

# Plast og protetik

I Eystein Ruyter, Svend Kaaber og Pekka K Vallittu

De viktigste plast- eller polymermaterialer innen odontologisk protetik er basert på et pulver av polymetylmetakrylat (PMMA) og en monomervæske som inneholder monomeren metylmetakrylat (MMA) og et fornetnings- eller tverringbindingsmiddel som for eksempel etylen glykoldimetakrylat (EGDMA). Optimale egenskaper til protetiske konstruksjoner kan oppnås ved varmpolymerisasjon. De mekaniske egenskapene, inkludert krakkeleiringsmotstand (craze resistance), er avhengig av hele fremgangsmåten og mengden av fornetningsmiddelet. Kvaliteten på feste eller binding mellom protesebasis og plast- eller polymertennene er også avhengig av polymerisasjonstemperaturen.

Opprinnelse og dannelse av formaldehyd (formalin) som frigjøres fra kaldakryl blir beskrevet, samt mulige biologiske effekter fra stoffer som kan løses ut fra protese polymerene.

Da MMA/PMMA-baserte materialer har begrensede materialegenskaper, er det blitt lansert flere forskjellige protetiske polymermaterialer, herunder det termoplastiske polymer polykarbonat. Glassfiber som er preimpregnert med porøs polymer kan benyttes som forsterkning i avtagbare proteser, i såkalte semi-permanente broer og Marylandbroer.

**P**rotetik er det området innenfor odontologien hvor det blir benyttet flest forskjellige materialer. En av de viktigste gruppene er plast- eller polymermaterialer som blir benyttet til protesebasis, polymertenner, broer, fasader, kroner, modeller, skjæer, mm. Denne artikkelen presenterer de vanligste typer polymerer som blir brukt innenfor protetik, deres sammensetning, behandling og egenskaper, og hva man vet om deres nedbrytning, samt biologiske egenskaper for de som bearbeider materialene og for pasientene.

I løpet av de siste 10 årene har man også begynt å ta i bruk polymere fiberkompositter til protetiske anvendelser. Slike fiberkompositter blir nå benyttet til bla plateproteser, broer og endodontiske stifter. Hva slags materialer er dette, og hvilke muligheter og risikoer finnes det ved bruk av dem?

## MMA/PMMA-proteser

Metylmetakrylat/polymetylmetakrylatsystemenes (MMA/PMMA) nåværende dominerende rolle som det viktigste polymere materialet for avtakbare proteser kan virke noe overraskende, da deres sammensetning og egenskaper på en rekke måter skulle være noe utilstrekkelig i det orale miljøet (Tabell 1). Men disse materialene er enkle og billige å bearbeide [1].

Polymeren har flere svakheter. Én er den relativt store volumkontraksjonen og de spenninger i materialet som oppstår under og etter herdeprosessen. En annen er polymermaterialets utilstrekkelige mekaniske egenskaper, først og fremst polymerens relativt lave bruddstyrke. Dette er årsak til behovet for forsterkninger eller «armeringer» (se eget avsnitt). En tredje faktor er materialets oppbygning som et multifasesystem og dets kjemiske stabilitet i det orale miljøet. Det siste er meget avhengig av omsetningsgraden som igjen er helt avhengig av betingelsene under herdeprosessen. Som en fjerde faktor har man de miljømessige eller de yrkeshygieniske problemer som følger anvendelsen av en dental teknologi hvor det inngår et reaktivt stoff som monomeren MMA. Den la-

## Forfattere

I Eystein Ruyter, dr philos, dr rer nat, senior scientist, Nordisk institutt for odontologisk materialprøving, Haslum, Norge.  
Svend Kaaber, docent, dr odont, Afdeling for Protetik, Odontologisk Institut, Det Sundhedsvidenskabelige Fakultet, Aarhus Universitet, Danmark.  
Pekka K Vallittu, docent, dr odont, Odontologiska Institutionen, Åbo Universitet, Finland.

**Tabell 1.** Protese polymerer, ønskede egenskaper

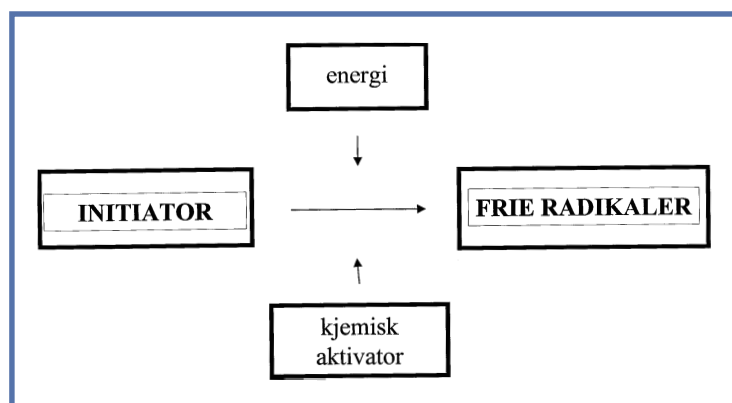
God estetikk	Høy motstandsevne mot «crazing»
Høy bøyefasthet	(dannelse av «mikrosprekker»)
Høy stivhet	Lavt restmonomerinnhold
Høy sigeresistens	Lav løselighet; biokompatibel
Gode utmatningsegenskaper	Lavt vannopptak
Høy dimensjonsstabilitet	Degraderingsresistent
Høy dimensjonsnøyaktighet	Høy røntgentetthet
Høy glasstemperatur	Enkel, hurtig og billig bearbeiding

boratorietekniske fremstilling av en protese polymer har vært basert på en blanding av monomervæske, polymer i pulverform, samt kjemiske tilsetningsstoffer.

### Initiering av polymerisasjonen

Ved den først utviklede kjemoplastiske prosedyre, varmpolymerisasjonen eller kokeakryl, ble MMA brakt til å polymerisere med den mengden av initiatoren dibensoylperoksid (BPO) som var tilsatt PMMA-pulveret. Ved den varmetilførsel og den varmen som utvikles under polymerisasjonsprosessen blir det dannet frie radikaler fra BPO (Fig 1). Da alle radikaler ikke forbrukes til initiering av polymerisasjon, men kan rekombinere, kan det dannes rekombineringsprodukter, f eks bifenylyl og fenylbensoat.

Allerede tidlige undersøkelser viste at ved en tilstrekkelig lang polymerisasjonsperiode kan det oppnås en omsetningsgrad på omkring 95 %. Dette sikrer den ferdigpolymeriserte protese kjemisk stabilitet og akseptable mekaniske egenskaper.



**Fig 1.** Polymerisasjon initieres av frie radikaler. I kokeakryl dannes frie radikaler fra initiatoren BPO (dibensoylperoksid) ved påvirkning av energi i form av varme. I lysherdende systemer skjer dette ved at et fotoinitatorsystem påvirkes av energi i form av lys, mens kaldakryl har kjemisk initiering ved at initiatoren (f eks BPO) reagerer med en aktivator eller akselerator (f eks tertiær aromatisk amin).

Når moderne protese polymerer polymeriseres ved ca 70°C i 90 minutter og 30 minutter i kokende vann, vil det være igjen mindre enn 1 vekt-% ureagert MMA som restmonomer i protesen [2]. Forlenges tiden til 3–5 timer i 100°C eller høyere, vil MMA restmonomer bli redusert til noen få tiendels prosent eller enda mindre [3]. Langtidspolymerisasjon (7–9 timer) ved 70–80°C gir ca 2 vekt-% restmonomer i protesen. De første såkalte «rapid cure» materialene, dvs polymerisasjon ved å ta kyvetten direkte i kokende vann i 20–30 minutter ga ca 2,5 vekt-% restmonomer. På grunn av en tilsetning av en meget liten mengde med en tertiær aromatisk amin som f eks N,N-dimetylparatoluidin til monomervæskene i noen nyere produkter, er restmonomermengden nå redusert til ca 1 vekt-% også i proteser som er polymerisert med en slik hurtigmetode.

En tilsvarende kjemisk stabilitet karakteriserer ikke auto- eller kaldpolymerisasjon, hvor polymerisasjonsprosessen foregår ved temperaturer under 60°C, i mange tilfeller ved romtemperatur. Ved den opprinnelige autopolymerisasjonsprosessen er monomervæskene tilsatt en aktivator eller akselerator i form av en tertiær aromatisk amin, som regel N,N-dimetylparatoluidin. I de første ti årene ble disse autopolymeriserende materialene anvendt til reparasjoner og til rebasering av proteser. Den begrensede bruken skyldes utilstrekkelige mekaniske egenskaper og tendensen til misfarging. Misfargingstendensen var forårsaket av oksidasjonsprodukter fra det aromatiske aminet.

I 1960-årene ble det utviklet nye initiatorsystemer for å forbedre kaldpolymerisatmaterialene [4]. Disse initiatortystemene benytter en trisubstituert barbitursyre (f eks 1, 3, 5-trimetylbarbitursyre), en substituert ammoniumklorid som er løselig i monomervæskene og katalytiske mengder av en løselig kobberforbindelse (f eks kobberacetylacetonat). Etter blanding foregår dannelsen av frie radikaler under innflytelse av oksygen som alltid er tilstede [5]. Fordelen med dette initiatortystemet er, som med initiatoren dibensoylperok-

sid i de varmpolymeriserte protesematerialene, at det ikke omfatter et tertiært aromatisk amin som er årsak til misfarging.

I den kompliserte reaksjonen mellom dibensoylperoksid og det tertiære aromatiske aminet [6] dannes det ved siden av bensoyloksyradikaler, som initierer polymerisasjonen, en rekke biprodukter fra aminet, som gir misfarging ved påvirkning av oksygen, lys eller varme (munntemperatur) og fuktighet. Disse biproduktene sammen med ureagert aromatisk amin forblir i polymermaterialet og gir mykningseffekter. Da slike aminer mangler i de protesematerialene som har barbituratbaserte initiatorsystem har de også bedre mekaniske egenskaper. De mekaniske egenskapene for disse materialene ligger mellom egenskapene for de konvensjonelle autopolymeriserte protesebasis-materialene og kokakryl [7].

Disse forbedrede egenskapene har ført til at slike autopolymeriserte materialer har fått innpass som protesepolymer. Det første produktet på markedet var Palapress, men er nå etterfulgt av en rekke andre produkter.

Et autopolymeriserende materiale med et barbitursyrebasert initiatorsystem, PalaXpress med Palajet injektorsystem, har også blitt introdusert på markedet.

I midten av 1980-årene ble mikrobølgeenergi introdusert som en termisk polymerisasjonsmetode. Det er ikke signifikante forskjeller i de mekaniske egenskaper i forhold til de konvensjonelle varmpolymerisatene [8], men porøsiteter kan være et problem. En videreutvikling fra et lysherdende protesebasismateriale (Triad VLC) har ført til introduksjonen av et materiale med mikrobølgeinitiering som ikke inneholder metylmetakrylat-monomer (Microbase). For å få binding av protesebasispolymeren til polymertennene må riktignok tennene fuktes med metylmetakrylat-monomer.

## Sammensetning

### *Kjemoplastiske MMA/PMMA-materialer*

Monomervæskene inneholder som hovedkomponent et monometakrylat, MMA (metylmetakrylat), sammen med et fornetningsmiddel eller tverrbindingsmiddel som etylenglykoldimetakrylat (EGDMA) eller dimetakrylatet til 1,4-butandiol (1,4-BDMA) [2]. Innholdet av tverrbindingsmiddel er på 0 til 13,5 vekt-% for EGDMA og 0 til 5 vekt-% 1,4-BDMA [2]. Monomerene er stabilisert med inhibitorer hydrokinon. I tillegg til disse substansene inneholder de autopolymeriserende BPO-/aminsystemene aktivatoren N,N-dimetyl-p-toluidin i væsken.

Polymerpulverne består vanligvis av PMMA med glasstemperaturer fra 99 til 123°C [9]. Lavere

**Tabell 2.** Krone- og brofasadematerialers sammensetning

Monomerer, oligomerer
Polymerer
Uorganiske fyllstoffpartikler
Pigmenter
Initiatorsystem
Inhibitorer
Antioksidanter
Fluoriserende substanser (organiske og uorganiske)
UV-stabilisatorer

glasstemperaturer forekommer først og fremst i pulvere for myke midlertidige og permanente foringsmaterialer for proteser. Pulverne er i disse tilfellene ko- eller sampolymerer av MMA og høyere alkylmetakrylater som feks etylmetakrylat. Væskene til midlertidige foringsmaterialer består av etanol og en mykner som f eks butylbutoksyetylftalat (butylftalylbutylglykolat), mens for permanente myke foringsmaterialer inneholder væsken monomerer som butyl- og metylmetakrylat samt myknere som dibutylftalat og butyltoksyetylftalat [10].

Pulverne for protesematerialer inneholder foruten PMMA-homopolymer og/eller kopolymerer også tilsatsstoffer som initiatoren BPO, røntgenkontrastmidler og organiske pigmenter av azotypen sammen med jernoksider. De tidligere benyttede kadmumpigmenter kadmiumrødt (CdSe) og kadmiumgult (CdS) forekommer ikke lenger i de vanlige protesematerialene på markedet (Cadmiumfree).

### *Krone- og brofasadematerialer*

Krone og bromaterialer eller fasadematerialer leveres både som pulver og væske, samt pastaer. Pulver og væske materialene har væsker som inneholder monometakrylat-monomerene MMA og tetrahydrofurfuryl-metakrylat, samt dimetakrylat-monomerene etylenglykol-dimetakrylat, trietylenglykoldimetakrylat, 1,4-BDMA og UEDMA (1,6-bis(methacryloyloxy-2-etoksy-karbonylamino)-2,4,4-trimetyl-heksan). De lysherdende og varmeherdende pastamaterialene kan inneholde dimetakrylat-, diakrylat- og trimetakrylat-monomer, samt oligomerer som inneholder flere uretan- og metakrylatgrupper i molekylet [11]. Pulverne og pulverbestanddelene i pastaene består av polymerpartikler og uorganiske fyllstoffpartikler. En rekke tilsetningsstoffer forekommer i disse materialene (Tabell 2).

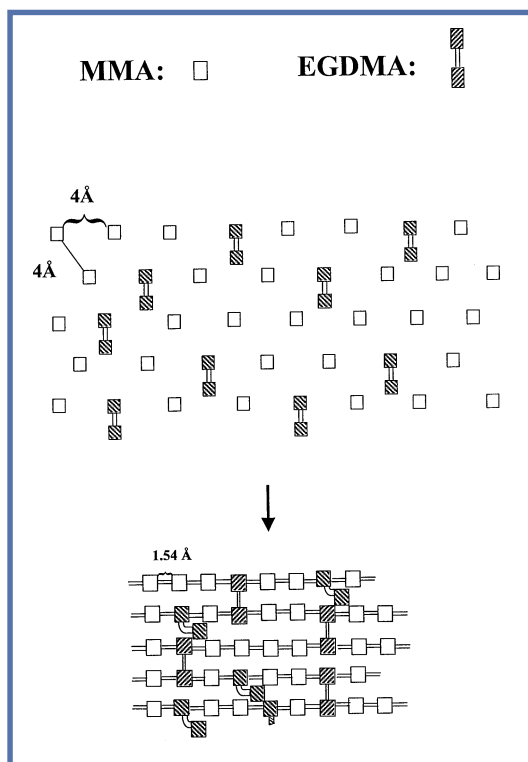
Midlertidige krone- og bromaterialer som ikke

er basert på akryl- eller metakryl-monomerer finnes også, f.eks. i et materiale (Scutan) som er basert på et etyleniminderivat, som også inneholder bisfenol-A i molekylet.

### Polymertenner

Gode polymertenner for proteser har ikke en homogen oppbygning. Incisalområdet har en høy fornetningsgrad, mens halsområdet har en lav fornetningsgrad. Området med lav fornetningsgrad påvirkes av metylmetakrylat-monomeren i den kjemoplastiske væske-/polymerblandingen til protesebasismaterialet og en svelling av polymertannens overflate oppnås og monomer trenger inn i overflaten. Under herdeprosessen kan da en god adhesjon (binding) mellom polymertennene og proteseplaten bli dannet. Når polymertennenes overflate er rene, får man en god binding når MMA/PMMA-proteser varmpolymeriseres. Derimot er det vanskeligere å få en god binding med autopolymeriserte systemer. Undersøkelser viser at det er en kritisk temperatur i området 50 til 60°C [12]. Ved lavere polymerisasjonstemperaturer får man ikke binding mellom tenner og proteseplate uten å behandle tennene med monomervæske. Men uansett temperatur, så gir varmpolymerisering de beste resultatene [13]. Kliniske undersøkelser har vist at proteser fremstilt med den vanlige helleteknikken ga en overhyppighet av tap av tenner [14].

**Fig 2.** Polymerisasjon av metylmetakrylat (MMA) med fornetningsmidlet etylenglykoldimetakrylat (EGDMA) gir et tredimensjonalt nettverk, som er illustrert med dette todimensjonale bildet. Avstanden mellom MMA-enhetene blir kortere ved polymerisasjonen, fra ca 4 Å til 1,54 Å. Dette forårsaker volumkontraksjon.



### Egenskaper

Når MMA-monomervæske polymeriserer ved temperaturer under 100°C oppnås aldri en omsetningsgrad på 100 % [15]. I protesebasismaterialet som dannes fra polymerpulver og monomervæsker vil omsetningsgraden være høyere, dvs at restmonomermengdene vil være lavere. Protsepolymerer som er polymerisert tilstrekkelig lenge ved 70°C og 100°C inneholder mindre enn 1 vekt-% MMA-restmonomer, mens kaldpolymeriserte materialer vanligvis vil inneholde 3–5 vekt-% MMA-restmonomer [2].

Fra ikke analytisk påvisbare mengder til 0,2 vekt-% av fornetningsmidlene EGDMA og 1,4-BDMA kan også være til stede i de polymeriserte protesebasismaterialet [2].

### «Crazing» – mikrosprekddannelse og bruddmekanismer

Klinisk vises «crazing» som bleke eller opake områder i protesen. Betrakter man proteseoverflaten i mikroskop ser det ut som fine linjer eller «mikrosprekker». Slike «mikrosprekker» oppstår vinkelrett i forhold til strekkspenninger i materialet. Områder med lav eller ingen fornetningsgrad (Fig 2) er spesielt utsatt for dannelse av slike «mikrosprekker» ved påvirkning av løsemidler som etanol. Slik «solvent crazing» blir også forårsaket av vann og gir på denne måten materialet dårligere bøyefasthet [9], spesielt når vann inneholder overflateaktive substanser. Slike «mikrosprekker» er ikke egentlige sprekker, men områder med lavere tetthet og har derfor en annen optisk bryningsindeks enn den omgivende polymeren.

Avhengig av protesebasismaterialets sammensetning og hvilke fremstillingsmetoder som blir benyttet, er det observert forskjellige typer «crazing» i protesebasismaterialer [16]. Dette fenomenet reflekterer den heterogene strukturen i autopolymeriserte materialer med PMMA-kuler med rette polymerkjeder og med en fornettet kontinuerlig fase.

### Nedbrytning, utlekning og potensielle biologiske effekter

I motsetning til polymeren PMMA ble monomeren MMA allerede på et relativt tidlig tidspunkt oppfattet som en substans med biologiske effekter, først og fremst sensiblerende [17]. På grunn av det lave innholdet av restmonomeren, ble sensibleringsrisikoen ved slimhinnekontakt med varmpolymeriserte protesebasismaterialer ansett for å være liten. Kliniske undersøkelser viste dessuten at intraorale reaksjoner først opptrer ved langt høyere allergenkonsentrasjoner enn ved kutan applikasjon [18]. Først etter at flere studier av munnbrannspasienter (burning mouth syndrome) [19] hadde vist en øket hyppighet av kutan kontaktal-

lergi ovenfor MMA og andre potensielt sensibiliserende substanser fra denne protesepolymeren, ble den intraorale sensibiliseringsrisikoen tatt alvorlig. På basis av dette ble det i 1983 utarbeidet en dermatologisk testserie som tar hensyn til dentale akryl- og metakrylatbaserte polymerers kjemiske kompleksitet.

Den fornyede interessen omkring 1980 for MMAs biologiske egenskaper kom antageligvis på grunn av den økede anvendelsen av kaldpolymeriserte protesematerialer med et høyere innhold av restmonomer og av flere tilsetningsstoffer. Vanligvis inneholder varmpolymeriserte MMA/PMMA-materialer 0,4–1,2 vekt-% MMA-restmonomer etter polymerisasjonen. Kortids varmpolymerisasjon kan riktignok gi så høye restmonomermengder som 2,5 vekt-% [20]. De autopolymeriserte protesene har restmonomermengder på 2,5–5,0 vekt-% [2, 20].

Ved påvirkning av vann ved kroppstemperatur synker restmonomermengden lite i varmpolymeriserte protesematerialer. I konvensjonelle kaldpolymeriserte protesematerialer med peroksid-/amininitiering minsker restmonomermengden også relativt lite i løpet av 30 dager. Derimot minsker restmonomermengden i autopolymeriserte protesematerialer med et initiatorsystem på barbitursyrebasis fra 4–5 vekt-% til under 1 vekt-% ved lagring i vann ved 37°C [20, 21]. Da denne restmonomermengden ikke kan påvises i vannet er det blitt hevdet at det har foregått en etterpolymerisasjon [20, 21].

I motsetning til dette er det blitt hevdet at reduksjonen av restmonomerinnholdet under påvirkning av vann og luft (oksygen) er en oksydasjon av MMA-monomer til formaldehyd og metylpyruvat med barbitursyresystemet som katalysator [5, 22]. Først og fremst i autopolymeriserte protesematerialer dannes formaldehyd på to måter:

1. Når PMMA-pulver og monomervæske blandes starter initiatorreaksjonen med dannelse av frie radikaler (Fig 1). Disse radikalene er mer reaktive for luftens oksygen (og løst oksygen) enn for monomerene. I løpet av denne inhibisjonen dannes et biprodukt, som ved munntemperatur frigjør formaldehyd [22]. Først når nesten alt løst oksygen har blitt forbrukt til inhibisjonsreaksjonen, starter selve polymerisasjonen. Hvis protesematerialet har en flate i kontakt med luft under herdeprotesen, vil det ytre sjiktet forbli uherdet.

2. Ved siden av denne relativt hurtige frigjøring av formaldehyd (1–7 dager) fra proteser i fuktig miljø, kan det som nevnt dannes formaldehyd ved oksydasjon av MMA restmonomer (og ureagerte metakrylatgrupper) [5, 22]. Denne oksydasjonsprosessen er meget langsom i varmpolymeriserte og autopolymeriserte materialer med BPO-/

aminsystem. Derimot er dannelsen relativ hurtig med de katalytisk virkende barbitursyresystemene. Ved siden av monomerer og formaldehyd er det identifisert få andre substanser som lekker ut av proteser. Metakrylsyre og bensoesyre er beskrevet som utlekningsprodukter sammen med den kjemisk stabile mykneren dibutylftalat i saliva [23].

Protesematerialets mulige påvirkning på den orale slimhinnen kan bero på forskjellige kliniske faktorer, hvorav én er protesens overflateruhet. Den upolerte overflaten til en varmpolymerisert protese kan inneholde en øket konsentrasjon av allergene komponenter som kunne fjernes med polering [24]. Også andre undersøkelser har vist at protesematerialets overflateegenskaper er problematiske. Det grunnleggende problemet skyldes polymerens hydrofobe overflate og høye overflateenergi [25]. Et tidlig forsøk på endre overflatens egenskaper i mer hydrofil retning ved et mikrosjikt av silisiumdioksid [26] har ikke vært vellykket. Anvendelse av et hårdere overflatebelegg med høy fornetningsgrad som er herdet med ultrafiolett (UV) stråling har heller ikke fått gjennomslag. Årsakene til dette kan være de ekstra arbeidstrinnene og at overflatehårdheten reduseres av vannopptak [27]. En gunstig effekt med et slik UV-herdet overflatebelegg er at det virker som en barriere og reduserer utlekning [27].

### Klinisk behandling av MMA/PMMA-proteser

Hos pasienter som får MMA/PMMA immediatproteser har det allerede etter et år blitt påvist store endringer i ganeslimhinnens barrierefunksjoner. Hos en tredjedel av de undersøkte tilfellene representerte disse forandringene tydelige forstadier til en egentlig inflammasjon [28]. Disse reaksjonsmønstrene kan relateres til forskjellige overflateegenskaper til MMA/PMMA-materialet.

En viktig profylaktisk faktor ved protetiske behandlinger er derfor å sørge for en effektiv rensing av protesenes overflater. En sterilisering av protesen er utelukket på grunn av materialenes egenskaper. Muligheten for å opprettholde en tilfredsstillende munnhygiene med en metakrylatprotese er avhengig av at man kan styrke proteseoverflatens mulighet til å motstå akkumulering av proteseplakk. Den mest effektive måten vil være å begrense protesens ruhet på de primære støtteflatene mot de tannløse kjevekammene og ganen. Denne overflateruheten skyldes gipsmodellens krystallstruktur som blir gjengitt i polymerflaten [29]. Ruheten kan reduseres ved å lakkere gipsmodellene før polymerisering av protesen, eller som allerede nevnt, ved lakkering av proteseoverflaten. *In vitro*-studier med overflatebehandling av gipsmo-



dellen med silikonlakk har vist at det kan oppnås en overflateruhet som er tilpasset den orale slimhinnen. Kliniske forsøk med lakking av protese-polymerens overflate viste at den anvendte lakktypen, en lyspolymeriserende akrylpolymer, bare begrenset plakkakkumuleringen for en kortere periode [30]. De data som foreligger på det nåværende tidspunkt er ennå for ufullstendige til at man kan fastlegge en klinisk prosedyre.

### Risiko for pasient og behandler

Etter mer enn 50 års anvendelse av MMA/PMMA-systemet som protesebasemateriale viser erfaringen at varmpolymeriserte proteser, hvor overflatene har blitt polert riktig, tolereres av det store flertall tannløse pasienter. Bare de pasienter som har vist kutan sensibilitet for MMA eller andre kjemiske bestanddeler i protesematerialet, er en begrenset risikogruppe som skal behandles med «non-allergene» dentalprotesematerialer.

For tannleger og andre yrkesgrupper (tannteknikere) som i deres daglige arbeid kommer i direkte kontakt med MMA og andre toksiske eller sensibiliserende komponenter i de dentale MMA-holdige produkter, er det viktig å unngå en direkte eksponering for de upolymeriserte materialene. Blant tannlegene eksisterer denne risikoen særlig blant protetikere og ortodontister. Til direkte beskyttelse av huden er det utviklet en monoglyseriddbasert salve som skal motvirke penetrering av MMA [31].

De eksisterende arbeidsprosedyrer som omfatter en fordosert blanding av MMA/PMMA og injeksjon av blandingen i kyvetten under trykk, beskytter heller ikke det tekniske personalet helt mot en kontakt med ikke-polymerisert materiale. Monomeren MMA kan sive ut i vannbadet som benyttes under polymeriseringen.

De epidemiologiske data som foreligger viser tydelig at MMA ofte forårsaker en yrkesbetinget kontaktallergi blant tannteknikere. I en undersøkelse fra Warszawa viste 11 % av de undersøkte tannteknikere tydelige tegn på kutan sensibilisering for MMA [32].

I en nordisk undersøkelse var MMA den hyppigste årsak til eksemreaksjoner hos tannteknikere [33].

### Kjemoplastiske di- og oligometakrylatbaserte protese polymerer

MMA-frie di- og oligometakrylatbaserte materialer har lenge vært i bruk innenfor klinisk odontologi som tannfyllingsmaterialer, krone-/bromaterialer og fissurforseglingsmaterialer. Slike metakrylat-systemer, som også inneholder uretan-grupper, ble introdusert i Japan og USA i 1985

som lysherdende materialer til protetiske formål [34].

I 1995 ble et produkt, Microbase, med en sammensetning som kan sammenlignes med kompositt tannfyllingsmaterialer introdusert. Ifølge opplysninger inneholder pastaen for eksempel uretandimetakrylatmonomerer med 54 % uorganiske og organiske fyllstoffer i form av polymerpulver, finmalt glasspulver og amorft silisiumdioksid [35]. Produktet leveres i lukkede kapsler.

### Nedbrytning og potensielle biologiske effekter

Foreløpig foreligger det ingen publiserte kliniske studier av disse kjemoplastiske dimetakrylat-systemene. Andre materialer med en lignende sammensetning og polymerisasjons-aktivering har imidlertid vært benyttet lenge som tannfyllingsmaterialer og krone-/bromaterialer. Blant disse materialene kjenner man tilfeller av overfølsomhetsreaksjoner overfor de dimetakrylatmonomerer som benyttes [36]. Da slike materialer, i motsetning til andre kjemoplastiske og termoplastiske protese polymerer, ikke inneholder MMA, representerer dimetakrylatbaserte protese polymerer derfor et mulig alternativ for pasienter med sensitivitet overfor MMA.

Ved korttidsforsøk har polerte overflater til slike dimetakrylatbaserte protese materialer samlet mindre plakk enn tilsvarende varmpolymeriserte PMMA-proteser. Denne effekten kunne bekreftes ved tilsvarende kliniske undersøkelser [35].

### Klinisk behandling, risiko for pasient og behandler

Da de dimetakrylatbaserte protese polymerer har vært så kort tid på markedet, foreligger det ingen kliniske studier om fordeler eller ulemper i behandlingssituasjonen. Både kliniske og laboratorietekniske prosedyrer tilsvarer dem som benyttes for fremstilling av MMA/PMMA-protese polymerer. Ifølge upubliserte toksikologiske data fra produsenten, oppfyller materialet de gjeldende internasjonale standarder.

### Termoplastiske protese polymerer

Blant alternativene til MMA/PMMA som protese materiale er en rekke transparente og pigmenterbare polymerer: fenolformaldehydharpiks (bake litt), polyamider (nylon), polyuretan, polyvinylklorid/polyvinylacetat, samt polystyren og polystyrenkopolymerer. Disse polymerene ble delvis markedsført som plater med termoplastiske masser som kunne være mykgjort med en viss mengde (5–15 %) MMA. Ved protese fremstillingen ble polymeren først gjort plastisk ved oppvarming og

deretter injisert i kyvetten under trykk. Forutsetningen for dette var spesielle kyvetter og et komplisert sprøytetøpingsutstyr. De høye omkostningene gjorde at disse materialene ikke var konkurransedyktige. Det finnes en termoplastisk polymer, polykarbonat, som har oppnådd en viss anvendelse som et alternativ til MMA/PMMA-systemene. Da denne polymeren fortsatt har odontologiske anvendelsesområder er det grunn til å omtale dette materialet nærmere.

## Polykarbonat

Kjemisk er polykarbonat til odontologisk bruk en lineær polyester av karbonsyre og bisfenol-A (2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan). Polymeren er meget stabil, men som andre lineære polymerer løser den seg i forskjellige organiske løsemidler som MMA. Den har også stor tendens til «solvent crazing». Polymeren er hard og seig og har høy trykkfasthet. Den er formstabil, tar opp lite vann og har mykningsområdet 140–330°C.

De første typer av dentalt polykarbonat viste stor tendens til spenningskonsentrasjon i kombinasjon med metalliske materialer og porselens-tenner. Dette førte til en høy feilprosent. Det viste seg også at vanddamp fra modellgipsen forårsaket skader på den sprøytetøpte polymerens overflate og hadde også negativ virkning for de mekaniske egenskapene.

Omkring 1970 ble det et stigende antall helprotebærere med «munnbrannsymptomer», som ble henvist til Aarhus Tandlægehøjskole. Den diagnostiske utredning viste at i en rekke tilfeller kunne det registreres kutan sensibilitet ovenfor MMA eller andre kjemiske komponenter som ble anvendt i MMA/PMMA-proteseene i Danmark på denne tiden. Dette forhold førte til at en av forfatterne (Svend Kaaber) i 1972 ble interessert i polykarbonat som et alternativt protese materiale. Som et kjemisk stabilt materiale var polykarbonat i kraft av sin gode estetikk også overlegen overfor det tradisjonelle erstatningsmaterialet kautsjuk.

I 1978 ble det innledet et samarbeide med et dansk laboratorium. Der hadde tanntekniker Søren Pedersen utført et utviklingsarbeide med en type sprøytetøpemaskin, som senere ble innkjøpt til laboratoriet på Aarhus Tandlægehøjskole. Frem til 1995 ble det her fremstilt ca 200 polykarbonatprotoser. I denne tiden, 1980–1995, har Aarhus Tandlægehøjskole også betjent tannlegehøyskolene i København, Malmö, Stockholm og Oslo, samt fremstilt polykarbonatprotoser (ca 70) ifølge rekvisisjon fra praktiserende danske, svenske og norske tannleger. I tillegg er det fremstilt ca 25 høreapparater av polykarbonat for øreklubbene ved danske sykehus. Dette har vært for pasienter

som har blitt sensibilisert av MMA-innholdet i høreapparater av PMMA-materialer.

For tiden blir polykarbonatprotoser bare fremstilt på Det Odontologiske Institut ved Aarhus Universitet og på det tidligere INTERDENT-laboratoriet i Faaborg på Fyn.

## Nedbrytning og potensielle biologiske effekter

Da den sprøytetekniske behandling av polykarbonat ikke krever tilsetning av myknere, er den biologisk sett bedre enn MMA/PMMA-systemene og de fleste av de andre termoplastiske protese polymerer. I motsetning til MMA/PMMA er det bare omtalt et enkelt tilfelle av allergi. Ved nærmere undersøkelse viste det seg at rester av løsemidlet metylenklorid, som var blitt benyttet ved overflatebehandlingen av protesen, var allergent [37]. Ved mikrobiologiske *in vitro*-forsøk har en glatt polykarbonatflate vist seg å være mer resistent mot mikrobiologisk nedbrytning enn varmpolymerisert MMA/PMMA.

Riktignok har det ved autoklaving av polykarbonatflasker blitt påvist xenoøstroget (hormonhermer) bisfenol-A i vannet som var i flaskene. Bisfenol-A er som nevnt en av byggestenene i dentalt polykarbonat.

## Klinisk behandling, risiko for pasient og behandler

Det har ikke blitt publisert kliniske studier som har sammenlignet polykarbonatets egnethet som protesebasismateriale med MMA/PMMA-materialer. På grunn av den kjemiske stabiliteten har polykarbonat vært godt egnet som protesebasismateriale for protebærere med ekstrem sensibilitet eller munnbrannreaksjoner mot MMA/PMMA-baserte protoser. Det samme gjelder for de tilfeller hvor det ved epikutantesting er blitt påvist kontaktallergi mot MMA og andre bestanddeler i moderne MMA/PMMA-protese materialer [19].

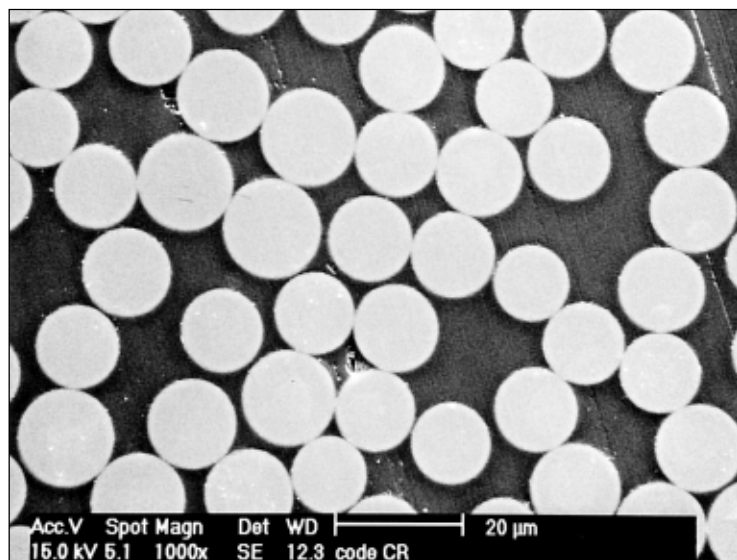
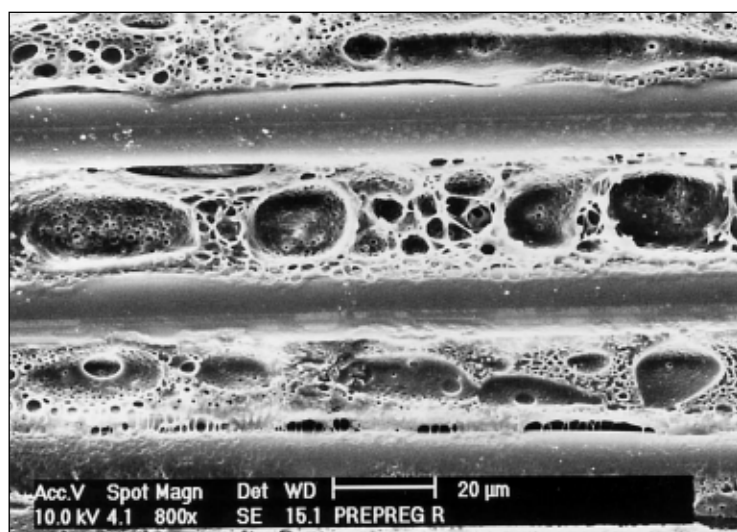
På en protetisk smerteklinikk som har vært i drift ved Tandlægeskolen i Århus siden 1976, har polykarbonat vært benyttet som alternativt protese materiale for munnbrannpasienter. Blant disse var også 38 pasienter som hadde positive epikutantreaksjoner mot sin tidligere MMA/PMMA-protese polymer. I de tilfellene hvor polykarbonat har blitt benyttet, er det oppnådd fullstendig symptomfrihet. Dette har også vært tilfellet når polymeren har blitt benyttet til pasienter med kronisk eksem i meatur acusticus externus, som har oppstått etter tidligere anvendelse av MMA/PMMA-baserte høreapparater.

I det samlede materiale på omkring 100 protebærere som har fått polykarbonatprotoser på

Tandlægeskolen i Århus, er det ikke blitt påvist avvikende intraorale vevsreaksjoner og bare få tilfeller av stomatitis prothetica. Hos fire pasienter med tidligere behandlingsfraktør stomatitis prothetica ble det først oppnådd heling etter at polykarbonatproteseene var blitt kokt flere ganger. En slik varmebehandling er mulig på grunn av polymerens høye mykningstemperatur over 140°C.

### Polymere fiberkompositter

Polymere fiberkompositter er fiberarmerte polymerer som vanligvis har bedre mekaniske egenskaper enn de tilsvarende polymerer uten tilsetning av fibre. En kompositt er et materiale med en



**Fig 3. A:** Lengdesnitt av en glassfiberbunt som er preimpregnert med porøs polymer. **B:** Den porøse polymeren blir gjennomtrukket av monomer under fremstillingen av komposittmaterialet og gir en tett sammenbindende fase.

kontinuerlig fase og en diskontinuerlig fase, dvs en polymermatrise med partikler og/eller fiber. Polymere fiberkompositter har også mange bruksområder, blant annet til sportsutrustning, i båt- og flyskrog. Anvendelsen av forsterkende fibre innen odontologi har hittil vært begrenset. En av årsakene er fibrenes dårlige binding til for eksempel MMA/PMMA-baserte materialer, da blant annet impregneringen (fuktingen) av fibrene blir vanskelig gjort av den høye viskositeten til MMA/PMMA-blandingen. Dette fører til at fiberkompositten ikke får så høy fasthet som den skulle ha. Dette problemet eksisterer ikke ved produksjon av endodontiske stifter av karbonfiberkompositt, fordi slike stifter blir produsert hos produsenten fra epoxymonomer-/oligomerblandinger med relativ lav viskositet.

Fibre som er foreslått brukt innen protetik er glassfiber, aramidfiber, UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene)-fiber og karbon-/grafittfiber.

God adhesjon mellom glassfiber og polymer er mulig ved silanisering av glassfibrene. Fordi det er vanskelig å få god adhesjon mellom polymermatriser og UHMWPE-fibrene er armeringseffekten begrenset [38]. Kompositter armert med aramidfiber er vanskelig å bearbeide mekanisk, f.eks. pusse og polere. God adhesjon kan man få med kjemisk rensede og belagte karbon-/grafittfibre [39]. Ulempen med karbon-/grafitt (C/G)-kompositter er deres svarte farge. For kliniske anvendelser blir C/G-komposittkonstruksjoner belagt med et opakt sjikt og deretter med et rosa sjikt for å oppnå en akseptabel estetikk.

Glassfibre er godt egnet på grunn av at de er fargeløse og kan silaniseres og preimpregneres med porøs polymer. Glassfiber med porøs preimpregnering finnes på markedet (Stick og StickNet, Finland) (Fig 3) og glassfiber preimpregnert med monomer (Vectris, Liechtenstein og Fibrekor, USA).

Retningen til fibrene har stor betydning for fastheten til en fiberkompositt. Når fibrene har en retning (fiberbunt) forsterkes komposittmaterialet i en retning (anisotropisk armeringseffekt). Er fibrene i to retninger (fibernet) forsterkes kompositten også i to retninger.

### Nedbrytning og potensielle biologiske effekter

Glassfiberkompositter som blir brukt i protesebasis og i temporære broer er ganske stabile mot hydrolytisk effekt av vann. Fire ukers lagring i vann reduserer bøyefastheten til kompositter med glassfiber, impregnert med porøs polymer med 15 %. Lagring i vann utover fire uker har ikke redusert bøyefastheten mer [40]. Polymere glass-



fiberkompositter er også markedsført for bruk i permanente broer. I disse systemene er glassfibrene preimpregnert med dimetakrylatmonomerer. Alle polymersystemer som er basert på for eksempel Bis-GMA absorberer relativt mye vann. Det er ikke kjent hvor stabile de markedsførte produktene (Vectris og FibreKor) er i vann. Dette må man vite om man skal anbefale slike materialer til permanente broer.

MMA/PMMA-baserte C/G-kompositter med kjemisk rene flettede fibre som er preimpregnert med en monomerblending viste ingen reduksjon i bøyefastheten etter 90 dager i vann. Etter lagring i vann viste disse C/G-komposittene ingen cytotoksisitet.

### Klinisk behandling

Avtagbare plateproteser brekker ofte under bruk. Årsaken er at polymermaterialet i protesebasis utmattes ved bruk. For å hindre plateprotesen i å brette kan protesebasis armeres. Metalltråd, som tradisjonelt er brukt til å armere protesebasis, gir ikke en effekt som ventet (Fig 4) [41]. Det finnes et behov for en materialkombinasjon som gir sterke og billige plateproteser og broer. Et slikt materiale vil ha flere indikasjoner innen geriatrisk odontologi.

Det finnes to forskjellige måter å armere protesebasis på [42]. Man kan bruke såkalt PFR (partial fibre reinforcement) eller TFR (total fibre reinforcement) (Fig 5). Ved TFR er hele proteseplaten armert, mens ved PFR er bare områder hvor bruddrisikoen er stor armert. Undersøkelser har vist at man kan få like god armering med PFR som med TFR om PFR er lokalisert riktig i protesebasis [42]. Dessuten er det lettere for tannteknikerne å bruke PFR enn TFR. PFR kan være i form av enten fiberbunt eller fibernet. Primært skulle man velge fiberbunt og fibre skulle plasseres vinkelrett på retningen til forventet brudd. Om man på forhånd ikke kan forutse retningen på bruddet, må man benytte fibernet for å armere polymeren i to retninger. I kroner bør bare fibernet benyttes, mens i broer kan både fibernet og fiberbunter benyttes (Fig 6).

Endodontiske stifter er en annen bruk for polymere fiberkompositter. Fibrene i stifter er i en retning og gir høy bøyefasthet og bøyestivhet. Til tross for at disse epoxy polymer (karbonfiber) stifter har bra mekaniske egenskaper, har undersøkelser vist at disse stiftene kanskje ikke fungerer så bra under kliniske forhold [43]. Problemet kan bestå i bindingen av polymersementer/kompositter til karbonfiberstiftene. Til tross for det, de seneste kliniske undersøkelser har vist at karbonfiberstifter kan være et bra alternativ for metallstifter [44].

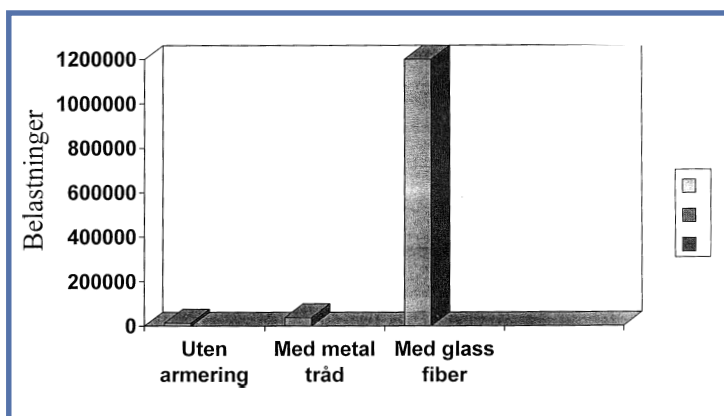


Fig 4. Forskjellige plateprotesematerialers utmattingssegenskaper ved belastning fra okklusalflaten. Metalltråd gir litt forsterkning, men fraktur skjer allerede etter 37.000 belastninger. Armering (PFR) med glassfiber preimpregnert med porøs polymer hindrer brudd og protesebasisfrakturer på motsatt side etter 1.200.000 belastninger [41].

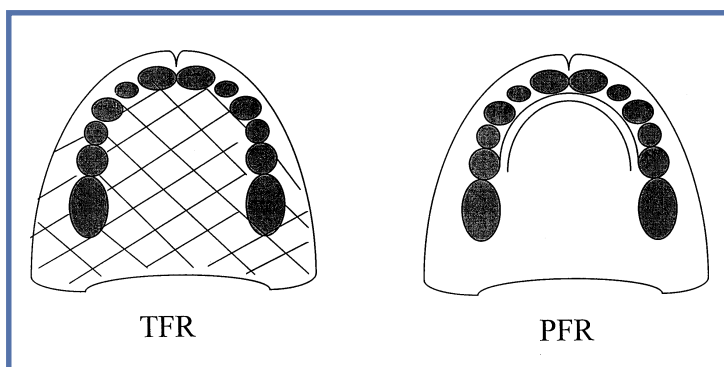


Fig 5. Fiberkomposittarmering kan defineres som TFR (total fibre reinforcement) eller PFR (partial fibre reinforcement).

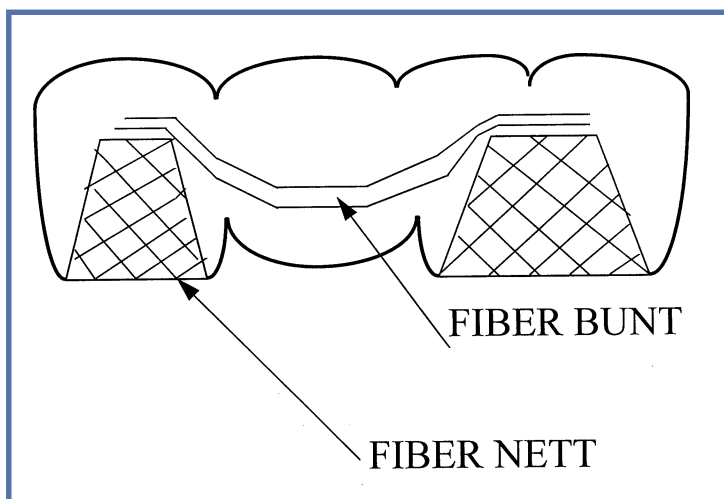


Fig 6. I temporære og semipermanente broer benyttes både fibernet (i kroner) og fiberbunter.

Glassfiberkompositter kan brukes i avtagbare proteser, temporære broer, i såkalte semipermanente broer (geroprotetiske broer) og i Marylandbroer. Det er også indikasjoner i periodonti for å bruke fiberkompositter.

C/G-fiberkompositter ble utviklet for broer på titanimplantater [39]. Kliniske studier med 27 CG-fiberkomposittbroer på 119 titanimplantater viste at etter 44 måneder var 70 % av protesene fortsatt i full funksjon [45]. Det ble konkludert med at CG-fiberarmerte broer på titanimplantater ga høy presisjon med lave kostnader og gode estetiske resultater, men at de mekaniske egenskapene for systemet ikke var helt tilfredsstillende. Det ble hevdet at potensialet for videreutvikling og standardisering av systemet var tilstede.

## English summary

### Polymers in prosthodontics

I Eysteyn Ruyter, Svend Kaaber, Pekka K Vallittu  
*Tandlækartidningen 1999; 91(4): 39–51*

The most important polymer system in prosthodontic applications is based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) powder and a mixture (liquid) of monomeric methyl methacrylate (MMA) and a cross-linking agent such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). Properties are optimal if heat-polymerization is undertaken. The time spent at 100°C is important in relation to minimization of residual monomeric MMA in the finished device. Mechanical properties, including craze resistance, depend on the processing procedure and amount of cross-linking agent. The quality of bonding of denture base polymers to synthetic polymer teeth also depends on temperatures reached during processing.

The origin of release of formaldehyde from auto-polymerized denture bases is described. To overcome limitations of MMA/PMMA-based polymers, other polymer materials have been tried in prosthetics, among others the thermoplastic polymer polycarbonate. Pre-impregnated glass-fibre-reinforced removable dentures, long-term temporary bridges, resin-bonded bridges and carbon/graphite fibre-reinforced polymer bridges on titanium implants are described.

### Referanser

3. Vallittu PK, Ruyter IE, Buykilmaz S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. *Eur J Oral Sci* 1998; 106: 588–93.
5. Ruyter IE. Release of formaldehyde from denture base polymers. *Acta Odontol Scand* 1980; 38: 17–7.
8. Reitz PV, Sanders JL, Levin B. The curing of denture

- acrylic resins by microwave energy. *Physical properties*. *Quintessence Int* 1985; 16: 547–51.
9. Ruyter IE, Svendsen SA. Flexural properties of denture base polymers. *J Prosthet Dent* 1980; 43: 95–104.
10. Koppang R, Larby RA. *Dentale akrylproteser – materialer og framstilling*. Oslo: Universitetsforlaget; 1980: 81–90.
11. Ruyter IE, Sjøvik Kleven IJ. Monomers and filler content of resin-based crown and bridge materials. *Dent Mater* 1987; 3: 315–21.
12. Büyükyilmaz S, Ruyter IE. The effects of polymerization temperature on the acrylic resin denture base-tooth bond. *Int J Prosthodont* 1997; 10: 49–54.
13. Vallittu PK, Ruyter IE. The swelling phenomenon of acrylic resin polymer teeth at the interface with denture base polymers. *J Prosthet Dent* 1997; 78: 194–9.
14. Trudsø H, Budtz-Jørgensen E, Bertram U. Four-year follow-up study on processed pour acrylic resins. *J Prosthet Dent* 1981; 44: 495–6.
16. Øysæd H, Ruyter IE. Formation and growth of crazes in multi-phase acrylic systems. *J Mater Sci* 1987; 22: 3373–8.
18. Nielsen C, Klascka F. Teststudien an der Mundschleimhaut bei Ekzemallergikern. *Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd* 1971; 57: 201–20.
19. Kaaber S, Thulin H, Nielsen C. Skin sensitivity to denture base materials in the burning mouth syndrome. *Contact Dermatitis* 1979; 5: 90–6.
22. Ruyter IE. Physical and chemical aspects related to substances released from polymer materials in an aqueous environment. *Adv Dent Res* 1995; 9: 344–7.
23. Lygre H, Solheim E, Gjerdet NR, Berg E. Leaching of organic additives from dentures in vivo. *Acta Odontol Scand* 1993; 51: 45–51.
24. Fernström ÅI, Öquist G, Söremark R. Location of the allergenic monomer in warm-polymerized acrylic dentures. Part 3. Testing of the theory of an "allergenic film" in the vestibular surface before polishing. Location of the allergenic monomer in warm-polymerized acrylic dentures. *Swed Dent J* 1982; 6: 87–91.
27. Szabó G, Valderhaug J, Ruyter IE. Some properties of a denture acrylic coating. *Acta Odontol Scand* 1985; 43: 249–56.
28. Riber E, Kaaber S. A 12-month study on changes in the barrier properties of denture-loaded palatal mucosa in immediate denture wearers. *Scand J Dent Res* 1980; 88: 250–6.
29. Ravnholt G, Kaaber S. Surface roughness of oral mucosa and its reproduction in dental materials. *J Dent* 1994; 22: 169–74.
30. Budtz-Jørgensen E, Kaaber S. Clinical effects of glazing denture acrylic resin bases using an ultraviolet curing method. *Scand J Dent Res* 1986; 94: 569–74.
33. Kanerva L, Estlander T, Jolanki R, Kyllikki T. Occupational allergic contact dermatitis caused by exposure to acrylates during work with dental prosthesis. *Contact Dermatitis* 1993; 28: 268–75.
34. Takamata T, Setcos JC. Resin denture bases: review of accuracy and methods of polymerization. *Int J Prosthodont* 1989; 2: 555–62.
35. Blumenstein E, Gaupe K, Göbel R, Musil R, Recknagel I, Schmidt M, et al. *Microbase – ein neues Material. Technologie. Konzept im Test. Teil 1: Anliegen und werkstoffkundliche Evaluation. Teil 2: Zahntechnische Erfahrungen. Plaque-Studie. Klinische Ergebnisse*. *Dent Lab* 1997; 65: 753–60, 923–33.
36. Kanerva L, Henricks-Eckerman M-L, Jolanki R, Estlander T. *Plastics/Acrylics: Material safety data sheets need to be improved*. *Clin Dermatol* 1997; 15: 533–46.

38. Takagi K, Fujimatsu H, Usami H, Ogasawara S. Adhesion between high strength and high modulus polyethylene fibers by use of polyethylene gel as an adhesive. *J Adhes Sci Technol* 1996; 10: 869–82.
39. Ekstrand K, Ruyter IE, Wellendorf H. Carbon/graphite fiber reinforced poly(methylmethacrylate): Properties under dry and wet conditions. *J Biomed Mater Res* 1987; 21: 1065–80.
40. Vallittu PK, Ruyter IE, Ekstrand K. Effect of water storage on the flexural properties of E-glass and silica fiber acrylic resin composite. *Int J Prosthodont* 1998; 11: 340–50.
41. Vallittu PK. A review of fiber-reinforced denture base resins. *J Prosthodont* 1996; 5: 270–6.
42. Vallittu PK. Glass fiber reinforcement in repaired acrylic resin removable dentures: Preliminary results of a clinical study. *Quintessence Int* 1997; 28: 39–44.
43. King PA, Setchell DJ. 7 Year clinical evaluation of a prototype CFRC endodontic post. *J Dent Res* 1997; 76: 293 (Abstract no 2235).
44. Fredrikson M, Astbäck J, Pamenius M, Arvidson K. A retrospective study of 236 patients with teeth restored by carbon fiber reinforced epoxy resin posts. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 151–7.
45. Bergendal T, Ekstrand K, Karlsson U. Evaluation of implant-supported carbon/graphite fiber-reinforced poly(methylmethacrylate) prostheses. *Clin Oral Implants Res* 1995; 6: 246–53.

Fullstendig referanseliste kan fås fra forfatterne.

### Korrespondanse

I Eystein Ruyter, Nordisk institutt for odontologisk materialprøving, Postboks 70, NO-1344 Haslum, Norge. E-mail: eystein.ruyter@niom.no