

# Der problematische Umgang mit lichthärtenden Dentalmassen in der Porzellanrestaurierung

**Stefan Drescher**

Nach einer allgemeinen Analyse des Werkstoffsystems lichthärtender Komposite auf der Grundlage ausgewählter Literatur und eigener Untersuchungen weist der Autor nach, dass Produkte dieser Werkstoffgruppe für eine museumsgerechte Restaurierung nicht geeignet erscheinen. Die durch den Hersteller publizierten Daten zu „Restaurit“ werden im Überblick dargestellt. Bei „Restaurit“ handelt es sich um ein farbmodifiziertes, lichthärtendes Dental-Komposit, welches zur Ergänzung von Fehlstellen an Porzellan eingesetzt werden soll. Mit seiner unzulänglichen Reversibilität, seiner unakzeptablen Polymerisationsschrumpfung und unzureichenden Alterungsbeständigkeit wird dieses Material nicht den Anforderungen des Standeskodex als Teil der E.C.C.O.-Berufsrichtlinien für Restauratoren gerecht.

## *Problems in the use of light-setting dental resins in the restoration of porcelain.*

*After a general examination of light-setting composites on the basis of selected literature and investigations by the author, it is shown that products of this group of materials do not appear suitable for the restoration of museum objects. The technical specifications of "Restaurit" as published by the manufacturer will be outlined. "Restaurit" is a colour modified dental composite which is hardening by light. It has been recommended for completing voids in porcelain. With its unacceptable polymerization shrinkage, its unsatisfactory reversibility and its inadequate resistance to aging, this material is not in accordance with the requirements of the E.C.C.O. Professional Guidelines.*

Aus wirtschaftlichen Gründen können nur in den seltensten Fällen Werkstoffe speziell für den Einsatz im Rahmen der Erhaltung bzw. Wiederherstellung von Kunst- und Kulturgütern entwickelt werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bewährte Werkstoffe aus der Industrie hinsichtlich ihrer Eignung für restauratorische Zwecke zu untersuchen und gegebenenfalls verantwortungsvoll einzusetzen, wobei die Werkstoffbesonderheiten des zu restaurierenden Objektes größte Beachtung finden müssen.

Ein solches Material soll hier diskutiert werden: „Restaurit“ – ein modifiziertes, lichthärtendes Kompositmaterial zur Ergänzung von Fehlstellen an musealen Porzellanobjekten. Es wurde im Band 1/2006 der Zeitschrift „Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut“ des Verbandes der Restauratoren durch Michael Neumann (Megadenta GmbH Radeberg) im Zusammenhang mit einer Veröffentlichung zum Fachgebiet Porzellanrestaurierung vorgestellt.<sup>1</sup> Die in diesem Beitrag vermittelten werkstofftechnischen Informationen erscheinen unzureichend und berücksichtigen kaum restauratorische Gesichtspunkte, die bei der Auswahl von Restaurierungsmaterialien zu beachten sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, ausgehend von der Charakterisierung des zu restaurierenden Werkstoffes Porzellan, einen allgemeinen Überblick über die Spezifikation der lichthärtenden Dentalmassen zu geben, der dem Restaurator bei der Entscheidung über den Einsatz dieses Dentalproduktes Hilfestellung leisten soll.

## **Charakterisierung des Werkstoffes Porzellan aus restauratorischer Sicht**

Zum allgemeinen Verständnis sollen hier einige ausgewählte werkstofftechnische Gesichtspunkte zum Porzellan in Erinnerung gerufen werden, die mit der behandelten Problematik im Zusammenhang stehen.

Porzellan wird allgemein als ein tonkeramischer Werkstoff mit einem dichten, weißen, mehr oder weniger transparenten,

glasierten Scherben charakterisiert. Eine Besonderheit stellt das unglasierte Porzellan dar, das auch als Biskuit- oder Parianporzellan bezeichnet wird.

Der Scherben besteht nach dem Glattbrand zu 40–70 % aus einer Glasphase. Der Rest besteht aus einer Kristallphase, die eine mehr oder weniger stark ausgeprägte geschlossene Mikroporosität aufweist. Diese Mikroporen sind auf den Bruchflächen von Bruchstücken mit dem Rasterelektronenmikroskop deutlich sichtbar.

Ein auf dem Porzellanscherben befindlicher Glasurüberzug bildet im Grenzbereich zwischen Scherben und Glasur eine sehr feine Zwischenschicht. Diese 10–50 µm dicke Übergangsschicht besteht aus nadelförmigem Mullit, der von flussmittelreicherer Glasurschmelze – die auf den Scherben lösend wirkt und sich mit der Schmelzphase des Scherbens vermischt – umgeben ist. Auf dieser Zwischenschicht liegt der Glasurbereich, der in der Regel von Mikroblassen durchzogen ist, die bis in die Zwischenschicht hineinreichen.

Resultierend aus der feuchtbildsamen Formgebung, der Trocknung und dem Brennprozess sowie den unterschiedlichen Materialeigenschaften von Scherben und Glasur weist jeder keramische Gegenstand eine mehr oder wenige große innere Spannung auf, die im ungünstigsten Fall bereits zu Produktionsfehlern – wie z.B. Rissen oder Deformationen – führen kann. Diese Spannungen und die für keramische Gegenstände charakteristische Sprödigkeit sind letztendlich auch die Ursache für das Brechen beispielsweise eines Porzellangegenstandes bei nur geringster Krafteinwirkung an einem besonders kritischen Punkt, was durch folgende zwei Beispiele recht anschaulich dokumentiert wird:

– Culham, Notman und Tennent berichten unter dem Titel „Tension releases: An ‘exploding’ Chinese vase“<sup>2</sup> von einer Vase, deren Boden versehentlich nur leicht an den Arbeitstisch gestoßen wurde, woraufhin das Stück in viele kleine Scherben zerfiel, was bei der Geringfügigkeit der Krafteinwirkung niemals zu erwarten gewesen wäre.

- Ein mir befreundeter Keramiker hatte mit Kristallglasuren experimentiert und freute sich darüber, dass er die hergestellten Porzellanvasen fehlerfrei aus dem Brennofen nehmen konnte – nach einigen Wochen musste er allerdings feststellen, dass alle Vasen ohne einen auf den ersten Blick erkennbaren Grund gerissen im Regal standen. Hier lag die Ursache in Spannungen zwischen Glasur und Scherben.

### Bisherige Versuche mit Dentalkompositen

Untersuchungen zur Einsatzfähigkeit lichthärtender Komposite auf dem Gebiet der Porzellanrestauration hat es in den vergangenen Jahrzehnten hin und wieder gegeben. So führte auch der Autor 1995 entsprechende Versuche durch, die bezüglich der optischen Wirkung des vernetzten Materials sehr gute Ergebnisse erbrachten. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Komposite – unabhängig von Hersteller und Marke – eine mehr oder weniger starke Schrumpfung während der Polymerisation aufweisen und später nur eine mechanische Abnahme durch Schleifen auf Grund der hohen chemischen Beständigkeit alter Komposit-Ergänzungen möglich war. Gerade in Vertiefungen verbleibende Kompositreste gefährdeten während des Ausschleifens die Originalsubstanz. Daraus ergab sich, dass eine vollständige Reversibilität nicht gegeben war. Die Möglichkeit einer thermischen Behandlung eines Objektes zur Entfernung von Kompositergänzungen war bekannt, wurde aber aus später zu erörternden Gründen („Saubrand“) praktisch ausgeschlossen. Eine Publizierung der Untersuchungen erschien mir auf Grund der Ergebnisse, die den Werkstoff für den Einsatz an Kulturgut als ungeeignet erscheinen ließen, nicht relevant.

Auch in den Niederlanden wurden 1996 Überlegungen zu den Einsatzmöglichkeiten lichthärtender Dentalkomposite als Ergänzungswerkstoff für Fehlbereiche an Porzellanobjekten angestellt, die jedoch nicht über Zitate bis dato unveröffentlichter wissenschaftlicher Projektthesen durch van Lookeren Campagne hinausgingen.<sup>3</sup>

### Werkstoffsystem der Dentalkomposite

Haupteinsatzgebiet dieser Materialien ist die Herstellung von Zahnfüllungen, so genannten Inlays, in der zahnärztlichen Praxis und im Dentaltechnikbereich.

Die lichthärtenden Kompositwerkstoffe setzen sich nach [13<sup>4</sup> und 14<sup>5</sup>] aus einer Kunststoffmatrix und ultrafeinsten Füllstoffen zusammen.

Hauptbestandteile der Kunststoffmatrix sind:

- Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat (Bis-GMA-Monomer) – es wird heute oft durch Urethandimethacrylat (UDMA) ersetzt, wodurch zwar eine höhere Flexibilität und Zähigkeit im Vergleich zu Bis-GMA erzielt, gleichzeitig aber auch der Zusatz von UV-Stabilisatoren<sup>5</sup> zur Verhinderung von Verfärbungen notwendig wird;
- Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) oder Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA) – hierbei handelt es sich

um dünnflüssige Acrylate, die als Verdünnungsmittel eingesetzt werden;

- Diketone (z.B. Kampferchinon) und Benzoinalkylether – sie dienen als Starter der Photopolymerisation.

Füllstoffe in Korngrößen zwischen 5 nm bis 20 µm sind in die Kunststoffmatrix eingebettet und beeinflussen die Härte und Festigkeit des Materials. Als Beispiele seien hier genannt:

- Splitterpolymerisat;
- hochdisperse SiO<sub>2</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-Verbindungen;
- Nano-Siliciumdioxid;
- Bariumglas;
- Strontiumglas

Nach Peters<sup>6</sup> erfolgt die Polymerisation dieser Werkstoffe in drei Stufen:

1. Startreaktion (initiation) – „Hierzu sind den Kompositen sogenannte Initiatoren beigegeben, die durch Zerfall die notwendigen Radikale bereitstellen. Unabhängig von der Art der Bildung des freien Radikals, bindet sich dieses an ein Monomermolekül, indem es die Doppelbindung öffnet und das freiwerdende Elektron an das Ende der sich bildenden Kette transferiert.“
2. Wachstumsreaktion (propagation) – „Dieses Monomermolekül ist nun aktiviert und kann sich mit einem weiteren Monomermolekül unter Freisetzung eines Elektrons, das wiederum an das Ende transferiert wird, verbinden. Binnen weniger Sekunden addieren sich tausende von Molekülen und es kommt zur Bildung eines Makroradikals.“
3. Abbruchreaktion (termination) – „Der Abbruch der Reaktion kann durch das Aufeinandertreffen von zwei Radikalen (Kombination oder Disproportionierung) oder durch die Begegnung eines Initiatorradikals mit einem Kettenende zustande kommen.“

Die Einteilung der unterschiedlichen Systeme kann nach verschiedenen Gesichtspunkten, die u.a. auch das Korngrößenspektrum der Füllstoffe – Micro- bzw. Nanofüller – berücksichtigen, erfolgen. Feinste Füllstoffe bewirken eine optimale Polierbarkeit des Kompositmaterials nach der Aushärtung. Ein zu großer Anteil von Nanopartikeln führt jedoch zu einer Verdickung der Polymermatrix und setzt die Aufnahmefähigkeit von Füllstoffen auf etwa 50 % herab. Ein möglichst hoher Füllstoffanteil wird jedoch angestrebt, um entsprechende Festigkeitswerte und eine Minimierung der Polymerisationsschrumpfung zu erreichen.

Nach den Polymerisationsvarianten wird eine Einteilung in drei Hauptgruppen vorgenommen:

- Chemisch-härtende Composite (Markteinführung nach 1942) vernetzen in ca. 4 Minuten nach dem Zumischen einer Aktivatorkomponente;
- lichthärtende Composite (Markteinführung 1977) polymerisieren innerhalb von etwa 20–60 Sekunden (abhängig vom Lampentyp) unter UV- oder Blau-Lichteinwirkung mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm, wobei die Schichtdicke des Werkstoffes in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt etwa 2 bis 3 mm betragen kann;
- dualhärtende Composite (Markteinführung Anfang der 1980er Jahre) polymerisieren gleichzeitig auf chemischer

und lichthärtender Basis, wodurch auch bei dickeren Schichten eine vollständige Aushärtung nach wenigen Minuten erreicht wird.

Chemisch-härtende und dual-härtende Systeme haben ähnliche Eigenschaften wie lichthärtende Komposite, weisen allerdings eine sehr kurze Verarbeitungszeit von nur vier Minuten auf.

### **Besonderheiten und Eigenschaften lichthärtender Komposite**

Durch die bereits erwähnte Schrumpfung der Kompositwerkstoffe von bis zu 5 % löst sich die Füllung vom Trägerwerkstoff (Zahn oder auch anderen Keramikwerkstoffen) unter Spaltbildung. Dies soll weitestgehend durch hydrophile Haftvermittler verhindert bzw. ausgeglichen werden. Diese Haftvermittler nehmen Feuchtigkeit auf und dehnen sich aus. Dieses Wirkprinzip funktioniert verständlicherweise nur in feuchter Umgebung, wie z.B. im Mundraum.

Zu den physikalischen Eigenschaften von Kompositen wurden durch Ilie, Kunzelmann und Hickel an der Universität München umfangreiche werkstoffkundliche Untersuchungen an ausgewählten lichthärtenden Kompositen durchgeführt [12]:

„Die acht untersuchten Komposite zeigen in den zwölf gemessenen Eigenschaften erhebliche Unterschiede. So variieren die Mittelwerte der Biegefestigkeit zwischen 76,4–139,9 MPa, der diametralen Zugfestigkeit zwischen 21,5–41,8 MPa, der Druckfestigkeit zwischen 103,7–289,9 MPa, der Bruchzähigkeit zwischen 0,8–2,4 MPa  $\sqrt{m}$ , des E-Modul im Biegeversuch zwischen 2,3–11,3 GPa, des E-Modul im diametralen Zugversuch zwischen 0,3–1,0 GPa, des E-Modul im Druckversuch zwischen 2,3–8,5 GPa, des E-Modul im Universalhärteversuch zwischen 3,8–15,8 GPa, der Vickershärte zwischen 21,6–102,7, der plastischen Härte zwischen 238,1–1132,7 der elastischen Arbeit zwischen 41,4–54,3 % und des Kriechens zwischen 3,3–5,3 %.“<sup>7</sup>

Nach Neumann<sup>1</sup> entsprechen die Eigenschaften von Restaurit denen üblicher lichthärtender Komposite. Diese Angabe ist bei Betrachtung der gerade aufgeführten, relativ weit auseinander liegenden Zahlenwerte zu deren physikalischen Eigenschaften wenig aussagekräftig.

### **Anforderungen an restauratorische Ergänzungsmassen für Porzellan**

Nach der allgemeinen Einführung in die Dentalkomposite sollen hier die Anforderungen an ein Ergänzungsmaterial für Porzellan aufgelistet werden, um daran die Eigenschaften von Restaurit zu prüfen. Es sind also folgende Punkte zu fordern:

- ein dem Porzellan, sowohl farbig als auch seiner optischen Wirkung, vergleichbares Aussehen im ausgehärteten Zustand;
- gute Modellierbarkeit und Haftung direkt am Objekt sowie eine ausreichend lange Verarbeitungszeit;

- natürliche Umgebungsbedingungen für die Verarbeitung;
- Verträglichkeit mit elastischem Formmaterial (z.B. Naturkautschuk oder Silikonmassen);
- weitestgehende schwindungs- und dehnungsfreie Aushärtung innerhalb einer angemessenen Zeitspanne;
- geringere Härte als Porzellan;
- Möglichkeit der manuellen und maschinellen mechanischen Oberflächenbearbeitung;
- gute Haftung von Aquarell- und Acryl-Retuschieferfarben sowie von Kunstharzüberschichten;
- ausreichende Elastizität zum Ausgleich von durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen thermomechanischen Kräften;
- ausreichende Festigkeit und Beständigkeit gegenüber üblichen Reinigungsprozessen mit milden Reinigungsmitteln und Wasser;
- hohe Vergilbungsfreiheit und Farbstabilität unter Museumsbedingungen über mehrere Jahrzehnte;
- Reversibilität, d.h. rückstandslose Abnahme von gealterten Ergänzungen ohne Schädigung der Originalsubstanz und ohne Anwendung erhöhter Temperaturen.

Die Eignung von lichthärtenden Dentalkompositen, wie Restaurit, für den Einsatz in der Porzellanrestaurierung muss sich aus der Erfüllung bzw. Nichterfüllung dieser hier aufgelisteten Anforderungen ergeben.

### **Kritische Betrachtungen zum Einsatz von „Restaurit“ in der Porzellanrestaurierung**

#### **Zur farb-optischen Wirkung**

Neumann gibt an, gegenüber den herkömmlichen lichthärtenden Kompositen seien Farbe und Transparenz geändert.<sup>1</sup> Mit Kompositwerkstoffen – und speziell auch mit „Restaurit“ – kann man tatsächlich eine gute optische Wirkung erzielen, die dem Porzellan entspricht und den herkömmlichen modellierfähigen Ergänzungsmassen auf Epoxidharzbindemittelbasis in nichts nachsteht.

Allerdings: Unabhängig davon, welche Werkstoffe in der Porzellanrestaurierung zum Einsatz kommen, lassen sich unter Nichtbeachtung der gegebenen örtlichen Lichtverhältnisse aus heutiger Sicht weder die Problematik der Metamerie noch der Aspekt der gestörten Lichtbrechungseigenschaften der Glasur an Ergänzungsansatzstellen überlisten, ohne die Originalsubstanz zu manipulieren.

#### **Zur Modellierbarkeit und Haftung direkt am Objekt**

Lichthärtende Dentalmassen weisen im Allgemeinen eine recht gute Modellierbarkeit auf. Für ein zügiges plastisches Arbeiten ist jedoch die geringe Auftragsdicke der Materialschicht von maximal 3 mm nachteilig. Hier muss immer zwischengehärtet werden, und Änderungen an ausgehärteten Bereichen sind nur mit der Schleifmaschine möglich.

#### **Zur Verarbeitung von Restaurit**

Die Verarbeitung des Ergänzungsmaterials „Restaurit“ erfolgt in einem abgedunkelten Raum bei Gelblicht, wodurch die Qualität des gestalterischen Arbeitens beeinträchtigt wird, denn gegenüber normalen Raumbeleuchtungsbedingungen

bzw. Tageslicht wird unter Gelblicht das plastische Sehvermögen stark beeinträchtigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass gelbes Licht fast keine Wellenlängen enthält, die die blauempfindlichen Zapfen des Sehnerves anregen. Somit fallen diese bei gelber Beleuchtung weitgehend aus. Mit den verbleibenden rot- und grünempfindlichen Zapfen allein entsteht für den Betrachter ein kontrastarmes und verschwommenes Bild.<sup>8</sup>

Neumann schreibt zur Verarbeitung weiter, dass die Porzellanfehlstelle zuerst mit einem lichthärtenden „Bonder“ als Haftvermittler zwischen Porzellan und „Restaurit“ versehen wird. Die Polymerisierung des Bonder-Werkstoffes erfolgt durch Einsatz einer speziellen Blaulicht-Lampe (Wellenlänge 400–500 nm). Dieses Gerät wird auch zur Vernetzung der anschließend aufgetragenen, maximal 2–3 mm dicken „Restaurit“-Schichten verwendet.<sup>1</sup>

Nach der Polymerisation der ersten Ergänzungsschicht können weitere aufgetragen und ausgehärtet werden. Um das Entstehen einer feinen Sauerstoffinhibitionsschicht zu unterbinden, werde – so Neumann – vor der Photopolymerisation eine dünne Kunststoffolie auf die jeweilige Materialschicht aufgelegt. Die Inhibitionsschicht könne aber auch nach der Aushärtung zum Beispiel mit Aceton oder Ethanol abgenommen werden.

Wird versehentlich die für eine Photopolymerisation maximale Schichtdicke von 3 mm überschritten, kommt es zu Inhomogenitäten der Ergänzungen, über deren Auswirkungen im musealen Bereich ebenfalls keine Untersuchungen vorliegen, trotz der schwerpunktmäßigen Behandlung in der angegebenen Literatur aus dem Dentalbereich.

### Die Verträglichkeit mit elastischem Formmaterial

Eine gute Verträglichkeit mit gebräuchlichem Formmaterial ist bei „Restaurit“ grundsätzlich gegeben, allerdings können relativ kleine, mehrteilige, geschlossene Formen, wie sie z.B. zur Herstellung einer Hand notwendig sind, nicht eingesetzt werden, da hier das Material nicht ausgehärtet werden kann. Bei der Mehrzahl musealer Porzellanobjekte handelt es sich nicht um Großplastiken.

### Zur schwindungs- und dehnungsfreien Aushärtung

Problematisch ist die relativ große Polymerisationsschwindung (bis etwa 5 %) der Kompositwerkstoffe.

Der von Neumann als „Bonder“ bezeichnete Haftvermittler bleibt, wie bereits dargestellt wurde, in trockener Umgebung wirkungslos, so dass auf Grund der Polymerisationsschrumpfung eine Spaltbildung zwischen Porzellan, Bonder und Restaurit auftritt. Hinzu kommt, dass in der Restauration in der Regel im Vergleich zur Dentaltechnik viel größere Fehlstellen zu ergänzen sind, so dass die Ergänzung auf Grund des schichtweisen Auftrages und der Zwischenhärtung des Materials durch die Schrumpfung unter Spannung steht.

Somit können durch kriechendes Kondenswasser oberflächliche Verunreinigungen in den Spalt transportiert werden. Auch wenn Kompositwerkstoffe in ihrem eigentlichen Einsatzgebiet hohen Ansprüchen hinsichtlich der Festigkeit und Beständigkeit nicht nur gegenüber entsprechenden Reinigungsmaßnahmen gerecht werden, so muss doch damit gerechnet werden, dass Wasser und Reinigungsmittel während einer Säuberung durch Kapillarkräfte in den Spalt zwischen Original und Ergänzung eindringen, so dass die

Ansatzstellen nach einiger Zeit stärker sichtbar sein können. Wenn der ausgetrocknete Haftvermittler während einer Reinigung plötzlich Feuchtigkeit aufnimmt kann es vermutlich zu Spannungen kommen. Untersuchungen hierzu liegen nicht vor. Ausführliche Informationen zur Problematik der Schrumpfung werden in [13 bis 16] gegeben.

### Zur Härte von Restaurit im Vergleich zu Porzellan

Neumann charakterisiert die Härte von Restaurit mit „groß“; lichthärtende Composite weisen – wie oben angegeben – etwa eine Vickers-Härte zwischen 21,6 und 102,7 auf. Die entsprechende Härte von Porzellan liegt zwischen 600 und 800° und ist damit viel größer, was als positiv bewertet werden kann. Epoxidharzbasierte Ergänzungsmassen können in diesen Vergleich nicht einbezogen werden, da diese zur Stoffgruppe der Elastomeren gehören und eine Härtebestimmung nach Shor erfolgt.

### Möglichkeiten der Bearbeitung der Oberfläche nach der Aushärtung

Hervorgehoben wird besonders, dass „nachträgliche Schleifarbeiten, die oft auch den angrenzenden Scherben angreifen“ vermieden werden können und die matte „Restaurit“-Oberfläche polierbar sei.<sup>1</sup>

Hier muss angemerkt werden, dass nachträgliche Schleifarbeiten fast immer notwendig sind und bei den herkömmlichen Ergänzungsmassen auf der Basis von Epoxidharzen das Risiko der Beschädigung von Originalsubstanz gegen Null geht, weil diese Massen im ausgehärteten Zustand viel weicher sind als Dentalmassen. Dies ermöglicht ein einfaches Beschaben der Ergänzung im Grenzbereich zur Glasur, so dass hier nicht geschliffen werden muss. Auch ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die im Dentalbereich eingesetzten Polierscheiben die Glasur beschädigen können. Im Übrigen ist eine polierte Oberfläche nachteilig für die übliche Verwendung von Aquarell- und Acryl-Retuschieferfarben. Die polierte Fläche verhindert auch das für die optische Wirkung einer Ergänzung wichtige geringfügige Eindringen einer Kunstharzglasur zur Imitation einer Zwischenschicht zwischen Scherben und Glasur.

Eine manuelle Oberflächenbearbeitung mit dem Skalpell ist auf Grund der verhältnismäßig großen Härte bei lichthärtenden Dentalmassen nicht möglich.

### Retuschiermöglichkeiten

Werden Restauritoberflächen nur verschliffen und nicht poliert, können die üblichen Aquarell- und Acrylretuschierfarben eingesetzt werden.

### Elastizität

„Bei der Temperaturwechselbelastung kommt es für den Komposit-/Keramik Verbund zur stärksten Stressbelastung (15, 99). Verantwortlich sind hier sicherlich die unterschiedlichen Elastizitätsmodule.“<sup>10</sup>

### Vergilbungsfreiheit

In [16] wird der Einfluss der Alterung hinsichtlich Farb- und Oberflächenveränderung an ausgewählten lichthärtenden Markenprodukten nachgewiesen.

Zur Farbstabilität schreibt Borchert [2]: „Das Farbbild der Restauration war in einer Studie von Gaengler et al. (2001)



nach 10 Jahren noch akzeptabel, doch schon nach einem Jahr verlor sie den zahnschmelzähnlichen Glanz und nach 4–5 Jahren wurde sie als schwarz eingestuft.“

Mit der allgemeinen Charakterisierung von lichthärtenden Kompositen wurde bereits dargestellt, dass Urethandimethacrylat zusätzlich einen UV- bzw. Lichtstabilisator<sup>12</sup> benötigt, der hier auch als „Lichtschuttfaktor“ bezeichnet wird und nur eine zeitlich begrenzte Wirksamkeit besitzt.

Wie aus Untersuchungen am Alterungsverhalten von Epoxidharzen hinreichend bekannt ist, können Farbveränderungen von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren, wie Licht, Dunkelheit, Temperatur usw. abhängig sein.<sup>12</sup> Während in der Zahnmedizin nach 10 Jahren eine „noch akzeptable“ Verfärbung auftritt, gibt es für musealen Bereich keinerlei Hinweise oder Untersuchungen hinsichtlich der notwendigen Aufbewahrungsbedingungen von Objekten, die mit Restaurit ergänzt wurden, um eine möglichst lange Farbstabilität zu gewährleisten. Bei vergleichbaren Ergänzungsmassen auf der Basis von Epoxidharzen werden je nach akzeptablem Vergilbungsgrad, Standzeiten von 17 bzw. 49 Jahren für Epo-Tek 301-2 und bis über 100 Jahre für Hxtl NYL-1 unter optimalen Museumsbedingungen für die jeweilige Epoxidharzformulierung erwartet.<sup>13</sup>

### Zur Reversibilität

Zur Lösung von alten Verklebungen und auch von Ergänzungen mit „Restaurit“ wird auch das so genannte „Sauberbrennen“ angewendet bzw. in Betracht gezogen. Dieses riskante Verfahren gehört nicht in die Restaurierungswerkstatt, da es für museale Objekte zu gefährdend ist und verändernde Auswirkungen auf ihre materielle Struktur hat. Deshalb soll an dieser Stelle kurz auf die Vorgänge im Porzellan-scherben bei einer solchen thermischen Behandlung eingegangen werden:

Der Werkstoff Porzellan enthält unterschiedliche SiO<sub>2</sub>-Modifikationen, zu denen insbesondere Tridymit und Cristobalit gehören. Wird ein Porzellanstück auf beispielsweise 450 °C erhitzt, wandelt sich im Temperaturbereich zwischen 160 °C und 250 °C  $\gamma$ -Tridymit in  $\gamma$ -Tridymit um, wobei die Kristalle eine Längenzunahme von +0,17 % und eine Volumenzunahme von +0,5 % erfahren. Hinzu kommt die Umwandlung von  $\beta$ -Cristobalit in  $\alpha$ -Cristobalit, verbunden mit einer Zunahme der Kristalllänge um 0,9 % und einem Anwachsen des Kristallvolumens um 1,5–2,7 % im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 270 °C. Kühlt das Porzellan ab, kehren sich die Umwandlungen beider Kristallmodifikationen wieder um, und es erfolgt sowohl eine lineare als auch eine volumen-seitige Schrumpfung.<sup>14</sup>

Die mit einer solchen thermischen Behandlung einhergehende Kristallvolumenänderung führt unweigerlich zur Verstärkung von kritischen Spannungen, die selbst in einem normalen Dekorbrand im Produktionsprozess zur Zerstörung eines Porzellangegenstandes führen können. Auch das Auftreten kristalliner, grauschwarzer Flecken auf der Porzellanoberfläche infolge dieses Brennprozesses wird auf Kristallveränderungen zurückgeführt, die nur mit einem Wiederholungsbrand bei über 1200 °C beseitigt werden könnten. Bei Temperaturen von über 1000 °C werden allerdings vorhandene Aufglasurdekorationen nicht nur stark in Mitleiden-schaft gezogen, sondern brennen bei weiterer Temperatursteigerung regelrecht aus.

Im Übrigen wird eine wissenschaftliche Altersbestimmung durch eine Thermolumineszenzdatierung nach einem solchen Brennprozess nicht mehr möglich sein.

„Restaurit ist reversibel“, so Neuman, „d.h. rückstandsfrei entfernbar, indem das Objekt auf 450 °C im Ausbrennofen erhitzt wird.“<sup>1</sup>

„Die organischen Teile verflüchtigen sich, und zurück bleibt eine schneeweiße bröslige Masse, die dann entfernt werden kann.“ Auch wird vorsorglich der Hinweis gegeben, das restaurierte Objekt nicht auf über 800 °C zu erhitzen, „da ab dieser Temperatur der Füllkörper, die hochdisperse Kieselsäure, zu sintern beginnt und eine irreversible Verbindung mit dem Objekt nicht ausgeschlossen werden kann.“ Abschließend wird empfohlen, das Ergänzungsstück separat anzufertigen<sup>15</sup> und mit einem reversiblen Kleber anzusetzen, falls das Objekt nicht so hoch erwärmt werden darf. „In diesem Fall braucht nur der Kleber gelöst zu werden, um das Ergänzungsstück vom Objekt abnehmen zu können.“<sup>1</sup>

In Abhängigkeit des quantitativen Gehaltes der SiO<sub>2</sub>-Modifikationen im Porzellan kann durch Temperaturerhöhung eine irreversible Beeinträchtigung kulturhistorischer Objekte mehr oder weniger stark ausfallen. Unter diesem Gesichtspunkt sollte die Anwendung des beschriebenen Ausbrennverfahrens nicht ernsthaft im musealen Bereich in Erwägung gezogen werden, da die oft sehr alten Stücke damit unnötigen Belastungen und Risiken ausgesetzt werden. Hieraus und aus der oben beschriebenen Gefährdung eines Porzellanobjektes durch das Ausschleifen von Restauritergänzungen ergibt sich, dass eine Reversibilität, wie sie für eine restauratorische Maßnahme gefordert werden muss, nicht gewährleistet werden kann, und der Aufwand zur separaten Herstellung von Formelementen, die dann mit einem reversiblen Kleber am Originalobjekt befestigt werden können, ist einfach zu groß. Zumal die oft zerklüfteten Fehlstellenoberflächen auch dann keinen passgenauen Ansatz ohne Verschleifen ermöglichen, wenn Spalten zwischen Original und angeklebter Ergänzung mit Kompositmaterial geschlossen würden. Ein Verschleifen der Ansatzoberflächen am Porzellan, wie es vereinzelt auch heute noch im Zusammenhang mit der Verarbeitung von Ergänzungsteilen aus Porzellan praktiziert wird, widerspricht voll und ganz der restauratorischen Ethik und muss als Sachbeschädigung gewertet werden.

### Schlussfolgerungen

Einer Entscheidung über den Einsatz eines „neuen“ Werkstoffes zur Erfüllung restauratorischer Aufgabenstellungen soll und muss immer eine umfassende Information über das Material und eine Abwägung aller möglichen gegenwärtigen und eventuell daraus resultierenden künftigen Beeinträchtigung des Kulturgutes vorausgehen. Dies wurde bei der Vorstellung von Restaurit nur unzureichend berücksichtigt, so dass sich daraus die Notwendigkeit einer näheren Untersuchung der Werkstoffgruppe der lichthärtenden Dentalkomposite auf der Grundlage der Fachliteratur ergab. Die hier nur stichpunktartig dargestellten Tatsachen basieren überwiegend auf wissenschaftlichen Untersuchungen aus dem Fachgebiet der Dentaltechnik und sollen zur endgültigen Entscheidungsfindung zum Studium der verwendeten Literatur anregen. Dennoch wird deutlich, dass die meisten der

oben definierten Anforderungen an ein Ergänzungsmaterial für Porzellane von Restaurit nicht erfüllt werden. Letztendlich sollte auch der ökonomische Aspekt nicht unberücksichtigt bleiben: Der Kostenaufwand für den Einsatz von Kompositen liegt etwa 15- bis 20-mal so hoch wie bei Ergänzungsmassen auf der Basis von Epoxidharzbindemitteln.

Ungeachtet dessen muss jeder Restaurator sich selbst die Frage beantworten, inwiefern er das Werkstoffsystem der lichterhärtenden Komposite die Anforderungen des Standeskodex als Teil der E.C.C.O.-Berufsrichtlinien für erfüllt hält. Er sollte dabei besonders Artikel 9 des von der Europäischen Vereinigung der Restauratorenverbände am 11. Juni 1993 in Brüssel verabschiedeten Standeskodex beachten; dort heißt es unter anderem:

“The Conservator-Restorer shall strive to use only products, materials and procedures which, according to the current level of knowledge, will not harm the cultural heritage... The action itself and the materials used should not interfere, if at all possible, with any future examination, treatment or analysis. They should also be compatible with the materials of the cultural heritage and be as easily and completely reversible as possible.”<sup>16</sup> (Der Restaurator soll nur Produkte, Materialien und Verfahren einzusetzen, die dem Kulturgut ... nach heutigem Wissen nicht schaden. Der Eingriff als solcher und die Materialien sollten möglichst einer künftigen Untersuchung, Behandlung oder Analyse nicht im Wege stehen. Sie sollten außerdem mit den Materialien des Kulturgutes verträglich sowie so leicht und vollständig reversibel wie möglich sein).

Dipl.-Ing. (FH) Restaurator Stefan Drescher  
Niederjahna b. Meißen  
Querstraße 1  
01665 Käbschütztal  
www.porzellanrestaurierung.com

#### Anmerkungen

- 1 Neumann in: Ulbricht/Neumann, S. 137, 138
- 2 Culham et al., S. 167–170
- 3 Campagne et al., S. 263, 265
- 4 Ilie et al., S. 2, 4–5, 11
- 5 Peters, S. 6, 34, 61
- 6 Peters, S. 2
- 7 Ilie et al., S. 330
- 8 Farbimpulse, Internet
- 9 Institut für Materialwirtschaft
- 10 Borchert, S. 33
- 11 Borchert, S. 11
- 12 „Das ist eine Mikromaschine, die die Strahlung absorbiert und eben dann strahlungslos sich wieder regeneriert. Es geht meistens über intramolekulares Springen von Protonen. Bei der Anregung springt das Proton, dann springt es wieder zurück.“ [1]
- 13 Down 1984 und 1986
- 14 Heuschkel et al., S. 78
- 15 Siehe Punkt Verträglichkeit mit elastischem Formmaterial
- 16 E.C.C.O.

#### Literatur

- [1] Anders, Udo, Interview with Professor H. R. Karfunkel. <http://www.quantum-chemistry-history.com>, 18.07.2006
- [2] Borchert, Andreas, Revision von Kompositfüllungen und deren Einfluss auf die Kavitätendimension und aufgewendete Zeit in Abhängigkeit vom verwendeten Material. Dissertation, Zentrum der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (Carolinum) der Johann Wolfgang Goethe-Universität. Frankfurt am Main 2004
- [3] Campagne, Kate van Lookeren, The training of ceramic and glass conservators/restorers at The Netherlands Institute for Cultural Heritage. In: Tennent, Norman H. (Hg.), The Conservation of Glass and Ceramics. London 1999, S. 259–265
- [4] Culham, Charlotte, Notman, Janet H.; Tennent, Norman H., Tension released – An exploding Chinese vase. In: Norman H. Tennent, (Hg.), The Conservation of Glass and Ceramics. London 1999, S. 167–170
- [5] Down, Jane L., The yellowing of epoxy resin adhesives: report on natural dark aging. In: Studies in Conservation 29/1984, S. 63–76
- [6] Down, Jane L., The yellowing of epoxy resin adhesives: report on high-intensity light aging. In: Studies in Conservation 31, 1986. S. 159–170
- [7] E.C.C.O., <http://www.ecco-eu.info>. 24.07.2006, E.C.C.O. Professional Guidelines. The Profession. Promoted by the European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations and adopted by its General Assembly. Brussels 1 March 2002
- [8] Farbimpulse, <http://www.farbimpulse.de>. 03.08.2006, 19.18 Uhr (Brillux GmbH & Co. KG)
- [9] Fischer, Kai, Eine In-Vitro-Untersuchung der Randsichtigkeit bei mit verschiedenen adhäsiven Befestigungsmaterialien eingesetzten IPS-Empress-Keramikinlays. Dissertation, Fachbereich Humanmedizin der Justus-Liebig-Universität. Gießen 2002
- [10] Gaengler, P.; Hoyer, I.; Montag, R.; Clinical evaluation of posterior composite restorations: The 10-year report. In: J. Adhes. Dent. (Journal of Adhesive Dentistry) 3, 2000, S. 185–194
- [11] Heuschkel, Hermann, Heuschkel, Gisela, Muche, Klaus; ABC Keramik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990
- [12] Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre, Universität Stuttgart, Eigenschaften keramischer Werkstoffe, WK2-K09.015 Abt. 00
- [13] Ilie, Nicoleta, Kunzelmann, Karl-Heinz, Hickel, R., Werkstoffkundliche Untersuchung zu Kompositen. In: Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift 60/2005, S. 321–334
- [14] Peters, Mia, Einfluß verschiedener Parameter auf die Polymerisation von Befestigungskompositen. Dissertation, Medizinische Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität. München 2004
- [15] Reisch, Irina, Untersuchungen zur Fluoridabgabe aus Kompomeren. Dissertation, Medizinische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität. Jena 2002
- [16] Schulze, K. A.; Tinschert, Joachim; Marschall, S. J.; Marschall, G. W.; Der Einfluss der Alterung auf die Farbbeständigkeit und Oberflächenbeschaffenheit von Kompositen. In: Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift 60/2005, S. 266–272
- [17] Ulbricht, Heike, „Anitze aber sind in Arbeit [...] ein Auer Thier welcher ein wildes Schwein um bringt“. Geschichte und Restaurierung einer Tiergroßplastik aus Meissner Porzellan. Mit einem Anhang von Neumann, Michael, Das Material. In: VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut 1/2006, S. 133–138