Materialien für die CAD/CAM-Technik: Die Qual der Wahl

Mit welchen Materialien sollen wir restaurieren? Diese Frage stellt sich der Zahnarzt sicherlich seit geraumer Zeit und vielleicht noch öfter seit der IDS 2013, auf der neue CAD/CAM-taugliche Werkstoffe in den Wettbewerb um die Gunst des Zahnarztes bzw. Zahntechnikers eintraten. Im folgenden Übersichtsbeitrag werden einerseits Kriterien für die fallabhängige Auswahl des Werkstoffs an die Hand gegeben, andererseits die verschiedenen Werkstoffe für die CAD/CAM-Herstellung beschrieben und eingeordnet.

Computer-aided design (CAD) und computer-aided manufacturing (CAM) waren in der Zahnheilkunde fast dreißig Jahre exklusiv an die Keramikverarbeitung geknüpft. Die stetige Weiterentwicklung der Hard- und Software, die durch mittlerweile sehr gute Passgenauigkeiten und klinische Ergebnisse überzeugt, führen zu dem Wunsch, neben den Keramiken auch etablierte (Legierungen) oder auch neuartige (Hochleistungspolymere) Werkstoffe mittels CAD/CAM-Technologie zu verarbeiten (Abb. 1). Diese Entwicklung kann als rasant bezeichnet werden, denn es fällt schwer, die Übersicht über die mittlerweile doch große Vielfalt zu behalten. Anhand verschiedener Entscheidungskriterien soll gezeigt werden, wie man ggf. leichter zu dem für den jeweiligen Patienten individuellen Optimum kommt.

Warum CAD/CAM-Verarbeitung? | Die computergestützte Zahnmedizin und Zahntechnik nimmt zwar in den Publikationsorganen einen großen Raum ein, was aber nicht unbedingt auch die Marktanteile widerspiegelt. Auch heute ist es weiterhin legitim – und immer noch Mainstream – konventionell zu arbeiten. Dennoch gibt es einige gute Gründe, über den Einstieg in die CAD/CAM-Welt nachzudenken.

Betriebswirtschaftliche Gründe | Das Hauptproblem der (zahn-)medizinischen Versorgung in Deutschland sind die ständig steigenden Kosten, wobei daran in nicht unerheblichem Maße auch Nebenkosten beteiligt sind, die nicht direkt die eigentliche zahnmedizinische und zahntechnische Leistungserbringung betreffen; hier seien u. a. steigende Kosten im Bereich der Hygiene, Verwaltung, Qualitätssicherung und Personal genannt.
Die Einführung einer automatisierten Fertigung kann dazu beitragen, das Zahntechnikhandwerk am Standort Deutschland zu sichern, da zwar durch die Automatisierung ein gewisser Anteil an Arbeitsplätzen eingebüßt wird, aber dafür weiter auch vor Ort produziert werden kann. Die Zahntechnik entwickelt sich so immer mehr zu einem Mittelding zwischen reinem Handwerksbetrieb mit individueller Fertigung eines Einzelstücks und einem Unternehmen mit industriellen Komponenten.

Volkswirtschaftliche Gründe | Für die Anfertigung kleinerer Restaurationen ist heutzutage die Chairside- oder „in-office"-Lösung eine durchaus überlegenswerte Alternative. Hier wäre es tatsächlich legitim, den Slogan von „One tooth in one hour" seriös aufzugreifen.
Die Vorteile für den Patienten liegen darin, dass er nur einmal kommen muss, was Arbeits- oder Freizeit schont, und auch in der Zahnarztpraxis spart man zusätzliche Arbeits- und Organisationszeiten: Allein das Nicht-Anfertigen-müssen von Provisorien hat nicht nur wirtschaftliche, sondern auch medizinische Vorteile.

Werkstoffkundliche Gründe | Gusstechnik, Polymerisation und Keramikpulversinterung sind verarbeitungsanfällige Prozesse. Je besser die Verarbeitungsbedingungen sind, umso hochwertiger ist das resultierende Werkstoffgefüge. Durch die CAD/CAM-Technologie ist die Verantwortung für die Werkstoffqualität an die Industrie gegangen; diese kann unter industriellen Bedingungen für eine dauerhaft qualitätsgesicherte Verarbeitung der Rohstoffe sorgen und somit die idealen Werkstoffeigenschaften zur Verfügung stellen. Der Zahntechniker oder auch Zahnarzt ist nicht mehr auch noch Produzent eines Werkstoffes, was bei Regressen die klare Zuordnung der Verantwortlichkeiten vereinfacht.

Behandlungstechnische Gründe | Ein wesentlicher Vorteil der CAD/CAM-Technologie liegt in der problemlosen Speicherung der Abformung: Liegt einmal eine saubere Präparation vor, kann der erstellte Datensatz beliebig oft verwendet werden, um Restaurationen anzufertigen, solange

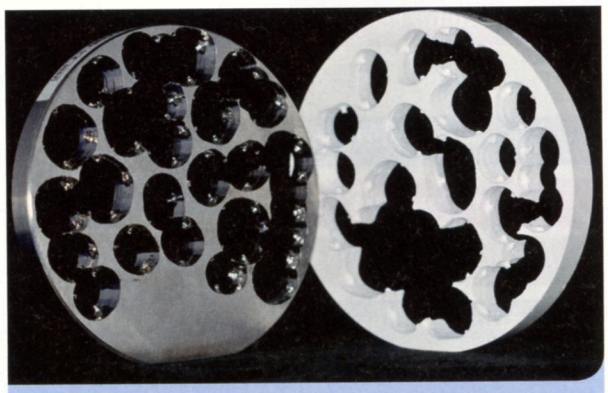

Abb. 1: Die CAD/CAM-Verarbeitung eröffnet neue Werkstoffdimensionen.

eine Veränderung am Stumpf nicht mehr notwendig wird. Dies ist gerade bei aufwendigen Fällen von erheblichem Vorteil, wenn Bisslageänderungen über den Zahnersatz erfolgen oder im Rahmen der Therapie craniomandibulärer Dysfunktionen mehrfach Restaurationen angefertigt werden müssen. Den Patienten bleibt so eine Reihe von Abformungen erspart. Auch bei Defekten von endgültigen Restaurationen kann problemlos eine Neuanfertigung erfolgen, ohne dass eine erneute Abformung vonnöten sein muss. Dies bringt sowohl dem Behandler als auch dem Patienten und der Solidargemeinschaft eine nicht unwesentliche Kostenersparnis.

Werkstoffauswahl | Die CAD/CAM-Verarbeitung eröffnet neue Werkstoffdimensionen, da jetzt Materialien eingesetzt werden können, die zuvor unter den Bedingungen und den Möglichkeiten des Dentallabors nicht bereitzustellen waren. Alle traditionellen Materialhersteller haben erkannt, dass hier neue Perspektiven für eine noch bessere Patientenversorgung eröffnet worden sind.

Mit der Bereitstellung zahlreicher neuer Werkstoffe hält aber leider nicht die Anzahl der zuvor durchgeführten Studien Schritt. Andererseits muss aber auch angemerkt werden, dass nur in einigen wenigen Fällen tatsächlich eine neue Werkstoffklasse mit ganz neuen Indikationsspektren geschaffen wurde. Im Wesentlichen sind es Modifikationen der bereits zur Verfügung stehenden Werkstoffgruppen.

Interessant ist das Angebot einiger Hersteller, sozusagen im Hybridverfahren vorzugehen: Fräswachse bzw. auch ausbrennbare Kunststoffe werden angeboten, die eine CAD/CAM-Herstellung von Gerüsten für die gusstechnische Verarbeitung ermöglichen (Abb. 2). Es besteht hier weiterhin der Vorteil, den vorhandenen Datensatz bei unveränderter Stumpfsituation immer wieder verwenden zu können; dennoch werden die erwähnten Nachteile der Gusstechnik in Kauf genommen. Diese Strategie ist aus werkstoffkundlicher Sicht schwer nachvollziehbar, mag aber betriebswirtschaftliche Gründe haben.

Auswahlkriterien | Im Folgenden seien noch einmal die wesentlichen Auswahlkriterien für die angebotenen Werkstoffe kurz genannt, die zwar seit Jahrzehnten bekannt sind, häufig aber nicht in aller Konsequenz beim Planungsgespräch abgearbeitet werden.

Wunsch und Anliegen des Patienten | Wie immer steht eine sorgfältige Anamneseerhebung am Beginn der Behandlung, bei der es herauszufinden gilt, welche Vorstellungen der Patient von seinem Zahnersatz hat. Durch das Informationsangebot des Internets sind viele Patienten gedanklich vorgebahnt. Je aufwendiger die notwendige Versorgung wird, umso mehr müssen diese individuellen Vorstellungen des Patienten eruiert werden, um schon im Vorfeld eventuell vorhandene Irrtümer des Patienten auszuräumen.

Der Zahnarzt muss herausfinden, welcher Wunsch des Patienten im Vordergrund steht: zahnfarbene Restauration, Langlebigkeit(sgarantie), Substanzschonung? Und welche finanziellen Möglichkeiten hat der Patient? Auch diese Frage gilt es zu beantworten.

Letztendlich ist eine Behandlung nur dann auf guter Grundlage, wenn sich beide Seiten sicher sind, aus der jeweiligen Sicht heraus den besten Kompromiss gefunden zu haben. Dabei muss auch der Zahnarzt seinen Standpunkt klar darlegen, denn im Falle des Regresses steht nicht die Wunschvorstellung des Patienten im Mittelpunkt, sondern die Fachkompetenz des Zahnarztes für die Indikationsstellung des jeweiligen Werkstoffes.

Die Indikationsstellung kann anhand der folgenden Fragenliste zur Gebisssituation, zur gewünschten Dauerhaftigkeit

Zur Verfügung stehende CAD/CAM-Materialien

I. Klinisch einsetzbar

Metallische Werkstoffe:	Titan: Grade 2,4,5	Co-Cr-Mb: - gefräst - lasergesintert - Sintermetall	Goldlegierungen	
Keramische Werkstoffe:	Feldspatkeramiken	Glaskeramiken - Leuzitverstärkte Glaskeramiken - Lithiumdisilikatkeramik - Lithiumdisilikatkeramiken (zirkoniumdioxidverstärkt)	Infiltrationskeramik - Al_2O_3 - Al_2O_3/ZrO_2	Polykristaline Oxidkeramiken - Al_2O_3 - ZrO_2
Polymerwerkstoffe:	PMMA PMMA hochvernetzt	UDMA/BisGMA	Glasfaser/ Epoxidharz	PEEK	Resin-Nano-Keramik

II. Hilfsmittel Dentallabor

Polymerwerkstoffe: **Wachs:** für Dentalguss	PMMA: ausbrennfähig > Guss	Polyurethan: Modellherstellung

PPospiech 2014

Abb. 2

der geplanten Restauration, zur Ästhetik, zu eventuellen Unverträglichkeitsreaktionen und bereits im Munde des Patienten vorhandenen Materialien erfolgen.

Gebisssituation

- Neben den subjektiven Vorstellungen des Patienten ist der objektive Bedarf festzustellen. Ist eine prothetische Therapie überhaupt notwendig?
- Geht es um herausnehmbaren oder doch noch festsitzenden Zahnersatz ggf. mit der Einplanung von Implantaten? Festsitzender Zahnersatz ist zwar wünschenswert, aber nicht immer die bessere Alternative.
- Welche Belastungen sind zu erwarten? (Höhe der Beißkräfte? Bruxismus?)

Behandlungsphase

- Handelt es sich um aufwendige Rekonstruktionen, die temporäre, semipermanente oder dauerhafte Restaurationen erfordern?
- Wie lange sollen die auszuwählenden Werkstoffe eingesetzt werden?

Ästhetik

- In welchen Bereichen sollen die Werkstoffe eingesetzt werden?
- Legt der Patient großen Wert auf einen zahnfarbenen Werkstoff?

Unverträglichkeitsreaktionen

- Liegt ggf. ein Allergiepass vor?

Vorhandene Restaurationen

- Welche Werkstoffe, insbesondere Legierungen, befinden sich schon in der Mundhöhle?
  Die Materialvielfalt sollte so weit wie möglich eingedämmt werden.

Werkstoffe | Betrachtet man die aufgeführten Werkstoffe, so erkennt man, dass viele klassische und klinisch bewährte Werkstoffe den Weg in die CAD/CAM-Verarbeitung gefunden haben. Ihre Indikation wird damit nicht erweitert, aber die Materialqualität wurde verbessert.

Titan | So könnte der Werkstoff Titan eine „zweite" Chance bekommen, was durchaus sinnvoll ist, wenn man die Werkstoffvielfalt eindämmen und korrosionsfreie Werkstoffe verwenden will.
Insbesondere in Verbindung mit der Implantologie, die ja fest auf dem Werkstoff Titan gegründet ist, sollte über Suprakonstruktionen aus Titan nachgedacht werden, da nun nicht mehr die mit dem Titanguss einhergehenden Probleme bestehen, die der weiten Verbreitung des Werkstoffes entgegenstanden. Bei nüchterner Betrachtung stehen der Verwendung von Titan eigentlich nur die ästhetischen Probleme im Wege. Die Ein-Werkstoff-für-alles-Strategie ließe sich zumindest für die festsitzenden implantatgestützten Restaurationen gut verwirklichen.

Legierungen | Auch bei der Verwendung hochgoldhaltiger Legierungen ist – mit Ausnahme der Materialpreise – durchaus eine Verbesserung mit der CAD/CAM-Fertigung zu sehen, insbesondere wenn es sich um großvolumige Restaurationen handelt. Lunker, Porositäten und Spannungen sowie ein dementsprechend auch massereiches Gusskanalsystem gehören damit der Vergangenheit an. Dies gilt natürlich auch für die Verwendung von CoCrMb-Legierungen, die in drei verschiedenen Verfahren verarbeitet werden können: Lasersinterung, Fräsung aus dem fertigen Legierungsblock oder als Sintermetall. Dies ändert nichts an der Indikationsstellung, denn die werkstoffkundlichen Parameter sind gleich. Für den Zahnarzt ist es wichtig, dass die Restaurationen passen, in perfekter Verarbeitungsqualität und in akzeptabler Zeit geliefert werden.

Keramische Werkstoffe | Die in Abbildung 3 dargestellte Aufteilung der keramischen Werkstoffe wurde gegenüber der ersten Version 2006 [1] modifiziert, weil gerade im glaskeramischen Bereich neue Werkstoffe hinzugekommen sind. Seit 2013 sind zirkoniumdioxidverstärkte Lithiumsilikatkeramiken (Celtra Duo/Dentsply DeTrey, Konstanz, und Suprinity/VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen; als Ergebnis gemeinsamer Entwicklung) auf dem Markt erhältlich, die nach Herstellerangaben zu einem besseren Langzeitverhalten gegenüber den Lithiumdisilikatkeramiken führen, wobei hier nur auf Sechsmonats-In-Vitro-Daten zurückgegriffen werden kann. Auch die Gruppe der Hybridkeramiken ist seit 2012 neu im Markt, wobei es sich hier um ein kunststoffinfiltriertes, mit Aluminiumoxid modifiziertes Silikatglas handelt (Enamic/VITA Zahnfabrik).
Beide Werkstoffe eröffnen aber im eigentlichen Sinne keine neue Werkstoffklasse, da weder eine neue Indikation noch eine substanzschonendere Vorgehensweise aus den vorliegenden Daten ersichtlich ist. Vielmehr fehlt es dringend an klinischen Studien, um überhaupt Aussagen treffen zu können.
Da aber die vorliegenden In-vitro-Daten der neuen Werkstoffe mit den In-vitro-Daten bewährter Werkstoffe verglichen werden können, sind zumindest solche Rückschlüsse erlaubt, dass wohl zumindest eine ähnliche klinische Bewährung denkbar ist, wie wir sie von den bewährten Materialien kennen, da sie nach internen In-vitro-Messungen teilweise bessere Ergebnisse aufweisen.
An den wesentlichen klinischen Behandlungsmaßnahmen ändert sich aber nichts. Auch für die neuen zirkonverstärkten Lithiumsilikatkeramiken wie auch die Klasse der Hybridkeramik ist eine Mindestwandstärke für Kronen von 1,0 mm gefordert; neue Indikationsgebiete wurden auch nicht eröffnet. Im Gegenteil, es wird Wert auf die Verwendung von Befestigungskompositen gelegt, was in der Regel mehr Aufwand und eine höhere Techniksensitivität gegenüber dem klassischen Zementieren bedeutet. Hier liegt immer noch ein eindeutiger Vorteil bei den – auch klinisch bewährten – Lithiumdisilikatkeramiken.
Nun obliegt es der Offenheit für Neues oder auch der Experimentierfreude des Zahnarztes zusammen mit seinem Zahn-

techniker, inwieweit andere Transluzenzen oder Verarbeitungsaspekte wie kürzere Schleifzeiten den Ausschlag für eine Materialauswahl geben.
Zusammengefasst kann man sagen, dass sie wohl nicht schlechter als die bewährten Werkstoffe sind. Inwieweit sie eine signifikante Verbesserung bringen, muss die Klinik zeigen. Dies gilt auch für den Werkstoff LAVA Ultimate, der mit unterschiedlichsten Namen belegt wird: Es wird von „Verbundkeramik", „Resin-Nano-Kermik", „CAD/CAM-Restaurationsmaterial" gesprochen und soll wohl eine Keramik suggerieren. Aber es ist ein Komposit, welches sicherlich eine einzigartige neue Verbundtechnologie mit den Keramikfüllern aufweist, aber eben keine Keramik ist. So ist das Material auch nicht aufbrennfähig, sondern es kann und darf nur mit Kompositmaterialien modifiziert (verblendet) werden. Deshalb findet es in der Abbildung 3 auch keinen Platz. Von der Materialklasse entspricht es also eher einem höchstgefüllten Seitenzahnkomposit, was auch die mechanischen Daten angeht. Der klare Vorteil gegenüber den direkt im Mund zu verarbeitenden Kompositen ist natürlich die perfekte Polymerisation, Gefügequalität und Materialdichte, die nur durch die industrielle Fertigung erreicht werden kann. Somit ist das Material auch für die permanente Versorgung mit Kronen, Inlays und Veneers freigegeben.
Der interessanteste Aspekt liegt aber im propagierten „Stoßdämpfereffekt" in Verbindung mit der Implantatversorgung, welchen in ähnlicher Weise auch VITA für seinen Enamic-Werkstoff propagiert. Hier sollen durch den Kompositanteil Dämpfungseigenschaften zum Tragen kommen, der sozusagen die fehlende Dämpfung eines Sharpeyschen Faserapparates beim natürlichen Zahn kompensiert. Ob und wie dieser Effekt klinisch zum Tragen kommt, muss leider auch erst die Zukunft zeigen. Auch hier fehlt es noch an klinischen Studien.

PEEK | Polyetheretherketon (PEEK) wird seit ca. 15 Jahren in der Medizin verwendet und dient dort als Implantatmaterial, da es die Vorzüge einer hohen Biokompatibilität, titanähnlicher Röntgentransluzenz und eines knochenähnlichen Elastizitätsmoduls aufweist [2-4].
Die nicht-metallische, weiße Farbe, die gute Bearbeitbarkeit und die mechanische Stabilität haben dazu geführt, dass auch in der Zahnmedizin Einheilkappen und temporäre Abutments aus PEEK gefertigt und eingesetzt werden, die industriell hergestellt wurden.
Auch bei diesem Werkstoff ist es erst mit der CAD/CAM-Verarbeitung möglich, individuell gefräste Restaurationen herzustellen bzw. beim Injektionsverfahren auch dünne Strukturen wie Transversalverbinder im Oberkiefer zu fertigen.
Mittlerweile liegen auch schon einige In-vitro-Studien vor [5-7], die sich mit der Stabilität und Dauerhaftigkeit von Einzelkronen und dreigliedrigen Brücken beschäftigt haben und zu guten Ergebnissen kamen, die eine klinische Anwendung als Langzeitprovisorien rechtfertigen. Klinische Studien zu individuell angefertigten Restaurationen liegen aber auch in diesem Falle leider nicht vor.

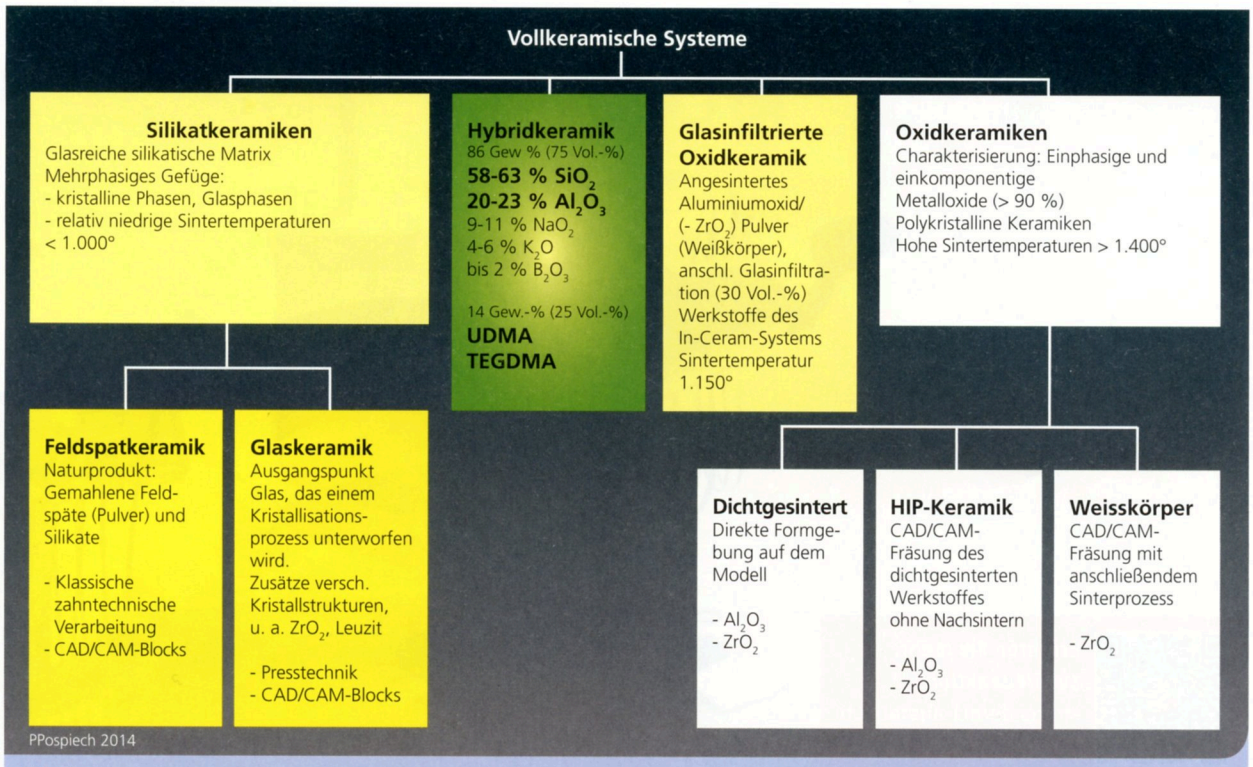

Abb. 3

Abschließende Bemerkungen | Die vorausgegangenen Betrachtungen haben primär die neuen Möglichkeiten mit der CAD/CAM-Verarbeitung von Werkstoffen diskutiert. Es sei aber abschließend angemerkt, dass absolute Problemfreiheit natürlich nicht herrscht: Nicht alle Strukturen und Konturen sind aufgrund der Werkzeuggeometrie so gut fräsbar wie sie gusstechnisch dargestellt werden können. Deshalb ist in vielen Fällen durchaus auch weiterhin eine konventionelle Vorgehensweise angezeigt. Viele neue Werkstoffe sind klinisch nicht ausreichend lange erprobt. Hier sollte man sich in jedem Fall streng an die Herstellerrichtlinien halten, um im Falle eines Misserfolges auf der sicheren Seite zu sein bzw. auch den Patienten über die Lage aufklären.
Der Erfolg einer Restauration – und das sei auch noch einmal angemerkt – steht und fällt aber nicht unbedingt allein mit dem Werkstoff, sondern mit dem Team aus Zahnarzt und Zahntechniker. Gute Präparationen und Abformungen sind Voraussetzungen für eine passgenaue Restauration. Die optimale Werkstoffverarbeitung mit ausreichendem Zeitansatz sind die Erfolgskriterien im Labor.
Die CAD/CAM-Verarbeitung mit den industriellen vorgefertigten Materialien liefert dazu einen guten Beitrag reproduzierbarer Werkstoffqualität und damit Qualitätssicherung. Und damit sind wir beim Ausgangspunkt der Überschrift angekommen: Das angebotene Spektrum der Werkstoffe ist breit, die Werkstoffe sind sicher in ihrer Indikationsklasse gut, der Verarbeiter spielt eine wesentliche Rolle. Die angesprochenen Auswahlkriterien erleichtern sicher die Qual der Wahl – aber sie befreien uns nicht davon. Denn es ist, wie wir alle wissen:

In Qualität steckt Qual.

Literaturliste unter www.zmk-aktuell.de/literaturlisten

Korrespondenzadresse:
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
Klinik und Poliklinik für die ZMK
Prof. Dr. Peter Pospiech
Pleicherwall 2
97070 Würzburg
E-Mail: Pospiech_P@ukw.de

Prof. Dr. Peter Pospiech
1982–1987 Studium der Zahnmedizin an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf
1987–1990 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität Regensburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. h. c. W. Gernet)
1988 Promotion in Düsseldorf zum Thema „Vollkeramik-Kronen aus Dicor-Glaskeramik"
1989 Studienaufenthalt an der University of Adelaide (Australien)
1991-2002 Oberarzt an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der LMU München
1997 Habilitation: „Klinische und werkstoffliche Untersuchungen zur vollkeramischen Klebebrücke"
1999 Gründungsmitglied und wissenschaftlicher Beirat der AG Keramik
1999-2000 Forschungsaufenthalt an der University of Washington in Seattle (USA)
2000 Jahresbestpreis der DGZMK
2002 Direktor der Klinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde und Vorklinische Zahnmedizin der Universität des Saarlandes
2009 Ruf an die Charitè: 2011 abgelehnt
2011 Ruf an die Danube Private University in Krems (Österreich) angenommen
2012 Mitglied des Wehrmedizinischen Beirates
2012-2013 Ltd. Oberarzt an der Poliklinik für Prothetik des Universitätsklinikums Carl Gustav Carus der TU Dresden
Seit 01.09.2013 Stellvertreter des Direktors der Klinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität Würzburg

Fachinformationen, Abrechnungs-, Rechts- und Steuertipps bietet Ihnen der 14-tägige Newsletter der ZMK
www.zmk-aktuell.de/newsletter

Peter Pospiech:
Materialien für die CAD/CAM-Technik. Die Qual der Wahl

Literatur:

1. Kern M, Kohal R, Mehl A, Pospiech P, Frankenberger R, Reiss B, Wiedhahn K, Kunzelmann KH: Vollkeramik auf einen Blick. 1. Aufl. AG Keramik, 2006

2. Abele E, Dietz S, Santin R: Untersuchungsergebnisse zur Entwicklung eines optimierten Fräswerkzeuges zur CoCr-Bearbeitung. Quintessenz Zahntech 2012; 38: 720-727

3. Eschbach L: Nonresorbable polymers in bone surgery. Injury 2000: Suppl 4: 22-27

4. Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim HB, Turner HS: Polyetheretherketone as abiomaterial for spinal applications. Biomaterials 2006; 27: 324-34

5. Kurtz SM, Devine JN: PEEK biomaterials in trauma, orthopedic and spinal implants. Biomaterials 2007; 28:4845-4869

6. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle ChrHF: The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. Applied Surface Science 258 (2012) 7213-7218

7. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin P: Polyetheretherketone – A suitable material for fixed dental protheses? J Biomed Mater Res Part B 2013:101B:1209-1216

8. Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-Wolf S, Kern M: Resin bonding three types of polyaryletherketones (PAEKs) – Durability and influence of surface conditioning. Dent Mater 30, (2014) 357-363