. Die Erwärmung bei normalen Poliervorgängen könnte zu einer Reduktion des Restmonomers führen, weil eine Wärmebehandlung in einer Studie zu geringeren Werten führen konnte [116].

Bei der Betrachtung der biologischen Verträglichkeit sollten ebenso wie bei dentalen Legierungen die im zahnmedizinischen Bereich verwendeten Kunststoffe kritisch analysiert werden. Dabei kommt der sorgfältigen Verarbeitung der Kunststoffe eine besondere Bedeutung zu. Weitere Untersuchungen an unterschiedlichen Testsystemen, welche Aussagen in Abhängigkeit von der freigesetzten Menge an Restmonomeren erlauben, könnten weitere Erkenntnisse zur differenzierten Beurteilung liefern. Hierbei ist es wichtig, die zytotoxischen Stoffe zu kennen und den Mechanismus der Interaktion zwischen Kunststoff und Gewebe zu verstehen [46].

Ein weiterer wichtiger Ansatzpunkt ist die präzisere Angabe der Inhalts- und Zusatzstoffe seitens der Hersteller, wenn dieses auch nicht ausdrücklich im Medizinproduktegesetz vorgesehen ist. Der Untersuchung dieser Zusatzstoffe scheint eine große Bedeutung zuzukommen, da dentales Monomer mit Zusatzstoffen (inklusive Initiatoren, Stabilisatoren und unbekanntem Zusätzen) zytotoxischer als die Reinsubstanz zu sein scheint [20].

5.2 Monomerabgabe in einer künstlichen Speichellösung

Ein grundsätzliches Problem besteht in der Auswaschung von unzureichend polymerisierten Reaktionsprodukten durch den körpereigenen Speichel. Im wassergesättigten Milieu der Mundhöhle wird während der Tragedauer nicht vollständig polymerisiertes Restmonomer aus den Kunststoffen freigesetzt. Dieses kann in den Körper eindringen, im Blut zirkulieren und auf diesem Weg auch andere Organsysteme erreichen [29]. Das eingedrungene Monomer kann im Körper metabolisiert und renal eliminiert werden [8]. Ein großes Problem besteht darin, dass bei innigem Schleimhautkontakt die gelösten Reaktionsprodukte lokale toxische Reaktionen hervorrufen [7, 70, 72, 113], oder allergisierende Effekte bewirken können [42]. Besonders Restmonomer soll diese negative Eigenschaft besitzen [20]. Welche möglichen zytotoxischen, allergenisierenden und genotoxischen Effekte von Restmonomer ausgehen können, wurde schon ausführlich bei dem Thema des Restmonomergehaltes in den Kunststoffen diskutiert. Besonders entscheidend ist aber, dass die lokalen irritativen Einflüsse proportional zu der Konzentration des Monomers zu sein scheinen [20]. Aus diesem Grund ist es äußerst sinnvoll, eine biologische Bewertung der Kunststoffe anhand ihres Eluationsverhaltens von Restmonomer vorzunehmen.

In Übereinstimmung mit vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur, konnten in der vorliegenden Studie in den Eluaten Restmonomere nachgewiesen werden [30, 42, 59, 101, 119]. Hierbei fällt auf, dass in der bearbeiteten und unbearbeiteten Gruppe bei der Gesamtmenge an gelösten Restbestandteilen das Photopolymerisat Acrylight, sowie die Autopolymerisate Orthocryl und Steadyresin am meisten Restmonomer eluieren. Bei den selbsthärtenden Kunststoffen könnte eine Begründung in den unterschiedlichen Initiatorsystemen liegen. Orthocryl und Steadyresin haben ein Benzoylperoxidinitiatorsystem, wohingegen Palapress ein Barbitursäurekatalysatorsystem hat. Aufgrund dieser Tatsache kann man zu dem Schluß kommen, dass Autopolymerisate mit einem Barbitursäureinitiatorsystem geringere Mengen an Restmonomer eluieren und demnach den Kunststoffen

mit Benzoylperoxidkatalysatorsystem im Sinne einer biologischen Risikominimierung vorzuziehen sind. Interessanterweise scheint das Eluationsverhalten nicht mit dem Restmonomergehalt in den Kunststoffen zu korrelieren. In diesen Untersuchungen konnten sogar Kunststoffe mit Benzoylperoxidkatalysatorsystem die geringsten Werte erzielen (siehe Orthocryl Tabelle 11). Demnach scheint eine alleinige Restmonomeruntersuchung in den Kunststoffen, wie in der EN ISO 1567 gefordert [45], nicht für eine biologische Bewertung auszureichen.

Bei der Betrachtung der Photopolymerisate haben Triad und Primospint die niedrigsten Werte, sowohl in der bearbeiteten, als auch in der unbearbeiteten Gruppe. Bei einem generellen Vergleich zwischen Auto- und Photopolymerisaten konnte festgestellt werden, dass lichthärtende Kunststoffe höchst signifikant ($p < 0,001$) weniger Restmonomer eluieren, als selbsthärtende Kunststoffe. Obwohl die Werte im Vergleich sehr viel geringer waren, bedeutet dies nicht automatisch, dass die Zytotoxizität bei diesen Kunststoffen geringer ist. Das Problem liegt hierbei in der Art des verwendeten Monomers. UDMA konnte in einer Studie ein größeres toxisches Potential als MMA nachgewiesen werden [24]. Aus diesem Grund sollten weitere unterschiedliche Untersuchungen bezüglich der Zytotoxizität im Vergleich zum eluierten Restmonomer angefertigt werden, um eventuell einen faktoriellen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Monomertypen in Bezug auf mögliche biologische Irritationen festzustellen.

Betrachtet man bei den Photopolymerisaten die Ergebnisse zwischen den beschliffen und unbeschliffenen Proben, so fällt auf, dass eine Bearbeitung der Probekörper zu einer signifikanten ($p < 0,05$) Reduktion des eluierten Restmonomers führt. Dies korreliert mit Aussagen einer Studie, in welcher das Belassen der Grenzschicht eines Probekörpers zu einer Erhöhung der Zytotoxizität führt [87]. Daraus lässt sich schließen, dass die Grenzschicht eines lichthärtenden Kunststoffes im Sinne einer biologischen Risikoreduktion entfernt werden sollte, da sich vermutlich aus dieser Schicht besonders viel Restmonomer lösen lässt.

Bei der chronologischen Betrachtung des Eluationsverhaltens fällt auf, dass nach einer relativ hohen initialen Abgabe in den ersten drei Tagen die pro Zeiteinheit in Lösung gehende Menge an Restmonomer deutlich absinkt. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen einer Studie, in welcher toxische Effekte durch ein frühes Herauslösen (innerhalb der ersten 24 Stunden) von Restmonomer nachgewiesen wurden [30]. Kontrovers hierzu existiert eine Publikation, in der eine kontinuierliche Eluation postuliert wird [42]. Aus den Untersuchungen dieser Studie kann abgeleitet werden, dass durch eine mindestens 24-stündige Wassereinlagerung neu angefertigter dentaler Kunststoffapparaturen, die Restmonomerabgabe deutlich reduziert und somit eine negative biologische Wirkung minimiert werden kann. Durch diese leicht durchzuführende Maßnahme wird ein großer Teil der chemisch unvollständig gebundenen Restpolymerisate aus dem Kunststoff herausgelöst, und das Risiko potentieller unspezifischer toxischer Reaktionen vermindert. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Untersuchung von Rose et al. [86, 87], in der ebenfalls eine zeitabhängige Verbesserung des biologischen Verhaltens nach Lagerung in Wasser nachgewiesen werden konnte.

In mechanischer Hinsicht hat die Restmonomerlöslichkeit auch einen großen Einfluss auf potentielle Degradierungen von Polymerverbindungen. Je weniger Restmonomer gelöst werden kann, desto geringer sind auch die Verschleißerscheinungen des Polymerverbundes [36].

Wichtig bei dem Thema der Eluation ist auch, dass nach Herrmann [42] alle Bestandteile der Kunststoffe, bis auf das Polymethylmethacrylat, allergene Eigenschaften besitzen. Das Risiko einer potentiellen Allergisierung kann jedoch durch die Minimierung der Abgabe freier Monomere reduziert werden. Somit kommt Kunststoffen mit einer geringen Eluation von Restmonomer ein großer Vorteil in diesem Bereich zu. Derzeit konnte aber noch kein valides biologisches Testverfahren entwickelt werden, das in einem standardisierten in vitro Modell eine entsprechende Bewertung ermöglicht [87]. Die differentialdiagnostische Abgrenzung einer allergischen von einer toxischen Schleimhautreaktion erfolgt mittels Anamnese. Eine etwaige immunologische Reaktion kann dermatologisch mittels eines Epikutantests abgeklärt werden.

Eine mögliche Schwachstellen dieser Studie ist, dass im zahntechnischen Labor die Kunststoffe bei der Verarbeitung, abweichend vom angewandten Studienprotokoll, weiteren Verarbeitungsprozessen unterzogen werden. Bei den lichthärtenden Produkten werden zum Beispiel teilweise Glanzlacke aufgetragen. Diese bei der Herstellung der Proben nicht berücksichtigten Verarbeitungsschritte haben möglicherweise ebenfalls einen Einfluss auf das Eluationsverhalten und könnten aus diesem Grund auch die biologische Kompatibilität der beschriebenen Kunststoffe beeinflussen.

Desweiteren beschreiben zwei Studien, dass sich Unterschiede in der Zytotoxizität bei Versuchen mit Eluaten und Probekörpern ergeben [118] und biologische Tests mehr sensitiv als HPLC-Untersuchungen seien [119].

5.3 Restdoppelbindungen

Betrachtet man den Polymerisationsprozess von einem rein theoretischen Standpunkt aus, so wäre eine Umsatzrate von 100% möglich, wenn jede C=C Bindung zum Polymerverbund reagieren würde. In diesem Fall wären keine Restdoppelbindungen nach der Polymerisation vorhanden. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass dieses theoretische Modell nicht zutreffend ist und nach jeder Polymerisationsreaktion noch unreaktierte Restdoppelbindungen vorhanden sind. In einer Untersuchung stellten 1991 Spahl et al. [106] fest, dass die Anzahl dieser verbleibenden freien Restdoppelbindungen entscheidend von der Umbaurate während des Polymerisationsprozesses abhängt.

Untersuchungen zur Bestimmung der Höhe von Restdoppelbindungen dienen einer umfassenden Beurteilung der Materialeigenschaften eines Kunststoffes. Ein möglichst weitgehender Umsatz der C=C zu C-C Bindungen ist im Hinblick auf die mechanischen und biologischen Eigenschaften erwünscht, da nach der Polymerisation verbleibende Restdoppelbindungen mehrere negative Effekte bewirken können.

Der Grad der Umsetzung bestimmt neben der biologischen Verträglichkeit auch die mechanischen Eigenschaften des Materials [58]. Von ihm hängen Festigkeit [6], Zugspannungsresistenz und Kompressionshärte [102], Verschleißverhalten [124], Widerstandsfähigkeit gegenüber Degradierungsprozessen [36, 37] und die Farbstabilität ab [31]. Ein hoher Gehalt an Restdoppelbindungen kann somit zu einer Verminderung der mechanischen Eigenschaften und zu einer Herabsetzung der Form- und Funktionsstabilität führen [107, 109]. Der einzige Nachteil in einer hohen Umsatzrate besteht in der erhöhten Polymerisationsschrumpfung [103], welche direkt proportional zur Konversionsrate ist [117]. Dieses Problem kann aber mit einer Verwendung von Dendrimer verhindert werden, welche zusätzlich die Materialhärte des Polymers positiv beeinflussen [116].

In chemischer Hinsicht hat die Polymerisationseffektivität einen großen Einfluss auf die langzeit biologischen Eigenschaften [36]. Rest-

doppelbindungen haben einen Einfluss auf die Löslichkeit von Monomer [25] und Initiatoren [73]. Somit kommt einer hohen Umsatzrate ein positiver Effekt bei einer biologischen Bewertung zu.

Für die Ermittlung der Restdoppelbindungen kam die IR-Spektroskopie zum Einsatz. Die Methode basiert auf der Annahme, daß Moleküle räumliche Veränderungen und Rotationen aufgrund von Absorptionen elektromagnetischer Strahlung im Infrarotspektrum erfahren [121]. Durch diese Anregung kommt es zu Dipolmomentsänderungen im Molekül und es werden bei bestimmten Wellenlängen bzw. Wellenzahlen Absorptionen beobachtet, die typisch für die schwingende Gruppe sind. Dementsprechend kann man bestimmte funktionelle Gruppen über ihr Band der Absorption im Infrarotspektrum identifizieren [121]. Die C=C liegt charakteristischerweise bei einer Wellenlänge von 1638cm^{-1} . Als Referenzbande wurde für diese Untersuchung die Carbonylbande (C=O) bei 1720cm^{-1} gewählt. Die Spektren wurden mit der 2 Frequenzanalyse ausgewertet. Als Referenz, oder konstante Bande, musste die Carbonylbande gewählt werden, weil lediglich Photopolymerisate über aromatische Banden verfügen. Vorversuche konnten aber zeigen, dass die Ergebnisse der Auswertung der C=O zur C=C im Vergleich zu den Ergebnissen der Auswertung der Aromabanden zur C=C bei Photopolymerisaten gleich waren. Zusätzlich wird die Möglichkeit dieser Verfahrensweise durch eine Studie unterstützt, in welcher die C=C mit der C=O und zusätzlich mit einem internem Standard verglichen wurde. Die Ergebnisse konnten nur geringste Unterschiede ($p < 0,01$) nachweisen [102]. Desweiteren wurde in zwei weiteren Studien aus dem Jahr 2005 die Carbonylbande als konstante Bande für die Auswertung der IR-Spektren gewählt [115, 116].

In dieser Untersuchung sollten die Restdoppelbindungen auf das Gesamtvolumen der Probekörper bezogen werden. Aus diesem Grund war es beim Studiendesign notwendig, die Proben auf die beschriebene Weise herzustellen, da bei alleiniger Analyse der äußeren Schicht von lighthärtenden Kunststoffen ein Grenzflächeneffekt zum Tragen kommen würde. Eine Untersuchung der äußeren Fläche eines Photopolymerisates weist immer

höhere Restdoppelbindungswerte auf und darf keine Rückschlüsse auf innere Schichten zulassen [86].

Die mögliche Ursache für dieses Phänomen scheint in dem Reaktionsablauf der Polymerisation zu liegen. Mit dem zeitlichen Fortschritt der Polymerisationsreaktion wird die Bewegungsmöglichkeit der wachsenden Ketten immer weiter eingeschränkt [86]. In diesem Zustand können die inneren „aktive Zentren“ ihren gesamten umgebenen Raum erreichen. An der Grenzfläche können die „aktiven Zentren“ aber im Gegensatz dazu nur eine halbe Kugelsphäre nutzen [86]. Daraus resultiert eine geringere Umsatzwahrscheinlichkeit und letztlich der höhere Restdoppelbindungsanteil an den Grenzschichten [86]. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen scheint dieser Effekt unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff aufzutreten [86]. Bei dem Gehalt von Restdoppelbindungen zeigen die Ergebnisse dieser Studie einen höchst signifikanten ($p < 0,001$) Unterschied zwischen Auto- und Photopolymerisaten. Selbsthärtende Kunststoffe haben im Durchschnitt wesentlich mehr Restdoppelbindungen. Dies ist eine mögliche Erklärung für die im Vergleich besseren mechanischen Eigenschaften der Photopolymerisate. Kunststoffsorten mit einer hohen Umsatzrate kommt außerdem eine große Form- und Funktionsstabilität zu [107, 109]. Da eine höhere Umsatzrate mit vielen positiven mechanischen Eigenschaften einhergeht, könnte dieses Verfahren für eine schnelle mechanische Bewertung verschiedener Kunststoffe herangezogen werden.

Auch in biologischer Hinsicht hat die Polymerisationseffektivität einen großen Einfluss auf mögliche irritative Einflüsse. Erhöhte Werte von Restdoppelbindungen erzeugen eine größere Löslichkeit von Monomer und Initiatoren [25, 73]. Wie bereits oben erwähnt, scheint von diesen Bestandteilen ein mögliches zytotoxisches Potential auszugehen. Schendel et al. konnten 1992 in einer Studie darüber hinaus zeigen, dass von Kunststoffen mit einer Grenzflächenschicht eine größere Toxizität ausgeht als von Kunststoffen, bei welchen diese Schicht entfernt wurde [91]. Da in diesen Schichten erwiesenermaßen mehr Restdoppelbindungen zu finden sind [86], scheinen möglicherweise die Restdoppelbindungen selbst für eine Irritation

verantwortlich zu sein. Somit kommt einer hohen Umsatzrate ein positiver Effekt bei einer biologischen Bewertung zu.

6 Zusammenfassung

Kunststoffe finden in vielen dentalen Bereichen zahlreiche Anwendungen. In der heutigen Zeit stehen dem Behandler eine Reihe verschiedener Acrylate zur Verfügung. In chronologischer Hinsicht stellen die Photopolymerisate eine der neueren Entwicklungen im zahnmedizinischen Bereich dar. Die Bewertungen dieser lichthärtenden Werkstoffe konnten in mechanischer und verarbeitungstechnischer Hinsicht schon einige positivere Eigenschaften im Vergleich zu den bewährten Autopolymerisaten zeigen. Ein besonders wichtiger Aspekt bei der Bewertung dentaler Materialien ist eine mögliche biologische Irritation körperlicher Gewebe. Für solche Reaktionen scheint bei den Kunststoffen vor allem unvollständig umgesetztes Monomer verantwortlich zu sein. In der Literatur belegen zahlreiche Studien mögliche zytotoxische, allergische und genotoxische Effekte von Restmonomer. Diese möglichen Schädigungen scheinen proportional zu der Konzentration des Monomers zu sein. Desweiteren scheint die Umsatzrate der C=C Bindungen bei der Polymerisationreaktion einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen und langzeit biologischen Eigenschaften zu nehmen. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der neuen Photopolymerisate (Primosplint, Triad TranSheet Colorless und Acrylight) auf Restmonomer im Kunststoff, dessen Lösungsverhalten in einer künstlichen Speichellösung und die Untersuchung von Restdoppelbindungen. Als Referenz wurden die Autopolymerisate Orthocryl, Palapress und Steadyresin gewählt. Die Untersuchung des Restmonomeranteils in den Kunststoffen fand in Anlehnung an die DIN EN ISO 1567 statt. Für die Analysen zum Restmonomergehalt und dessen Lösungsverhalten kam die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie zum Einsatz. Die Polymerisationsumsatzrate wurde mit der Hilfe der IR-Spektroskopie mit der 2-Frequenz-Analyse untersucht. Die Daten wurden gruppiert und statistisch durch eine Varianzanalyse (ANOVA) und mit der post-hoc Student-Newman-Keuls-Prozedur auf einem signifikanten Niveau von $p < 0.05$ behandelt. Die Auswertung der Ergebnisse ergibt, dass lichthärtende Kunststoffe höchst signifikant ($p < 0,001$) weniger Restmonomer in Probe-

körpern haben, als selbsthärtende Kunststoffe. Das Lösungsverhalten der Kunststoffe zeigt, dass Photopolymerisate höchst signifikant ($p < 0,001$) weniger Restmonomer als Autopolymerisate eluieren. Der Hauptanteil wird hierbei binnen der ersten 24 Stunden gelöst. Bei den Photopolymerisaten führte eine Bearbeitung der Probekörper zu einer signifikanten ($p < 0,05$) Reduktion des eluierten Restmonomers. Die Ergebnisse der freien Restdoppelbindungen zeigen einen höchst signifikant ($p < 0,001$) geringeren Restdoppelbindungsanteil bei Photopolymerisaten. Nach der Auswertung der Ergebnisse dieser Studie ist die Nutzung von lichthärtenden Kunststoffen in mechanischer Hinsicht und übertragend auf die biologische Situation als eine Alternative zu Autopolymerisaten anzusehen. Jedoch sollte der Einfluss der Art des verwendeten Monomers auf mögliche biologische Irritationen nicht außer Acht gelassen werden. Laborgefertigte Apparaturen sollten nach deren Herstellung für mindestens 24 Stunden in einem Wasserbad gelagert werden, um das Maß des eluierten Restmonomers zu minimieren.

7 Literaturverzeichnis

1. Al Doori D, Huggett R, Bates JF, Brooks SC (1988) A comparison of denture base acrylic resins polymerized by microwave irradiation and by conventional water bath curing systems
Dent Mater 4:25-32.
2. Alsawaf MM, Segal R, Tabatabai A, McKinsty RE (1991) The use of visible light-cured resin system in maxillofacial prosthetics and neuro-orthopedic surgery
J Prosthet Dent 66: 369-377
3. Anderson RL, Stasior OG (1997) Self-curing Methyl-Methacrylate: Is it safe?
Ophthalmic Surg 7: 28-30
4. Andreopoulos AG, Polyzois Demetriou PP (1991) Repairs with visible light-curing denture base materials
Quintessence Int 22: 703-706
5. Andreopoulos AG, Polyzois GL (1994) Repair of denture base resins using visible light-cured materials
J Prosthet Dent 72: 462-463
6. Asmussen R (1982) Restorative resins: Hardness and strengths vs. quantity of remaining double bonds
Scan J Dent Res 90: 490-491
7. Axelsson BO (1958) Methylmetakrylatens restmonomer
Odontol Revy 9: 75
8. Bereznowski Z (1995) In vivo assessment of methyl methacrylate metabolism and toxicity
Int J Biochem Cell Biol 27:1311-1316

9. Blagojevic V, Murphy VM. (1999) Microwave polymerization of denture base materials. A comparative study
J Oral Rehabil 26:804-808
10. Blanchet LJ, Bowman DC, McReynolds HD (1982) Effects of methyl methacrylate monomer vapors on respiration and circulation in unanesthetized rats
J Prosthet Dent. 48:344-348.
11. Bloor KB, Su L, Shirlaw PJ, Morgan PR (1998) Gene expression of differentiation-specific keratins (4/13 and 1/10) in normal human buccal mucosa
Lab Invest 8:787-795.
12. Bouillaguet S, Shaw L, Gonzales L, Wataha JC, Krejci I (2002) Long-term cytotoxicity of resin based restorative materials
J Oral Rehab 29: 7-13
13. Brauer G (1975) Chemische Analyse von Methacrylat-Kunststoffen
Dtsch. Zahnärztl. Z. 30: 672-679
14. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA (1991) Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites
Biomaterials 12: 737
15. Chen MS, Wu JN, Yang SN, Hsieh WY, Liu JC, Fu E, Liu DD (1998) Free radicals are involved in methylmethacrylate-induced neurotoxicity in human primary neocortical cell cultures
Chin J Physiol. 41:203-209.
16. Cimpan MR, Cressey LI, Skaug N (2000) Patterns of cell death induced by eluates from denture base acrylic resins in U-937 human monoblastoid cells
Eur J Oral Sci 108:59-69
17. Cook F, Forrest H, Goodwin D (1995) A simple method for the measurement of polymerisation shrinkage in dental composites
Dent Mater 15: 447-449

18. Dahl OE, Garvik LJ, Lyberg T (1994) Toxic effects of methylmethacrylate monomer on leukocytes and endothelial cells in vitro
Acta Orthop Scand. 65:147-153
19. Dahlström L, Haraldson T (1985) Bite planes and stabilization splints in mandibular dysfunction
Acta Odontol Scan 43: 109-114
20. Danilewicz-Stysiak Z (1980) Experimental investigations on the cytotoxic nature of methylmethacrylate
J Prosthet Dent 44: 13-19
21. Dillingham EO, Laurence WH, Autian J, (1983).Acrylate and methacrylate esters: Relationship of haemolytic activity and in vivo toxicity
J. Biomed. Mater. Res. 17: 945–957
22. Doerr CL, Harrington-Brock K, Moore MM (1989) Micronucleus, chromosome aberration, and small-colony TK mutant analysis to quantitate chromosomal damage in L5178Y mouse lymphoma cells
Mutat Res. 222:191-203.
23. Eden SE, Kerr WJS, Brown J (2002) A clinical trial of light cure acrylic resin for orthodontic use
J Orthod 29: 51-55
24. Eiichi Yoshii (1997) Cytotoxic effects of acrylates and methacrylates: Relationships of monomer structures and cytotoxicity
J. Biomed. Mater Res. 37(4):517-524
25. Eliades T, Eliades G, Brantley WA, Johnston WM. (1995) Polymerization efficiency of chemically cured and visible light-cured orthodontic adhesives: degree of cure
Am J Orthod Dentofacial Orthop 108:294-301.
26. Estlander T, Rajaniemi R, Jolanki R (1984) Hand dermatitis in dental technicians
Contact Dermatitis 10: 201

27. Estlander T, Rajaniemi R, Jolanki R. (1984) Hand dermatitis in dental technicians.
Contact Dermatitis 10:201-205
28. Feigal RJ, Yesilsoy C, Messer HH, Nelson J (1985) Differential sensitivity of normal human pulp and transformed mouse fibroblasts to cytotoxic challenge
Arch Oral Biol 30: 609-613
29. Ferracane JL (1994) Elution of leachable components from composites
J Oral Rehabil 4:441–452
30. Ferracane JL, Condon JR (1990) Rate of elution of leachable components from composites
Dental Materials 6: 282-287
31. Ferracane R, Moser T, Greener K (1983) Colour stability of unfilled BIS-GMA resins under UV exposure
J Dent Res 62: 219-220
32. Fisher AA (1956) Allergic sensitization of the skin and oral and oral mucosa to acrylic resin denture materials
J Pros Dent 6: 593-602
33. Fisher AA (1978) Paraesthesia of the fingers accompanying dermatitis due to methylmethacrylat bone cement
Contact dermatitis 5: 56-57
34. Fujisawa S, Imai Y, Kojima K, and Masuhara E (1978) Studies on hemolytic activity of bisphenol A diglycidyl methacrylate (BIS-GMA)
J. Dent. Res. 57: 98–102
35. Fujiswa S, Kadoma Y, Komoda Y (1988) ^1H and ^{13}C NMR studies of the interaction of eugenol, phenol, and triethyleneglycol dimethacrylate with phospholipid liposomes as a model system for odontblast membranes
J. Dent. Res. 67:1438–1441
36. Gioka C, Bourauel C, Hiskia A, Kleetsas D, Eliades T, Eliades G (2005) Light-cured or chemically cured orthodontic adhesive resins? A selection based on

- the degree of cure, monomer leaching, and cytotoxicity
Am J Orthod Dentofacial Orthop.127:413-419; quiz 516
37. Grassie N (1956) Chemistry of high polymer degradation processes
Butterworths Scientific Publications, London
 38. Green SA. (1975) The effect of methyl methacrylate on phagocytosis. In
Proceedings for the Orthopedic Research Society.
J. Bone Joint Surg 57:583
 39. Harrison A, Huggett R (1992) Effect of the curing cycle on residual monomer
levels of acrylic resin denture base polymers
J Dent 20:370-374
 40. Heil J, Reifferscheid G, Waldmann P, Leyhausen G, Geurtsen W (1996)
Genotoxicity of dental materials
Mutat Res. 368:181-194.
 41. Hensten-Pettersen (1998) A. Skin and mucosal reactions associated with
dental materials
Eur J Oral Sci 106:707–12.
 42. Herrmann D. Allergien auf zahnärztliche Werkstoffe. In: Voss R, Meiners H,
Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Bd 4. München:
Hanser: (1989) 17–62.
 43. Huang FM, Tai KW, Hu CC, Chang YC (2001) Cytotoxic effects of denture base
materials on a permanent human oral epithelial cell line and on primary human
oral fibroblasts in vitro
Int J Prosthodont. 14:439-443.
 44. ISO 10993-5. Biological evaluation of medical devices.
Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods. Dentistry preclinical evaluation
of biocompatibility of medical devices used in dentistry test methods.
Geneva: International Organization of Standardization 1995 1-22
 45. ISO 1567
Dentistry-denture base polymers
Berlin: Beuth 2000

-
46. Jorge JH, Giampaolo ET, Machado AL, Vergani CE. (2003) Cytotoxicity of denture base acrylic resins: a literature review
J Prosthet Dent. 90(2):190-193
 47. Kedjarune U, Charoenworarluk N, Koontongkaew S (1999) Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: cytotoxicity testing related to residual monomer
Aust Dent J 44:25-30
 48. Khan Z, Frauenhofer JA, Razavi R (1987) The staining characteristics, transverse strength and microhardness of a visible light-cured denture base material
J Proth Dent 57: 384-386
 49. Khan Z, Frauenhofer JA, Razavi R (1987) The staining characteristics, transverse strength and microhardness of a visible light-cured denture base material
J Proth Dent 57: 384-386
 50. Kleinsasser NH, Wallner BC, Harreus UA, Kleinjung T, Folwaczny M, Hickel R, Kehe K, Reichl FX (2004) Genotoxicity and cytotoxicity of dental materials in human lymphocytes as assessed by the single cell microgel electrophoresis (comet) assay
J Dent. 32:229-234
 51. Kleinsasser NH, Wallner BC, Harreus UA, Kleinjung T, Folwaczny M, Hickel R, Kehe K, Reichl FX (2004) Genotoxicity and cytotoxicity of dental materials in human lymphocytes as assessed by the single cell microgel electrophoresis (comet) assay
J Dent 3:229–234
 52. Klotzer WT (1988) Limits of biocompatibility testing of dental materials in cell culture
Quintessenz. 39:2147-2156.
 53. Klotzer WT, Reuling N. (1990) Biocompatibility of dental materials: Part 2. Materials with mucosal contact
Dtsch Zahnarztl Z. 45:437-442.

-
54. Kwon OS, Chung JH, Cho KH, Suh DH, Park KC, Kim KH, Eun HE. (1999) Nicotine-enhanced epithelial differentiation in reconstructed human oral mucosa in vitro
Skin Pharmacol Appl SkinPhysiol 12: 227-234
 55. Lamb DJ, Ellis B, Priestley D (1983) The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin
J Dent 11:80-88
 56. Lawrence WH, Bass GE, Purcell WP, Autian J (1972) Further evaluation of a quantitative mathematical model for predicting acute toxicity of acrylate and methacrylate esters
J. Dent. Res. 51: 1632–1638
 57. Lawrence WH, Bass GE, Purcell WP, Autian J (1972) Use of mathematical models in the study of structure–toxicity relationships of dental compounds. I. Esters of acrylic and methacrylic acids
J. Dent. Res. 51: 526–535
 58. Lefebvre CA, Knoernschild KL, Schuster GS (1994) Cytotoxicity of eluates from light-polymerized denture base resins
J Prosthet Dent 72:644-50.
 59. Lefebvre CA, Knoernschild KL, Schuster GS (1994) Cytotoxicity of eluates from light-polymerized denture base resins
J Prosthet Dent 72:644-650
 60. Lefebvre CA, Knoernschild KL, Schuster GS (1994) Cytotoxicity of eluates from light-polymerized denture base resins
J Prosthet Dent. 72:644-650
 61. Lefebvre CA, Schuster GS (1994) Biocompatibility of visible light-cured resin systems in prosthodontics.
J Prosthet Dent. 71:178-185.
 62. Leggat PA, Kedjarune U (2003) Toxicity of methyl methacrylate in dentistry
Int Dent J.53:126-131.

-
63. Leib AM (1996) The occlusal bite splint – a non-invasive therapy for occlusal habits and temporomandibular disorders
Compendium Continuing Educ Dent 17: 1081-1090
 64. Leib AM (2001) Patient preference for light-cured composite bite splint compared to heat-cured acrylic bite splint
J Periodontol 8: 1108-1112
 65. Lewis EA, Ogle RE, Sorensen JR, Zysik FR (1988) Clinical and laboratory evaluation of visible light-cured denture base resins and their application to orthodontics
 66. Lewis EA, Ogle RE, Sorensen JR, Zysik FR (1988) Clinical and laboratory evaluation of visible light-cured denture base resins and their application to orthodontics
Am J Orthod Dentofacial Orthop 94: 207-208
 67. Lewis EA, Ogle RE, Sorensen SE, (1986) Orthodontic applications of a new visible light curing (VLC) resin system
N Y State Dent J 52: 32-34
 68. Mai M, Staudt J, Breustedt A (1989) Comparative studies of the palatal mucosa under physiologic conditions and with removable dentures I. Epithelial height and papillary bodies
Zahn Mund Kieferheilkd Zentralbl 77:139-144.
 69. Marez T, Shirali P, Hildebrand HF, Haguenoer JM (1991) Increased frequency of sister chromatid exchange in workers exposed to high doses of methylmethacrylate
Mutagenesis. 6:127-129.
 70. McCabe JF, Basker RM (1976) Tissue sensitivity to acrylic resin
Br Dent J 140: 347
 71. Moharamzadeh K, Van Noort R, Brook IM, Scutt AM. (2006) Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes
Dent Mater. 16: [Epub ahead of print]

-
72. Mohr H (1957) Untersuchung über die Ursache akuter Mundschleimhautlasionen nach Applikation von Palavit 55 und Paladon spezial
Dtsch Zahnaerztl Z 4: 18
 73. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H (2001) The Relationship Between Leachability of Polymerization Initiator and Degree of Conversion of Visible Light-Cured Resin
J Biomed Mater Res. 58:42-46
 74. Nassif NJ, al-Ghamdi KS. (1999) Managing bruxism and temporomandibular disorders using a centric relation occlusal device.
Compendium Continuing Educ Dent 20: 1071-1074, 1076, 1078
 75. Noda M, Wataha JC, Lockwood PE, Volkmann KR, Kaga M, Sano H (2003) Sublethal, 2-week exposures of dental material components alter TNF-alpha secretion of THP-1 monocytes
Dent Mater 19:101–105
 76. Ogle RE, Sorensen SE, Lewis EA (1986) A new visible light curing system applied to removable prosthodontics
J Pros Dent 56: 497-506
 77. Okeson JP, Kemper JT, Moody PH (1982) A study of the use of occlusion splints in the treatment of acute and chronic patients with craniomandibular disorders
J Prosth Dent 48: 708-712
 78. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. (2001) Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment
J Oral Rehabil 28:1106–1115
 79. Ortman HR (1986) Refitting denture bases with a visible light-cured denture base resin
NY State Dent J 52:29-32

-
80. Ottl P, Janda R, Tappe A, Lauer HC (1997) Die Bestimmung der Abrasionsfestigkeit von licht-, heiß- und kaltpolymerisierenden Schienenkunststoffen
 81. Ottl P, Schmitz C, Janda R, Weigl P (1995) Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen licht-, heiß- und autopolymerisierender Kunststoffe für Aufbißschienen
DZZ 50: 471-474
 82. Petty W. (1978) The effect of methyl methacrylate on bacterial phagocytosis and killing by human polymorphonuclear leukocytes
J Bone Joint Surg 60:752-7
 83. Petty W. (1978) The effect of methyl methacrylate on chemotaxis of polymorphonuclear leucocytes
J Bone Joint Surg 60A:492-8
 84. Puckett AD, Smith R (1992) Method to measure the polymerization shrinkage of light cured composite
J Prosthet Dent 68: 56-58
 85. Reichl FX, Durner J, Manhart J, Spahl W, Gempel K, Kehe K, Liebl B, Walther UI, Hume WR, Hicel R (2002b) Biological clearance of HEMA in guinea pigs
Biomaterials 10:2135–2141
 86. Reinhardt KH (1991) Unconverted double bonds and interface phenomena in composite materials
DZZ 46: 204-208
 87. Rose EC, Bumann J, Jonas IE, Kappert HF (2000) Contribution to the biological assessment of orthodontic acrylic materials. Measurement of their residual monomer output and cytotoxicity
J Orofac Orthop. 61:246-57.
 88. Rossiwall B, Neweseley H, Bartels R (1984) Verarbeitung und Bewertung von KFO-Autopolymerisaten
Fortschr Kieferorthop 45: 403

-
89. Ryle CM, Breitzkreutz D, Stark H-J, Leigh IM, Steinert PM, Roop DR, Fusenig NE (1989) Density-dependent modulation of synthesis of keratins 1 and 10 in the human keratinocyte cell line HaCaT and in ras-transfected tumorigenic clones.
Differentiation 40: 42-53
 90. Schendel KU, Lenhardt M, Fusenig NE, Komposch G (1992) Testung der Toxizität von in der Kieferorthopädie verwendeten Kunststoffe
J Orofac Orthop 53: 263-272
 91. Schendel KU, Lenhardt M, Fusenig NE, Komposch G (1992) The testing of the toxicity of the plastics used in orthodontics
Fortschr Kieferorthop. 53:263-272.
 92. Scheuermann H (1988) Zum Restmonomergehalt von Prothesenwerkstoffen
Dental Labor 29:11–12.
 93. Schmalz G (1982) Correlation analyses between cell cultures and animal experiments
Dtsch Zahnarztl Z. 37:184-186
 94. Schmalz G (1993) The use of cell cultures for toxicity screening of dental materials. Advantages and limitations. Biological testing of dental materials. NOF/CED, Symposium 1993
 95. Schmalz G, Schweikl H, Hiller KA (2000) Release of prostaglandin E2, IL-6 and IL-8 from human oral epithelial culture models after exposure to compounds of dental materials
Eur J Oral Sci 108:442–448.
 96. Schuster G, Tomakidi P, Kohl A, Komposch G (1996) Modification of the agar overlay assay: assessment of the influence of acrylics used in orthodontics on proliferation and differentiation of primary and transformed "fibroblasts.
J Orofac Orthop 57: 344-353
 97. Schwartz RS (1950) The acrylic plastics in dentistry
New York Dental Items of Interest Publishing Company 9: 10-34

-
98. Schweikl H, Schmalz G, Rackebrandt K (1998) The mutagenic activity of unpolymerized resin monomers in *Salmonella typhimurium* and V79 cells. *Mutat Res.* 415:119-130.
 99. Schweikl H, Schmalz G, Spruss T (2001) The induction of micronuclei in vitro by unpolymerized resin monomers. *J Dent Res.* 80:1615-1620
 100. Seppäläinen AM, Rajaniemi R (1984) Local neurotoxicity of Methyl-Methacrylate among dental technicians
Am Ind Med 5: 471-477
 101. Sheridan PJ, Koka S, Ewoldsen NO, Lefebvre CA, Lavin MT (1997) Cytotoxicity of denture base resins
Int J Prosthodont 10:73-77
 102. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR (1993) Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-IR spectroscopy
Dent Mater 9: 317–324.
 103. Silikas L, Eliades M, Watts V (2000) Light intensity effects on resin-composites degree of conversion and shrinkage strain
Dent Mater 16: 292-296
 104. Smith DC, Bains MED. (1955) Residual methylmethacrylate in the denture base and its relation to denture sore mouth
Br Dent J : 55-58
 105. Smith LT, Powers JM (1991) In vitro properties of light-polymerized reline materials
Int J. Prosthodont 4: 445-448
 106. Spahl S, Budzikiewics O, Geurtsen P (1991) Study on the residual monomer contents of different light curing hybrid composite resins
DZZ 46: 471-475
 107. Spahl W, Budzikiewics H, Geurtsen W (1991) Eine Untersuchung zum Restmonomer- und Additivgehalt verschiedener lichtsichtender Hybridkomposite
DZZ 46: 471-475

-
108. Spahl W, Budzikiewicz H, Geurtsen W (1998) Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry
J Dent 26:137–145.
 109. Stafford GD, Brooks SC (1985) The loss of residual monomer from acrylic orthodontic resin
J Dent Mater 1: 135-138
 110. StaffordD, Bates JF, Huggett R. (1983) A review of properties of some orthodontic base polymers
J Dent 11: 294
 111. Tomakidi P, Schuster G, Breitzkreutz D, Kohl A, Ottl P, Komposch G (2000) Organotypic cultures of gingival cells: an epithelial model to assess putative local effects of orthodontic plate and occlusal splint materials under more tissue-like conditions
Biomaterials 21: 1549-1559
 112. Tuckfield WJ (1943) Acrylic resins in dentistry. Part II. Their use for denture construction
Aust. J Dent 47: 1-26
 113. Turrell AJ (1966) Aetiology of inflamed upper denture bearing tissues
Br Dent J 120: 542
 114. Vallittu PK, Ruyter IE, Buykuilmaz S (1998) Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers
Eur J Oral Sci 106:588-593
 115. Viljanen EK, Lassila LV, Skrifvars M, Vallittu PK (2005) Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening
Dent Mater. 21:172-177

-
116. Viljanen EK, Skrifvars M, Vallittu PK (2005) Dendrimer/methyl methacrylate copolymers: residual methyl methacrylate and degree of conversion.
J Biomater Sci Polym Ed. 16:1219-1231.
 117. Walls W, McCabe F, Murray B (1988) Polymerisation contraction of visible-light activated composite resins
J Dent 16: 177-181
 118. Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK, Rakich D (1999) In vitro cytotoxicity of dental casting alloys over 8 months
Journal of oral rehabilitation 26: 379
 119. Wataha JC, Rueggeberg FA, Lapp CA, Lewis JB, Lockwood PE, Ergle JW, Mettenberg DJ (1999) In vitro cytotoxicity of resin-containing restorative materials after aging in artificial saliva
Clinical Oral Investigations 3: 144
 120. Weaver RE, Goebel WM (1980) Reactions to acrylic resin dental prostheses
J Prosthet Dent 43:138-142.
 121. Wendl T, Droschl G, Kern F (2004) A comparative study of polymerisation lamps to determine the degree of cure of composites using infrared spectroscopy
Eur J Orthod 26: 545-551
 122. Wirz J, Schmidli F, Jäger K (1991) Neue lichthärtende Löffelkunststoffe
Quintessenz 42: 843-849
 123. Wise T. (July 2000) Occlusal performs and procedure for producing dental splints appliances.
US patent 6,082,995
 124. Wu T (1983) Degree of cure and wear resistance of dental composite
J Dent Res 62: 671-677
 125. Zentner A, Sergl HG, Kretschmer A (1994) An in-vitro study of 2 resins used in orthodontics for their cell toxicity
Fortschr Kieferorthop. 55:311-318.

8 Anhang

8.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Die verwendeten Photo- und Autopolymerisate	14
Tabelle 2:	Schematischer Probenaufbau (pro Kunststoff).....	25
Tabelle 3:	Die verwendeten chemikalischen Lösungen	26
Tabelle 4:	Die Retentionszeiten der verschiedenen Monomere.....	29
Tabelle 5:	Stammlösungen für die Kalibrierreihen	30
Tabelle 6:	Herstellung der Kalibrierstandardlösungen (jeweils 3 verschiedene Monomere).....	30
Tabelle 7:	Formeln der errechneten Kalibrierkurven ($y=Area$; $x=Amount$) ...	31
Tabelle 8:	Versuchsaufbau für die Löslichkeit von Monomer (jeweils pro Kunststoff)	34
Tabelle 9:	Chemische Bestandteile der künstlichen Speichellösung	35
Tabelle 10:	Versuchsaufbau für die Bestimmung der Restdoppelbindungen.	40
Tabelle 11:	Restmonomeranteil [Monomertyp] in den Kunststoffkörpern der versch. Kunststoffarten (beschliffen vs. unbeschliffen) in [%].....	48
Tabelle 12:	Gesamtmenge an eluiertem Restmonomer (beschliffen vs. unbeschliffen) [μg Gesamt]	51
Tabelle 13:	Im Speichel eluiertes Restmonomer (beschliffen vs. unbeschliffen) am 1, 3 und 7 Tag [μg].....	52
Tabelle 14:	Relativer Anteil an Restdoppelbindungen im polymerisierten Kunststoff	55

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Grundprinzip der Polymerisationsreaktion (anhand von PVC)...	3
Abbildung 2:	In dentalen Kunststoffen häufig verwendete Monomertypen	5
Abbildung 3:	Dendrimer (D12) als großmolekürliches Co-Polymer	6
Abbildung 4:	Der verwendete Drucktopf Palamat (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany).....	21
Abbildung 5:	Verwendeter Lichtofen Unilux AC (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany).....	21
Abbildung 7:	Das verwendete Schleifgerät DP-U2 der Firma Struers (Ballerup, Dänemark) mit Wasserkühlung	26
Abbildung 8:	Das Rührfeld mit fünfzehn der 10ml Messkolben	27
Abbildung 9:	Das verwendete HPLC Gerät (Agilent 1100 Series, HP)	29
Abbildung 10:	Kalibrierkurve MMA.....	31
Abbildung 11:	Kalibrierkurve UDMA-D.....	31
Abbildung 12:	Kalibrierkurve UDMA	31
Abbildung 13:	Chromatogramm der 3 Kalibrierstandardlösungen bei einer $c=800\mu\text{g/ml}$	31
Abbildung 14:	Autosampler des HPLC Gerätes (Agilent 1100 Series, HP)	32
Abbildung 15:	Ein Probekörper in der künstlichen Speichellösung.....	35
Abbildung 16:	Für die Probertemperatur verwendeter Brutschrank	36
Abbildung 17:	Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers ...	40
Abbildung 18:	Zerspannung der Prüfkörper (Autopolymerisate).....	42
Abbildung 19:	KBr Pressling in der Probearretierungsplatte.....	42
Abbildung 20:	Das verwendete IR Spektrometer.....	43
Abbildung 21:	Das Interferometer des Gerätes	43
Abbildung 22:	Das Grundlinienspektrum des IR-Gerätes	43
Abbildung 23:	Messung der Peakhöhen für die C=C und C=O (Ref.) Bande .	44
Abbildung 24:	IR-Spektrum eines Autopolymerisates (Monomer [rot]; Polymer [blau]).....	45
Abbildung 25:	IR-Spektrum eines Photopolymerisates (Monomer [rot]; Polymer [blau]).....	46

Abbildung 26: Restmonomeranteil in den Kunststoffkörpern der verschiedenen Kunststoffarten (beschliffen/unbeschliffen) in [%]	49
Abbildung 27: Vergleich des rel. Restmonomergehaltes [%] zwischen Photo- und Autopolymerisaten (beschliffen/unbeschliffen).....	50
Abbildung 28: Im Speichel eluiertes Restmonomer der verschiedenen Kunststoffarten (beschliffen/unbeschliffen) in [μ g]	52
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Eluierung von Restmonomer am Beispiel der unbeschliffenen Gruppe.....	53
Abbildung 30: Im Speichel eluiertes Restmonomer (bearbeitet/unbearbeitet) im Vergleich zwischen Auto- und Photopolymerisaten [μ g]	54
Abbildung 31: Relativer Anteil an Restdoppelbindungen im polymerisierten Kunststoff [%].....	55
Abbildung 32: Vergleich der realtiven Restdoppelbindungen zwischen Photo- und Autopolymerisaten [%]	56

8.3 Formelverzeichnis

Formel 1:	Berechnung der Gesamtmenge an Monomer (m_{Monomer}) [μg]	33
Formel 2:	Berechnung des Restmonomergehaltes (in Massenprozent).....	33
Formel 3:	Bestimmung des prozentualen Anteils (mit Hilfe der Analysensoftware).....	33
Formel 4:	Berechnung der Gesamtmenge an eluiertem Monomer ($m_{\text{Monomer}}[\mu\text{g}]$)	37
Formel 5:	Berechnung der prozentualen Umsetzung der C=C Bindung (Ph=Peakhöhe)	45

8.4 Danksagung

Frau Universitätsprofessorin Dr. med. dent U. Ehmer danke ich herzlich für die freundliche Überlassung des Themas und die Möglichkeit, an der Klinik die wissenschaftliche Arbeit durchführen zu können.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Danesh danke ich für die Betreuung bei der Erstellung der Arbeit, für die aufmerksame Durchsicht und Beurteilung meiner Dissertation, die den Rahmen dieser Arbeit weit überstiegen hat.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern und meiner Freundin Carina für die stetige Unterstützung bei der Erstellung dieser Dissertation, sowie während des gesamten Studiums danken.

Desweiteren möchte ich allen Freunden und Kommilitonen für die schöne Zeit, Freundschaft und so manchen gemütlichen Abend danken.

8.5 Lebenslauf

Name	Tobias Dominik Hellak
Geburtsort	Hagen, Deutschland
Geburtsdatum	02. September 1980
Eltern	Alfred Albert Hellak Angelika Hellak geb. Schüler

Schulbildung

1987 – 1991	Grundschule Boloh
1991 – 2000	Ricarda Huch Gymnasium
Juni 2000	Abitur

Ersatzdienst

In der neurologischen Abteilung der Klinik Ambrock

Ausbildung

2001 – 2006	Studium der Zahnmedizin an der WWU Münster
Januar 2007	Approbation als Zahnarzt
Ab April 2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Poliklinik für Zahnerhaltung des Universitätsklinikums Münster

Münster, den 07.10.2007