

# Materiały nanokompozytowe ulepszone nanosrebrem na długoczasowe miękkie podścielenia protez stomatologicznych

Grzegorz Chladek

Katedra Technologii Materiałów, Politechnika Śląska

ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Polska

Adres korespondencyjny e-mail: chladek@interia.pl

## **Streszczenie**

***Cel:** Celem pracy były badania silikonowych materiałów na długoczasowe miękkie podścielenia protez stomatologicznych w kierunku otrzymania nanokompozytu charakteryzującego się zwiększoną odpornością przeciwdrobnoustrojową oraz pożądanymi własnościami mechanicznymi i użytkowymi.*

***Projekt/metodologia/podejście:** W oparciu o analizy składu chemicznego oraz testy rozpuszczalności opracowano procedurę otrzymania dwuskładnikowego tworzywa silikonowego zawierającego nanocząstki srebra. Dopracowano procedury sieciowania otrzymanych kompozytów. Ocenę jakościową stopnia zdyspergowania nanocząstek srebra w nanokompozytach przeprowadzono na podstawie badań SEM. Na podstawie badań mikrobiologicznych wyznaczono aktywność grzybobójczą i bakteriobójczą nanokompozytów. Określono wpływ wprowadzenia nanocząstek srebra na podstawowe własności mechaniczne i użytkowe otrzymanych nanokompozytów, takie jak: twardość, wytrzymałość połączenia z wybranymi materiałami akrylowymi przeznaczonymi do wykonywania płyt protez, nasiąkliwość, rozpuszczalność oraz wartości naprężeń względnych relaksacji podczas ściskania. Wyznaczono współczynniki opisujące zachowanie się próbek nanokompozytów po obciążeniu i odciążeniu oraz prace dyssypacji podczas cyklicznego ściskania.*

***Osiągnięcia:** Opracowano własną procedurę otrzymywania nanokompozytów ulepszanych nanocząstkami srebra, które przeznaczone są do wykonywania miękkich podścieleni protez.*

Wykazano, że nanokompozyty charakteryzują się zwiększoną odpornością przeciwdrobnoustrojową. Wprowadzenie od 10 do 40 ppm nanocząstek srebra nie wpływało na własności mechaniczne i użytkowe uzyskanych kompozytów. Dalsze zwiększenia udziału nanosrebra powodowało wzrost liczby i rozmiarów agregacji oraz obniżenie stopnia konwersji ulepszanego materiału, prowadząc tym samym do pogorszenia własności mechanicznych i użytkowych kompozytów.

**Ograniczenia badań/zastosowań:** Przeprowadzone badania *in vitro* pozwalają porównać ze sobą poszczególne własności materiałów w warunkach laboratoryjnych. Nie są one w pełni tożsame z własnościami wykazywanymi *in vivo*, bowiem w środowisku jamy ustnej na podścielenia oddziałuje wiele różnych czynników jednocześnie.

**Praktyczne zastosowania:** Brak odporności na infekcje grzybicze miękkich materiałów podścielających jest jednym z głównych problemów związanych z użytkowaniem tego typu tworzyw. Dostarczenie podścielania odpornego na kolonizację i penetrację przez patogenne grzyby, jest jedną z dróg poprawy stanu podłoża protetycznego osób, u których wskazane jest stosowanie tego typu rozwiązań. Jednocześnie uzyskane rezultaty mogą stanowić podstawę do otrzymywania nanokompozytu podścielającego w skali wielkolaboratoryjnej.

**Oryginalność/wartość:** Dotychczas nie opracowano materiału do wykonywania długoczasowych podścieleń, który wykazywałby odporność na kolonizację przez mikroorganizmy. W pracy przedstawiono skuteczną metodę ulepszania komercyjnie stosowanego tworzywa nanocząstkami srebra i otrzymano kompozyty o zwiększonej odporności przeciwdrobnoustrojowej. Wskazano mechanizmy powodujące obniżanie własności mechanicznych kompozytów przy zastosowaniu wysokich udziałów masowych nanocząstek srebra.

**Słowa kluczowe:** Nanocząstki srebra; Miękki materiał podścielający; Własności przeciwdrobnoustrojowe; Własności mechaniczne

**Cytowania tego artykułu powinny być podane w następujący sposób:**

G. Chladek, Materiały nanokompozytowe ulepszone nanosrebrem na długoczasowe miękkie podścielenia protez stomatologicznych, *Open Access Library, Volume 3 (9) (2012) 1-144.*

# Nanocomposite materials improved by nanosilver for the denture soft linings for long-term use

Grzegorz Chladek

Department of Materials Technology, Silesian University of Technology

ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

Corresponding e-mail address: chladek@interia.pl

## ***Abstract***

**Purpose:** *The aim of the research work was to analyze the possibilities of modifying the commercially used silicone denture soft linings materials by silver nanoparticles. The solubility method was applied to obtain a nanocomposite which would feature the increased antimicrobial properties.*

**Design/methodology/approach:** *The procedure of modifying a two-component silicone material by silver nanoparticles has been elaborated basing on the analysis of chemical composition and solubility tests. The procedures of crosslinking of the obtained composites have been developed. The effectiveness of modification and qualitative evaluation of the degree of dispersion of silver nanoparticles in nanocomposites have been examined by SEM observations. On the basis of microbiological examinations, antifungal and antibacterial activity of the materials has been determined. The impact of modification on the hardness, bond strength with selected acrylic resins, sorption, solubility, relaxation time under compression, energy dissipation and the coefficients which describe viscoelastic properties of material samples under compression and after removing the loading have been determined.*

**Findings:** *Own procedure of modifying the soft lining material by silver nanoparticles has been developed. It has been proved that the obtained composites showed an antimicrobial effect. A low silver nanoparticles concentrations from 10 to 40 ppm did not have any impact upon the properties of the obtained composites. Higher concentration of nanosilver increased of the number and size of aggregation and decreased the degree of conversion of the modified materials, which deteriorated the mechanical and utility properties of the composites.*

**Research limitations/implications:** *The carried out in vitro examinations enabled to compare the particular material properties in laboratory conditions. In vivo results can be different because in the environment of the oral cavity there are various factors which affect the soft lining materials at the same time.*

**Practical implications:** *One of the major problems of using the soft lining materials is the lack of resistance to fungal infections. Developing the denture soft lining which features resistance to colonization and penetration by pathogenic fungi is one of the ways to improve the conditions of denture bearing area for patients.*

**Originality/value:** *So far, there has been no denture soft lining for long-term use which would feature the resistance to colonization by microorganisms. An effective method of modifying the commercially used material by silver nanoparticles has been presented in the paper. In the course of the carried out research, composites of higher resistance to microorganisms have been obtained. Some mechanisms which cause the decrease of mechanical properties of the composites have been revealed when high concentrations of silver nanoparticles have been applied.*

**Keywords:** *Nanosilver; Soft lining; Antimicrobial properties; Mechanical properties*

**Reference to this paper should be given in the following way:**

*G. Chladek, Nanocomposite materials improved by nanosilver for the denture soft linings for long-term use, Open Access Library, Volume 3 (9) (2012) 1-144 (in Polish).*

## Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

- ABE – ang. *anti-fungal efficacy*, skuteczność bakteriobójcza
- ABE<sub>AgNP</sub> – skuteczność bakteriobójcza uzyskana na skutek wprowadzenia nanocząstek srebra
- AFE – ang. *anti-fungal efficacy*, skuteczność grzybobójcza
- u<sub>Aghex</sub> – udział zawiesiny nanocząstek srebra w haksanie
- u<sub>AgT</sub> – udział nanocząstek srebra w składniku nanokompozytu lub w usieciowanym nanokompozycie
- m<sub>Aghex</sub> – masa zawiesiny nanocząstek srebra w heksanie niezbędna do uzyskania składnika nanokompozytu o określonym udziale
- m<sub>T</sub> – masa składnika tworzywa, do którego wprowadzano nanocząstki srebra
- t<sub>45</sub> – czas wstępnego sieciowania próbek w suszarce w temperaturze 45°C
- t<sub>c</sub> – całkowity czas sieciowania
- t<sub>d</sub> – czas sieciowania próbek w garnku ciśnieniowym
- t<sub>p</sub> – czas pracy z tworzywem podczas sieciowania
- t<sub>st</sub> – czas starzenia próbek w wodzie destylowanej w temperaturze 37°C
- UG – komercyjnie stosowane tworzywo silikonowe do wykonywania długoczasowych miękkich podścieleń Ufi Gel SC (w stanie dostępnym w handlu), UGB – składnik tworzywa oznaczony jako baza, UGK – składnik tworzywa oznaczony jako katalizator
- VC – sieciująca „na zimno” żywica akrylowa Vertex Castapress
- VRS – sieciująca na gorąco żywica akrylowa Vertex Rapid Simplified
- w<sub>d</sub> – praca dyssypacji
- w<sub>sl</sub> – rozpuszczalność
- w<sub>sp</sub> – nasiąkliwość
- ε<sub>0</sub> – wyznaczona podczas analiz charakterystyk czasowo-odkształceniowych wartość odkształcenia w chwili zrealizowania maksymalnego obciążenia próbki
- ε<sub>1od</sub> – odkształcenie po 1 s od zdjęcia obciążenia
- ε<sub>1od/120</sub> – współczynnik opisujący zdolność próbek do odzyskania pierwotnej postaci w 1 s od rozpoczęcia odciążania (stosunek odkształcenia ε<sub>1od</sub> do odkształcenia poprzedzającego rozpoczęcie odciążania)

- $\epsilon_{30/5}$  – współczynnik opisujący wzrost odkształcenia między piątą a trzydziestą sekundą po zrealizowaniu pełnego obciążenia
- $\epsilon_{30od}$  – odkształcenie po 30 s od zdjęcia obciążenia
- $\epsilon_{5/0}$  – współczynnik opisujący wzrost odkształcenia po pierwszych 5 s obciążenia próbki
- $\sigma_B$  – wytrzymałość połączenia na rozciąganie materiału podścielającego z żywicą akrylową
- $\sigma_u$  – naprężenie umowne (stosunek siły do początkowego pola przekroju próbki)
- $\sigma_w$  – naprężenie względne relaksacji

## 1. Wprowadzenie

Większość populacji ludzkiej w ciągu swojego życia wielokrotnie doświadcza konieczności leczenia stomatologicznego. Materiały przeznaczone dla stomatologii powinny charakteryzować się własnościami zapewniającymi właściwe funkcjonowanie i stabilność cech użytkowych wytworzonych z nich produktów w wieloletnim okresie eksploatacji przy jednoczesnym zachowaniu walorów estetycznych. Dotyczy to w podobnym stopniu materiałów przeznaczonych na protezy lub implanty, jak i materiałów, z których wykonywane są narzędzia stomatologiczne, w tym chirurgiczne. Problemy związane z utrzymaniem właściwego stanu uzębienia oraz zachowaniem funkcji żucia w przypadku braku uzębienia naturalnego są powszechne. W połączeniu z ciągle rosnącymi kosztami leczenia stomatologicznego i procesem starzenia się społeczeństw stanowią główne przyczyny, dla których badania nad materiałami przeznaczonymi dla stomatologii, również w Polsce, stanowią coraz ważniejszą gałąź Inżynierii Materiałowej. W nurcie tym mieszczą się zarówno badania dotyczące biomateriałów z założenia przeznaczonych dla stomatologii oraz takich, które w przyszłości mogą być wykorzystane między innymi w stomatologii. Od wielu lat realizowane są badania nad metodami modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów w celu podwyższenia bioaktywności i odporności korozyjnej [1, 2]. Obejmują one między innymi: charakterystykę i własności warstw tlenkowych uzyskanych na tytanie [3-5], warstw wierzchnich po azotowaniu [6], warstw fosforanowych [7], wpływu implantacji jonów wapnia, fosforu, azotu, tlenu lub węgla na własności warstwy wierzchniej [8-9] oraz zastosowania struktur zol-żelowych na warstwy wierzchnie implantów [10-11]. Liczne prace dotyczą wpływu wypełniaczy dodawanych do wypełnień stomatologicznych na własności trybologiczne, fizykochemiczne i mechaniczne [12-14]. Ich rezultaty wskazują na możliwości zmniejszenia zużycia trybologicznego oraz współczynnika tarcia tego typu materiałów np. przez dodanie proszku polietylenowego lub politetrafluoroetylenowego [13]. Realizowane są także prace badawcze nad kompozytami otrzymywanymi z polimerów resorbowalnych, które są przeznaczone dla chirurgii kostnej [15, 16], kośćcozastępczymi materiałami ceramicznymi i nanokompozytowymi [17-20] oraz biomateriałami przeznaczonymi na implanty [21-25]. Znanym sukcesem jest opracowanie procesu technologicznego pozwalającego na wytworzenie warstw nanokrystalicznego diamentu na implantach medycznych [26, 27]. Perspektywnym kierunkiem badań wydają się być również prace związane z własnościami biobójczymi nanocząstek diamentu, srebra, złota

i platyny [28, 29]. Znane są doniesienia [30] dotyczące wpływu wprowadzenia nanosrebra do cementów żywicznych przeznaczonych dla stomatologii na liczbę jonów metali uwalnianych do otoczenia oraz na wytrzymałość na rozciąganie tego typu materiałów. Przejawem dużego zainteresowania środowiska naukowego biomateriałami są również publikacje książkowe poświęcone w całości lub fragmentarycznie temu zagadnieniu [31-36]. Przedstawione przykładowe kierunki prac badawczych w uproszczony sposób wskazują na olbrzymią różnorodność zagadnień materiałoznawczych związanych z kształtowaniem własności materiałów przeznaczonych dla medycyny, w tym stomatologii.

Jedną z grup materiałów przeznaczonych dla stomatologii stanowią materiały do wykonywania długoczasowych miękkich podścieleni protez. Są one grupą tworzyw polimerowych, przeznaczonych do pracy w jamie ustnej przez okres co najmniej 4 tygodni. W praktyce czas ten jest znacznie dłuższy i przekracza nawet kilka lat. Miękkie podścielenia wykonuje się przede wszystkim w celu zmniejszenia obciążenia tkanek miękkich pod płytą protezy, ułatwienia dopasowania się protezy do nieregularnego kształtu wyrostka zębodołowego i poprawy retencji protezy. Niezależne badania wskazują, że stosowanie miękkich podścieleni ma pozytywny wpływ na deklarowaną przez użytkowników protez jakość życia, związaną z odczuwalną poprawą warunków eksploatacyjnych. Materiały te ulegają jednak w środowisku jamy ustnej degradacji, której podłoże jest wieloczynnikowe. Jednym z takich czynników jest brak odporności mikrobiologicznej. Pomimo prowadzonych w tym zakresie prac badawczych do tej pory nie dostarczono materiału podścielającego, odpornego na kolonizację przez grzyby i bakterie. Podścielenia już w pierwszych tygodniach użytkowania ulegają stopniowemu skolonizowaniu i spenetrowaniu przez grzyby, takie jak *candida albicans*, stając się siedliskiem drobnoustrojów sprzyjających powstawaniu infekcji. Protezy są silniej kolonizowane przez grzyby, niż sama błona śluzowa. Dlatego też unieszkodliwianie kolonii grzybiczych, zasiedlających uzupełnienia protetyczne jest równie ważne, jak np. usuwanie stanów zapalnych błony śluzowej. W przypadku miękkich podścieleni jest to szczególnie trudne, bowiem mikroorganizmy kolonizują także wnętrze materiału. Dlatego też stosowanie tradycyjnych środków czyszczących nie daje oczekiwanych rezultatów. Szansę na zmniejszenie zagrożeń i niedogodności, związanych z kolonizowaniem miękkich podścieleni przez patogenne mikroorganizmy, stwarza wprowadzenie do tego typu materiałów nanocząstek srebra. Własności przeciwdrobnoustrojowe srebra są znane od tysięcy lat. Jednak dopiero obserwowany w ostatnich latach dynamiczny rozwój nanotechnologii umożliwił uzyskanie srebra w postaci



cząstek o wielkości kilkudziesięciu lub nawet kilku nanometrów. O doskonałych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych srebra w tej postaci decyduje korzystna relacja sumarycznej powierzchni cząsteczek do ich masy. Dzięki silnemu rozdrobnieniu, już przy bardzo niewielkich udziałach masowych, zapewniana jest emisja dużej liczby jonów srebra do otoczenia i dobry kontakt cząsteczek z komórkami mikroorganizmów. Jednocześnie nanosrebro niszczy drobnoustroje na kilka różnych sposobów. W efekcie tego tylko nieliczne mikroorganizmy są odporne na jego działanie. W tym świetle podjęta w ramach niniejszej pracy próba ulepszenia nanocząstkami srebra miękkich materiałów podścielających, wydaje się być odpowiednią drogą do nadania podścieleniom zwiększonej odporności przeciwdrobnoustrojowej.

W ramach przedstawianej pracy opracowano metodę wprowadzania nanocząstek srebra do komercyjnie stosowanego silikonu przeznaczonego do podścielania protez. Następnie przeprowadzono analizę właściwości mikrobiologicznych, mechanicznych i użytkowych otrzymanych kompozytów. W oparciu o wyniki analiz zidentyfikowano podstawowe mechanizmy decydujące o zmianie pierwotnych właściwości tworzyw.