

2. Przegląd literatury

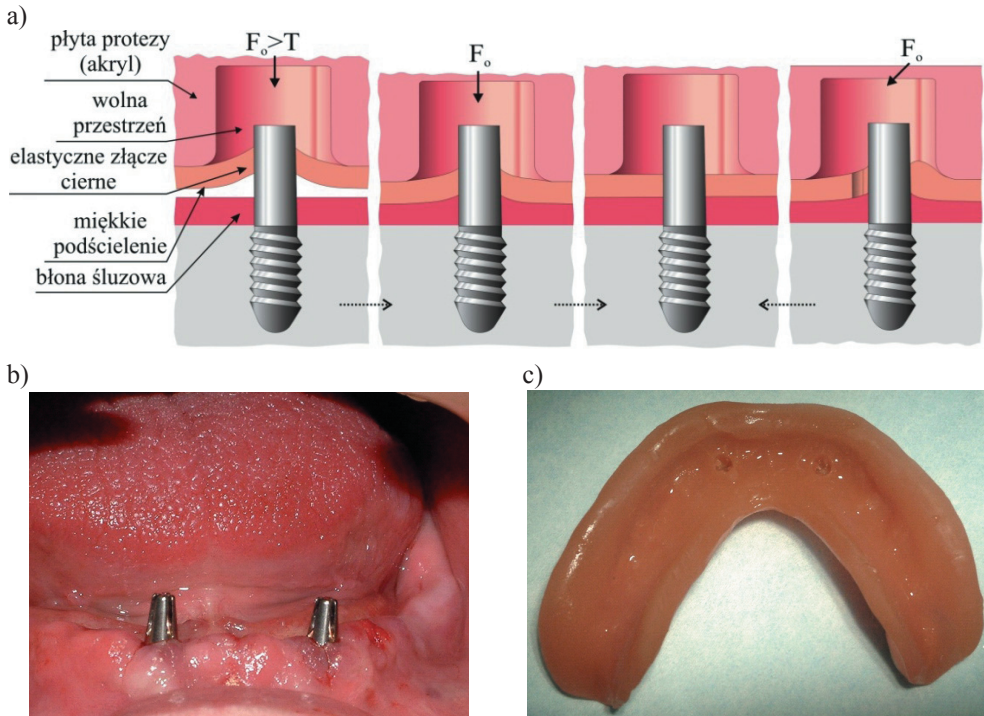
2.1. Miękkie materiały podścielające i ich zastosowanie

Miękkie materiały przeznaczone do wykonywania długoczasowych podścielnień protez ze względu na budowę oraz skład chemiczny są dzielone na silikonowe i akrylowe. Wśród obydwóch grup wyróżnia się tworzywa sieciujące w temperaturze pokojowej i tworzywa utwardzane na gorąco. Materiały akrylowe są najczęściej dwuskładnikowe. Proszek to zwykle polimetakrylan etylu (PEMA) z dodatkiem inicjatora polimeryzacji nadtlenu dwubenzoilu, a płyn jest mieszaniną plastyfikatora i alkoholu etylowego [37-39]. Materiały na bazie akrylu poddaje się plastyfikacji zewnętrznej lub wewnętrznej, która ma na celu nadanie materiałom własności elastycznych. Plastyfikatory wewnętrzne są włączone w strukturę materiału bazowego łańcuchów polimerowych, co wydłuża okres, w którym tworzywa pozostają elastyczne [39]. Mechanizm plastyfikacji zewnętrznej materiałów akrylowych polega na penetracji polimeru przez cząstki plastyfikatora (ester aromatyczny) stanowiącego od 25 do 50 % płynu. Cząstki, wnikając między łańcuchy polimeru, rozluźniają strukturę wewnętrzną tworzywa [39]. Plastyfikatory tego typu w środowisku jamy ustnej ulegają wypłukiwaniu, często połączonemu z rozpuszczaniem. W efekcie tego podścielenie traci własności elastyczne i przestaje spełniać swoją rolę [40, 41]. Silikony to syntetyczne materiały polimerowe, których zasadniczy składnik stanowią wielkocząstkowe związki krzemoorganiczne – polisiloksany. Są zbudowane ze szkieletu siloksanowego złożonego z atomów krzemu, powiązanych atomami tlenu i dodatkowo związanego z grupami węglowodorowymi (grupy metylowe lub fenylowe) [42]. W celu nadania niektórym odmianom silikonów specyficznych własności stosuje się wypełniacze oraz emulgatory. Gumy silikonowe stosowane do wykonywania miękkich podścielnień protez sieciują pod wpływem katalizatorów w temperaturze pokojowej (dwuskładnikowe) lub w temperaturze podwyższonej (jednoskładnikowe). Do zalet silikonów zalicza się między innymi: adhezyjność, małą twardość i obojętność fizjologiczną [36]. Tradycyjny obszar zastosowania miękkich podścielnień protez obejmuje przede wszystkim tak zwane „przypadki trudne”. Podczas użytkowania protezy całkowitej dochodzi do licznych zmian w obrębie podłoża protetycznego, które polegają głównie na stopniowym, często nierównomiernym zaniku wyrostka zębodołowego [44-47] oraz utracie elastyczności i grubości błony śluzowej pokrywającej wyrostek zębodołowy [48-51]. Zmiany te prowadzą do pogorszenia się stabilizacji i retencji protez oraz zwiększenia

doznań bólowych odczuwanych przez pacjentów. Przeciążone tkanki mogą ulegać urazom mechanicznym. Wykazano, że użytkowanie protez sprzyja powstawaniu stomatopatii przez zwiększenie lokalnego obciążenia tkanek oraz czasu, w którym błona śluzowa jest narażona na kontakt z mikroorganizmami [52, 53]. Budtz-Jorgensen i wsp. [54] odnotowują, że 50 % pacjentów, użytkujących protezy całkowite lub częściowe, doświadcza problemów ze stomatopatiami.

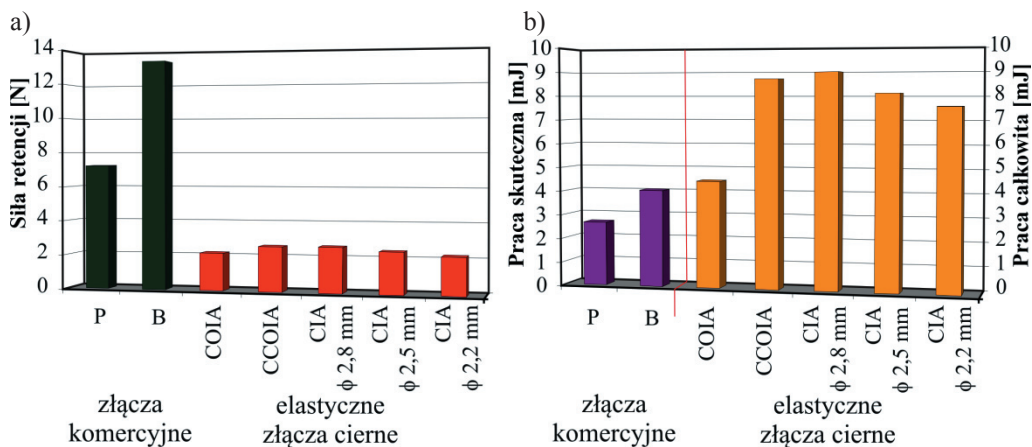
Miękkie materiały podścielające są zwykle używane do podścielenia protez w celu równomiernego rozłożenia sił przenoszonych na tkanki miękkie podczas pracy. Miękka struktura ma podnosić komfort użytkowania protez i wspomagać leczenie protetyczne. Jest stosowana przede wszystkim u pacjentów z cienką atroficzną błoną śluzową, prawidłową błoną śluzową, lecz zanikłym wyrostkiem zębodołowym, z ostrym wyrostkiem zębodołowym oraz kiedy błona śluzowa wykazuje niską tolerancję na ucisk [55, 56]. Zastosowanie miękkich materiałów podścielających jest także wskazane przy: protezach natychmiastowych, powstawaniu dolegliwości w miejscach ujęć nerwowych, niedostatecznej retencji protezy, powstawaniu powtarzających się płaszczynowych odleżyn, w przypadku nieodpowiedniego przylegania płyty protezy do podłoża oraz do podścielenia obturatorów protez pooperacyjnych [40, 57-60]. W powyższych przypadkach zastosowanie podścielenia ma za zadanie ułatwić rehabilitację pacjentów poprzez poprawę funkcji żucia i ograniczenie szkodliwego oddziaływania płyty protezy na podłoże protetyczne [40, 57]. Badania statystyczne dowodzą także, że stosowanie miękkich podścielen w odczuciu pacjentów wpływa znacznie na poprawę jakości życia [61]. Kimoto i wsp. [62] przeprowadzili niezależne badania kliniczne i porównali ze sobą tradycyjne protezy akrylowe i protezy akrylowe zaopatrzone w miękkie podścielenia. Analizowano trzy czynniki wpływające na satysfakcję odczuwaną przez pacjentów oraz stan podłoża protetycznego: liczbę obtarć pod protezą, czas ciągłego użytkowania protezy do momentu, w którym pacjenci odczuwali konieczność zdjęcia uzupełnienia protetycznego oraz stopień odczuwanych przez pacjentów dolegliwości bólowych. Wykazano, że zastosowanie miękkich materiałów podścielających zmniejszyło w sposób statystycznie istotny liczbę obtarć, obniżyło stopień dolegliwości bólowych i wydłużyło czas, w którym pacjenci są w stanie użytkować protezy bez zdejmowania. Zwrócono uwagę, że stosowanie miękkich podścielen jest szczególnie korzystne u osób starszych dotkniętych całkowitym bezzębiem w okresie adaptacji do nowej protezy, który zwykle jest trudny i stresujący. Należy zaznaczyć, że łatwiejsza adaptacja do protezy oznacza mniejszą liczbę wizyt kontrolnych i ewentualnych poprawek, co wpływa na obniżenie kosztów leczenia.

Specyficzne własności mechaniczne materiałów do wykonywania miękkich podścielení protez pozwalają także na ich niekonwencjonalne wykorzystanie, np. podczas leczenia implantologicznego. Przykładem takiego zastosowania mogą być implantologiczne elastyczne złącza ciernie zintegrowane z miękkim podścieleniem protezy. Oferowane w sprzedaży komercyjne systemy mocowania protez overdenture, pomimo pierwotnej skuteczności, w dłuższych okresach eksploatacji nie pozwalają na uniknięcie problemów wynikających z atrofii podłoża protetycznego. Nawet w przypadku złączy zaopatrzonych w bufor amortyzujący [63] zanik podłoża kostnego w wymiarze przekraczającym zdolność buforu do odkształceń może prowadzić do przeciążeń implantów. Rozwiązaniem problemu jest wprowadzenie elastycznego złącza ciernego, które współpracuje bezpośrednio z nakostną częścią implantu [64, 65]. Zasadę działania złącza przedstawiono na rysunku 2.1. Element retencyjny (matryca) jest integralną częścią miękkiego podścielenia zwykłej akrylowej protezy. Retencję zapewnia wykonanie



Rysunek 2.1. Schemat budowy i zasada działania elastycznego złącza ciernego oraz ideowe przedstawienie reakcji złącza w przypadku różnych sposobów obciążania (a) [80], wszczepione implanty (b) przeznaczone do współpracy z protezą zaopatrzoną w zintegrowane z podścieleniem elastyczne złącza ciernie (c); F_o – siła okluzji, T – siła tarcia [81]

otworu podwymiarowego w stosunku do średnicy nadkostnej części implantu. Pozwala to na wygenerowanie, na zasadzie wcisku, ciemnego połączenia implant-silikon. Odpowiednio dobrane cechy geometryczne i specyficzne własności materiałowe silikonu umożliwiają sprężyste odkształcenia elementu w zakresie zgodnym z resiliencją błony śluzowej podłoża. Wyfrezowane w protezie gniazdo pozwala na należyte wykorzystanie elastycznych własności tworzywa silikonowego, a przez to odciążenie implantu oraz tkanek wokół implantu [64, 66]. Złącze takie przede wszystkim stabilizuje protezę, a siły okluzyjne są w znacznej mierze przenoszone przez płytę protezy na tkanki podłoża. Równomierne obciążenie podłoża powinno spowalniać zachodzące po wszczepieniu implantów procesy atrofii wyrostka zębodołowego oraz przeciwdziałać uszkodzeniom protez i przeciążanych implantów [67-72]. Dodatkową zaletą proponowanego rozwiązania jest możliwość dostosowywania się położenia spoczynkowego protezy do aktualnej wysokości wyrostka zębodołowego lub grubości błony śluzowej, bez konieczności wykonywania rebazacji. Efekt ten jest osiągany dzięki właściwemu połączeniu sił tarcia, występujących między elementami układu łączącego, z jego sztywnością i resiliencją podłoża protetycznego [73-77]. Badania laboratoryjne wskazały, że trwałość elastycznych złączy



Rysunek 2.2. Porównanie wartości (a) sił retencji i (b) prac decydujących o efektywności złączy: pracy skutecznej wyznaczonej dla złącza przegubowego (P) (kulka o Φ 2,5 mm, zatrząsk polimerowy) i beleczkowego (B) (belką na listwie o szerokości 1 mm, główka Φ 1,8 mm, kłamra polimerowa) oraz pracy całkowitej wyznaczonej dla złączy elastycznych, wykorzystujących modele implantów o kształcie części nadkostnej cylindrycznym (CIA), cylindryczno-stożkowym (CCOIA) i stożkowym (COIA); Φ otworu podwymiarowego w stosunku Φ nadkostnej części implantu wynosiło 1,8 mm dla CIA lub 2,5 mm dla COIA lub CCOIA; na podstawie [82]

ciernych jest wystarczająca, by zapewnić ich funkcjonowanie w czteroletnim okresie eksploatacji [78, 79]. Należy zaznaczyć, że konstrukcja złącza działa w oparciu o inne założenia, niż połączenia typu beleczkowego i przegubowego, które umożliwiają praktycznie sztywne połączenie protezy z implantem. Wykonanie złącza z elastycznego tworzywa polimerowego umożliwia jego odwracalne odkształcenie w szerokim zakresie przy ruchach bocznych i pionowych protezy oraz przesuwaniu się protezy wzdłuż osi nadkostnej części implantu w trakcie żucia. Ocena skuteczności połączeń tradycyjnego typu oraz elastycznych złączy ciernych (rys 2.2) przeprowadzona w oparciu o analizy uzyskanych charakterystyk retencyjnych wykazała, że pomimo wyraźnie wyższej siły retencji złączy tradycyjnych, aby doprowadzić do rozwarcia złącza elastycznego, należy wykonać zbliżoną lub większą pracę.

Pilotażowe badania kliniczne prowadzone w ramach pracy [81] potwierdziły pożądaną skuteczność rozwiązania i wysoki poziom satysfakcji odczuwanej przez pacjentów biorących udział w eksperymencie. Natomiast problemem obniżającym trwałość złączy okazało się powstawanie złogów płytki protez na miękkich podścieleniach.

2.2. Wybrane własności miękkich materiałów podścielających

Budowa i skład chemiczny materiałów akrylowych i silikonowych są przyczynami podstawowych problemów związanych z użytkowaniem miękkich podścielnień protez. Tworzywa akrylowe wykazują duże powinowactwo do akrylowej płyty protezy, aczkolwiek chłoną wodę i ulegają rozprowadzaniu, tracąc swą elastyczność. Silikony nie wykazują powinowactwa chemicznego do akrylowej płyty protezy. Stwarza to konieczność stosowania specjalnych środków adhezyjnych, które wytwarzają pośrednią warstwę łączącą [43].

Pożądaną własnością miękkich materiałów podścielających jest stabilność twardości w czasie. Wzrost twardości może prowadzić do przenoszenia większych sił okluzyjnych na błonę śluzową pod płytą protezy i tym samym zwiększać dolegliwości kliniczne odczuwane przez pacjentów [83]. Generalnie uważa się, że materiał mniej twardy (w określonych granicach) lepiej spełnia swoją rolę rehabilitacyjną.

W pracy [84] przeanalizowano zmiany twardości mierzonej metodą Shore'a A sześciu materiałów podścielających w kolejnych dniach starzenia (1, 7, 14, 21, 28 i 54 dni). Próbkę o kształcie walca o średnicy 40 mm i wysokości 8 mm starzono w wodzie destylowanej

o temperaturze 37°C. Autorzy stwierdzili, że w przypadku materiałów silikonowych twardość pozostawała praktycznie niezmienna w czasie. Tworzywa akrylowe wykazywały wzrost twardości w czasie. Podobne badania przeprowadzili Canay i wsp. [85]. Wykonano pomiary twardości w skali Shore'a A tworzyw polimerowych po 1, 3 i 6 miesiącach moczenia w wodzie destylowanej, uzyskując zbieżne rezultaty.

Mese i wsp. [86] przeanalizowali zmiany twardości w czasie starzenia w wodzie destylowanej czterech tworzyw: silikonowych Molloplast-B i Mollosil Plus oraz akrylowych Vertex Soft i Coe Comfort (w każdej grupie jedno tworzywo sieciujące na gorąco i jedno w temperaturze pokojowej). Pomiary twardości przeprowadzono po 1 i 7 dniach, 1, 3 i 6 miesiącach starzenia. Materiały sieciujące na gorąco wykazywały większą twardość, niż tworzywa sieciujące w temperaturze pokojowej. Autorzy wskazują, że wyniki te są zbieżne z wynikami prac [87, 88]. Po sześciu miesiącach starzenia wzrosła twardość wszystkich testowanych materiałów, przy czym w przypadku materiałów silikonowych wzrost ten wynosił od 9 do 18 %, a dla tworzyw akrylowych od 30 do 100 %. Tak duże różnice pomiędzy odrębnymi grupami materiałów wynikają ze składu chemicznego tworzyw. Wyjściowa niska twardość akryli jest osiągana dzięki zastosowaniu plastyfikatorów, które podlegają wyplukiwaniu i rozpuszczaniu w czasie starzenia. W przypadku silikonów pożądaną twardość osiąga się na drodze doboru udziału katalizatora w gumie.

W pracy [89] dokonano oceny zmian twardości w skali Shore'a A czterech silikonowych i akrylowych materiałów podścielających podczas badania polegającego na symulowaniu cyklu żucia przez cykliczne ściskanie próbek (0,7 MPa, częstotliwości 1 Hz) zanurzonych w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C. W czasie trwającego 40 dni eksperymentu zrealizowano 1130 tysięcy cykli, które odpowiadały w przybliżeniu dwuletniemu okresowi eksploatacji podścielen. Nie odnotowano zmian twardości próbek w czasie trwania eksperymentu. Autor stwierdza na tej podstawie, że odnotowywana w praktyce klinicznej utrata własności elastycznych nie jest efektem cyklicznych obciążeń powstających podczas żucia, lecz wynika z długotrwałego oddziaływania środowiska jamy ustnej. W związku z powyższym, za główne przyczyny degradacji tworzyw uznaje: nasiąkliwość, rozpuszczalność, biochemiczne i cieplne oddziaływanie składników diety, oddziaływanie środków czyszczących oraz niedotrzymanie zalecanych przez producenta procedur wykonawczych.

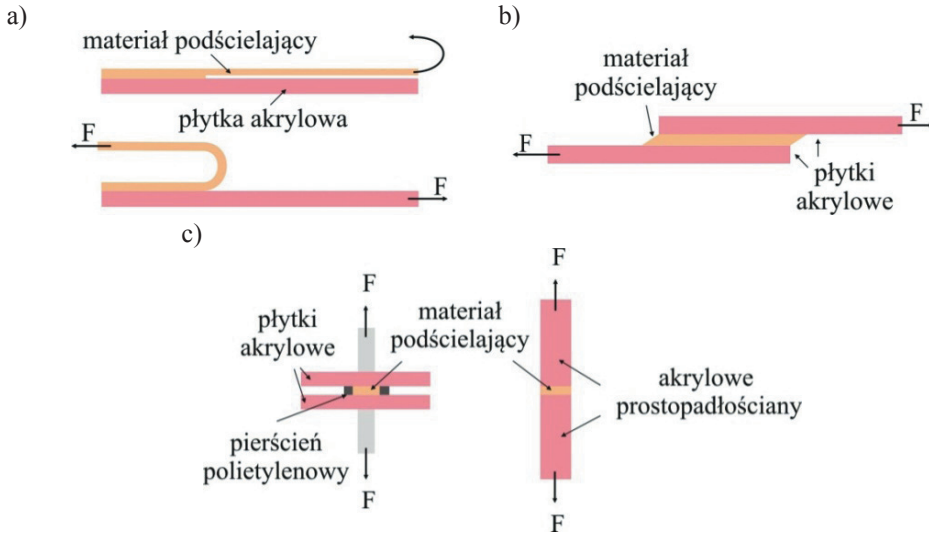
Mancuso i wsp. [90] przeanalizowali wpływ cykli cieplnych na zmiany twardości w czasie jednego materiału akrylowego i trzech tworzyw silikonowych. W badaniach zastosowano próbki

o średnicy 30 mm i grubości 3 mm. Przed właściwym testem próbki umieszczano na 24 h w sztucznej ślinie o temperaturze 37°C. Dokonywano pomiaru twardości próbek w skali Shore'a A, po czym próbki poddawano starzeniu, polegającemu na wielokrotnym wywołaniu naprężeń cieplnych, na które są narażone protezy. Nagłe zmiany temperatury wywoływały kurczenie się i rozszerzanie próbek. Próbki zanurzano na przemian w wodzie destylowanej o temperaturze 5 i 55°C. Czas przebywania w każdej z kąpeli wynosił 60 s. Czas przenoszenia próbek z jednej kąpeli do drugiej nie przekraczał 5 s. Dla każdej próbki wykonywano 2000 cykli cieplnych. Wszystkie materiały wykazały zmiany twardości, jednak materiał akrylowy wykazał największy wzrost twardości. Najlepszym materiałem okazał się silikonowy Ufi Gel SC. Twardnienie akrylu autorzy wiążą z absorpcją wody oraz wypłukiwaniem etanolu i plastyfikatorów. Wzrost twardości silikonów jest tłumaczony zachodzącym podczas eksperymentu dalszym sieciowaniem tworzyw. Analogiczny efekt wskazano w pracach [91, 92].

Mante i wsp. [93] przebadali wpływ zastosowania uszczelnacza Permaseal na zmiany twardość jednego silikonowego i trzech akrylowych materiałów podścielających (w tym akryl Coe Comfort przeznaczony do wykonywania tymczasowych podścielęń). Próbki pokryte podwójną warstwą uszczelnacza i próbki kontrolne poddano starzeniu w temperaturze 37°C w: sztucznej ślinie, środku czyszczącym, środku czyszczącym z zastosowaniem codziennego mycia szczoteczką do zębów oraz w etanolu. Twardość w skali Shore'a A mierzono po 1, 3, 7, 30 i 90 dniach starzenia. Po wykonaniu próbek okazało się, że zastosowanie uszczelnacza zwiększyło twardość wszystkich czterech tworzyw. Największy wzrost twardości odnotowano w przypadku Coe Comfort. Podczas starzenia w sztucznej ślinie próbki niepokryte uszczelnaczem generalnie wykazywały niewielkie zmiany twardości (za wyjątkiem Coe Comfort, który utracił 40 % pierwotnej twardości). W środku czyszczącym część akryli wykazała wyraźny wzrost twardości. W etanolu akryle bardzo szybko traciły twardość, ulegając degradacji w ciągu 7 dni. Zastosowanie uszczelnacza spowodowało podniesienie trwałości materiałów. Zmiany twardości w sztucznej ślinie i środku czyszczącym były niewielkie. W etanolu akryle nadal wykazywały znaczną i szybką utratę twardości, aczkolwiek uzyskano istotną poprawę sytuacji. Autorzy sądzą, że spadek twardości akryli w etanolu jest spowodowany rozpuszczaniem i wypłukiwaniem z tworzywa ftalanu dibutyli. Podkreślono, że może to powodować szybszą degradację podścielęń tego typu u osób spożywających alkohol. Wykazano bardzo dobre własności tworzywa silikonowego, które zasadniczo było odporne na starzenie we wszystkich mediach.

Warunkiem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania miękkich podścieleni protez dentystycznych jest wytworzenie połączenia między akrylowym materiałem płyty protezy a tworzywem podścielającym. W celu otrzymania stosownej wytrzymałości połączenia często stosuje się specjalne środki wiążące, które oddziałują jednocześnie z powierzchnią akrylowej płyty protezy i aplikowanego miękkiego podścielenia. Środki te składają się z odpowiednio dobranych mieszanek rozpuszczalników oraz reaktywnych polimerów (np. silanów, PMMA) i są stosowane głównie (ale nie tylko) w przypadku materiałów silikonowych. Ich działanie polega na podwyższeniu zwilżalności powierzchni substratu i zaimpregnowaniu wierzchniej warstwy mieszaniną składników polimerowych. Inne środki wiążące to pojedyncze rozpuszczalniki lub mieszaniny rozpuszczalników. Ich celem jest głównie spęczniecie powierzchni i zwiększenie zwilżalności substratu oraz oczyszczenie powierzchni z zanieczyszczeń powstałych w środowisku jamy ustnej.

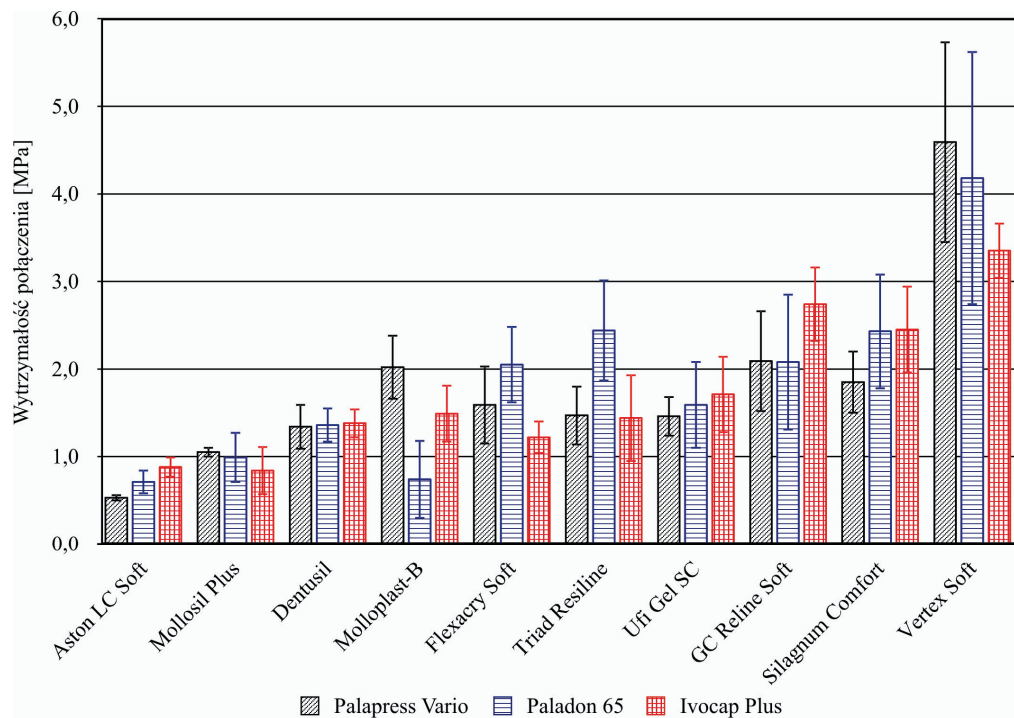
Uznawane są trzy metody badania wytrzymałości połączenia podścielenia z materiałem akrylowej płyty: test odrywania, ścinania i rozciągania (rys. 2.3). Oczywiście wymienione testy laboratoryjne nie odzwierciedlają w pełni klinicznej wytrzymałości połączenia miękkich materiałów podścielających z akrylową płytą, pozwalają bowiem na analizę tylko jednego typu obciążania materiału, podczas gdy materiał w warunkach rzeczywistych poddawany jest różnicowanemu obciążaniu przez siły żucia działające przez długi czas [94]. Sprawę dodatkowo komplikuje złożony charakter samego połączenia [94]. Tym niemniej metody te są szczególnie cenne przy porównywaniu między sobą wytrzymałości połączenia oraz charakteru zniszczenia poszczególnych materiałów podścielających. Spośród wymienionych metod badawczych test odrywania jest uważany za najbardziej zbliżony do warunków klinicznych. Badania jednak wskazują, że jest on stosunkowo mało miarodajny ze względu na wysokie prawdopodobieństwo powstania zniszczenia kohezyjnego i odnotowany wpływ na uzyskiwane wyniki podatności materiału oraz grubości warstwy podścielenia [59, 94-97]. W przypadku testu ścinania interpretację wyników utrudniają naprężenia koncentrujące się na krawędziach materiału podścielającego oraz jego własności lepkosprężyste [94]. Szeroką akceptacją cieszą się natomiast testy rozciągania, ustandaryzowane przez normy ASTM [98] oraz ISO [223]. Są one uznawane za najwłaściwsze do prowadzenia tego typu badań. Również ich zastosowanie wiąże się utrudnieniami interpretacyjnymi, wynikającymi przede wszystkim ze sposobu powstawania zniszczenia próbek. Materiały podścielające mają stosunkowo niską wytrzymałość na rozciąganie, która jest często niższa niż wytrzymałość połączenia. W efekcie tego dochodzi



Rysunek 2.3. Schematyczna prezentacja próbek i sposobu przeprowadzania testu wytrzymałości połączenia metodą (a) odrywania, (b) ścinania oraz (c) rozciągania (stosowane są 2 rodzaje próbek – materiał podścielający umieszczany jest w pierścieniu lub materiał podścielający jest łączony z dwoma prostopadłościennymi kostkami)

do kohezyjnego lub adhezyjno-kohezyjnego zniszczenia próbek, a w trakcie pomiarów mierzona jest nie tylko wytrzymałość połączenia, co wytrzymałość materiału podścielającego lub połączenie wytrzymałości materiału i połączenia. W takich przypadkach można orzec, że wytrzymałość wytworzonego połączenia jest wyższa niż wytrzymałość materiału. Efekt ten należy mieć zawsze na uwadze przy interpretacji uzyskanych wyników na podstawie badań statystycznych.

Mutluay i wsp. [95] przedstawili obszerne studium dotyczące wytrzymałości połączenia na rozciąganie materiałów podścielających z tworzywami do wykonywania płyt protez. W pracy przebadano szerokie spektrum dziesięciu różnych chemicznie podścielców. Zastosowano trzy żywice akrylowe o odmiennych sposobach sieciowania (sposób sieciowania wpływa na własności warstwy wierzchniej). Wszystkie przebadane materiały to tworzywa aktualnie dostępne w handlu. Zastosowano żywice akrylowe w stanie wyjściowym (tzw. suchy substrat) oraz w ramach osobnego testu dla wybranych pięciu podścielców (cztery silikonu i jeden akryl) jedną żywicę starzoną przez trzy miesiące w temperaturze 37°C w wodzie destylowanej. Analizie, oprócz wartości wytrzymałości połączenia, poddano rodzaj powstałego złomu. W celu sprawdzenia, czy istnieje korelacja między wytrzymałością połączenia na rozciąganie a wytrzymałością materiału na rozciąganie, przeprowadzono dodatkowo badanie wytrzymałości



Rysunek 2.4. Średnie wraz z odchyleniami standardowymi wytrzymałości połączenia na rozciąganie dziesięciu materiałów do podścielenia protez z trzema „suchymi” żywicami akrylowymi do wykonywania płyt protez; na podstawie [95]

na rozciąganie materiałów podścielających. Uzyskane wartości wytrzymałości połączenia podścielców z suchym substratem przedstawiono na rysunku 2.4. W przypadku materiałów silikonowych (Mollosil Plus, Dentusil, Ufi Gel S.C., Silagnum Comfort, GC Reline Soft) rodzaj zastosowanej żywicy akrylowej nie różnicował średnich wytrzymałości połączenia. Autorzy tłumaczą, że przyczyną takiej sytuacji jest mechanizm wytwarzania połączenia (opisany w podrozdziale 2.1.) przy pomocy mieszaniny polimerów i rozpuszczalników. W takiej sytuacji niewielkie zróżnicowanie powierzchni, powstałe na skutek zastosowania odmiennych metod sieciowania żywic, nie wywiera wpływu na jakość tworzonego połączenia. Poszczególne silikony różniły się między sobą wytrzymałością połączenia. Drugą grupę tworzyły akryle zawierające plastyfikatory. Dla Vertex Soft zawierającego duży udział plastyfikatorów wykazano najwyższe wartości wytrzymałości połączenia. Tworzywo to polimeryzuje przez bardzo długi czas w podwyższonej temperaturze. Na podstawie badań na

skaningowym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że pozwala to na wytworzenie wysokiej jakości połączenia wykazującego charakterystyczne wzajemne przenikanie się składników. Aston LC Soft wykazał najniższą wytrzymałość połączenia. Autorzy sądzą, że przyczyną tego jest zastosowanie w tworzywie metakrylanu butylu, który gorzej penetruje PMMA niż np. MMA. Polimeryzowany pod wpływem światła akrylan uretanowy Triad Resiline wytworzył połączenie o średniej wytrzymałości, przy czym wykazano znaczne zróżnicowanie wytrzymałości połączenia w zależności od zastosowanej żywicy.

Analiza przelomów zerwanych próbek wykazała, że około 80 % złomów powstawało w pobliżu połączenia wytwarzanego przez systemy wiążące lub w samej warstwie łączącej. Warstwy te zawierają niedoskonałości pochodzące ze środowiska (zanieczyszczenia, przypadkowe ogniska wilgoci). Występują w nich także naprężenia wewnętrzne pojawiające się na skutek skurczu objętościowego, powstałego podczas odparowywania rozpuszczalnika i sieciowania składników polimerowych. Osłabia to warstwę łączącą i obniża wytrzymałość połączenia oraz może mieć znaczący wpływ na rodzaj powstałego zniszczenia.

Na podstawie analiz statystycznych stwierdzono, że wytrzymałość miękkich materiałów podścielających na rozciąganie definiuje graniczną wartość wytrzymałości połączenia. Jednocześnie dla większości materiałów wartości obydwóch mierzonych wielkości były zbliżone do siebie. Autorzy konkludują, że jeśli założyć stabilność systemów wiążących w środowisku jamy ustnej, to sposobem poprawy wydajności podścielen jest raczej poprawa własności mechanicznych materiałów podścielających, niż systemów wiążących. Wniosek ten może budzić wątpliwości, bowiem udowodniono, że środowisko jamy ustnej wpływa na utratę spójności połączenia podścielenia z protezą. Tymczasem żadna forma badań środowiskowych nie była przedmiotem przedstawionej pracy.

Wykazano także, że wytrzymałość połączenia czterech materiałów silikonowych była nieco wyższa, gdy zastosowano substrat akrylowy poddany starzeniu w wodzie destylowanej, niż w przypadku użycia suchej żywicy. Efekt ten jest tłumaczony zachodzącymi pod wpływem wilgoci reakcjami, które pozwalają na poprawę jakości połączenia. W przypadku akrylowego materiału odnotowano efekt odwrotny.

Badania wpływu czasu starzenia na wytrzymałość połączenia na rozciąganie przeprowadzili Mese i wsp. [86]. Największą wytrzymałość połączenia po pierwszym dniu starzenia (3,5 MPa) odnotowano dla materiału akrylowego sieciującego na gorąco (Vertex Soft). Jest to tłumaczone składem chemicznym tworzyw, zbliżonym do składu materiału użytego jako substrat. Rezultaty

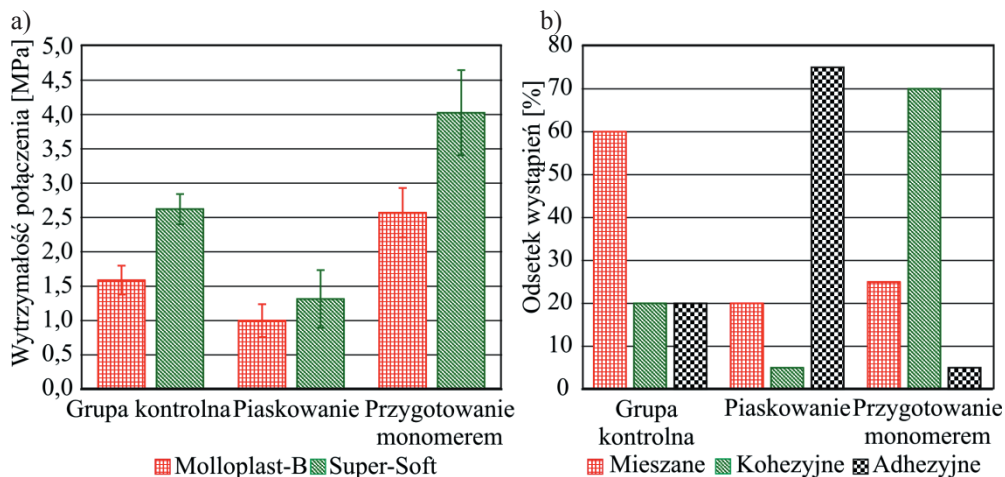
te są zgodne z wynikami innych autorów, którzy także uzyskali wysoką początkową wytrzymałość połączenia podścielań akrylowych sieciujących na gorąco [95, 99, 100]. Około dwukrotnie niższa była początkowa wytrzymałość połączenia uzyskana dla obydwóch przebadanych silikonów. Najniższą wytrzymałość połączenia (0,45 MPa) uzyskano dla sieciującego w temperaturze pokojowej akrylu Coe-Soft. Wyniki te są zgodne z rezultatami przedstawionymi w pracy [101], wskazującymi na niską wytrzymałość połączenia tego rodzaju podścielen. Wytrzymałość połączenia wszystkich przebadanych tworzyw spadała wraz z wydłużaniem czasu starzenia, co autorzy wiążą z pęcznieniem, powstawaniem naprężeń wewnętrznych w warstwie łączącej oraz ze zmianami sztywności materiału podścielającego. Jednocześnie wydłużanie czasu starzenia silniej wpływało na spadek wartości wytrzymałości połączenia materiałów akrylowych, niż tworzyw silikonowych i materiałów sieciujących na zimno, niż polimerów sieciujących na gorąco. Analogiczne rezultaty uzyskano w pracy [102].

Wpływ czasu starzenia przez 90 dni w wodzie destylowanej na wytrzymałość połączenia trzech tworzyw do wykonywania miękkich podścielen z żywicą akrylową badano w pracy [101]. Zastosowano akryl Express (system proszek – płyn) oraz silikon sieciujący w temperaturze pokojowej Ufi Gel P i silikon sieciujący w podwyższonej temperaturze Molloplast-B. Wytrzymałość połączenia Express w pierwszym dniu wynosiła zaledwie $4,5 \times 10^{-3}$ MPa, ale po 15 dniach wzrosła do 1 MPa i utrzymała się na zbliżonym poziomie do końca eksperymentu. Dla Ufi Gel P wartości wytrzymałości połączenia w ciągu pierwszych 30 dni mieściły się w zakresie od 0,8 do 0,9 MPa, ale po 3 miesiącach spadły do 0,4 MPa. Molloplast-B zachowywał stabilne wartości wytrzymałości połączenia w ciągu 3 miesięcy, wynoszące 1,5 do 1,8 MPa. Przeprowadzone badania na skaningowym mikroskopie elektronowym (na osobnych, przygotowanych do tego celu próbkach) wykazały, że w przypadku próbek, które nie zostały poddane starzeniu, nie obserwowano szczelin pomiędzy poszczególnymi fazami. Po 90 dniach starzenia dla materiału Express odnotowano duże szczeliny, przekraczające 50 μm oraz dla Ufi Gel P małe szczeliny o szerokości kilku μm . Dla Molloplast-B nie odnotowano powstania szczelin, co świadczy o wysokiej jakości połączenia. Autorzy konkludują, że preferowanymi materiałami powinny być tworzywa silikonowe sieciujące na gorąco.

Garcia i wsp. [103] przebadali wpływ zastosowania środka czyszczącego Polident na zmiany masy i wytrzymałość połączenia na rozciąganie dwóch podścielen akrylowych Coe Soft i Dentusoft. Próbkę starzono do 15 dni w sztucznej ślinie. W trakcie trwania eksperymentu próbki codziennie wyjmowano i zanurzano na 5 min w wodzie kranowej lub środku czyszczącym.

Pomiary wytrzymałości połączenia przeprowadzono dla nowych próbek po 24 h oraz 7 i 15 dniach starzenia. Nie odnotowano wpływu zastosowania środka czyszczącego na wartości wytrzymałości połączenia, ale odnotowano wzrost wytrzymałości połączenia z czasem starzenia. Udział złomów kohezyjnych przekraczał nawet 80 %. Autorzy sądzą, że efekty te mogą być związane z wypłukiwaniem plastyfikatorów z tworzyw i ze wzrostem sztywności materiałów. Inną przyczyną powstawania złomów kohezyjnych mógł być sam mechanizm wytwarzania połączenia podścielenia z żywicą akrylową o dużej chropowatości.

Kulkarni i wsp. [104] przeanalizowali wpływ sposobu przygotowania powierzchni sieciującego na gorąco polimetakrylanu metylu (Trevalon), przeznaczonego do wykonywania płyt protez, na wytrzymałość połączenia z podścieleniem oraz na rodzaj powstałego złomu przy rozciąganiu. W testach zastosowano dwa tworzywa podścielające: akrylowy Super-Soft i silikonowy Molloplast-B. Substraty akrylowe poddano obróbce powierzchni papierem ściernym (240). Próbkę stanowiącą próbę kontrolną pozostawiono bez dalszej obróbki, a resztę podzielono na dwie grupy. Pierwszą poddano piaskowaniu ścierniwem korundowym (frakcja 250 μm) pod ciśnieniem 0,62 MPa przez 30 s. Drugą grupę poddano nacieraniu monomerem żywicy do wykonywania płyt protez (Trevalon) przez 180 s. Na podstawie przedstawionych na rysunku 2.5 rezultatów stwierdzono, że rodzaj zastosowanej obróbki bardzo silnie wpłynął na wytrzymałość połączenia obydwóch materiałów. Najwyższe wartości wytrzymałości połączenia uzyskano dzięki wcieraniu monomeru w żywicę akrylową, a najniższe na skutek rozwinięcia powierzchni przez piaskowanie. Odnotowano także zmianę sposobu niszczenia próbek: po piaskowaniu dominowały złomy adhezyjne, w grupie kontrolnej mieszane, a po przygotowaniu powierzchni monomerem – kohezyjne. Za przyczynę zwiększenia się wytrzymałości połączeń w przypadku przygotowania powierzchni monomerem uznano zwiększenie się możliwości wzajemnego penetrowania się łańcuchów żywicy akrylowej i podścielenia akrylowego lub środka wiążącego silikonu. Osłabienie wytrzymałości połączenia uzyskane dla substratów piaskowych jest tłumaczone zwiększeniem się naprężeń wewnętrznych powstałych w warstwie łączącej. Za przyczynę odnotowanej zmiany mechanizmu zniszczenia na kohezyjny, w przypadku przygotowania powierzchni żywicy monomerem, uznano zwiększenie się wytrzymałości połączenia powyżej wytrzymałości materiału podścielającego. Powstawanie złomów adhezyjnych w przypadku próbek piaskowanych przy widocznym spadku wytrzymałości połączenia, wskazuje na pogorszenie się jakości wytworzonego połączenia.



Rysunek 2.5. Wpływ sposobu przygotowania powierzchni akrylowego substratu na wytrzymałość połączenia z materiałem podścielającym (a) oraz na rodzaj powstałego zniszczenia (b); na podstawie [104]

Yanikoglu i wsp. [105] badali wpływ zastosowania specjalnie przygotowanych roztworów i spotykanych w codziennym życiu naparów na wytrzymałość połączenia czterech materiałów podścielających z żywicą akrylową. Zastosowano tworzywa różniące się składem chemicznym i sposobem sieciowania: sieciujące w temperaturze pokojowej akryl Visco-Gel, silikon Mollosil i Ufi Grl P oraz wspomniany wielokrotnie Molloplast-B. Próbkę starzono przez 1, 7 i 30 dni w temperaturze 37°C w wodzie destylowanej, sztucznej ślinie, środku do czyszczenia protez, kawie tureckiej, kawie rozpuszczalnej i herbacie. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wytrzymałość połączenia zależała od rodzaju zastosowanego materiału podścielającego, czasu starzenia i cieczy, w której prowadzono eksperyment. Najwyższe wartości wytrzymałości połączenia otrzymano dla Molloplast-B, a najniższe dla Visco-Gel. W wodzie destylowanej wytrzymałość połączenia dla Visco-Gel wzrosła zarówno po siedmiu, jak i trzydziestu dniach na skutek wzrostu sztywności materiału. Dla Molloplast-B i Ufi Gel P wzrosła po 7 dniach, ale po miesiącu spadła. Dla Mollosil spadła po 7 i 30 dniach. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic między wytrzymałością połączenia po starzeniu w wodzie destylowanej i środku czyszczącym. Poszczególne materiały wykazywały zbliżone wytrzymałości połączenia po starzeniu w kawie tureckiej, kawie rozpuszczalnej i herbacie. Jak można odczytać z zamieszczonych w pracy wykresów (dość skąpo skomentowanych przez autorów), wytrzymałość połączenia Visco-Gel wzrosła z czasem starzenia, a dla silikonów po 7 dniach

wzrosła, lecz po 30 dniach spadała (z niewielkimi odstępstwami od tej reguły). W sztucznej ślinie wytrzymałość połączenia dla Visco-Gel wzrosła z czasem starzenia, dla Molloplast-B po 7 dniach spadła i uległa stabilizacji, a w przypadku Ufi Gel P i Mollosil po 7 dniach wzrosła, a po 30 uległa obniżeniu.

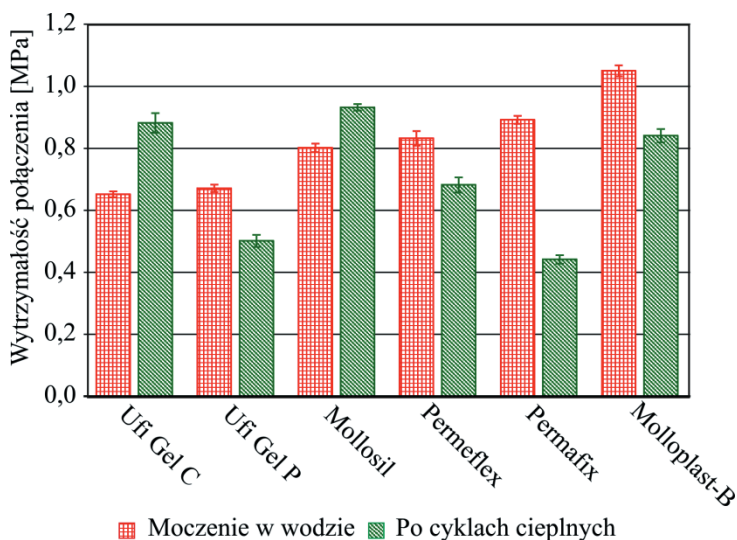
Celem pracy [96] było określenie wytrzymałości połączenia w zależności od zastosowanego środka wiążącego: roztworu silanu winylu w toluenie oraz silanu winylu w octanie etylu. Testom poddano materiał silikonowy o różnym udziale wypełniacza i odmiennej twardości: GC Reline Soft (37 %), GC Reline Extrasoft (30 %) i GC Reline Ultrasoft (18 %). Badania wykazały, że środek zawierający octan etylu w próbie rozciągania pozwalał uzyskać bardziej wytrzymałe połączenia, o czym świadczył duży udział uzyskanych złomów kohezyjnych. Stwierdzono, że wytrzymałość na rozciąganie jest większa dla podścielen sztywniejszych. Wyniki te zestawiono z rezultatami testu odrywania. Analogiczne, jak w teście rozciągania, połączenia wytworzone przy pomocy środka wiążącego na bazie octanu etylu okazały się bardziej wytrzymałe.

Lassila i wsp. [106105] przeprowadzili ocenę wpływu wzmocnienia żywicy akrylowej (Palapress Vario) ułożonymi jednokierunkowo włóknami szklanymi na wytrzymałość połączenia z czterema miękkimi podścieleniami (silikony sieciujące w temperaturze pokojowej Ufi Gel SC, Sofreliner Tough, Vertex SoftSil 25 i akryl Eversoft). Wprowadzenie włókien szklanych nie spowodowało statystycznie istotnego obniżenia wytrzymałości połączenia z podścieleniami, za wyjątkiem Ufi Gel SC. Autorzy powiązali wyniki z odnotowanymi zmianami typu uzyskiwanych złomów. Dla tworzywa Sofreliner Toughm odnotowano niewielki (nieistotny statystycznie) wzrost wytrzymałości połączenia na skutek wprowadzenia włókien szklanych do żywicy i znaczne zwiększenie liczby złomów kohezyjnych. W przypadku Eversoft odnotowano sytuację odwrotną – niewielkiemu obniżeniu wytrzymałości połączenia towarzyszył wzrost liczby złomów adhezyjnych. Wysłunięto wnioski, że w przypadku zastosowania włókien szklanych do wzmocnienia żywicy akrylowej o ewentualnej zmianie jakości połączenia z podścieleniem decyduje środek wiążący. Podkreślono, że odnotowane w warunkach *in vitro* nieznaczne obniżanie się wytrzymałości połączenia po 24 h starzenia może wskazywać, że materiały tego typu w warunkach klinicznych będą się wcześniej odklejały od protez.

Kulak-Ozkan i wsp. [99] przeanalizowali wpływ cykli cieplnych na wytrzymałość połączenia sześciu powszechnie używanych silikonowych materiałów podścielających (sieciujące w temperaturze pokojowej Ufi Gel C, Ufi Gel P, Mollosil, Permafrix i sieciujące na gorąco Molloplast-B

i Permeflex) z żywicą akrylową Trevalon (siecującą na gorąco). Próbki do badań dzielono na dwie grupy: pierwszą starzono przez 24 h w wodzie destylowanej, drugą poddawano 5000 cykli ciepłych. Temperatura kąpieli wynosiła 5 i 55°C. Wpływ cykli ciepłych na wartości wytrzymałości połączenia był istotny w przypadku wszystkich materiałów podścielających. Wytrzymałość połączenia dla Ufi Gel C i Mollosil wzrosła po zastosowaniu cykli ciepłych. Dla Permafex zmniejszyła się, ale w sposób statystycznie nieistotny, a dla pozostałych trzech tworzyw wyraźnie zmalała (rys. 2.6). Zastosowanie cykli ciepłych wpłynęło na rodzaj powstałego złomu tylko w przypadku Permafex. Grupa kontrolna ulegała zniszczeniu typu mieszanego, a grupa po cyklach ciepłych zniszczeniu adhezyjnemu. Wskazuje to na pogorszenie się jakości wytworzonego połączenia. Ufi Gel C, Ufi Gel P i Permafex wykazały przeważnie złomy adhezyjne, Molloplast-B kohezyjne, a Mollosil mieszane. Za przyczynę redukcji wytrzymałości połączenia uznano powstawanie naprężeń w warstwie wiążącej na skutek pęcznienia materiałów oraz wzrost sztywności i zmianę własności lepkosprężystych materiałów podścielających.

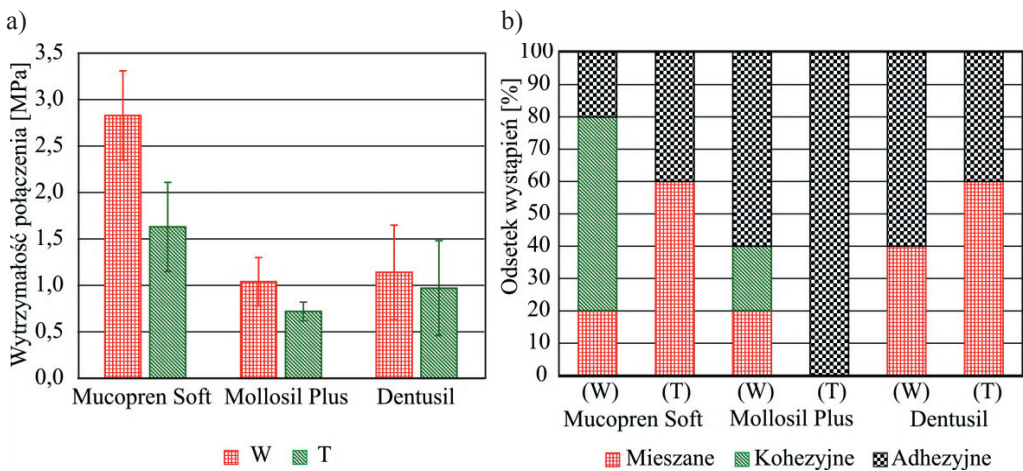
Analogiczne badania dla innych tworzyw przeprowadzili Elias i wsp. [107]. Zastosowano 3000 cykli ciepłych. Wykorzystano tworzywa Mucopren-Soft, Mollosil Plus oraz Dentusil



Rysunek 2.6. Średnie wytrzymałości połączenia na rozciąganie wraz z odchyleniami standardowymi przed i po 5000 cykli ciepłych dla sześciu tworzyw silikonowych; na podstawie [99]

i sieciującą na gorąco żywicę akrylową QC-20. Rezultaty badań przedstawiono na rys. 2.7. Najwyższą wyjściową wartość wytrzymałości połączenia odnotowano dla Mucopren-Soft, ale dla tego tworzywa spadek wartości wytrzymałości połączenia po cyklach cieplnych wynosił aż 54 %. Dla Mollosil Plus i Dentusil wytrzymałości połączenia były zbliżone do siebie, ale po zastosowaniu cykli cieplnych większą redukcję (39 %) zarejestrowano w przypadku Mollosil, a dla Dentusil odnotowano nieistotne statystycznie obniżenie się wytrzymałości połączenia. Obniżaniu się wytrzymałości połączeń towarzyszyła zmiana mechanizmu niszczenia próbek. Zmniejszał się udział złomów kohezyjnych i mieszanych oraz wzrastał udział złomów adhezyjnych. Świadczy to o degradacji wytworzonego połączenia. Autorzy wskazali przyczyny odnotowanego efektu tożsame z przytoczonymi w przedstawianej wcześniej pracy [99].

Pinto i wsp. [108] przebadali wpływ zastosowania różnej liczby cykli cieplnych (zakres wartości temperatury identyczny jak we wcześniej przytoczonych pracach) na wartości wytrzymałości połączenia i trwałego odkształcenia. Trwałe odkształcenie wyrażane w procentach określano w teście polegającym na obciążaniu przez 30 s próbki, pomiarze przemieszczenia, zdjęciu obciążania na 30 s i powtórzeniu pomiaru przemieszczenia. Trwałe odkształcenie wyliczano jako różnicę obu przemieszczeń podzieloną przez początkową wysokość próbki. Pomiarów dokonywano po 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 i 4000 cyklach cieplnych.



Rysunek 2.7. Wpływ zastosowania cykli cieplnych na wytrzymałość połączenia na rozciąganie i rodzaj powstałego złomu, W – próbki moczone w wodzie przez 24 h, T – próbki poddane cykлом cieplnym; na podstawie [107]

Badaniom poddano akrylowy PermaSoft i silikonowy Softliner. Zastosowano żywicę akrylową QC-20. Softliner nie wykazywał zmian wytrzymałości połączenia i trwałego odkształcenia w czasie trwania eksperymentu. PermaSoft wykazał wzrost wytrzymałości po 4000 cykli cieplnych i zwiększenie się wartości trwałego odkształcenia. Za przyczynę obu efektów autorzy uznali wypłukiwanie plastyfikatorów z materiału.

Do bardzo istotnych własności użytkowych materiałów przeznaczonych do wykonywania miękkich podścielen zalicza się ich nasiąkliwość i rozpuszczalność. W wilgotnym środowisku jamy ustnej równocześnie zachodzą absorpcja wody oraz wypłukiwanie i rozpuszczanie składników podścielen. Wpływa to na własności materiału, czego konsekwencją są: zmiana własności mechanicznych, występowanie przebarwień, pęcznienie, powstawanie nieprzyjemnego zapachu oraz łatwiejsza adhezja bakterii do powierzchni podścielen [59, 109]. Idealny pod tym względem materiał podścielający nie powinien chłonać wody i nie powinien zawierać rozpuszczalnych składników [59].

Dinçkal Yanikoglu i wsp. [110] dokonali porównania nasiąkliwości i rozpuszczalności pięciu materiałów do wykonywania miękkich podścielen protez (siecujące w temperaturze pokojowej akryle Fixo-Gel, Visco-Gel i silikonu Mollosil Plus, Ufi Gel P oraz siecujący na gorąco Molloplast-B). Tworzywa starzono przez 1, 4 i 16 tygodni w sztucznej ślinie (3 odmiany różniące się pH), wodzie destylowanej i środku czyszczącym (Fittydent, Australia). Materiały na bazie akrylu starzone w wodzie destylowanej wykazywały nasiąkliwość przekraczającą 2 % po pierwszym tygodniu i ponad 3,5 % po 16 tygodniach. Była to wartość większa, niż podczas starzenia w innych mediach (1,3 %) i jednocześnie większa od nasiąkliwości materiałów silikonowych. W przypadku silikonów rodzaj zastosowanej cieczy nie różnicował nasiąkliwości, która po pierwszym tygodniu wynosiła 0,1 %. Po 4 i 16 tygodniach oscylowała około 0,9 %. Rodzaj zastosowanego medium zasadniczo nie wpływał na rozpuszczalność, aczkolwiek akryl Visco-Gel nieco słabiej rozpuszczał się w wodzie i roztworze środka czyszczącego. Rozpuszczalność dla tworzyw akrylowych wynosiła od 1,2 do 1,6 % w pierwszym tygodniu, po 4 tygodniach od 2 do 2,5 %, a po 16 tygodniach od 2,6 do 3,5 %. W przypadku tworzyw silikonowych wartości rozpuszczalności były znacznie niższe i wynosiły 0,05 % po pierwszym tygodniu starzenia, a po 4 i 16 tygodniach starzenia były do siebie zbliżone i mieściły się w zakresie od 0,5 do 0,7 %. Dla żadnego z materiałów wartości nasiąkliwości i rozpuszczalności nie różnicowało pH zastosowanej sztucznej śliny. Niższa nasiąkliwość podścielen akrylowych w sztucznej ślinie niż w wodzie jest wyjaśniana zanieczyszczeniami jonowymi w polimerze.

Zdaniem autorów zwiększona absorpcja wody destylowanej występuje do uzyskania równowagi sił osmotycznych. Ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do różnicy stężeń jonów pomiędzy polimerem i płynami, w których jest on starzony. Różnica ta jest większa w przypadku zastosowania wody destylowanej, niż dla sztucznej śliny. Brak analogicznej różnicy w przypadku silikonów jest tłumaczony brakiem plastyfikatorów w tych tworzywach. Wysoka absorpcja wody wykazywana przez podścielenia akrylowe jest związana z wypłukiwaniem i rozpuszczaniem składników z tworzywa, w tym głównie plastyfikatorów.

Także Parker i wsp. [111] zwracają uwagę na to, iż nasiąkliwość miękkich materiałów podścielających w wodzie jest większa, niż w sztucznej ślinie. Podobnie jak Dinçkal Yanikoglu i wsp. [110] sądzą oni, że odnotowany efekt ma podłoże osmotyczne. Sugerują w związku z tym, by badania nasiąkliwości i rozpuszczalności prowadzić nie w wodzie destylowanej, a w cieczach zawierających jony, takich jak sztuczne śliny. Według autorów podejście takie zbliżyłoby wyniki do warunków rzeczywistych. Należy jednak zauważyć, że sztuczne śliny mają bardzo zróżnicowany skład chemiczny, a własności śliny naturalnej są w znacznej mierze cechami osobniczymi. Dlatego takie podejście wymagałoby przyjęcia standardu, dotyczącego składu sztucznej śliny stosowanej w tego typu testach.

Waters i wsp. [112, 113] wyjaśniali przyczyny podwyższonej nasiąkliwości eksperymentalnego silikonowego materiału podścielającego, sieciującego w temperaturze pokojowej. Materiał o dobrych własnościach mechanicznych cechował się dużymi zmianami objętościowymi i nasiąkliwością, nie ulegając dużej rozpuszczalności. Celem określenia powodów dużej nasiąkliwości zbadano próbki materiałów o zróżnicowanym składzie. Autorzy stwierdzili, że nasiąkliwość nie była związana z obecnością monomeru resztkowego ani z metodą polimeryzacji. Badania na skaningowym mikroskopie elektronowym nie wykazały zróżnicowania porowatości materiałów. Stwierdzono natomiast, że mniejszy udział hydrofobowego krzemianowego wypełniacza znacząco wpływa na redukcję absorpcji wody i zmniejszenie zmian objętościowych.

El-Hadary i wsp. [59] przebadali silikonowy materiał podścielający Luci-soft i akrylowy Permasoft pod kątem nasiąkliwości i rozpuszczalności. Próbkę obu materiałów starzono przez 1, 4 i 6 tygodni w temperaturze 37°C. Po sześciu tygodniach starzenia nasiąkliwość i rozpuszczalność silikonu wynosiła odpowiednio 0,41 i 0,17 %, co okazało się rezultatem lepszym, niż uzyskany dla tworzywa akrylowego (odpowiednio 2,45 i 1,50 %).

We wspomnianej już pracy Mancuso i wsp. [90] określili wpływ cykli cieplnych na nasiąkliwość i rozpuszczalność akrylowego Trusoft oraz silikonów Ufi Gel P, Ufi Gel SC

i Dentusil. Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelicy 2.1. Zarówno nasiąkliwość, jak i rozpuszczalność silikonów była lepsza niż tworzywa na bazie akrylu. Szczególnie małą rozpuszczalność wykazywał Dentusil, który okazał się być najlepszym spośród przebadanych materiałów. Podobnie jak w innych pracach, za podstawową przyczynę wysokiej nasiąkliwości i rozpuszczalności Trusoft uznano wypłukiwanie i rozpuszczanie plastyfikatora. Podkreśla się, że powoduje to wzrost twardości materiału i obniża żywotność polimeru, bowiem tworzywo przestaje spełniać swoją rolę.

Tablica 2.1. Nasiąkliwość i rozpuszczalność czterech tworzyw podścielających po 2000 cykli cieplnych. Na podstawie [90]

	Trusoft	Dentusil	Ufi Gel P	Ufi Gel SC
Nasiąkliwość	1,48±0,48	0,30±0,36	0,53±0,27	0,86±0,45
Rozpuszczalność	1,26±0,28	0,01±0,06	0,05±0,12	0,15±0,16

Ważną cechą materiałów podścielających są ich własności lepkosprężyste. Badania dotyczące lepkosprężystego zachowania się tego typu tworzyw są jednak zadziwiająco rzadko prowadzone. Dla użytkowników protez istotnym jest nie tylko powstawanie opóźnionego odkształcenia pod wpływem przyłożonego obciążenia, ale przede wszystkim zdolność materiału do szybkiego odzyskiwania pierwotnej postaci.

Jepson i wsp. [114] badali natychmiastową i opóźnioną podatność oraz zdolność do elastycznego powrotu czterech akrylowych materiałów do wykonywania tymczasowych podścielen protez (Coe Comfort, Coe Soft, GC Soft Liner i Visco-Gel). Przeprowadzony test polegał na obciążeniu próbek płaskim penetratorem o średnicy 1 mm. Masa własna penetratora, która stale obciążała próbkę, wynosiła 3,7 g. Zadawane obciążenie właściwe wynosiło 25 g. Próbkę obciążano na 5 s i mierzono deformację w momencie zrealizowania obciążenia oraz po 5 s. Następnie obciążenie zdejmowano i mierzono deformację podczas powrotu penetratora aż do momentu, w którym rejestrowane wartości ulegały stabilizacji. Na podstawie uzyskanych rezultatów wyliczano wyrażaną w mm/N podatność wyjściową (iloraz deformacji w momencie przyłożenia obciążenia i wartości obciążenia), podatność opóźnioną (iloraz całkowitej deformacji w 5 s i przyłożonego obciążenia) oraz procent elastycznego powrotu (stosunek różnicy deformacji w 5 s i ustabilizowanej deformacji po zdjęciu obciążenia do deformacji w 5 s). Zastosowano cztery różne ciecze, w których prowadzono starzenie próbek: wodę destylowaną (stanowiła próbkę kontrolną i symulowała niekwaśne płyny i pokarmy o pH > 5), 8 % roztwór wodny

etanolu (symulujący pożywienie o $\text{pH} < 5$), 50 % roztwór wodny etanolu (symulujący środki spożywcze zawierające alkohol) i olej kukurydziany lub heptan (odpowiadające tłustemu pożywieniu). Próbki poddano badaniu po 2 h, 1, 2, 4 dniach oraz po 1, 2, 3, 4 tygodniach. W przypadku wszystkich tworzyw podatność po pięciu sekundach miała większą wartość niż wyjściowa, przy czym największe różnice (ponad 50 %) odnotowano dla Coe Comfort. Elastyczny powrót po zdjęciu obciążenia na początku eksperymentu wynosił od 37,9 % dla Visco-Gel do 86,1 % dla Coe Soft i GC Soft Liner. Wraz z czasem starzenia w różnych cieczach materiały traciły pierwotną podatność. Heptan i olej kukurydziany zredukowały podatność o od 50 do 90 %. Odnotowana redukcja była znacząco większa, niż uzyskana w wodzie destylowanej (za wyjątkiem Visco-Gel). Starzenie w oleju kukurydzianym zwiększało zdolność do elastycznego powrotu, jednak pozostałe ciecze zmniejszały ją dla trzech materiałów, a zwiększały znacznie dla Visco-Gel. Autorzy zauważają, że Visco-Gel szybko osiągnął praktycznie stabilne wartości podatności (już po pierwszym tygodniu), a towarzyszące temu efektowi zwiększenie zdolności do odzyskiwania pierwotnej postaci tworzy najkorzystniejszy zestaw własności dla materiałów tego typu. Odnotowane dla pozostałych tworzyw twardnienie i utrata zdolności do elastycznego powrotu, świadczą o szybkiej utracie pierwotnych własności użytkowych, co w praktyce przekłada się na konieczność przeprowadzania częstych wymian podścielęń. Olej kukurydziany okazał się relatywnie agresywnym rozpuszczalnikiem, co świadczy o destrukcyjnym wpływie tłustej diety na żywotność podścielęń. Znane są badania tego samego zespołu, prowadzone zwykle na tych samych tworzywach z wykorzystaniem innych mediów [115, 116], ale zasadniczo nie wnoszą one do omawianego zagadnienia nowych informacji. Analogiczne badania, polegające na pomiarach podatności i opóźnionej podatności tworzyw do długoczasowego podścielania protez Molloplas-B (silikon) oraz Palasiv 62 (akryl), wykazały, że starzenie w wodzie destylowanej nie wpłynęło na własności silikonu i spowodowało obniżenie podatności akrylu [117].

Mc Cabe i wsp. [118] badali wpływ starzenia prowadzonego przez 90 dni w wodzie destylowanej na postępujące zagłębienie penetratora w 5 i 30 s. Próbki w kształcie krążków o średnicy 30 mm i grubości 4,5 mm po zanurzeniu w wodzie destylowanej przez 24 h obciążano cylindrycznym penetratorem o średnicy 1 mm. Całkowite obciążenie wynoszące 100 g utrzymywano przez 30 s. Następnie po odciążeniu do 4,31 g rejestrowano odkształcenie powrotne. Wyznaczano współczynnik określający własności elastyczne materiałów jako stosunek zagłębień penetratora mierzonych w 30 i 5 s obciążania. Wyniki przedstawiono w tabelicy 2.2.

Czas odkształcenia powrotnego wynosił od 1 do 2 s, lecz w przypadku materiału Permasoft przekraczał 30 s. Po 90 dniach starzenia zmiany masy i zagłębienia penetratora po 5 s były największe dla Ufi Gel P. W Mollosil i TSR starzenie nie wpłynęło istotnie na odkształcenie powrotne: wynosiło ono dla nich odpowiednio 96,1% i 99,4%. Dla Permasoftu wartość ta spadła ze 100% do 93,1% przy spadku współczynnika zagłębienia z 1,31 do 1,16.

Tablica 2.2. Zagłębienia penetratora oraz współczynnik określający własności elastyczne próbek materiałów podścielających po 24 h zanurzenia w wodzie destylowanej, na podstawie [118]

Material	Zagłębienie penetratora, mm		Współczynnik 30/5
	po 5 s	po 30 s	
TSR	0,71	0,76	1,07
Permasoft	1,40	1,84	1,31
Mollosil	1,84	1,89	1,03
Ufi Gel P	1,08	1,09	1,01
Molloplast-B	0,63	0,64	1,02

We wspomnianej już pracy [89] wyznaczano charakterystyki czasowe obciążenia i odciążenia tworzyw Softliner, Mucopren, Ufi Gel P, Softorex. Próbkę ściskano siłą 200 N. Obciążenie utrzymywano przez 60 s, rejestrując zmiany wydłużenia. Następnie próbki odciążano i rejestrowano zmiany wydłużenia przez kolejne 60 s. Wyznaczono dwa współczynniki, opisujące własności sprężyste materiałów: stosunek odkształcenia po 30 s i 5 s od zadania obciążenia oraz stosunek odkształcenia po 30 s i 5 s od zdjęcia obciążenia. Akrylowy materiał podścielający Softorex wykazywał znaczne odkształcenie opóźnione przy współczynniku 1,54. W przypadku pozostałych tworzyw współczynnik mieścił się w zakresie od 1,01 do 1,05. Wykazano duże natychmiastowe odkształcenie powrotne po odciążeniu próbek.

Stosunkowo rzadko spotykane są prace dotyczące własności miękkich materiałów podścielających, badanych metodami dynamicznymi. Próbkę poddawane są cyklicznym obciążeniom o częstotliwości zbliżonej do warunków pracy tworzyw. Wyznacza się w ten sposób zespolony moduł sprężystości. Jego część rzeczywista, zwana modułem zachowawczym (E'), charakteryzuje zdolność materiału do odkształceń sprężystych. Część urojona, zwana modułem rozpraszania (E''), opisuje zdolność do rozpraszania energii. Współczynnik E''/E' nosi nazwę stratności mechanicznej i opisuje zdolność materiału do kumulacji i rozpraszania energii.

Własności mechaniczne stosowanych w stomatologii miękkich tworzyw polimerowych akrylowych i silikonowych w warunkach obciążeń dynamicznych badano w pracach [60, 119]. Próbkę o średnicy 7 mm i grubości 2 mm wycinano ze spolimeryzowanego arkusza materiału i poddawano ścisłaniu w sinusoidalnym cyklu o częstotliwości pomiędzy 0,5-1 Hz. Wyznaczano moduł E' , E'' oraz współczynnik stratności mechanicznej (E''/E') w zależności od temperatury w zakresie 15-30°C. Następnie po okresie starzenia w temperaturze 37°C w wodzie destylowanej przez okres 1, 2 tygodni, 1, 3, 6 i 12 miesięcy mierzono własności mechaniczne oraz masę próbek. Materiały na bazie akrylu cechowały się wysokim współczynnikiem stratności mechanicznej oraz E'' . Wielkości te zależały ponadto od temperatury. Akryle w znacznym stopniu traciły swoją podatność. Pozostałe materiały nie wykazały wrażliwości na temperaturę, co autorzy tłumaczą ich niską temperaturą zeszklenia. Materiały akrylowe wykazały znaczny ubytek masy: do 4,39 % w stanie wilgotnym i 13,58 % po wysuszeniu. Świadczy to o przewadze wypłukiwania plastyfikatora nad absorpcją wody. Bardzo stabilnie zachowującym się tworzywem polimerowym okazał się silikonowy Molloplast-B. Autorzy podkreślają, iż modelowy materiał do podścieleń powinien cechować się wysoką elastycznością oraz niskim współczynnikiem stratności mechanicznej. Materiały o dużym współczynniku określono jako mało wrażliwe na działanie obciążeń dynamicznych.

Murat i wsp. [120] badali dynamiczny zespolony moduł w szerokim zakresie częstotliwości 0,01-100 Hz przy odkształceniu 0,27 % i w temperaturze 37°C. Autorzy zwracają uwagę, że największe znaczenia mają rezultaty uzyskane przy częstotliwościach odpowiadających warunkom podczas żucia (od 0,5 Hz do 1 Hz). Stwierdzono zasadniczo sprężyste własności i małą wrażliwość na zmienne częstotliwości obciążenia materiałów silikonowych (Molloplast-B, Tokuyama Soft Relining) oraz lepkosprężyste własności akrylu (COE Super Soft) przy jednoczesnej dużej wrażliwości na zmiany częstotliwości obciążania. Silikony, w przeciwieństwie do akrylu, zachowały stabilne własności podczas trzyletniego moczenia w wodzie.

Do pożądaných własności miękkich materiałów podścielających zalicza się dobrą zwilżalność. Panuje pogląd, że dobra zwilżalność podścielenia wpływa na ograniczenie tarcia pomiędzy tworzywami a błoną śluzową, wspomaga retencję protez i jest korzystna ze względu na efekt upodobnienia podścielenia do tkanek miękkich podłoża protetycznego. Jednak prowadzone w tym zakresie badania [118] wskazują, że silikonowe materiały podścielające należą do materiałów hydrofobowych i charakteryzują się bardzo dużym kątem zwilżania, np. Ufi Gel P – 98,0°, Molloplast-B – 91°. Tworzywa akrylowe, jak Permasoft o kącie zwilżania wynoszącym

66,1 °, są łatwiej zwilżalne, ale ich trwałość jest zdecydowanie niższa. Bogucki [121] stwierdził, że materiały silikonowe, jak Molloplast-B i Flexor, wykazują tylko niewielkie zmiany kąta zwilżania w czasie. Dla Molloplast-B średnia wartość kąta zwilżania po 3 miesiącach starzenia w wodzie destylowanej wzrosła z 105,94 do 106,35 °, a dla Flexor z 102,16 do 104,85 °. Autor uważa, że tak małe zmiany wartości kąta zwilżania tworzyw nie powinny wpływać na własności fizyko-chemiczne materiałów.

Ciekawe badania z wykorzystaniem wskaźników izotopowych, dotyczące wpływu sposobu przygotowania powierzchni akrylowej płyty protezy przed zaaplikowaniem podścielenia na migrację cieczy przez mikroszczeliny, przedstawili Sarac i wsp. [122]. Zastosowano dwa rodzaje obróbki akrylu przeznaczonego na płyty protez: piaskowanie ścierniwem korundowym o granulacji 250 µm pod ciśnieniem 0,62 MPa oraz wcieranie szczoteczką przez 180 s metakrylanem metylu. Grupę kontrolną stanowiły płytki akrylowe niepoddane obróbce. W badaniach zastosowano silikonowe podścielenie Ufi Gel P i przeznaczony do niego środek wiążący. Podczas testu próbki zanurzano na 24 h w radioaktywnym roztworze (chlerek talu 201). Następnie próbki wyjmowano i suszono, po czym w trakcie trwającego 20 min pomiaru określano koncentrację chlorku talu, bazując na liczbie zliczeń promieni gamma na sekundę. Najlepsze rezultaty uzyskano po przygotowaniu powierzchni materiału na płyty protez metakrylanem metylu. Autorzy sądzą, że monomer spowodował „pęcznienie” polimetakrylanu metylu, dzięki czemu płyn wiążący łatwiej przenikał między łańcuchy polimeru. W efekcie warstwa wiążąca stała się szczelniejsza, co może dawać połączenia trwalsze i mocniejsze. Zdecydowanie najgorsze rezultaty uzyskano w przypadku zastosowania akrylu poddanego obróbce ścierniwem korundowym. Można przypuszczać, że w tym przypadku środek wiążący nie był w stanie prawidłowo wypełnić nieregularności powierzchni, co spowodowało brak szczelności połączenia.

Liczącą się cechą użytkową, związaną z estetyką, jest kolor materiałów podścielających. Badania stabilności koloru prowadzi się zwykle w warunkach przyspieszonego starzenia [123]. Przykładowo Canay i wsp. [85] badali stabilność koloru trzech tworzyw: Molloplast-B, Flexor, Coe Super Soft poprzez wystawienie próbek na działanie trzech trzyprocentowych roztworów barwników spożywczych: erytrozyny, tartrazyny i żółcieni pomarańczowej. Zmiany barwy rejestrowano za pomocą spektrometru po 1, 3 i 6 miesiącach. W przypadku Molloplast-B zanotowano nieznaczne przebarwienia. Największym przebarwieniem ulegał akryl Coe Super Soft. Badano również stabilność barwy w środkach spożywczych czy użytkach. Szczególnie

negatywnie na barwę miękkich podścielen wpływa nikotyna, która powoduje ciemnienie materiałów [124]. Herbata, kawa oraz wino także wpływają na stabilność barwy miękkich podścielen [125].

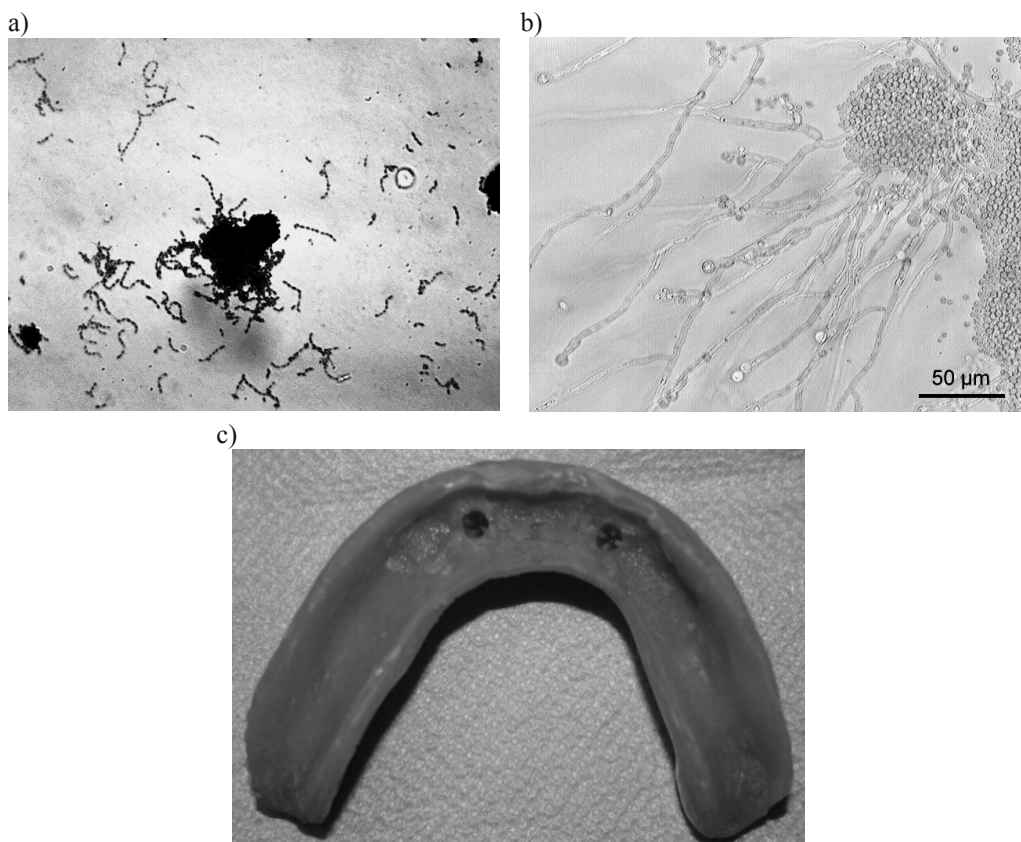
Oguz i wsp. [126] wykazali, że podczas starzenia w kawie i herbacie silikony charakteryzują się bardziej stabilną barwą niż akryle. W obydwóch grupach materiały sieciujące na gorąco miały bardziej stabilne kolory, niż sieciujące w temperaturze pokojowej. Inne prace potwierdziły tę prawidłowość [127, 128]. Handa i wsp. [129] wykazali, że temperatura wody, w której rozpuszczany jest środek czyszczący protezę, może znacząco wpływać na kolor podścielenia. Goiato i wsp. [130] odnotowują, że cykle cieplne wpływają na stabilność barwy.

2.3. Odporność mikrobiologiczna miękkich materiałów podścielających

Jak wykazano w rozdziale 2.2, bezpośrednie oddziaływanie wody oraz innych substancji zawartych w spożywanym pokarmie pogarsza własności mechaniczne i użytkowe podścielen. Innym czynnikiem, powodującym utratę pierwotnych własności tworzyw podścielających, jest obecność w jamie ustnej bakterii i grzybów [105, 107, 110].

Pod płytą protezy panują bardzo „korzystne” warunki do rozwoju mikroorganizmów. Duża wilgotność w połączeniu z podwyższoną temperaturą oraz brakiem możliwości samooczyszczania się przez ślinę, sprzyjają namnażaniu się bakterii i grzybów oraz gromadzeniu się płytki protez. W obszernym studium dotyczącym grzybic jamy ustnej, obejmującym wyniki badań własnych oraz omówienie ponad dwustu pozycji literaturowych, Spiechowicz i wsp. [132] wskazują, że mikrobiologiczne zakażenie płytki protezy następuje bardzo szybko. Skład płytki protez jest zbliżony do składu płytki nazębnej, a jej rola w powstawaniu stomatopatii protetycznych (zespołu objawów patologicznych, wywołanych głównie użytkowaniem częściowych lub całkowitych protez stomatologicznych, doświadczanego nawet przez 67 % użytkowników protez) jest nie mniej istotna, jak rola płytki nazębnej w powstawaniu próchnicy i chorób przyzębia. Płytki protez zawiera w swoim składzie bakterie oraz grzyby zespolone z substancją międzykomórkową. Skład mikroflory płytki protez wykazuje duże zróżnicowanie osobnicze, jednak dominują w niej paciorkowce (około 40 %), pałeczki Gram-dodatnie (33 %), bakterie Gram-ujemne (około 10 %), gronkowce złociste (6 %) i kolonie grzybów drożdżopodobnych. Płytki protez jest uznawana za istotny czynnik powodujący namnażanie się grzybów drożdżopodobnych. Podstawowym przedstawicielem paciorkowców występujących w jamie

ustnej jest Gram-dodatni, fakultatywny beztlenowiec *Streptococcus mutans* (rys. 2.8a). Dominującym przedstawicielem grzybów jest drożdżopodobny *Candida albicans* (rys. 2.8b). Rzadziej izolowane są *Torulopsis glabrata* i *Candida tropicalis*, a pozostałe szczepy są bardzo rzadkie. *Candida albicans* jest uważany za najbardziej inwazyjnego grzyba drożdżopodobnego bytującego w jamie ustnej. W zależności od panujących warunków, występuje on w postaci blastosporów, czyli drożdżopodobnych, pączkujących komórek (faza drożdżowa) albo w postaci mycelialnej, zawierającej prawdziwe lub rzekome strzępki (faza grzybniowa). Często przyjmuje się, że faza drożdżowa jest komensalną, natomiast patogenną jest faza mycelialna. Spiechowicz i wsp. [132] podkreślają jednak, że liczne prace przeczą temu pogładowi i obie



Rysunek 2.8. Przykładowe obrazy mikroskopowe przedstawiające paciorkowca *Streptococcus mutans* (a), grzyba drożdżopodobnego *Candida albicans* (b) oraz protezę podścieloną miękkim silikonem ze zintegrowanym elastycznym złączem ciernym i widocznymi złoгами płytki protez (c), źródło: [81, 131]

formy mogą być patogenne. Jednocześnie *Candida albicans* jest komensalnym mieszkańcem jamy ustnej nawet u 50 % populacji, a infekcje grzybicze są oportunistycznymi (powstają na skutek wystąpienia czynników sprzyjających). Do głównych czynników ogólnych, sprzyjających kandydozom jamy ustnej, zalicza się: stosowanie antybiotyków, kserostomię, przyjmowanie środków farmakologicznych, cukrzycę lub inne choroby przewlekłe, a do czynników miejscowych: użytkowanie protez ruchomych (najbardziej całodobowe), źle podścielone protezy, brak retencji i stabilizacji protez oraz niewłaściwą higienę jamy ustnej. Wykazano także jednoznaczne skojarzenie obecności grzybów ze stomatopatiami protetycznymi, bowiem nawet u 93,8 % pacjentów z tym schorzeniem izolowane są grzyby. Za główne przyczyny miejscowe stomatopatii uznawane są: urazy mechaniczne błony śluzowej, infekcje grzybicze i złogi płytki protez. Przyczyna pierwsza i trzecia mogą prowadzić do miejscowego zmniejszenia odporności, co sprzyja kolonizacji błony śluzowej przez grzyby. Spiechowicz i wsp. [132] zaznaczają, że wielu autorów uważa zakażenia grzybicze za główny czynnik sprawczy zmian podłoża protetycznego, stwierdzając przy tym, że grzyby drożdżopodobne łatwo przywierają do powierzchni uzupełnień protetycznych. Zwiększa to możliwość przetrwania i namnażania mikroorganizmów oraz znacznie utrudnia ich likwidację. Autorzy wskazują na zgodność wyników badań przedstawionych w licznych pracach. W badaniach tych wyhodowano mniejszą liczbę kolonii grzybów z wymazów pobranych z powierzchni błony śluzowej, niż z powierzchni protez. Na tej podstawie wysunięto konkluzję, że celem leczenia powinno być głównie usunięcie kolonii grzybiczych z powierzchni protez, a nie tylko z błony śluzowej.

Kolonizowanie miękkich materiałów podścielających przez mikroorganizmy jest jednym z podstawowych i ciągle nierozwiązanych problemów, związanych z ich eksploatacją. Badania obejmujące dłuższy okres czasu wskazują, że zastosowanie miękkich materiałów podścielających może wręcz wspomagać wzrost grzybów [133, 134]. Dotychczas nie dostarczono materiału podścielającego o własnościach grzybobójczych. Wprawdzie w nielicznych pracach dla tworzywa nieusieciowanego Molloplas-B wykazano efekt zahamowania wzrostu *Candida albicans* [135, 136], jednak inni autorzy [55, 137] dowodzą, że dobrze usieciowany materiał, nie posiada tego typu własności. Przeciwdrobnoustrojowe własności Molloplast-B mogą być spowodowane obecnością w nieusieciowanym tworzywie nadtlenu benzoilu, który wykazuje własności przeciwdrobnoustrojowe bądź uwalnianiem się innych składników tworzywa [55, 137]. Czynnikiem sprzyjającymi kolonizacji miękkich podścielców przez *Candida albicans* jest obecność śliny i białek pochodzenia ślinowego [135, 138-140]. Pierwszym etapem kolonizacji

miękkich materiałów podścielających przez *Candida albicans* jest adhezja grzybów do ich powierzchni [141, 142].

Bulard i wsp. [55] przeprowadzili obszerne badania nad kolonizacją i penetracją materiałów podścielających przez *Candida albicans*. Zastosowano pięć miękkich materiałów podścielających (silikonowych, sieciujących na gorąco Molloplast B, Flexor, Permaflex, Luci-soft i sieciujący na zimno akryl Eversoft) oraz twardy materiał podścielający na bazie akrylu Ufi Gel hard C (nie należy go mylić z silikonowymi, miękkimi podścieniami o nazwach handlowych Ufi Gel P, Ufi Gel SC, Ufi Gel C). Żaden z przebadanych materiałów nie wykazywał strefy zahamowania wzrostu grzybów w porównaniu do próby pozytywnej, którą stanowiły krążki z bibuły filtracyjnej nasączone stoma jednostkami nystatyny. Badania adhezji komórek do próbek materiałów wykazały, że badane tworzywa o gładkich powierzchniach (odwzorowanie powierzchni szyby użytej w trakcie wykonania próbek) nie różniły się od siebie statystycznie liczbą zaadherowanych bakterii. Porównano ze sobą także materiały Ufi Gel hard C i Molloplast-B o chropowatej powierzchni stanowiącej odwzorowanie gipsowej formy. Zaobserwowano wyraźny wzrost liczby komórek przywierających do powierzchni próbek w porównaniu do próbek o powierzchni gładkiej oraz znaczne zróżnicowanie rezultatów między obydwooma tworzywami po rozwinięciu powierzchni – do miękkiego silikonu przylegało 1,4 razy więcej komórek, niż do twardego akrylu. Badania stopnia skolonizowania i spenetrowania materiałów podścielających przez *Candida albicans* przeprowadzono w oparciu o oryginalną metodykę. Próbki do badań (połączenie podścielenia z materiałem akrylowej płyty) inkubowano przez 6 tygodni w sztucznej ślinie zaszczerpionej kulturami *Candida albicans*. Zawiesinę grzybów wymieniało co 7 dni. Po zakończeniu sześciotygodniowej inkubacji próbki wyjmowano i poddawano skomplikowanej preparatyce mikrobiologicznej, tak by możliwa była ocena mikroskopowa ich przekroju. Obserwacje prowadzono na mikroskopie epifluorescencyjnym, oceniając trzy strefy próbek: poziom pierwszy obejmował zewnętrzną warstwę próbki (powierzchnię podścielenia), poziom drugi odpowiadał warstwie znajdującej się w środku podścielenia, a poziom trzeci stanowiła warstwa przylegająca do połączenia. Stopień spenetrowania próbek był mierzony przez zliczanie blastosporów widocznych w polu widzenia oraz oszacowanie udziału fazy mycelialnej w polu widzenia według następującej klasyfikacji:

- klasa I: forma mycelialna pokrywa do $\frac{1}{4}$ widocznego pola;
- klasa II: forma mycelialna pokrywa około $\frac{1}{2}$ widocznego pola;
- klasa III: forma mycelialna pokrywa większość widocznego pola.

Stwierdzono, że liczba blastosporów zmniejszała się wraz ze wzrostem poziomu, na którym zliczano drożdżaki, tzn. odnotowywano więcej blastosporów na powierzchni, niż wewnątrz tworzywa. Całkowita liczba blastosporów była największa w przypadku podścielenia twardego Ufi Gel Hard SC (około 5000). Dla tworzyw Flexor, Molloplast-B i Permaflex odnotowano zbliżone do siebie liczby blastosporów, mieszczące się w zakresie od 3000 do 4000, dla Luci-soft nieco powyżej 1000, a dla Eversoft około 500.

Stopień penetracji przez fazę mycelialną także zmniejszał się ze wzrostem odległości od powierzchni próbek. Twardy akrylowy materiał podścielający nie został spenetrowany przez strzępki grzybów. Mediana klas oznaczających stopień spenetrowania miękkich podścielen przez fazę mycelialną była najniższa w przypadku Eversoft i Luci-soft - I, w przypadku Molloplast-B i Permaflex wynosiła II, a dla Flexor – III. Zbliżona odporność na penetrację silikonów jest tłumaczona podobieństwem składu chemicznego i sposobu sieciowania. Większa odporność na penetrację przez obie formy *Candida albicans* akrylowego Fversoft jest według autorów związana z obecnością w tworzywie wolnego alkoholu etylowego, który w dłuższym okresie może powstrzymywać wzrost mikroorganizmów. Wysoka odporność Ufi Gel hard C na penetrację przez fazę mycelialną jest tłumaczona wysoką twardością tworzywa. Autorzy zauważają także, że w niektórych próbkach dodatkowo odnotowano spenetrowanie warstwy łączącej przez drożdżaki. Dowodzi to, że penetracja miękkich materiałów podścielających przez mikroorganizmy jest jedną z przyczyn degradacji miękkich podścielen w jamie ustnej i odwarstwiania się podścielen od płyt protez.

Pavan i wsp. [137] porównali ze sobą efekt zahamowania wzrostu i adhezję do powierzchni drożdżaka *Candida albicans* oraz bakterii *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* dla materiałów Molloplast-B i Ufi Gel P. Żaden nie wykazywał strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów. Wyraźną strefę zahamowania wzrostu wykazały kontrole pozytywne (bibułki filtracyjne nasączone glukonianem chlorheksydyny). Do próbek obu podścielen adherowało więcej komórek bakterii niż grzybów. Jednocześnie do Ufi Gel P zaadherowało więcej komórek grzybów, niż do Molloplast-B, aczkolwiek różnica ta nie była duża (około 10 %). Odmienna chropowatość powierzchni (odwzorowanie powierzchni szyby lub gipsu III klasy) nie wpływała na liczbę adherujących mikroorganizmów.

Także inni autorzy badali wpływ chropowatości powierzchni na przywieranie mikroorganizmów do powierzchni podścielen, uzyskując rozbieżne rezultaty. Autorzy prac [55, 141, 143] wykazują, że próbki charakteryzujące się gładką powierzchnią są wolniej kolonizowane przez

grzyby. Inne prace nie potwierdzają takiej zależności [136, 137]. Nevzatoğlu i wsp. [144] zastosowali próbki o dużym zróżnicowaniu powierzchni (płytki szklana, gips, obróbka frezem) i wykazali, że wzrost chropowatości powierzchni wprawdzie doprowadził do powstania różnic w liczbie zaadherowanych kolonii mikroorganizmów, jednak różnice te nie były istotne statystycznie. Potwierdzono, że znacznie więcej mikroorganizmów przywiera do powierzchni miękkich materiałów podścielających, niż do powierzchni akryli przeznaczonych na płyty protez. Znacznie mniej mikroorganizmów adherowało do podścielców sieciujących na gorąco, aniżeli do tworzyw sieciujących w temperaturze pokojowej. Pavan i wsp. [137] podkreślają, że zróżnicowane wyniki badań dotyczących wpływu chropowatości podścielców na stopień skolonizowania powierzchni materiałów przez mikroorganizmy dowodzą, że chropowatość nie jest jedynym czynnikiem regulującym tę kolonizację. Wskazują, że dodatkowym czynnikiem może być np. energia powierzchniowa (tym większe przywieranie, im energie powierzchniowe podścielenia i mikroorganizmów mniej się różnią od siebie).

Taylor i wsp. [145] zaznaczają, że chropowatość miękkich podścielców wzrasta wraz z czasem użytkowania protez, co może zwiększać podatność tego typu materiałów na kolonizację przez mikroorganizmy.

Boscato i wsp. [146] badali wpływ zastosowania środków czyszczących na rozwój *Candida albicans* na powierzchni podścielców (QuickLine). W badaniach klinicznych wzięło udział dwudziestu wolontariuszy, których podzielono na dwie grupy. Pierwsza grupa czyściła protezę tylko szczoteczką i pastą do zębów, a druga raz w tygodniu zanurzała uzupełnienie protetyczne na 20 min w roztworze chloranu sodu o udziale 0,5 %. Podścielone strony protez fotografowano po 2, 4 oraz 6 tygodniach, po czym oceniano liczbę kolonii mikroorganizmów w skali od 0 do 4, gdzie 0 oznaczało brak biofilmu na powierzchni podścielenia, 1 do 25 % powierzchni pokrytej biofilmem, 2 – od 26 do 50 %, 3 – od 51 – 75 % i 4 – od 76 do 100%. Wykazano, że mikroorganizmy prawie dwukrotnie silniej skolonizowały podścielenia czyszczone chloranem sodu. Zdaniem autorów pracy badania te dowodzą, że stosowanie nieodpowiednich środków czyszczących działa szkodliwie na podścielenie, co może prowadzić do powstawania rowków i pęknięć w materiale. W efekcie trudniej jest usunąć adherujące mikroorganizmy.

Nikawa i wsp. [135] przeanalizowali rozwój *Candida albicans* na powierzchni próbek siedmiu materiałów podścielających (w tym 2 akrylowe, 4 silikonowe, 1 fluorowy) pokrytych proteinami ślinowymi lub wolnych od protein. Rejestrowano jednocześnie zmiany pH roztworu. Próbkę poddano także starzeniu, stosując 0, 1000 i 10000 cykli cieplnych (4 i 70°C).

Molloplast-B początkowo hamował rozwój grzybów i produkcję kwasów (pH 5,5 osiągnięto po 46 godzinach), jednak po 10000 cykli cieplnych jego parametry spadły i zbliżyły się do pozostałych materiałów. Badania wykazały, że starzenie materiałów i obecność protein wyraźnie sprzyjają wzrostowi grzybów.

2.4. Nanocząstki srebra i ich własności przeciwdrobnoustrojowe

Wykazany w podrozdziale 2.3 brak odporności miękkich podścielen na kolonizację i penetrację przez mikroorganizmy, obniża własności użytkowe tworzyw i stwarza zagrożenie dla zdrowia pacjentów. Jednocześnie doniesienia literaturowe potwierdzają skuteczność biobójczą nanocząstek srebra przeciw mikroorganizmom występującym w jamie ustnej [147-152], w tym przeciw *Candida albicans* [152-155].

Za nanocząstki srebra, zwane nanosrebrem, przyjęło się uważać cząstki lub ich agregacje o wymiarach od 1 do 100 nm [156, 157]. Jest to nanomateriał, który najczęściej próbuje się stosować do nadania materiałom i produktom własności przeciwdrobnoustrojowych [158-160]. Obecnie nanosrebro próbuje się aplikować do tekstyliów [161-163], folii polimerowych do pakowania żywności [164], farb i barwników [165], filtrów wody [166] oraz filtrów powietrza [167]. Dostępne są prace, w których przedstawiono rezultaty wprowadzenia nanocząstek srebra do poliamidu [168], poplipropylenu [169] poliuretanu [170, 171] i innych polimerów [172, 173]. Opisywanych jest bardzo wiele metod syntezy nanocząstek srebra, ale tylko kilka z nich znalazło zastosowanie w większej produkcji. Najczęściej nanosrebro jest wytwarzane na drodze redukcji chemicznej azotanu srebra (AgNO_3) z wykorzystaniem takich reduktorów, jak np. borowoderek sodu (NaBH_4), askorbiniany [156, 157] lub na drodze fotoredukcji promieniowaniem UV [174, 175]. Przez kontrolę warunków eksperymentu, jak np. udział soli srebra, moc zastosowanego reduktora, temperatura procesu, obecność czynników stabilizujących czy wartość dostarczanej energii często można wpływać na kinetykę reakcji, regulując średnicę nanocząstek [156, 157]. Znane są również ciekawe, ale znacznie mniej wydajne, metody otrzymywania nanocząstek srebra. Przykładem może być biosynteza nanocząstek srebra z azotanu srebra w obecności ekstraktów grzybowych lub bakteryjnych [176, 177]. Wadą tych metod jest stosunkowo niewielka wydajność i konieczność oczyszczania produktu ze względu na możliwość powstania zanieczyszczeń nanosrebra [157].

Wprawdzie własności przeciwdrobnoustrojowe srebra są już znane od tysięcy lat [157, 178], jednak mechanizm biobójczego oddziaływania nanocząstek srebra nie jest jeszcze do końca

poznany [179-181]. Udowodniono, że zarówno srebro, jak i nanosrebro w roztworach wodnych uwalniają jony, które wykazują aktywność biologiczną oraz przyczyniają się do powstawania efektu przeciwdrobnoustrojowego [182-184]. Jednocześnie nanocząstki srebra działają znacznie silniej na mikroorganizmy ze względu na bardzo korzystny stosunek aktywnej powierzchni cząsteczek do ich masy. Srebro oddziałuje z podstawowymi składnikami komórek bakteryjnych tj. ze ścianą i błoną komórkową, DNA bakteryjnym i z proteinami bakteryjnymi, a zwłaszcza z enzymami biorącymi udział w ważnych funkcjach życiowych komórek, takich jak łańcuch transportu elektronów. Jony srebra silnie oddziałują z peptydoglikanowymi ścianą i błoną komórkową, powodując ich lizę [157]. Peptydoglikanów nie zawierają komórki ssaków, co tłumaczy ich odporność na działanie jonów srebra. Jony srebra mogą także powodować denaturację rybosomów [185, 186]. Rybosomy stanowią kompleksy białek z kwasami nukleinowymi, które służą do produkcji białek w ramach translacji. Denaturacja polega na zniszczeniu struktur przestrzennych białek – w efekcie zanika ich aktywność biologiczna (wstrzymana jest dalsza synteza białek). Jony srebra wiążą się również z DNA komórek bakterii, powodując jego zagęszczenie i utratę zdolności do replikacji. Tym samym jony srebra zapobiegają rozmnażaniu się bakterii przez podział [157]. Własności katalityczne srebra mogą także prowadzić do przerywania tzw. łańcucha oddechowego, służącego do przenoszenia elektronów i obumarcia bakterii [187]. Obecność nanocząstek srebra o własnościach katalitycznych sprzyja też powstawaniu aktywnego tlenu, który może niszczyć proteiny, lipidy i DNA [158]. Uważa się, że jest to jedna z przyczyn własności biobójczych tego pierwiastka i jego potencjalnej cytotoxyczności w stosunku do komórek ludzkich [188, 189].

Na obecnym etapie badań nie ustalono, czy któryś z mechanizmów niszczenia mikroorganizmów ma decydujące znaczenia dla przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych własności srebra, ale przypuszcza się, że o szerokim spektrum skuteczności nanosrebra decyduje wzajemna interakcja między wszystkimi wymienionymi mechanizmami [157]. W efekcie bakterie wykazują niezwykle rzadko odporność na działanie srebra [190], które dzięki temu jest o wiele skuteczniejszym środkiem biobójczym, niż np. antybiotyki. Wykazano także, że nanocząstki srebra mają większy potencjał przeciwbakteryjny niż same wolne jony srebra [191]. Wskazuje to, że nanosrebro ma swoiste własności przeciwdrobnoustrojowe, które nie są zależne od emisji jonów Ag^+ do środowiska.

Aktywność przeciwdrobnoustrojowa nanocząstek srebra silnie zależy od rozmiarów cząsteczek. Przykładowo, Sotiriou i wsp. [159] zbadali wpływ wielkości nanocząstek srebra stabilizowanych na cząstkach krzemionki na jego własności przeciwbakteryjne (*Escherichia*

coli). Podczas wytwarzania nanosrebra kontrolowano udział masowy srebra i rozmiar cząsteczek oraz określano jakościowo obszar powierzchni srebra. Określano też liczbę jonów uwalnianych do wodnego roztworu cząsteczek Ag/SiO_2 . Stwierdzono, że w przypadku zastosowania małych cząsteczek, których rozmiar był mniejszy niż 10 nm, własności przeciwbakteryjne nanocząstek srebra są zdominowane przez emisję dużej liczby jonów do otoczenia z utlenionej i mocno wypukłej powierzchni cząsteczek. Ze wzrostem rozmiarów cząsteczek zmniejsza się liczba emitowanych do otoczenia jonów srebra. W efekcie skuteczność przeciwdrobnoustrojowa powstaje na skutek dwóch mechanizmów o wyrównanej sile: kontaktu komórek z uwalnianymi jonami i nanocząstkami srebra.

Liu i wsp. [192] porównali ze sobą emisję jonów srebra z cząsteczek o rozmiarach około 5 i 60 nm oraz ze srebrnej folii. Stwierdzono, że jednostka masy nanocząstek srebra emituje wielokrotnie więcej jonów do otoczenia, niż folia. Jednocześnie wykazano, że liczba jonów emitowanych przez jednostkę powierzchni jest porównywalna dla nanocząstek i folii. Eksperyment dowodzi, że skuteczność nanocząstek srebra zależy głównie od wielkości powierzchni emitującej jony i stykającej się z mikroorganizmami (im mniejsze cząstki, tym większą mają efektywną powierzchnię w przeliczeniu na jednostkę masy), mniej zaś od masy czy udziału srebra.

Lok i wsp. [183] wykazali, że srebro w stanie utlenionym emituje znacznie więcej jonów do otoczenia, dlatego jego skuteczność przeciwdrobnoustrojowa jest zdecydowanie większa, niż metalicznego srebra.

Innym, często rozważanym, problemem jest potencjalna toksyczność nanomateriałów, w tym i nanosrebra. Rozmiary nanocząstek sprawiają, że względnie łatwo mogą one przenikać do tkanek. Nanocząstki są także trudniej naturalizowane przez siły obronne organizmu, niż cząstki o rozmiarach mikrometrycznych [193]. Mogą one wnikać do organizmu przez układ oddechowy, pokarmowy i przez skórę [194]. Za najbardziej niebezpieczne uważa się ich wdychanie [193]. Stwierdzono, że srebro o rozmiarach nanometrycznych może odkładać się w postaci złogów na obszarze pęcherzyków płucnych. Jego wdychanie osłabia także zdolność makrofagów do fagocytozy. Może też być przyczyną tworzenia się złogów srebra w obszarze płuc. Wykazano, że pewna liczba nanocząstek srebra przedostaje się przez układ oddechowy do całego organizmu człowieka, w tym do krwi serca, wątroby, nerek i mózgu [194, 195]. Nanosrebro przyjmowane przez układ pokarmowy może odkładać się w wątrobie [194]. Długotrwałe wystawienie na działanie nanosrebra może wywołać srebrzycę, tym niemniej koniecznym jest przyjmowanie bardzo okazałych dawek materiału. Cytotoksyczność nanocząstek srebra

potwierdzono na różnych liniach komórkowych [157], aczkolwiek została ona do tej pory tylko częściowo rozpoznana [194]. Miura i Shinohara [197] twierdzą, że nanocząstki srebra są cytotoksyczne tylko w przypadku stosowania wysokich udziałów masowych. Według Kvitka i wsp. [196] nanocząstki srebra o średnicy 25 nm powodują śmierć ludzkich fibroblastów dopiero powyżej udziału masowego wynoszącego 60 mg/l. Autorzy konkludują, że nanocząstki srebra nie stwarzają zagrożenia w aplikacjach, jeśli są dodawane w ograniczonym do powstrzymania wzrostu mikroorganizmów udziale. Wprawdzie badania nad toksycznością nanosrebra są dopiero w fazie rozwoju [194], jednak na obecnym ich etapie wydaje się uzasadnioną tezę, że na potencjalne szkodliwe oddziaływanie nanosrebra mogą być narażone osoby przyjmujące jego duże dawki (na przykład związane z niewłaściwie zabezpieczoną produkcją przemysłową czy lekkomyślnie nadużywające preparatów zawierających nanosrebro). Należy też podkreślić, że kompozyty zawierające nanowypełniacze uważa się za znacznie bardziej bezpieczne, niż same nanocząstki [193].

Nanocząstki srebra do polimerów wprowadza się zwykle jedną z trzech metod: przez mieszanie bezpośrednie, metodą mieszania w roztworze lub przez syntezę *in situ* [193]. Mieszanie bezpośrednie polega na wprowadzeniu nanowypełniacza do polimerowej osnowy i mechanicznym wymieszaniu składników. Mieszanie w roztworze, zwane zazwyczaj metodą rozpuszczalnikową, jest dwuetapową metodą polegającą na zmieszaniu nanowypełniacza z roztworem polimeru i odparowaniu rozpuszczalnika. Trzecia metoda, nazywana *in situ*, polega na syntezie nanocząstek srebra w trakcie polimeryzacji.

Skuteczność przeciwdrobnoustrojowa koloidów nanocząstek srebra była przedmiotem bardzo licznych prac badawczych, ale znacznie rzadziej są opisywane rezultaty badań materiałów lub gotowych produktów zawierających nanosrebro. Ze względu na silną aktywność mikrobiologiczną naturalnym obszarem zastosowania nanocząstek srebra są aplikacje przeznaczone dla medycyny. Podjęto próby wytworzenia np. zawierających nanocząstki implantów sercowo-naczyniowych [198, 199], cewników dożylnych [200], cewników neurochirurgicznych [201], cementów kostnych [202] i opatrunków [203]. Jednak dotychczas pojawiło się zaledwie kilka prac poruszających problem zastosowania nanocząstek srebra w aplikacjach przewidzianych dla stomatologii, aczkolwiek żadna z nich nie dotyczy materiałów przeznaczonych do wykonywania długoczasowych podścielen protez.

Nam [204] wprowadził nanocząstki srebra do materiału do biologicznej odnowy tkanek podłoża (ang. *tissue conditioner*, materiały te przeznaczone są do wykonywania tymczasowych

podścielen protez przebywających w jamie ustnej przez około 4 tygodnie). Zastosowano dwuskładnikowe tworzywo GC Soft-Liner (proszek to polimetakrylan, a płyn to mieszanina estrów alkoholu etylowego) i wodną zawiesinę nanocząstek srebra o średniej wielkości cząsteczek wynoszącej około 100-120 nm. Koloid mieszano z płynem uzyskując następujące udziały nanocząstek srebra: 0 (próba kontrolna) 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 oraz 3,0 %. Bezpośrednio po otrzymaniu kompozycji do płynu dodawano proszek (stosunek 2,2:1,8) i mieszano składniki przez 30 s. W mosiężnej formie wykonywano przeznaczone do testów mikrobiologicznych próbki o średnicy 20 mm i grubości 3 mm. W testach mikrobiologicznych określono efektywność otrzymanych próbek przeciw szczepom *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans* i *Candida albicans* po 24 i 72 h inkubacji. Kryterium oceny skuteczności przeciwdrobnoustrojowej ustalono na poziomie 99,9 % redukcji CFU, co odpowiada przyjmowanemu standardowi minimalnego stężenia bakteriobójczego (MBC) dla antybiotyków. Już przy udziale 0,1 % nanocząstek srebra materiał wykazywał pożądaną skuteczność bakteriobójczą, a przy udziale 0,5 % odpowiednią skuteczność grzybobójczą. Grupa kontrolna zgodnie z oczekiwaniami nie powstrzymywała wzrostu mikroorganizmów. Nie wykazano statystycznych różnic między wynikami otrzymanymi po 24 i 72 h inkubacji.

Fan i wsp. [151] zaprezentowali metodę otrzymywania żywic akrylowych do wykonywania płyt protez zawierających nanocząstki srebra zsyntetyzowane metodą *in situ*. W trakcie eksperymentu zastosowano dwie żywice (światłoutwardzalną i chemoutwardzalną), w których zsyntetyzowano przy wykorzystaniu benzoesu srebra nanocząstki srebra. Do żywicy światłoutwardzalnej wprowadzono udziały masowe benzoesu srebra wynoszące 0; 0,002; 0,02, 0,1; 0,15 i 0,2 %, a do żywicy chemoutwardzalnej wynoszące 0; 0,002; 0,02, 0,1; 0,2 i 0,5 % benzoesu srebra. Odnotowano, że wraz ze wzrostem udziału benzoesu srebra próbki wolniej sieciowały. W przypadku żywicy światłoutwardzalnej nie udało się usieciować próbek o najwyższym udziale masowym (0,2 %). Badania TEM wykazały obecność w żywicy światłoutwardzalnej pojedynczych nanocząstek o wielkości od 10 do 20 nm i licznych agregacji o wielkości około 50-70 nm. Im wyższy był udział nanosrebra, tym obserwowano większe i liczniejsze agregacje. W żywicy chemoutwardzalnej pojedyncze cząstki mierzyły od 2 do 18 nm, znacznie mniejsza była też liczba agregacji. Żywice zmieniły także swój kolor: początkowo na bursztynowy, a później wyraźnie ciemniały. Żywice światłoutwardzalne były ciemniejsze, niż żywice chemoutwardzalne o analogicznych udziałach nanocząstek, co autorzy wiążą z mniejszą liczbą agregacji nanocząstek srebra w żywicach chemoutwardzalnych. Należy

zaznaczyć, że wywołana zsyntetyzowaniem nanocząstek srebra bardzo silna zmiana barwy akryli przeznaczonych na płyty protez, odnotowana przez autorów pracy [151], dyskwalifikuje te materiały z zastosowania klinicznego. Twardość w skali Rockwella w przypadku żywicy światłoutwardzalnej obniżała się wraz ze zwiększaniem udziału biocydu. Wprawdzie analogicznego efektu nie uzyskano dla żywicy chemoutwardzalnej, ale autorzy zwracają uwagę na duże wartości odchyłeń standardowych. Testy mikrobiologiczne przeprowadzono na szczepie *Streptococcus mutans*. Wykorzystano żywice chemoutwardzalne: bez dodatku benzoesu srebra (próba kontrolna) oraz zawierające nanocząstki srebra (dodatek 0,2 i 0,5 % benzoesu srebra). Próbkę o dodatku 0,5 i 0,2 % benzoesu srebra po pięciu dniach inkubacji powstrzymały wzrost bakterii odpowiednio w 97,5 i 52,4 %. Próbkę niezawierającą nanocząstek srebra, nie wykazywały skuteczności przeciwdrobnoustrojowej. Autorzy podkreślają, że uzyskane przez nich rezultaty wskazują na celowość prowadzenia badań nad możliwościami otrzymywania materiałów stomatologicznych zawierających nanocząstki srebra.