

## 5. Podsumowanie i dyskusja

Przeprowadzone badania materiałów silikonowych przeznaczonych na długoczasowe miękkie podścielenia protez stomatologicznych w kierunku otrzymania nanokompozytu charakteryzującego się zwiększoną odpornością przeciwdrobnoustrojową oraz pożądanymi własnościami mechanicznymi i użytkowymi, podzielono na 3 części. Pierwszy etap prac badawczych obejmował analizy składu chemicznego oraz testy rozpuszczalności dwóch wybranych tworzyw silikonowych, opracowanie skutecznej procedury otrzymywania dwuskładnikowego tworzywa silikonowego zawierającego nanocząstki srebra, dopracowanie procedury sieciowania otrzymanych materiałów oraz jakościową ocenę stopnia zdyspersgowania nanocząstek srebra w nanokompozytach. Powodzenie tej części prac badawczych warunkowało zakwalifikowanie uzyskanych nanokompozytów do drugiej części badań, obejmującej testy mikrobiologiczne. Sukces badań odporności przeciwdrobnoustrojowej nanokompozytów pozwolił zakwalifikować uzyskane materiały do ostatniego, trzeciego etapu, obejmującego badania wybranych własności mechanicznych i użytkowych, w tym ocenę stopnia spełnienia przez nanokompozyty wymagań Normy Europejskiej [223].

Na podstawie analizy literaturowej zagadnienia i doświadczeń własnych Autora do badań wybrano dwa ogólnodostępne i powszechnie używane miękkie materiały podścielające: sieciujący pod wpływem temperatury Molloplast-B oraz sieciujący w temperaturze pokojowej, dwuskładnikowy Ufi Gel SC. Molloplast-B okazał się tworzywem trudno rozpuszczalnym. Nie znaleziono dla niego właściwej bazy rozpuszczalnikowej, stanowiącej jednocześnie ośrodek dyspersyjny dla nanocząstek srebra. Materiał ten rozpuszczał się powoli i nierównomiernie, o czym świadczyła utrata charakterystycznej dla tego tworzywa w stanie nieusieciovany konsystencji i plastyczności, zaobserwowana dla nierozpuszczonych fragmentów próbek. Jednocześnie już krótko po rozpuszczeniu nawet niewielkiej masy tworzywa i zaprzestaniu mieszania mieszadłem magnetycznym w roztworach zachodziła sedymentacja. Efekt ten, z punktu widzenia powodzenia planowanego eksperymentu, uznano za niekorzystny, ponieważ mógłby spowodować zwiększenie niejednorodności dyspersji nanomateriału w osnowie. Jednocześnie wytrącający się osad po przesączeniu i wysuszeniu okazywał się być suchym i kruchym proszkiem. Jest to kolejny dowód na selektywne rozpuszczanie się składników i brak możliwości efektywnego wprowadzenia do tego tworzywa nanocząstek srebra metodą rozpuszczalnikową. Należy podkreślić, że obydwa spośród 21 rozpuszczalników,

które względnie dobrze rozpuściły poddany testom materiał, są substancjami toksycznymi. Tetrahydrofuran cechuje się dużą zdolnością do penetracji i uszkodzenia tkanek miękkich, a jego opary uszkodzają błonę śluzową nosa, wywołując krwawienie. Wpływa także niekorzystnie na oczy i układ oddechowy. Tetrahydrofuran wykazuje ponadto potencjalnie niebezpieczną w trakcie prac laboratoryjnych tendencję do przemiany w nadtlenki, które wybuchają w trakcie podgrzewania. Chloroform wywołuje podrażnienia oczu i skóry, jest toksyczny po połknięciu i przy wchłanianiu drogami oddechowymi, działa depresyjnie, powodując nawet trwale zmiany w obrębie układu nerwowego, uszkodza wątrobę, nerki, prawdopodobnie wykazuje własności rakotwórcze. W związku z powyższym Molloplast-B zdyskwalifikowano z dalszych prac badawczych. Natomiast bardzo dobrą rozpuszczalność uzyskano dla obydwóch składników Ufi Gel SC w ośmiu rozpuszczalnikach (czterech polarnych i czterech niepolarnych), przy czym składnik „baza” rozpuszczał się nieco szybciej. Spośród rozpuszczalników polarnych, w których łatwiej jest wytworzyć stabilne zawiesiny nanocząstek srebra, do dalszych testów wytypowano heksan, ponieważ niska temperatura wrzenia heksanu, wynosząca 68°C, ułatwiła odparowanie rozpuszczalnika z otrzymywanych składników nanokompozytów. Pozostałe skuteczne niepolarne rozpuszczalniki miały znacznie wyższe temperatury wrzenia, wynoszące kolejno: heptan – 98 °C, toluen – 111°C i ksylen – od 137 do 143°C [217-220]. Heksan jest jednocześnie najmniej toksyczny spośród wyżej wymienionych czterech substancji (rozdział 4, tablica 4.5). Jest to istotne ze względu na planowane przeznaczenie materiału, dla osób prowadzących badania laboratoryjne oraz z przyczyn ekologicznych. Jednocześnie na podstawie analizy widm  $^1\text{H}$  NMR składników tworzywa przeprowadzonej po próbnym odparowaniu heksanu, nie stwierdzono zmian składu chemicznego, w porównaniu do materiału w stanie wyjściowym, co wskazało na duże prawdopodobieństwo sukcesu dalszych badań.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, w ramach których przetestowano pięć różnych metod odparowywania rozpuszczalnika z roztworu kompozycji, opracowano finalną procedurę, która pozwalała na wykonywanie przeznaczonych do wszystkich kolejnych badań składników nanokompozytu z zawartości jednego kartusza składnika materiału podścielającego. Udziały masowe nanocząstek srebra w składnikach tworzywa wynosiły 10, 20, 40, 80, 120 i 200 ppm. Procedura ta była dwuetapowa. Obejmowała wstępne zagęszczanie otrzymywanych składników na wyparce rotacyjnej pod ciśnieniem 0,01 MPa i kontynuowanie odparowywania na szalce Petriego w temperaturze 50°C. Dla wyższych udziałów masowych nanocząstek

srebra stosowano dłuższe czasy zagęszczania na wyparce, ze względu na większą masę heksanu wprowadzanego z nanocząstkami srebra. Oczywiście, możliwym było np. odparowanie całości rozpuszczalnika na wyparce rotacyjnej, jednak podstawową przyczyną przemawiającą za kontynuowaniem usuwania heksanu na szalkach, było zmniejszenie strat materiału. Ewentualne wyjęcie nanokompozytu z kolby okrągłodennej po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika byłoby trudne (wiąże się ze stratami materiału) i czasochłonne, dlatego przenoszenie składników tworzywa do innego naczynia np. podczas sieciowania próbek, stałoby się nie tylko uciążliwe, ale i kosztowne. Właściwy dobór szalki Petriego pozwalał uzyskać relatywnie dużą powierzchnię parowania w stosunku do objętości otrzymanego składnika nanokompozytu, co w sposób oczywisty zwiększało efektywność odparowywania. Możliwym było także przeprowadzenie odparowywania z pominięciem zagęszczania roztworu pod obniżonym ciśnieniem, to jest bezpośrednio szalki lub naczynia zapewniającego analogiczną powierzchnię parowania, jednak zastosowanie takiego uproszczenia byłoby niekorzystne ze względów ekologicznych. W oparciu o ustalone w pracy warunki można łatwo opracować procedury, pozwalające na otrzymywanie jednorazowo większej masy składnika nanokompozytu. Należy w tym celu, uwzględniając masę znajdującego się w roztworze heksanu i szybkość odparowywania na wyparce pod ciśnieniem 0,01 MPa, dobrać odpowiedni czas zagęszczania oraz zachować właściwe proporcje powierzchni naczynia do masy składnika tworzywa.

Opracowanie skutecznej metody odparowywania bazy rozpuszczalnikowej z układu pozwoliło uzyskać składniki nanokompozytu różniące się udziałami masowymi nanocząstek srebra. Jednak niewiadomą pozostawała kwestia wpływu wprowadzenia nanocząstek srebra na czas sieciowania nanokompozytów i dopracowania metody sieciowania uzyskanych materiałów. Metodę sieciowania dopracowano w oparciu o rezultaty eksperymentu, w trakcie którego śledzono zmiany twardości próbek nanokompozytów w czasie sieciowania w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do 45°C. Wprowadzenie nanocząstek srebra spowodowało wydłużanie czasu sieciowania próbek wraz ze wzrostem udziału masowego nanosrebra, czemu towarzyszył wyraźny spadek końcowej twardości usieciowanych próbek. Odnotowane efekty ulegały szczególnemu nasileniu, począwszy od udziału nanosrebra wynoszącego 80 ppm. W literaturze [151150, 242-244] spotykane są nieliczne doniesienia, wskazujące na wydłużenie czasu sieciowania i obniżenie stopnia usieciowania próbek materiałów polimerowych, do których wprowadzono nanocząstki srebra. Soriano-Corral i wsp. [242] wykazali obniżenie stopnia

konwersji sieciowanych kompozytów wraz ze zwiększaniem udziału nanocząstek srebra, natomiast autorzy prac [243, 244] stwierdzili, że obecność nanocząstek srebra w polimerze obniża szybkość polimeryzacji. Również Fan i wsp. [151] odnotowali obniżanie stopnia usieciowania światłoutwardzalnych żywic akrylowych wraz ze wzrostem udziału srebra. Zaznaczono jednak, że trudno jest rozstrzygnąć, czy analogiczny proces zachodzi w przypadku zastosowania żywicy chemoutwardzalnej, ponieważ ze zwiększaniem udziału biocydu znacznie wzrastał rozrzut wyników pomiarów twardości.

Zdaniem Autora, wydłużanie się czasu sieciowania należy wiązać nie tylko ze zwiększaniem się udziału masowego wprowadzonych nanocząstek srebra, ale także z zaobserwowanym na podstawie badań mikroskopowych wzrostem liczby i rozmiarów agregacji. Wzrost ten był bardzo wyraźny, począwszy od udziału nanocząstek srebra wynoszącego 80 ppm. Skłonność nanocząstek do agregowania na skutek oddziaływań van der Waalsa, to jeden z większych problemów związanych z wytwarzaniem tego typu nanokompozytów [193]. Przeprowadzane badania na skaningowym mikroskopie elektronowym miały wprawdzie charakter typowo jakościowy, nie ilościowy, a więc nie pozwoliły na dokładne powiązanie udziałów nanosrebra z liczbą i rozmiarem powstających agregacji, jednak wyraźnie wykazały taką tendencję. Wprowadzone do polimeru nanocząstki, a w szczególności powstające w nanokompozytach agregacje, mogą stanowić przeszkody fizyczne, izolujące od siebie reaktywne grupy polimeru i cząstki katalizatora. W efekcie z jednej strony blokowanie katalizatora prawdopodobnie prowadzi do wydłużenia czasu sieciowania, natomiast odizolowanie od siebie reaktywnych grup powoduje obniżenie stopnia konwersji. Odnotowane wydłużenie czasu sieciowania nanokompozytów, już przy udziałach masowych nanosrebra od 40 ppm, może stanowić utrudnienie przy realizacji prac protetycznych tzw. procedurą kliniczną (bezpośrednio w jamie ustnej pacjenta). Jednak badania wskazują, że stosowanie tej procedury negatywnie wpływa na trwałość i jakość miękkich podścieleń [37]. Dlatego też w ramach niniejszej pracy od początku zakładano stosowanie procedury laboratoryjnej, ponieważ umożliwiała ona wykonywanie prac protetycznych o najwyższej jakości. Podejście takie jest tym silniej uzasadnione, że jednym z celów podjęcia prac nad zwiększeniem odporności mikrobiologicznej było podwyższenie trwałości miękkich podścieleń przebywających przez wiele miesięcy w jamie ustnej.

Skutkiem ubocznym wprowadzenia nanocząstek srebra do składników materiału była zmiana koloru obydwóch składników nanokompozytów. Jest to spowodowane efektem plazmonowym nanocząstek srebra [151, 245]. Zmiana barwy to charakterystyczna cecha

materiałów zawierających nanosrebro. Po usieciowaniu materiału zmiana barwy była słabo dostrzegalna przy najniższym udziale nanocząstek srebra wynoszącym 10 ppm, co jest doskonale widoczne na przykładzie próbek do badań nasiąkliwości, przedstawionych na rysunku 3.4 w rozdziale 3.3. Kolor nanokompozytów przy udziałach nanosrebra do 40 ppm przechodził w lekko bursztynowy. Dla udziałów powyżej 80 ppm materiał przybrał kolor czerwono-brunatny, a próbki były znacznie mniej przezroczyste. Tak znaczną zmianę barwy nanokompozytów o najwyższych udziałach nanocząstek srebra należy wiązać z licznymi i dużymi agregacjami nanocząstek srebra, które zaobserwowano w badaniach mikroskopowych. Inni autorzy również zwracają uwagę, że tworzenie się agregacji może negatywnie wpływać na własności optyczne kompozytów [193]. Należy zaznaczyć, że kolor jest istotną cechą użytkową materiałów przeznaczonych dla protetyki stomatologicznej. Zmiana barwy, wywołana wprowadzeniem nanocząstek srebra do tworzywa, będzie wpływała na estetykę uzupełnień protetycznych. W przypadku nanokompozytów przeznaczonych do wykonywania miękkich podścieleń, dla których zmiana barwy była nieznaczna (do 40 ppm), różnica w kolorze może być dostrzegalna podczas czyszczenia protezy czy wyjmowania uzupełnienia protetycznego z ust. Ma to ograniczone znaczenie praktyczne, aczkolwiek w niektórych przypadkach może wpływać negatywnie na nastawienie pacjenta do uzupełnienia protetycznego. Jednak w przypadku zastosowania materiałów o wysokich udziałach masowych nanosrebra (począwszy od 80 ppm), warstwa ciemnego podścielecia może „przebijać” przez warstwę akrylu i zmieniać barwę całego uzupełnienia protetycznego.

Drugim etapem badań były testy własności przeciwdrobnoustrojowych, przeprowadzone dla otrzymanych w pierwszym etapie i usieciowanych nanokompozytów oraz materiału Ufi Gel SC. W trakcie badań wykorzystano dwa powszechnie występujące w jamie ustnej mikroorganizmy: grzyb drożdżopodobny *Candida albicans* oraz bakterię *Streptococcus Mutans*. Nanokompozyty wykazywały efekt powstrzymania wzrostu zarówno grzybów, jak i bakterii. Wyniki przeprowadzonych badań *in vitro* własności przeciwdrobnoustrojowych należy uznać za bardzo obiecujące, przy czym szczególnie istotne znaczenie mają rezultaty badań własności grzybobójczych. Należy podkreślić, że w przypadku próbek materiału Ufi Gel SC odnotowano wzrost liczby jednostek tworzących kolonie grzybów w 1 ml o aż 23,4 % w porównaniu do kontroli pozytywnej. Wyniki te dobrze korespondują z rezultatami innych autorów, którzy nie wykazali aktywności grzybobójczej tego materiału [55, 137] lub też wskazują, że zastosowanie miękkich materiałów podścielających może nasilać wzrost grzybów

[133, 134]. Nawet niewielki udział nanosrebra, wynoszący 10 ppm, znacznie poprawiał własności materiału, ponieważ pozwalał uzyskać skuteczność grzybobójczą wynoszącą 16,3 %. Oznacza to, że liczba kolonii grzybów była o blisko 40 % niższa, niż w przypadku materiału UG. Dalsze zwiększanie udziału nanosrebra pozwoliło zwiększać skuteczność grzybobójczą nanokompozytów. Uwagę zwracał jednak fakt, że wzrost AFE i ABE wraz ze zwiększaniem udziałów nanocząstek srebra nie miał charakteru liniowego. Redukcja skuteczności wprowadzania kolejnych dawek srebra do materiału jest związana ze zwiększaniem się liczby i rozmiarów agregacji, który odnotowano na podstawie badań mikroskopowych. Dowiedziono, że agregowanie nanocząstek srebra powoduje redukcję efektywnej powierzchni nanocząstek, która kontaktuje się z mikroorganizmami oraz emituje do otoczenia jony srebra [196]. Podobną tendencję odnotowali Fan i wsp. [151] dla zawierającej nanocząstki srebra żywicy akrylowej, uzyskując przy prawie 2,5-krotnym zwiększeniu udziału srebra w tworzywie z 0,2 do 0,5 %, zwiększenie zdolności do powstrzymania wzrostu bakterii o około 1,8 razy, tj. z 52,4 do 97,5 %. Brak prostej zależności między masą wprowadzonych nanocząstek srebra, a skutecznością biobójczą materiałów, wskazuje na potrzebę ustalenia udziału masowego nanosrebra, powyżej którego wprowadzanie kolejnych dawek staje się niecelowe. Dlatego też rezultaty badań skuteczności grzybobójczej i bakteriobójczej należy powiązać z innymi skutkami wprowadzenia nanocząstek srebra do tworzywa, takimi jak: wpływ udziału nanosrebra na własności mechaniczne i cechy użytkowe materiałów oraz ewentualną cytotoksyczność uzyskanych materiałów. Badania [196] dotyczące cytotoksyczności nanosrebra wykazują, że nanocząstki srebra o średniej średnicy 25 nm powodują śmierć ludzkich fibroblastów dopiero powyżej udziału nanosrebra wynoszącego 60 mg/L. Na tej podstawie Kvítek i wsp. [196] konkludują, że nanocząstki srebra nie stwarzają zagrożenia, ale pod warunkiem, że są wprowadzane do nanokompozytów w jak najmniejszych, ograniczonych do powstrzymania wzrostu mikroorganizmów udziałach masowych. Należy zauważyć jednak, że przedstawione w pracy [196] rezultaty zostały uzyskane podczas eksperymentów prowadzonych bezpośrednio na koloidach, natomiast w przypadku analizowanych w niniejszej rozprawie kompozytów, obszar kontaktu nanocząstek srebra z komórkami ludzkimi oraz liczba emitowanych do otoczenia jonów będą znacznie mniejsze. Przypuszczenie to potwierdzają badania komórkowe przeprowadzone w pracy [246], które wykazały, że zarówno czysty polioksymetylen oraz polioksymetylen o udziale masowym nanosrebra 0,5 %, nie wykazują działania cytotoksycznego. Dlatego też w świetle badań [196, 246] otrzymane nanokompozyty można uznać za bezpieczne.

Tym niemniej, zdaniem Autora, wskazanym jest „typowanie” w pierwszej kolejności materiałów o jak najniższych udziałach nanocząstek srebra, ponieważ dążenie do uzyskania materiału o jak najwyższej skuteczności przeciugrzybiczej i przeciwbakteryjnej jest niekoniecznie uzasadnione. Tworzywa takie mogłyby niekorzystnie wpływać na fizjologiczną mikroflorę jamy ustnej, wyjąłwiając błonę śluzową. Efekt ten jest w literaturze z niezrozumiałych względów pomijany. Natomiast niewielkie wartości skuteczności przeciwdrobnoustrojowej, uzyskane w całym otaczającym próbki środowisku już przy udziałach 20 do 40 ppm są wystarczające, aby uniemożliwić przetrwanie mikroorganizmów na powierzchni materiałów podścielających oraz by zapobiec skolonizowaniu tworzyw przez grzyby przenikające do wnętrza materiału. Jest to istotne, ponieważ celem badań było uzyskanie takiego właśnie efektu, nie zaś materiału wykazującego silne właściwości biobójcze w otaczającym środowisku. Należy pamiętać, że ostatecznym potwierdzeniem powyższych rezultatów mogą być dopiero badania przeprowadzone w warunkach *in vivo*.

Powodzenie testów mikrobiologicznych było podstawą zakwalifikowania otrzymanych nanokompozytów do trzeciego etapu prac badawczych, w ramach którego przeanalizowano wpływ wprowadzania nanocząstek srebra do miękkiego materiału podścielającego, na podstawowe własności mechaniczne i użytkowe nanokompozytów. Badania te z jednej strony wskazały na ograniczone możliwości zwiększania udziału masowego nanosrebra, ale i stanowiły laboratoryjne potwierdzenie przydatności części nanokompozytów do przewidywanych zastosowań, między innymi w zgodzie z wymogami normy europejskiej [223].

Wprowadzanie nanocząstek srebra zmieniało twardość skali Shore’a A badanych materiałów. Wszystkie nanokompozyty charakteryzowały się niższą twardością od tworzywa UG. Klasyfikując je według wymogów normy europejskiej [223] na podstawie twardości w skali Shore’a A, mierzonej po 1 i 28 dniach starzenia w wodzie destylowanej, stwierdzono, że uzyskane materiały podścielające o udziałach masowych nanosrebra 10 do 80 ppm spełniają wymagania stawiane materiałom miękkim, a o udziałach 120 do 200 ppm – supermiękkim. W czasie trwającego trzy miesiące starzenia w wodzie destylowanej nie odnotowano wpływu czasu starzenia na twardość. Stabilność twardości w czasie jest cechą pożądaną, charakterystyczna dla elastomerów silikonowych, w których nie występuje problem wypłukiwania plastyfikatorów. Jednocześnie stwierdzono, że twardości nanokompozytów o udziałach masowych wynoszących 10 do 40 ppm różniły się od siebie, ale tylko część porównywanych grup wykazywała różnice statystycznie istotne. Świadczy to o stosunkowo niewielkim wpływie zwiększania udziału

nanocząstek w tym zakresie na twardość. Natomiast powyżej udziału nanosrebra wynoszącego 80 ppm, twardość uległa znacznemu obniżeniu. Zmniejszanie się twardości wraz ze wzrostem udziału nanosrebra jest spowodowane wydłużeniem się czasu sieciowania próbek i zmniejszaniem się stopnia konwersji nanokompozytów. Efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku nanomateriałów o udziałach nanosrebra wynoszących 120 i 200 ppm.

W zakresie udziałów masowych nanosrebra wynoszących 10 do 40 ppm nanokompozyty wykazywały właściwą dla miękkich materiałów podścielających wytrzymałość połączenia z podstawowymi typami tworzyw akrylowych przeznaczonych do wykonywania protez. Nanokompozyt o udziale nanosrebra 80 ppm charakteryzował się wytrzymałością połączenia materiału supermiękkiego, a materiały o najwyższych udziałach nanosrebra nie spełniały wymagań normy europejskiej [223]. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wprowadzenie do nanokompozytów 40 ppm nanosrebra nie zmieniło wytrzymałości połączenia materiałów z wybranymi materiałami akrylowymi przeznaczonymi na protezy w sposób istotny statystycznie, ale od udziału masowego nanocząstek srebra wynoszącego 80 ppm, obserwowane było wyraźne załamanie się wytrzymałości połączenia. Jednocześnie obniżaniu się wytrzymałości połączenia towarzyszyła zmiana mechanizmu niszczenia próbek z przeważnie adhezyjnego (nanokompozyty o udziale nanosrebra do 40 ppm,) na adhezyjno-kohezyjny (80 ppm), a następnie na kohezyjny. Odnotowana zmiana mechanizmu niszczenia próbek na kohezyjny, przy jednoczesnym załamaniu się wytrzymałości połączenia, dowodzi znacznego pogorszenia się wytrzymałości na rozciąganie nanokompozytów, począwszy od udziału nanocząstek srebra wynoszącego 80 ppm. Próbkę wykonaną z nanokompozytów o udziałach nanosrebra do 40 ppm ulegały zniszczeniu adhezyjnemu, przy statystycznie podobnych do siebie wartościach wytrzymałości połączenia. Wyniki te dowodzą, że nanokompozyty posiadają wytrzymałość na rozciąganie, która pozwala wykorzystać w pełni wytrzymałość wytworzonego przez środek wiążący połączenia. Żywice akrylowe nie tworzą chemicznego połączenia z materiałami silikonowymi [122]. W przypadku Ufi Gel SC i otrzymanych nanokompozytów jest ono uzyskiwane za pomocą dodatkowego składnika, stanowiącego mieszaninę rozpuszczającego powierzchnię akrylu przeznaczonego na protezy 2-butanonu oraz metakrylanu i specjalnie dobranego silanu. W powyższych przypadkach wytrzymałość połączenia jest determinowana przez wytrzymałość warstwy pośredniej wytworzonej przez środek wiążący. Jest to efekt prawidłowy i pożądany. Uzyskane wyniki dobrze korespondują z przeprowadzonymi badaniami na skaningowym mikroskopie elektronowym, na podstawie



których nie odnotowano wpływu wprowadzenia nanocząstek srebra na mechanizm połączenia wybranych materiałów.

W przypadku materiału UG oraz nanokompozytów o udziałach masowych nanocząstek srebra 10 do 40 ppm, istotny był także wpływ czasu starzenia na wytrzymałość połączeń mierzoną po 24 h oraz 7 dniach moczenia w wodzie destylowanej. Po 7 dniach moczenia w wodzie destylowanej wytrzymałość połączenia wzrastał. Yanikogtlu i wsp. [105] odnotowali podobny efekt dla materiału Ufi Gel P (analogiczne tworzywo, ale o większej twardości od Ufi Gel SC) po pierwszych siedmiu dniach starzenia w wodzie destylowanej oraz innych płynach, aczkolwiek pomijają je zarówno w opisie jak i interpretacji wyników. Zdaniem Autora, powyższe rezultaty można wiązać z wykazanym przez Mutluaya i wsp. [95] wpływem zastosowania wcześniejszego starzenia żywic akrylowych na protezy w wodzie destylowanej, na wytrzymałość połączenia (starzenie akrylu przeznaczonego na protezy powodowało uzyskanie wyższej wytrzymałości połączenia, niż zastosowanie suchego substratu). Efekt ten jest związany z potencjalnymi reakcjami hydrolitycznymi zachodzącymi podczas kontaktu nasyconej wodą powierzchni akrylowej żywicy na protezy z silikonem i środkiem wiążącym. Reakcje te mogą prowadzić do wzajemnego przenikania się oraz dalszego sieciowania składników, pozwalając tym samym na uzyskanie lepiej zorganizowanego połączenia. Powyższa koncepcja może tłumaczyć nie tylko większą wytrzymałość połączenia, uzyskiwaną dzięki zastosowaniu wilgotnego akrylu, ale i wskazywać na przyczynę zwiększenia się wytrzymałości połączenia w pierwszych dniach starzenia. Jest to tym bardziej zrozumiałe, że w eksperymencie zastosowano próbki akrylowe kondycjonowane uprzednio w wodzie destylowanej przez 28 dni. Dalsze wydłużenie czasu starzenia do 28 dni spowodowało obniżenie średnich wartości wytrzymałości połączenia, jednak różnice te nie były statystycznie istotne.

Rodzaj zastosowanego akrylu do wykonywania protez nie wpływał na wytrzymałość wytworzonych połączeń. W przypadku próbek wykonanych z nanokompozytów o wysokich udziałach masowych nanosrebra przeważał typ niszczenia kohezijnego. Efekt ten wynikał z dominującego wpływu wytrzymałości na rozciąganie badanego materiału na uzyskiwane rezultaty. W przypadku próbek, które ulegały głównie zniszczeniu o charakterze adhezyjnym, brak wpływu rodzaju żywicy akrylowej na uzyskane wartości wytrzymałości połączenia wynikał z opisanego wcześniej sposobu wytwarzania połączenia między akrylem a silikonem przez środek wiążący, który tworzy osobną warstwę przejściową, decydującą o jakości połączenia. Z analogicznych przyczyn nie odnotowano także wpływu czasu starzenia na rodzaj powstałego zniszczenia.

Wszystkie spośród otrzymanych nanokompozytów po siedmiu dniach starzenia w wodzie destylowanej charakteryzowały się nasiąkliwością i rozpuszczalnością o wartościach znacznie niższych od wymaganego w normie europejskiej [223] maksimum dla materiałów tego rodzaju. Należy podkreślić, że wysoka nasiąkliwość i rozpuszczalność jest głównym problemem dotyczącym materiałów podścielających, zwłaszcza akrylowych, dlatego też norma [223] nie dyskwalifikuje materiałów niemieszczących się we wskazanym zakresie, a jedynie nakazuje ustalenie przyczyn ewentualnego przekroczenia wskazanych wartości. Zarówno po siedmiu, jak i dwudziestu ośmiu dniach starzenia w wodzie destylowanej nasiąkliwość i rozpuszczalność wyrażana przez procentowe zmiany masy próbek utrzymywała się na bardzo dobrym poziomie. Nieznaczne zmiany nasiąkliwości w porównaniu do materiału UG odnotowano dopiero po 28 dniach dla nanokompozytu o udziale masowym nanosrebra 80 ppm, a zmiany rozpuszczalności począwszy od udziału wynoszącego 120 ppm, przy czym czas starzenia wpływał na nasiąkliwość nanokompozytów dopiero od udziału nanosrebra wynoszącego 80 ppm i nie wpływał na rozpuszczalność. Podstawową przyczyną podwyższenia nasiąkliwości i rozpuszczalności przy wysokich udziałach nanocząstek jest obniżenie stopnia konwersji nanokompozytów. Woda z większą łatwością wypłukiwała składniki gorzej usieciowanych nanokompozytów i przenikała luźniejszą strukturę materiałów. Rezultaty te, zdaniem Autora, należy jednak dodatkowo powiązać z wynikami pomiarów zmian twardości przeprowadzanych w czasie trzymiesięcznego starzenia. Wskazują one wyraźnie na to, że skala odnotowanych zmian nasiąkliwości i rozpuszczalności jest na tyle niewielka, że pozostaje bez wpływu na stabilność twardości w czasie. Wyniki te dowodzą, że uzyskane nanokompozyty powinny przez długi czas zapewniać właściwy komfort użytkowania podścieleń, jednocześnie uwalniając do otaczającego środowiska na tyle mało składników, w tym monomeru resztkowego, że można je pod tym względem uznać za bezpieczne.

Prawidłowe funkcjonowanie miękkich podścieleń jest uwarunkowane przez właściwości elastyczne i lepkosprężyste materiałów. Dla użytkowników protez istotne są wartość rozpraszanej przez podścielenia energii oraz zdolność materiału podścielającego do szybkiej reakcji na obciążenia występujące podczas żucia. Panuje przekonanie, iż bardziej miękki materiał będzie lepiej dystrybuował obciążenia na tkankę miękką oraz że materiał podścielający powinien absorbować jak największą część energii transmitowanej do błony śluzowej w trakcie żucia. Jednak nie jest to w pełni prawdą, ponieważ wiele materiałów o lepkosprężystych charakterystykach rozprasza energię podczas obciążania, lecz jednocześnie doznaje pozornie trwałych

odkształceń, związanych z długim czasem trwania odkształcenia powrotnego. Tego typu odkształcenia, szczególnie w przypadku miękkich tworzyw, mogą bardzo niekorzystnie wpływać na funkcjonowanie protez, powodując w praktyce „wygaszenie” odpowiedzi materiału na przykładane, cykliczne obciążenia. Dlatego też w ramach niniejszej pracy zbadano wpływ wprowadzenia nanocząstek srebra do komercyjnie stosowanego silikonu na przebieg charakterystyk czasowo-odkształceniowych próbek, który jest rozpatrywany wspólnie z wartościami pracy dyssypowanej przez próbki podczas cyklicznego ściskania.

Na podstawie charakterystyk czasowych podczas obciążania wyznaczono wartość odkształcenia  $\epsilon_0$  w chwili zrealizowania maksymalnego obciążenia próbki, współczynnik opisujący wzrost odkształcenia po pierwszych pięciu sekundach obciążenia próbki  $\epsilon_{5/0}$  (stosunek odkształcenia  $\epsilon_5$  po 5 s do  $\epsilon_0$ ) oraz współczynnik opisujący wzrost odkształcenia w kolejnych 25 s obciążenia próbki  $\epsilon_{30/5}$  (stosunek odkształcenia  $\epsilon_{30}$  po 30 s do  $\epsilon_5$ ). Natomiast podczas odciązania określano odkształcenia po 1 s od zdjęcia obciążenia ( $\epsilon_{1od}$ ) oraz odkształcenia po 30 s od zdjęcia obciążenia ( $\epsilon_{30od}$ ) i stosunek odkształcenia  $\epsilon_{1od}$  do odkształcenia poprzedzającego rozpoczęcie odciązania ( $\epsilon_{1od/120}$ ), opisujący zdolność próbek do odzyskania pierwotnej postaci tuż po rozpoczęciu odciązania. Wykazano, że wprowadzenie do materiałów nanocząstek srebra w udziałach masowych wyższych niż 10 ppm, powodowało, w porównaniu do materiału UG, spadek sztywności nanokompozytów. Był on szczególnie znaczny powyżej udziału nanosrebra wynoszącego 80 ppm. Jednocześnie wyznaczone podczas obciążania współczynniki  $\epsilon_{5/0}$  oraz  $\epsilon_{30/5}$  osiągały niewielkie maksymalne wartości, wynoszące odpowiednio 1,13 i 1,039. Dla porównania zbadana w pracy [89] wartość współczynnika  $\epsilon_{30/5}$  komercyjnie stosowanego materiału podścielającego Softerex wynosiła aż 1,54. Rezultaty te świadczą o bardzo szybkiej odpowiedzi materiału na przyłożone obciążenie, co jest cechą pożądaną. Niewielkie wartości współczynników oznaczają, że choć wykazano statystycznie istotne różnice, to są one bez większego znaczenia praktycznego. Tym niemniej, interesująca jest tendencja odnotowana w przypadku najwyższych wartości naprężeń, polegająca na zmniejszaniu się średnich wartości współczynnika  $\epsilon_{5/0}$  dla nanokompozytów o najwyższych udziałach nanocząstek srebra. Wynika ona z dużych wartości odkształceń  $\epsilon_0$ , jakim uległy próbki w momencie zrealizowania obciążenia – znacznie odkształcony materiał posiadał bardziej ograniczone zdolności do dalszej deformacji, niż ponad dwukrotnie sztywniejsze materiały o niższych udziałach nanosrebra. Wprowadzenie nanocząstek srebra do materiału podścielającego wpłynęło także na reakcję nanokompozytów na odciązania. Począwszy od

udziału masowego nanosrebra wynoszącego 80 ppm, odnotowano niekorzystną zmianę wartości współczynnika  $\epsilon_{1od/120}$  oraz odkształceń  $\epsilon_{1od}$  i  $\epsilon_{30od}$ , która dla dwóch najwyższych udziałów nanosrebra była bardzo wyraźna. Ze wzrostem udziału nanosrebra wzrastały wartości pozornie trwałych odkształceń w 1 i 120 s po zdjęciu obciążenia, które były tym większe, im większe przyłożono obciążenie. Ten niekorzystny efekt jest spowodowany wzrostem lepkości próbek, przy jednoczesnym zmniejszeniu się ich sprężystości. Przyczyną zaistniałej sytuacji, podobnie jak w przypadku wzrostu nasiąkliwości i rozpuszczalności, jest obniżenie stopnia konwersji nanokompozytów. Szczególnie duże były wartości  $\epsilon_{1od}$  i współczynnika  $\epsilon_{1od/120}$ , świadczące o ograniczonych możliwościach odzyskiwania pierwotnej postaci przez materiał w trakcie cyklu żucia. Odnotowana nasilona utrata własności sprężystych przy największych wartościach naprężeń może prowadzić w warunkach klinicznych do zwiększenia doznań bólowych odczuwanych przez pacjentów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono natomiast, że pomimo zmniejszenia sztywności ze zwiększaniem udziału nanosrebra, próbki nanokompozytów o udziałach nanosrebra wynoszących 10 do 40 ppm, podobnie jak materiał dostępny komercyjnie, charakteryzowały się pożądanymi własnościami, gwarantującymi praktycznie natychmiastową reakcję materiału na przyłożenie lub zdjęcie obciążenia bez względu na wartość zastosowanego naprężenia umownego.

Wyniki te należy rozpatrzeć w połączeniu z rezultatami pomiarów pracy dyssypowanej przez próbki w 1 i 7 cyklu ściskania. Przeprowadzona analiza wykazała bardzo dobre własności dyssypacyjne przebadanych materiałów. Szczególnie istotna z punktu użytkowania miękkich podścielen jest niewielka różnica między wartościami pracy dyssypowanej w 1 i 7 cyklu uzyskana dla nanokompozytów o udziałach nanosrebra wynoszących 10 do 40 ppm. Wyniki te dobrze korespondują z rezultatami pomiarów odkształcenia w pierwszej sekundzie odciążania, gdzie przy wartościach naprężeń 0,1 do 0,2 MPa odkształcenia nie przekraczały 4 %. Obydwa eksperymenty dowodzą, że materiały te podczas cyklu żucia będą zachowywać się stabilnie, praktycznie nie tracąc swoich pierwotnych własności dyssypacyjnych. Należy podkreślić, że próbki materiału o udziale nanosrebra wynoszącym 40 ppm odznaczały się blisko dwukrotnie większą wartością pracy dyssypacji, niż próbki tworzywa UG, przy czym zachowały właściwą dla materiałów tego typu twardość, niezmienną wytrzymałość połączenia, nasiąkliwość i rozpuszczalność. Dlatego też można stwierdzić, że posiadają one zdecydowanie polepszone własności w porównaniu do materiału wyjściowego. Dalsze zwiększanie udziału nanocząstek srebra pozwalało uzyskać kilkukrotnie większe wartości pracy dyssypacji, aczkolwiek różnice

między pierwszym a ostatnim cyklem wyraźnie wzrastały. Jest to zgodne z oczekiwaniami, zważywszy na zachowanie się próbek podczas odciażania w badaniach charakterystyk czasowych. Jednocześnie potencjalnie lepsze własności dyssypacyjne tych nanokompozytów, związane ze zwiększaniem się wewnętrznej lepkości materiału na skutek gorszego usiecienia materiałów, deprecjonowane są przez negatywne konsekwencje zwiększenia udziału nanosrebra, takie jak: wyraźny spadek wytrzymałości połączenia nanokompozytów z materiałem przeznaczonym do wykonywania protez akrylowych, duże wartości współczynnika  $\varepsilon_{10d/120}$ , oraz odkształceń  $\varepsilon_{10d}$ ,  $\varepsilon_{30d}$ . Dlatego też uznano, że w przypadku nanokompozytów o udziałach nanocząstek srebra 80 do 200 ppm wzrost pracy dyssypacji jest tylko pozornie pozytywnym skutkiem, wynikającym z generalnie negatywnych zmian własności. Ponadto uzyskane wysokie wartości  $\varepsilon_{10d}$ , przy naprężeniach wynoszących 0,4 do 0,6 MPa dowodzą, że zastosowanie większych wartości naprężeń i tak zmniejszyłoby uzyskiwane w ostatnim cyklu wysokie wartości pracy dyssypacji.

Ostatnim punktem prac laboratoryjnych była ocena naprężeń względnych relaksacji podczas ściskania prowadzona pod kątem zastosowania nanokompozytów do wykonywania elastycznych złączy ciernych. Nanokompozyty o udziałach nanosrebra wynoszących 10 do 40 ppm były pod tym względem bardzo zbliżone do materiału UG, a odnotowane różnice były na granicy statystycznej istotności. Powyższe rezultaty są w pełni satysfakcjonujące. Niestety, wartości naprężeń relaksacji uzyskane dla materiałów o wyższych udziałach nanocząstek srebra, a w szczególności 120 i 200 ppm, były już zdecydowanie gorsze, ponieważ rejestrowano długotrwały spadek naprężenia w czasie. Elastyczne złącza cierne utrzymujące protezy nakładowe na implantach, wykonane z nanokompozytów o udziałach nanosrebra 120 i 200 ppm, praktycznie nie generowałyby siły retencji. Materiały te są około dwukrotnie mniej sztywne od Ufi Gel SC czy nanokompozytów o udziałach nanosrebra do 40 ppm, więc wytworzyłyby niewielką siłę nacisku na implant, która dodatkowo już w pierwszych minutach po założeniu protezy, zmniejszyłaby się jeszcze o połowę na skutek postępującej relaksacji naprężeń. Wprawdzie konstrukcja elastycznych złączy ciernych sprawia, że nadal spełniałyby one częściowo swoją rolę, jednak w zakresie ograniczonym już tylko do stabilizacji protez.

Przedstawiona procedura wprowadzenia nanocząstek srebra metodą rozpuszczalnikową do komercyjnie stosowanego silikonu na długoczasowe podścieleni protez, pozwoliła otrzymać kompozyty o różnych udziałach masowych nanosrebra. Optymalne zestawienie własności

przeciwdrobnoustrojowych, mechanicznych i użytkowych uzyskano dla nanokompozytów o udziale masowym nanocząstek srebra wynoszącym 20 do 40 ppm. W zakresie udziałów masowych do 40 ppm nie odnotowano negatywnych konsekwencji związanych z wprowadzaniem nanowypełniacza, uzyskując jednocześnie odporność przeciwdrobnoustrojową i zwiększenie pracy dyssypacji próbek. Materiały te w pełni spełniały wymagania Normy Europejskiej. Jednocześnie nanokompozyty o udziałach masowych nanosrebra począwszy od 80 ppm, pomimo większej skuteczności przeciwdrobnoustrojowej, charakteryzowały się znacznie gorszymi własnościami mechanicznymi oraz użytkowymi. Nie spełniały również w pełni wymagań stawianych przez Normę Europejską.

Należy podkreślić, że własności nanokompozytów, w tym ich skuteczność przeciwdrobnoustrojowa, zależą od wielu czynników związanych z kształtem, wielkością oraz stopniem zdyspergowania w osnowie nanocząstek. Dlatego w przypadku zastosowania np. innego koloidu nanocząstek srebra, rezultaty mogłyby się znacznie różnić od uzyskanych w niniejszej pracy, aczkolwiek przedstawione tendencje i przyczyny zachodzących zmian będą analogiczne. W konsekwencji wszelkie próby modelowego ujęcia zagadnienia na chwilę obecną byłyby zdecydowanie przedwczesne i nieuzasadnione.