UNIWERSYTET MEDYCZNY

IM. KAROLA MARCINKOWSKIEGO W POZNANIU

lek. dent. Michał Kochanowski

Ocena wpływu środowiska wodnego na właściwości mechaniczne wybranych tworzyw akrylanowych

Rozprawa na stopień doktora nauk medycznych

Promotor

Dr hab. n. med. Mariusz Pryliński

Zakład Technik i Technologii Dentystycznych Uniwersytetu Medycznego

im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Spis skrótów

Tg – temperatura zeszklenia

PMMA – polimetakrylan metylu

MMA – metakrylan metylu

ADA – *American Dental Association*

WOF – *Work Of Fracture*

DTS – *Diametral Tensile Strength*

CN – monomer dla Selectaplus dla krótkiej fazy plastyczności

CE – monomer dla Selectaplus dla przedłużonej fazy plastyczności

SD – odchylenie standardowe

MPa – megapascal

Spis treści

I. WSTĘP……..……5

II. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA……..7

1. Polimery i polimeryzacja……..7

2. Dentystyczne tworzywa akrylanowe……9

2.1. Tworzywa termoutwardzalne……..10

2.2. Tworzywa chemoutwardzalne…….12

3. Polimeryzacja tworzyw akrylanowych……...18

3.1. Polimeryzacja termiczna……..18

3.2. Polimeryzacja chemiczna……19

III. CEL PRACY……26

IV. MATERIAŁY I METODY……..27

1. Stosowane materiały……...27

2. Metody badawcze……...34

2.1. Sorpcja wody……...34

2.2. Test DTS……..35

2.3. Mikrotwardość Shore'a……...37

3. Analiza statystyczna wyników……39

V. WYNIKI BADAŃ……42

1. Wyniki dla sorpcji wody…….42

2. Wyniki testu DTS……...55

3. Wyniki mikrotwardości……..69

VI. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA…….78

VII. WNIOSKI…….95

VIII. STRESZCZENIE…….96

IX. PIŚMIENNICTWO……102

X. SPIS TABEL……113

XI. SPIS RYCIN……114

Dziękuję
Panu dr hab. n. med. Mariuszowi Prylińskiemu
za pomoc merytoryczną,
wiele cennych wskazówek podczas pisania pracy
oraz poświęcony mi czas.

I. WSTĘP

Początki stosowania tworzyw akrylanowych w stomatologii sięgają roku 1937, w którym firma Kulzer wprowadziła na rynek polimetakrylan metylu pod handlową nazwą Paladon. Od tego czasu zarówno metody polimeryzacji, jak i sposoby obróbki tego materiału były udoskonalane, co umożliwiło zdecydowanie efektywniej prowadzić leczenie protetyczne, a także spełniać oczekiwania estetyczne pacjentów (1,2,3,71).

Obecnie stosowane poliakrylany są termo- i chemoutwardzalnymi tworzywami sztucznymi cechującymi się niską wytrzymałością zmęczeniową oraz stosunkowo dużym skurczem polimeryzacyjnym. Pomimo tego szeroka dostępność tych tworzyw, łatwość kształtowania, barwienia, oczyszczania oraz odporność na działanie kwasów zapewniły im szerokie zastosowanie w protetyce stomatologicznej (4,5).

Proces polimeryzacji tych tworzyw zachodzi pod wpływem takich czynników jak tlen, woda, ciepło oraz promieniowanie. W fazie wstępnej polimeryzacji tworzywo akrylanowe przechodzi przez fazę piasku, nitek do fazy ciasta, natomiast właściwa polimeryzacja termiczna ma miejsce w temperaturze 60-65°C. Obecnie producenci dążą do uproszczenia procesu polimeryzacji, oferując coraz lepsze, bardziej stabilne materiały do wykonawstwa protez ruchomych (6,67,68).

Technologiczne zastosowanie akrylanów do czynnych mechanicznie części protez oznacza poddawanie ich cyklicznym obciążeniom. Z tego powodu istnieje potrzeba poprawy właściwości mechanicznych, zwłaszcza wytrzymałości zmęczeniowej oraz odporności na złamania. Jednocześnie, ze względu na kontakt tworzywa akrylanowego z błoną śluzową oraz specyficzne warunki panujące w jamie ustnej, zasadne wydaje się ulepszanie tych właściwości żywicy, które posiadają bezpośredni wpływ na akumulację płytki bakteryjnej.

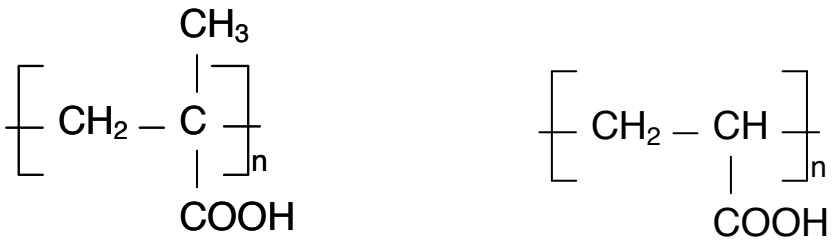
Porowatość żywic akrylanowych generuje zmianę właściwości mechanicznych. Sorpcja wody przez pory znajdujące się w wewnętrznej strukturze tworzywa prowadzi do powstania ośrodków naprężeń, które zwiększają podatność na inicjację i propagację pęknięć zmęczeniowych. Obecność porów zależy nie tylko od parametrów procesu polimeryzacji, lecz także od składu tworzywa akrylanowego, ze względu na zróżnicowaną prężność par substratów reakcji polimeryzacji (7,8,69,70,77).

II. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

1. Polimery i polimeryzacja

Polimer jest zbudowany z wielokrotnie powtarzających się jednostek zwanych monomerami. W zależności od typu monomeru wyróżnia się homopolimery (polimer składający się z jednego typu monomeru) oraz kopolimery (dwa lub więcej różnego rodzaju monomerów). Struktura kopolimeru może być naprzemienna (-A-B-A-B-), przypadkowa (A-B-A-A-B-A), blokowa (-A-A-B-B-A-A-) oraz stereospecyficzna (uporządkowany łańcuch z jednego typu monomeru z grupami bocznymi merów innego rodzaju, tworzące sieć). Ostatni typ uporządkowania strukturalnego, jakim jest usieciowany łańcuch wpływa na poprawę takich właściwości jak mniejsza zdolność do chłonięcia wody, odporność na działanie rozpuszczalników organicznych, większą płynność w wyższych temperaturach oraz łatwość kształtowania i polerowania (7).

Monomery/komonomery stosowane do wytwarzania polimerów akrylowych (poliakrylany) oparte są na strukturze kwasu akrylowego, natomiast w przypadku polimerów metakrylowych (polimetakrylanów) struktura oparta jest o kwas metakrylowy będący metylową pochodną kwasu akrylowego (12). Ich wzory strukturalne przedstawia rycina 1.



Ryc. 1. Wzory strukturalne kwasu metakrylowego i akrylowego.

W przypadku estrów wodór grupy karboksylowej zastąpiony jest grupą węglowodorową alkoholu [-R], w przypadku nitryli zamiast grupy karboksylowej występuje grupa nitrowa [–C≡N], natomiast w przypadku amidów grupa hydroksylowa grupy karboksylowej zostaje zastąpiona grupą aminową [–NH2]. Obecność niewielkiej grupy metylowej [–CH3] w metakrylanach w porównaniu do akrylanów wpływa na różnice we właściwościach obu materiałów, dlatego metylowe estry poli(metakrylan metylu) posiadają wyższą temperaturę zeszklenia (Tg=105°C) niż odpowiadający im poli(akrylan metylu) (Tg=10°C). W wyniku czego poli(akrylan metylu) w temperaturze pokojowej jest biały i miękki, natomiast poli(metakrylan metylu) jest twardy i przezroczysty. Poza tym poli(akrylan metylu), w przeciwieństwie do odpowiadającego mu metakrylanu, jest wrażliwy na działanie wody i zasad. Na ogół metakrylany polimeryzują wolniej niż akrylany, jednak dzięki większej sztywności łańcucha tworzą produkty o wyższej twardości. Wartość temperatury zeszklenia „Tg" może być w pewnym stopniu regulowana poprzez zmiany podstawników łańcucha estrowego. Obniżeniu jej sprzyja wydłużenie alifatycznych podstawników łańcucha estrowego, natomiast zwiększeniu – wzrost sztywności łańcucha poprzez zwiększenie objętości podstawników (12,13,14).

Polimeryzacja tworzyw sztucznych jest polimeryzacją egzotermiczną zachodzącą pod wpływem temperatury, światła oraz tlenu i może mieć charakter addycyjny lub kondensacyjny. W przypadku reakcji addycji mamy do czynienia z przebiegiem wolnorodnikowym, zachodzącym między dwoma monomerami, które łącząc się ze sobą, tworzą nowy związek – polimer, bez powstania produktu ubocznego. Ten typ reakcji zachodzi w związkach winylowych zawierających podwójne wiązanie między atomami węgla (C=C) i przebiega w trzech etapach: inicjacji, propagacji i terminacji.

Reakcję zapoczątkowuje inicjator, którym jest nadtlenek benzoilu, wymagający aktywacji, poprzez ogrzanie, poddanie działaniu światła widzialnego lub reakcję chemiczną

z organiczną aminą trzeciorzędową, którą jest najczęściej N,N-dihydroksyetyloparatoluidyna. Wytworzone pod wpływem jednego z aktywatorów wolne rodniki (zawierające niesparowany elektron), szybko łączą się z kolejnymi monomerami. Zakończenie procesu polimeryzacji następuje w momencie, gdy dwa rodniki wejdą w reakcję pomiędzy sobą i ulegną sparowaniu, tworząc stabilny polimer.

Łatwość z jaką monomery akrylowe i metakrylowe ulegają polimeryzacji ze sobą i z innymi komonomerami sprawia, że obecnie uzyskuje się z nich wiele kompozycji polimerowych. Zmieniając skład i proporcje otrzymuje się materiały o różnych właściwościach końcowych. Dodatek kopolimerów metakrylanu metylu podczas syntezy wpływa na wytrzymałość i twardość otrzymanego polimeru, natomiast dodatek akrylanu metylu polepsza jego elastyczność (14,39,40).

2. Dentystyczne tworzywa akrylanowe

Tworzywo akrylanowe w protetyce stomatologicznej używane jest od ponad 60 lat. Pomimo wielu wad, do których należą ograniczona wytrzymałość, skurcz polimeryzacyjny, porowatość oraz znaczna ścieralność, nowe technologie nie wyparły akrylanu z powszechnego użycia. Obecnie produkowane tworzywo akrylanowe poddawane jest innowacyjnym procesom obróbki (28,29,30,31,98).

Nowe technologie w procesie polimeryzacji tworzyw akrylanowych dążą do osiągniecia maksymalnego uproszczenia procesu polimeryzacji, oszczędności materiału i czasu oraz uzyskania lepszego, bardziej wytrzymałego i biozgodnego materiału.

Dostępne na rynku tworzywa akrylanowe dzielą się na dwie grupy, tworzywa chemo- i termoutwardzalne, które różnią się procesem polimeryzacji.

2.1. Tworzywa termoutwardzalne

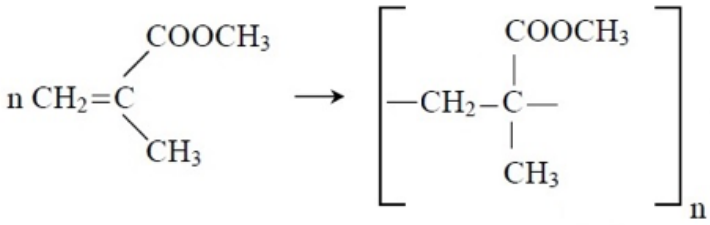
Termoutwardzalne tworzywa akrylanowe dostarczane są w postaci proszku oraz płynu o przenikliwym zapachu w ciemnej, szklanej butelce. Proszek, PMMA (polimetakrylan metylu) jest termoplastycznym tworzywem sztucznym, którego główne łańcuchy zbudowane są wyłącznie z atomów węgla (Ryc. 2).

Polimer lub kopolimer metakrylanu metylu jest zazwyczaj modyfikowany metakrylanem etylu, butylu lub styrenu. Dodatkowymi składnikami proszku jest inicjator (ok. 1% całości), którym jest nadtlenek benzoilu lub diizobutyloazonitryl, jako środek utleniający, który po połączeniu z płynem neutralizuje zawarte w nim reduktory (hydrochinon, pirogalol) inicjując proces polimeryzacji. Ponadto żywica zawiera materiały zapewniające transparencję takie jak tlenek cynku, tlenek tytanu oraz w niewielkich ilościach plastyfikatory (ftalan dibutylu) odpowiedzialne za właściwości zmiękczające, a także barwniki nieorganiczne oraz w niektórych przypadkach tlenek żelaza, sadzę, siarczek rtęci, barwione włókno syntetyczne imitujące naczynia krwionośne (6,7,8).

Struktura proszku to z reguły forma perełek lub opiłków o wielkości 30-80 μm. Ciężar cząsteczkowy polimerów przeznaczonych do polimeryzacji pod wpływem wysokiej temperatury waha się od 350 000 do 1 000 000 jednostek monomeru, co zapewnia wysoką wytrzymałość spolimeryzowanego tworzywa.

Postać amfoteryczna PMMA jest bezbarwna, transparentna i umiarkowanie odporna na działanie czynników termicznych, przy dużej odporności na działanie czynników zewnętrznych. Porowatość tworzywa akrylanowego i sorpcja wody wpływają na właściwości mechaniczne uzupełnień protetycznych, które są z niego wykonane. Według Ledy (9) pory wytwarzają wewnętrzne pola naprężeń, które zwiększają propagację pęknięć zmęczeniowych. Sorpcja wody przez tworzywo akrylanowe mierzona jest poprzez sumę

ilości wody zaadsorbowanej na powierzchnię i zaadsorbowanej do wewnątrz podczas jego produkcji oraz przebywania w jamie ustnej w postaci protezy dentystycznej. Sorpcja wody jest mierzona grawimetrycznie w μg/mm^3. W tym przypadku należy mieć na uwadze fakt, że sorpcja wody tworzywa akrylanowego w połączeniu z obecnością porów jest zależna nie tylko od sposobu i parametrów polimeryzacji, lecz także od składu tworzywa akrylanowego (9,10,11).

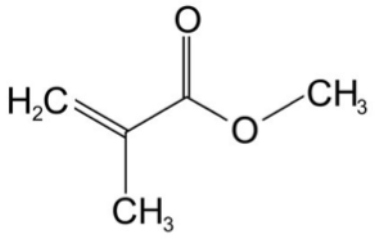


Ryc. 2. Wzór strukturalny polimetakrylanu metylu.

Płynny monomer, zawiera w swym składzie metakrylan metylu (Ryc. 3) – jako składnik podstawowy oraz metakrylan etylu, chlorek winylu, inhibitor (stabilizator), którym jest hydrochinon, zapobiegający samorzutnej polimeryzacji płynu podczas jego przechowywania, związki z wiązaniem podwójnym – dające możliwość sieciowania struktury tworzywa, takie jak dimetakrylan glikolu etylenowego oraz dimetakrylan glikolu trójetylenowego, bar lub bizmut, które z jednej strony zmniejszają przepuszczalność dla promieni rentgenowskich, z drugiej natomiast zwiększają sorpcję wody, a co za tym idzie obniżają wytrzymałość tworzywa.

Metakrylan metylu (MMA) jest bezbarwną, klarowną cieczą o ostrym, przenikliwym zapachu, która ulega polimeryzacji w temperaturze 65 °C, natomiast temperatura wrzenia wynosi 100,3 °C. W postaci oparów działa drażniąco na drogi oddechowe oraz skórę. Jest silnym alergenem, w wyniku narażenia inhalacyjnego może dojść do uszkodzeń górnych

dróg oddechowych, w postaci zapalenia śluzówki nosa, martwicy, zmian zwyrodnieniowych oraz utraty nabłonka węchowego (16,17,18,19,20).

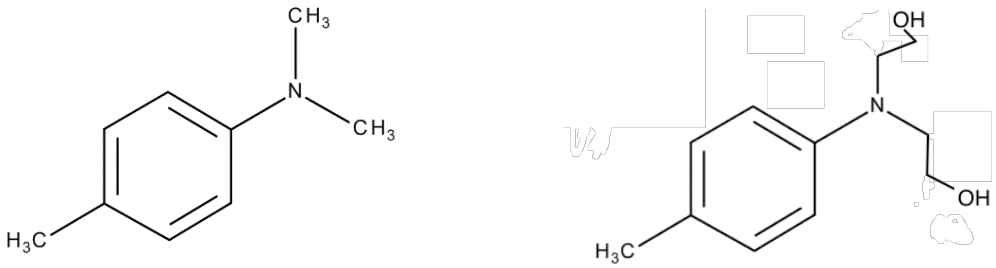


Ryc. 3. Metakrylan metylu.

2.2. Tworzywa chemoutwardzalne

Tworzywa akrylanowe chemoutwardzalne (samopolimeryzujące, szybkopolimeryzujące, aktywowane chemicznie, polimeryzujące na zimno) pod względem składu chemicznego są podobne do tworzyw termoutwardzalnych. Podstawowym czynnikiem różniącym oba rodzaje materiałów jest skład chemiczny monomeru (płynu), który zawiera dodatkowe substancje, będące inicjatorami procesu polimeryzacji, w postaci amin trzeciorzędowych N,N-dimetylo-p-toluidyny, N,N-dihydroksyetylo-p-toluidyny – (Ryc. 4).

Po zmieszaniu obu składników dochodzi do aktywacji amin trzeciorzędowych przez nadtlenek benzoilu. W kolejnym etapie zapoczątkowany w wyniku tej reakcji proces polimeryzacji przebiega samorzutnie. Dodatkowo, niektóre tworzywa zawierają alkohol etylowy, który przyspiesza ten etap reakcji. W zależności od temperatury otoczenia proces polimeryzacji trwa około 15-20 min.



Ryc. 4. Wzory strukturalne N,N-dimetylo-p-toluidyny oraz N,N-dihydroksyetylo-p-toluidyny.

W przypadku tworzyw akrylanowych chemoutwardzalnych bardzo istotne są proporcje proszku do płynu. Zbyt duża ilość monomeru wpływa niekorzystnie na czas polimeryzacji, powodując jego wydłużenie, ponadto przyczynia się do większego skurczu polimeryzacyjnego, natomiast prawidłowo przeprowadzony proces polimeryzacji pozwala ograniczyć zawartość monomeru resztkowego oraz uzyskać zadowalające właściwości mechaniczne (7).

Celem badań przeprowadzonych przez Stanforda i wsp. (32), było określenie, które z tworzyw różniących się sposobem polimeryzacji, charakteryzuje się lepszymi właściwościami, zarówno wytrzymałościowymi, jak i użytkowymi. W badaniach Autorzy przetestowali 5 żywic akrylanowych chemoutwardzalnych (Biofast, Duz-All, Fascure, Nu-Densoform, Nuweld) oraz 3 żywice termoutwardzalne (Acralite, Certified, Denture Acrylic), a otrzymane wyniki poddali analizie statystycznej. W przypadku tworzyw chemoutwardzalnych plastyczność osiągnięto w czasie od 3,5 do 4,5 minuty od momentu zamieszania, podczas gdy w przypadku żywic utwardzalnych termicznie średnio potrzebne było 18 minut. Dodatkowo, żywice chemoutwardzalne zachowały odpowiednią plastyczność roboczą przez co najmniej 5 minut. W przypadku jednej żywicy chemoutwardzalnej zaobserwowano obecność pęcherzyków lub pustych przestrzeni, natomiast żadna z ocenianych żywic termoutwardzalnych nie posiadała porowatości. Nie

stwierdzono także znaczących różnic w sorpcji wody i rozpuszczalności pomiędzy metodami polimeryzacji chemicznej i termicznej. Trzy spośród pięciu ocenianych żywic chemoutwardzalnych nie zachowały stabilności koloru, a jedna odbarwiła się nieznacznie, w stopniu trudno zauważalnym. Pozostałe żywice spełniały warunki specyfikacji ADA nr 12.1. Ponadto Autorzy stwierdzili, że żywice chemoutwardzalne wykazywały mniejszą sztywność niż żywice utwardzane na gorąco w teście poprzecznego zginania. Średnia wytrzymałość na zginanie poprzeczne próbek naprawianych żywicą utwardzaną na gorąco wynosiła około 80% pierwotnej wytrzymałości, natomiast jeśli naprawę wykonano żywicami chemoutwardzalnymi, średnia wytrzymałość spadała do około 60%. Autorzy stwierdzili, że optymalną techniką naprawy jest upychanie żywicy chemoutwardzalnej do formy, tak aby czas, jaki upłynął od początku mieszania do zakończenia jej aplikacji, wynosił od 2 do 3 minut.

Badania przeprowadzone przez Sankeshwariego i wsp. (33) dotyczyły oceny wytrzymałości poprzecznej żywic akrylanowych naprawianych tworzywami chemo- oraz termoutwardzalnymi, przy zastosowaniu różnych technik obróbki ich powierzchni. Badaniu poddano dwie żywice chemoutwardzalne (DPI, Acralyn H) i dwie termoutwardzalne (DPI-RR, Acralyn R). W przypadku naprawy żywicami utwardzanymi termicznie wytrzymałość była wyższa w porównaniu do żywic chemoutwardzalnych. Naprawiane próbki wykazywały trzy rodzaje uszkodzeń; adhezyjne, kohezyjne i mieszane wynoszące odpowiednio 15,6%, 25% i 59,4%. Według Autorów żywice polimeryzujące termicznie posiadają lepszą wytrzymałość mechaniczną niż żywice chemoutwardzalne, dlatego powinno się je częściej używać jako materiały do napraw protez (34,35).

Badania nad sorpcją wody, rozpuszczalnością oraz wytrzymałością wiązania tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych przeprowadzili Machado Cucci i wsp. (42). Badacze wyszli z założenia, że sorpcji wody żywic chemoutwardzalnych towarzyszy

zmiana ich objętości. W przeprowadzonych badaniach porównywali sorpcję wody, rozpuszczalność i siłę wiązania poprzecznego dwóch chemoutwardzalnych żywic akrylanowych (Duraliner II, Kooliner) oraz jednej polimeryzującej termicznie (Lucitone 550). Wyniki badań wskazały znacznie mniejszą sorpcję wody jednej z żywic chemoutwardzalnych (Duraliner II). Nie stwierdzono natomiast różnic w rozpuszczalności wszystkich ocenianych materiałów. Żywica akrylanowa Kooliner wykazała istotnie niższą siłę wiązania poprzecznego do żywicy akrylanowej Lucitone 550. Autorzy stwierdzili, że chemoutwardzalne żywice akrylanowe spełniają wymagania pod względem sorpcji wody i rozpuszczalności (43,44).

Badania Arima i wsp. (72) dotyczyły analizy składu i struktury chemoutwardzalnych żywic akrylanowych. Autorzy badali chemoutwardzalne żywice akrylanowe, a mianowicie Rebaron, Tokuso Rebase, Metabase, Kooliner oraz New Tru Liner pod względem składu chemicznego, temperatury zeszklenia i masy cząsteczkowej, a kompozycje proszkowe podzielili na trzy grupy. Pierwsza z nich zawierała poli(metakrylan metylu), druga poli(metakrylan etylu) i poli(metakrylan metylu/metakrylan etylu), a trzecia poli(metakrylan etylu). Skład płynów podzielono także na trzy grupy. Pierwsza grupa zawierała monofunkcyjny monomer metakrylanowy, druga monofunkcyjny monomer metakrylanowy i zmiękczacz, a trzecia monofunkcyjne monomery metakrylanowe i środki sieciujące. Wyniki badań wykazały różnice w składzie między ocenianymi produktami. Ci sami Autorzy przeprowadzili badanie mające na celu określenie właściwości żywic akrylanowch chemoutwardzalnych wysoko usieciowanych (73). W tym celu wykonanali próby wytrzymałości na zginanie poprzeczne i sorpcję wody oraz testy rozpuszczalności, aby porównać właściwości wysoce usieciowanych żywic akrylanowych z konwencjonalnymi nieusieciowanymi żywicami akrylanowymi. Na podstawie wykonanych badań Autorzy doszli do wniosku, że wysoce usieciowane żywice akrylanowe, zawierające

głównie polimetakrylan metylu i metakrylan metylu wykazywały wyższą wytrzymałość na zginanie poprzeczne oraz moduł sprężystości niż pozostałe poddawane ocenie materiały. Wysoce usieciowane żywice akrylanowe reliningowe posiadały znacznie niższą sorpcję wody niż nieusieciowane żywice akrylanowe reliningowe (73,74,75).

Zappini i wsp. (45), porównywali szczelność tworzyw akrylanowych stosowanych do wykonywania płyt protez. Badania kliniczne wykazały, że złamanie w linii środkowej jest powszechnym problemem w protezach zębowych. Autorzy użyli do badań siedem żywic termoutwardzalnych, pięć o wysokiej wytrzymałości (GC Luxon, Injectall IPF HI-I, Ivocap Plus, Lucitone 199, Trevalon HI) i dwie konwencjonalne (Major Base 2, ProBase Hot). Wśród ocenianych parametrów wartość WOF (*Work Of Fracture*) okazała się kluczowa w kontekście wyraźnego zróżnicowania produktów. Poprzez wartość WOF Autorzy wyrazili pracę pęknięcia jako iloraz całkowitej pracy U przez dwukrotność powierzchni pęknięcia (WOF=U/[2B (W – a)], której jednostką miary jest kJ/m^2. Wartość WOF pozwoliła umieścić ProBase Hot (0,27 ± 0,03 kJ/m^2) i Major Base 2 (0,38 ± 0,03 kJ/m^2) na poziomie niskim w kontekście wytrzymałościowym, Injectall IPF HI -I (0,63 ± 0,17 kJ/m^2) na poziomie pośrednim, Ivocap Plus (1,12 ± 0,06 kJ/m^2) na poziomie średnim, i Lucitone 199 (1,41 ± 0,06 kJ/m^2), GC Luxon (1,50 ± 0,17 kJ/m^2) i Trevalon HI (1,58 ± 0,07 kJ/m^2) na poziomie wysokim. Badania wykazały, że kształt próbek oraz konfiguracja testów posiadają wpływ na pomiary wytrzymałościowe. Różnice pomiędzy żywicami konwencjonalnymi i tak zwanymi "wysokowytrzymałymi" do konstrukcji płyt protez dentystycznych są lepiej widoczne przy pomiarach odporności na pękanie (45,46,47,53).

Większość dostępnych badań porównujących właściwości tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych określa tworzywa termoutwardzalne jako bardziej wytrzymałe mechanicznie. Badania przeprowadzone przez cytowanych Autorów dowodzą, że tworzywa chemoutwardzalne w porównaniu do termoutwardzalnych posiadają niższą

odporność na zginanie, są mniej sztywne w teście poprzecznego zginania, ponadto ich skład chemiczny także ma wpływ na właściwości mechaniczne. Natomiast w badaniach sorpcji oraz rozpuszczalności niektórzy badacze oceniają oba typy tworzyw na podobnym poziomie, dowodząc, że akrylany chemo- i termoutwardzalne chłoną podobne ilości wody. Ze względu na fakt, że otrzymane wyniki badań w zakresie sorpcji są niespójne, temat pochłaniania wody przez tworzywa akrylanowe wymaga dalszych badań i analiz.

3. Polimeryzacja tworzyw akrylanowych

3.1. Polimeryzacja termiczna

Zapoczątkowanie procesu polimeryzacji ma miejsce w chwili połączenia polimeru (proszku) z monomerem (płynem). Według producentów masę należy przygotować w szklanym naczyniu w ściśle określonych proporcjach oraz przetrzymywać ją pod przykryciem do osiągnięcia fazy ciasta.

Po zamieszaniu proszku z płynem następuje polimeryzacja wstępna, składająca się z fazy piasku – materiał przypomina mokry piasek, fazy nitek – ziarna polimeru ulegają rozpuszczeniu w monomerze, struktura materiału staje się lepka, materiał przy dotknięciu instrumentem ciągnie się tworząc nitki, fazy ciasta – tworzywo zaczyna oddzielać się od ścian naczynia, tracąc połysk, będąc jednak na tyle plastyczny, że możliwe jest jego upchnięcie do puszki polimeryzacyjnej.

Czynnikami wpływającymi na osiągnięcie fazy ciasta są temperatura, rozmiar ziaren polimeru, plastyfikatory, proporcje monomeru do polimeru oraz masa cząsteczkowa polimeru.

Po umieszczeniu tworzywa akrylanowego w formie polimeryzacyjnej następuje polimeryzacja termiczna. W zależności od zaleceń producenta wyróżniamy polimeryzację krótkoczasową – umieszczone w łaźni wodnej tworzywo w formie polimeryzacyjnej ogrzewa się do temperatury 100°C w ciągu 60 minut, a następnie przetrzymuje w tej temperaturze przez kolejne 30 minut. Polimeryzację średnioczasową – ogrzewanie wody do temperatury 65-70°C przez 60 minut, a następnie w zależności od grubości płyty protezy utrzymanie tej temperatury od 30 do 60 minut, po tym czasie podwyższenie temperatury do 100°C w ciągu 30 minut i pozostawienie jej na tym poziomie przez 30 minut. Polimeryzację

długoczasową – w łaźni wodnej lub suchym cieple, najczęściej w stałej temperaturze 74°C przez 8-12 godzin.

Bardzo istotne jest, aby po przeprowadzonym procesie polimeryzacji nie doszło do natychmiastowego schładzania formy, gdyż może to skutkować powstaniem mikropęknięć wewnątrz struktury tworzywa akrylanowego (7).

3.2. Polimeryzacja chemiczna

Tworzywa akrylanowe chemoutwardzalne, stosowane są najczęściej jako materiały do napraw protez i w zależności od temperatury otoczenia polimeryzują w czasie 15-20 minut.

Analogicznie jak w przypadku tworzyw termoutwardzalnych należy przestrzegać zaleceń producenta odnośnie właściwych proporcji proszku do płynu, ponieważ nadmiar monomeru wydłuża czas polimeryzacji oraz prowadzi do większego skurczu polimeryzacyjnego. Ponadto niezwiązany monomer w gotowej protezie, może być przyczyną zmian patologicznych podłoża protetycznego. Proces polimeryzacji akrylanów chemoutwardzalnych powinien być przeprowadzony w polimeryzatorach pod ciśnieniem 2,5-3,0 bara w temperaturze 35-40°C. W tym przypadku ciśnienie pozwala uzyskać bardziej homogenny materiał, dzięki czemu w gotowej konstrukcji protetycznej znajduje się mniej monomeru resztkowego.

Podstawowymi wadami akrylanów chemoutwardzalnych są: wysokie stężenie monomeru resztkowego (do 4%), niestabilna barwa ze względu na pochłanianie barwników przez porowatą strukturę tworzywa, mniejsza wytrzymałość mechaniczna oraz deformacja początkowa (7).

Polimeryzacja tworzyw akrylanowych, zarówno chemo- jak i termoutwardzalnych jest procesem, którego poprawność przeprowadzenia skutkuje uzyskaniem tworzywa w pełni wartościowego pod względem cech gwarantowanych przez producenta.

Badania przeprowadzone nad modyfikowaniem czasu polimeryzacji tworzyw chemoutwardzalnych przez Frączak i wsp. (76) miały na celu określenie, jak zmiana czasu polimeryzacji tworzywa (polimetakrylan) stosowanego do wykonywania protez zębowych wpływa na jego właściwości fizykochemiczne. W tym celu Autorzy przeprowadzili badania właściwości mechanicznych tworzywa akrylanowego Vertex R.S. polimeryzowanego w różnym czasie (15, 25, 40 i 60 minut) oraz materiału referencyjnego Palapress Vario w statycznej próbie zginania. Ponadto Autorzy oznaczyli mikrotwardość ocenianych materiałów, zwilżalność powierzchni oraz podatność na ścieranie. Badania wykazały, że w przypadku mikrotwardości większość próbek posiadała zbliżoną wartość, jedynie próbka polimeryzowana przez 25 minut posiadała wyraźnie wyższą twardość w skali Vickersa. Tworzywo akrylanowe polimeryzowane w różnym czasie wykazywało zróżnicowaną ścieralność. Największy ubytek masy wystąpił w przypadku próbek polimeryzowanych przez 15, 25 i 60 minut. Badane materiały charakteryzowały się także zróżnicowanym kątem zwilżania i tak Vertex 40 oraz 60 charakteryzowały się stosunkowo niskim kątem zwilżania, co świadczy, że przedłużony czas polimeryzacji powoduje obniżenie hydrofobowości materiału. W przeprowadzonych badaniach Autorzy doszli także do wniosku, że zalecany przez producenta czas polimeryzacji jest optymalny i należy go ściśle przestrzegać. Próbki, które zostały spolimeryzowane zgodnie z zasadami producenta wykazały lepsze właściwości wytrzymałościowe niż próbki eksperymentalne, co oznacza, że przedłużanie lub skracanie czasu polimeryzacji pogarsza parametry wytrzymałości mechanicznej tworzyw akrylanowych.

Badania Compagoniego i wsp. (11) dotyczyły wpływu cykli polimeryzacji mikrofalowej na porowatość tworzywa akrylanowego. Wykazano, że większość fizycznych właściwości żywic akrylanowych polimeryzowanych za pomocą energii mikrofalowej jest podobna do żywic polimeryzowanych termicznie. Problemem jest jednak obecność porowatości w wewnętrznej strukturze tworzywa. Autorzy zbadali wpływ różnych cykli polimeryzacji mikrofalowej na porowatość żywicy akrylanowej. Do badań wykorzystano tworzywa akrylanowe Onda-Cryl oraz Classico, które poddano następującym cyklom polimeryzacji: grupa A – polimeryzacja mikrofalowa przez 3 minuty 500 W, grupa B – polimeryzacja mikrofalowa 13 minut 90 W + 90 sekund w 500 W, grupa C – polimeryzacja mikrofalowa 3 minuty w 320 W + 4 minuty w 0 W + 3 minuty w 720 W oraz grupa T kontrolna – polimeryzacja w łaźni wodnej 9 godzin w temperaturze 74°C. Wyniki badań nie wykazały istotnych statystycznie różnic w średniej porowatości całkowitej pomiędzy grupą kontrolną (T) a grupami eksperymentalnymi (A, B i C), które wykazywały podobne średnie wartości porowatości. Ponadto Autorzy nie stwierdzili znaczących różnic w średniej porowatości pomiędzy próbkami żywic akrylanowych polimeryzowanych 3 różnymi cyklami energii mikrofalowej. Porowatość zaobserwowana w żywicy akrylanowej polimeryzowanej z zastosowaniem fal mikrofalowych była podobna do porowatości testowanej żywicy polimeryzowanej termicznie (78,79,90,91,100,101).

Bayraktar i wsp. (80), porównanali wpływ różnych metod polimeryzacji (termiczna, chemiczna oraz mikrofalowa), i odmienne procesy utwardzania (w przypadku próbek poddanych termo i chemopolimeryzacji) oraz długość przechowywania spolimeryzowanych próbek w wodzie destylowanej w 37 °C na resztkową zawartość metakrylanu metylu (MMA) w próbkach badanych żywic akrylanowych. W badaniu wykorzystano trzy rodzaje tworzyw akrylanowych, Meliodent termoutwardzalny, Meliodent Rapid Repair chemoutwardzalny oraz Arcon MC polimeryzowany z użyciem fal

mikrofalowych. Pozostałość metakrylanu metylu (MMA) z 120 próbek żywic mierzono za pomocą chromatografii cieczowej. W przypadku żywic polimeryzowanych termicznie, najniższą resztkową zawartość MMA uzyskano, gdy próbki były długotrwale podgrzewane, a następnie przechowywane w wodzie destylowanej przez 1 dzień. W przypadku żywic chemoutwardzalnych najniższą resztkową zawartość MMA uzyskano, gdy dodatkowo utwardzono je w wodzie o temperaturze 60 °C, a następnie przechowywano w wodzie destylowanej, przez 1 dzień. W przypadku żywic polimeryzowanych mikrofalowo najniższą resztkową zawartość MMA uzyskano, gdy próbki były przechowywane w wodzie destylowanej przez 1 miesiąc, natomiast najniższą całkowitą resztkową zawartość MMA uzyskano dla próbek spolimeryzowanych termicznie, które poddano długotrwałemu ogrzewaniu, a następnie przechowywano w wodzie destylowanej przez 1 dzień. Różne metody polimeryzacji i procesy utwardzania posiadają odmienny wpływ na resztkową zawartość MMA. W ten sposób wykazano, że przechowywanie próbek żywicy akrylanowej w wodzie destylowanej w temperaturze 37° C jest prostą, ale skuteczną metodą zmniejszania pozostałej zawartości MMA (80,81,82,83,87,88,89).

Badania przeprowadzone przez Hajdugę i Zdziecha (61) miały na celu zbadanie wpływu czasu i technik polimeryzacji na strukturę otrzymanego polimetakrylanu metylu, polimeryzowanego na gorąco. Zakres badań obejmował wykonanie próbek tworzyw akrylanowych z zastosowaniem różnych technik polimeryzacji (czynniki zmienne – czas i temperatura). W kolejnym etapie zbadane zostały parametry mikrotwardości według Rockwella i Shore'a oraz struktury powierzchni. W badaniach wykorzystano tworzywo akrylanowe Meliodent Heat Cure, które poddano różnym cyklom polimeryzacji. W metodzie pierwszej zastosowano krótki okres gotowania (podnoszenie temperatury do 100°C, kolejno przez 30 minut utrzymywanie w temperaturze 90°C oraz chłodzenie w zimnej wodzie przez 15 minut), w metodzie drugiej zastosowano przedłużoną wstępną

polimeryzację (tworzywo w fazie mokrego piasku umieszczono w temperaturze ok. 5°C na 15 minut), natomiast w metodzie trzeciej stosowano się do zaleceń producenta (tworzywo umieszczono w zimnej wodzie i temperaturę podnoszono do 80°C utrzymując ją 15 minut, następnie gotowanie przez 45 minut w temperaturze 100°C, kolejno studzenie bez chłodzenia wodnego), w metodzie czwartej zastosowano długi okres polimeryzacji końcowej, polegającej na umieszczeniu tworzywa akrylanowego do wody o temperaturze 100°C, kolejno wyłączono źródło podnoszenia temperatury na 10 godzin, po czym znowu wyłączano i gotowano przez 30 minut, ostatecznie kończąc polimeryzację powolnym studzeniem bez chłodzenia wodnego. Wyniki badań makro- i mikrostruktury wykazały negatywny wpływ przeprowadzonych procesów polimeryzacyjnych w próbkach polimeryzowanych krótkim okresem gotowania oraz według zaleceń producenta. Badania mikrotwardości według Rockwella i Shore'a potwierdziły wpływ procesów polimeryzacyjnych na twardość i strukturę materiału.

W badaniach Al-Noriego i wsp. (38), poddano ocenie tworzywa akrylanowe utwardzane termicznie, Major Base 2 oraz Quayle Dental. Próbki do badań sorpcji wody oraz rozpuszczalności podzielono na dwie grupy, w pierwszej polimeryzację prowadzono w łaźni wodnej, a w drugiej za pomocą energii mikrofalowej. Sorpcję wody i rozpuszczalność mierzono za pomocą zmiany masy w materiałach po nasyceniu wodą i odwodnieniu. Próbki po polimeryzacji umieszczono w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C na okres 7 dni oraz 1 miesiąca. Wyniki wykazały, że metoda utwardzania i okres przechowywania mają znaczący wpływ na wielkość sorpcji wody oraz rozpuszczalności żywic. Dla tworzywa Quayle Dental sorpcję oznaczono po 7 dniach inkubacji w wodzie na poziomie 1,0168 ± 0,2075 (grupa pierwsza) oraz 1,3168 ± 0,2085 (grupa druga), po miesiącu 1,8221 ± 0,8892 (grupa pierwsza) oraz 2,9221 ± 0,8792 (grupa druga). Dla tworzywa Major sorpcję oznaczono po 7 dniach inkubacji w wodzie na poziomie 0,9864 ± 0,1374 (grupa pierwsza)

oraz 1,2436 ± 0,1813 (grupa druga), po miesiącu 1,4853 ± 0,1752 (grupa pierwsza) oraz 2,3424 ± 0,3979 (grupa druga). Dla tworzywa Quayle Dental oznaczono rozpuszczalność po 7 dniach inkubacji w wodzie na poziomie 0,7192 ± 0,6767 (grupa pierwsza) oraz 1,5192 ± 0,6778 (grupa druga), po miesiącu 0,9821 ± 1,0789 (grupa pierwsza) oraz 1,5964 ± 0,68 (grupa druga). Dla tworzywa Major oznaczono rozpuszczalność po 7 dniach inkubacji w wodzie na poziomie 0,2743 ± 0,1097 (grupa pierwsza) oraz 0,9886 ± 0,161 (grupa druga), po miesiącu 0,3484 ± 0,1351 (grupa pierwsza) oraz 1,5712 ± 0,7251 (grupa druga). Utwardzanie metodą energii mikrofalowej i wydłużony czas inkubacji w wodzie spowodował wzrost badanych współczynników, natomiast rodzaj utwardzanej termicznie żywicy akrylanowej był bez znaczenia. Z cytowanych badań wynika, że metoda polimeryzacji, okres zanurzenia i rodzaje żywicy akrylanowej wpływają na wartości absorpcji i rozpuszczalność żywic akrylanowych utwardzanych termicznie (38,84,32,99).

Podsumowując można stwierdzić, że większość przeprowadzonych badań wskazuje na wyższość termicznych metod utwardzania tworzyw akrylanowych. Zalecany przez producenta czas polimeryzacji wydaje się być optymalny i należy go ściśle przestrzegać, ponieważ tworzywo, które zostało spolimeryzowane zgodnie z zaleceniami wykazuje lepsze właściwości wytrzymałościowe, natomiast przedłużanie lub skracanie czasu polimeryzacji zdecydowanie pogarsza parametry wytrzymałości mechanicznej tworzyw akrylanowych. Ponadto gwarancją otrzymania produktu spełniającego prawidłowe wymagania mechaniczne, fizyczne, chemiczne oraz biologiczne jest właściwie przeprowadzony proces polimeryzacji, w którym w zależności od grubości materiału należy odpowiednio przedłużyć proces polimeryzacji wstępnej.

Porowatość zaobserwowana w żywicy akrylanowej polimeryzowanej z zastosowaniem fal mikrofalowych jest podobna do porowatości ocenianych żywic polimeryzowanych termicznie. Różne metody polimeryzacji i procesy utwardzania

posiadają odmienny wpływ na zawartość resztkową MMA. Wydaje się, że przechowywanie żywicy akrylanowej w wodzie destylowanej w temperaturze 37° C jest prostą, lecz skuteczną metodą zmniejszania zawartości monomeru resztkowego.

Badania mikrotwardości według Rockwella i Shore'a potwierdziły wpływ procesów polimeryzacji na twardość i strukturę materiału. Metoda polimeryzacji, okres zanurzenia w wodzie oraz rodzaje żywicy akrylanowej mają wpływ na współczynniki absorpcji i rozpuszczalności.

Przedstawione powyżej wnioski skłaniają do rozszerzenia badań nad tworzywami akrylanowymi w aspekcie wpływu mechanizmu polimeryzacyjnego na właściwości mechaniczne tego tworzywa.

III. CEL PRACY

Celem przeprowadzonych badań jest analiza wpływu środowiska wodnego na właściwości mechaniczne wybranych tworzyw akrylanowych. Dla zrealizowania założonego celu pracy należy uzyskać odpowiedzi na następujące pytania:

1. Czy istnieje zależność pomiędzy stopniem chłonięcia wody a średnicowym naprężeniem rozciągającym (DTS) wybranych tworzyw akrylanowych?
2. Czy istnieje zależność pomiędzy mikrotwardością wybranych tworzyw akrylanowych a sorpcją wody?
3. Który z poddanych ocenie materiałów cechuje największa odporność na sorpcję wody oraz po jakim czasie dochodzi do stabilizacji tego procesu?

IV. MATERIAŁY I METODY

1. Stosowane materiały

Ocenie poddano cztery tworzywa chemoutwardzalne oraz cztery termoutwardzalne, dobrane analogicznie, co oznacza, że wybrano jednoimienne produkty pochodzące od tego samego producenta różniące się sposobem polimeryzacji.

W grupie tworzyw chemoutwardzalnych badaniu poddano tworzywo akrylanowe ProBase Cold (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein*), Selectaplus (*Dentsply De Trey, Niemcy*), Meliodent Rapid Repair (*Heraeus Kulzer GmbH, Niemcy*), Vertex Castapress (*Vertex-Dental B.V., Holandia*).

W grupie tworzyw termoutwardzalnych oceniano ProBase Hot (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein*), Selectaplus H (*Dentsply DeguDent, Niemcy),* Meliodent Heat Cure (*Heraeus Kulzer GmbH, Niemcy*), Vertex RS Rapid Simplified (*Vertex-Dental B.V., Holandia).*

Tworzywo akrylanowe ProBase Cold (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein*), zgodnie z zaleceniami producenta przeznaczone jest do wykonawstwa laboratoryjnego protez ruchomych częściowych i całkowitych, łączonych, podścieleń oraz napraw. Proszek w swym składzie zawiera polimetakrylan metylu, plastyfikator, nadtlenek benzoilu, katalizator oraz barwniki. Płyn to metakrylan metylu, dimetakrylan i katalizator. Producent zaleca proporcje 15 g proszku na 10 ml płynu w technice odlewowej, natomiast w technice upychania ciasta 20,5 g proszku na 10 ml płynu. Tworzywo polimeryzuje pod ciśnieniem od 2 do 3 barów przez 30 minut w temperaturze 23°C.

Analogiczny produkt termoutwardzalny ProBase Hot (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein*), przeznaczony jest do wykonawstwa laboratoryjnego protez całkowitych, częściowych oraz do podścieleń. Tworzywo posiada podobny skład do

chemoutwardzalnego odpowiednika. W skład proszku wchodzi polimetakrylan metylu, plastyfikator, nadtlenek benzoilu, barwniki, płyn to metakrylan metylu, dimetakrylan oraz katalizator. Producent zaleca proporcję 22,5 g proszku polimeru na 10 ml płynu monomeru. Tworzywo polimeryzuje na gorąco, zaleca się podgrzanie do temperatury 100°C w krótkim czasie, gotowanie przez 45 minut oraz powolne studzenie.

Ryc. 5. Tworzywo akrylanowe ProBase Cold.

Ryc. 6. Tworzywo akrylanowe ProBase Hot.

Kolejnym tworzywem akrylanowym, które zostało poddane badaniom, jest tworzywo chemoutwardzalne Selectaplus (*Dentsply De Trey, Niemcy*) oraz jego termoutwardzalny odpowiednik Selectaplus H (*Dentsply DeguDent, Niemcy*). Selectaplus przeznaczona jest do wykonawstwa laboratoryjnego płyt protez całkowitych, częściowych, podścieleń oraz napraw. W swoim składzie zawiera polimetakrylan metylu (proszek) oraz metakrylan metylu (płyn). Zalecana ilość płynu (monomer) to 3,5 ml na 5 g proszku (polimer). Producent zaleca stosowanie płynu CN dla krótszej fazy plastyczności, natomiast płynu CE dla dłuższej fazy plastyczności, która trwa do 13 minut. Polimeryzacja tworzywa zgodnie z zaleceniami producenta dla płynu CN temperatura wynosi 40°C pod ciśnieniem od 2 do 3 barów w aparacie ciśnieniowym przez 10 minut, dla płynu CE temperatura 50°C pod ciśnieniem 2-3 bary przez 10 minut. Tworzywo termoutwardzalne Selectaplus H

(*Dentsply DeguDent, Niemcy*) jest przeznaczone do wytwarzania laboratoryjnego płyt protez całkowitych i częściowych. W skład proszku wchodzi polimetakrylan metylu, natomiast głównym komponentem płynu jest metakrylan metylu. Płyn nie zawiera kadmu. Zalecane proporcje przez producenta to 10 ml płynu (monomer) na 22 g proszku (polimer). Polimeryzacja w warunkach standardowych polega na powolnym podgrzaniu przez 30 minut do temperatury wrzenia, a następnie gotowanie przez 30 minut oraz powolne chłodzenie do temperatury pokojowej.

Ryc. 7. Tworzywo akrylanowe Selectaplus. Ryc. 8. Tworzywo akrylanowe Selectaplus H.

Chemoutwardzalny Meliodent Rapid Repair (*Heraeus Kulzer GmbH, Niemcy*) przeznaczony jest do wykonawstwa protez ruchomych oraz napraw i podścieleń. W skład proszku wchodzi polimetakrylan metylu, natomiast płyn to metakrylan metylu i dimetakrylan. Zalecane proporcje to 10 g proszku i 7 ml płynu. Polimeryzację przeprowadza się w aparacie ciśnieniowym w temperaturze 55°C, pod ciśnieniem 2 bary przez 10 minut. Produkt termoutwardzalny, Meliodent Heat Cure (*Heraeus Kulzer GmbH, Niemcy*) przeznaczony jest do wykonawstwa laboratoryjnego protez całkowitych oraz częściowych.

Głównym składnikiem proszku jest polimetakrylan metylu, natomiast płynu metakrylan metylu i dimetakrylan. Zalecane proporcje wynoszą 35 g proszku na 14 ml płynu. Producent poleca podgrzanie tworzywa do temperatury 80°C i pozostawienie w tej temperaturze przez 15 minut, a następnie gotowanie przez 20 minut.

Ryc. 9. Tworzywo akrylanowe Meliodent Meliodent Rapid Repair.

Ryc. 10. Tworzywo akrylanowe Heat Cure.

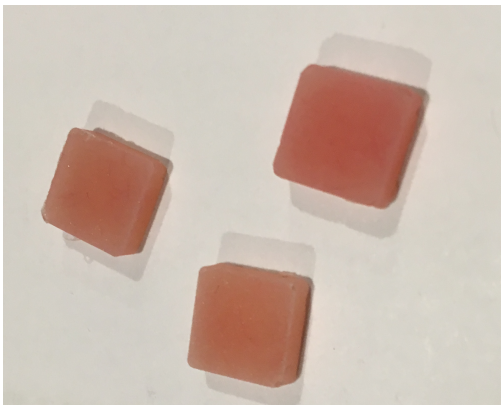
Kolejnymi tworzywami poddanymi ocenie są Vertex Castapress (*Vertex-Dental B.V., Holandia*) oraz Vertex RS Rapid Simplified (*Vertex-Dental B.V., Holandia*). Chemoutwardzalny Vertex Castapress służy do wykonawstwa laboratoryjnego protez całkowitych i częściowych, napraw, podścieleń oraz rebazacji. Stosunek proszku do płynu wynosi 1,5 g na 1 ml. Zalecany czas polimeryzacji w temperaturze 55°C pod ciśnieniem 2,5 bara wynosi 30 minut w urządzeniu ciśnieniowym. Termoutwardzalny Vertex RS Rapid Simplified zalecany jest do wytwarzania protez całkowitych oraz częściowych. Stosunek proszku do płynu to 2,3 g na 1 ml. Polimeryzacja we wrzącej wodzie powinna trwać przez 20 minut.

Ryc. 11. Tworzywo akrylanowe Vertex Castapress.

Ryc. 12. Tworzywo akrylanowe Vertex RS Rapid Simplified.

Do badań sorpcji wody oraz średnicowego naprężenia rozciągającego DTS przygotowano próbki w kształcie walców o średnicy 6,0 mm i wysokości 3,0 mm (Ryc. 13), natomiast do badań mikrotwardości próbki w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 10,0 x 10,0 x 2,0 mm (Ryc. 14).

Ryc. 13. Próbki do badań sorpcji i DTS.



Ryc. 14. Próbki do badań mikrotwardości.

Próbki zostały spolimeryzowane zgodnie z zaleceniami producentów w specjalnie przygotowanych formach silikonowych, w urządzeniu do polimeryzacji pod ciśnieniem Ivomat (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein)* (Ryc. 15). Do badań sorpcji przygotowano 400 próbek, po 50 dla każdego rodzaju tworzywa, natomiast do badań mikrotwardości 40, po 5 dla każdego rodzaju tworzywa. Po procesie polimeryzacji 80 próbek w kształcie walca zostało zważonych za pomocą elektronicznej wagi Radwag WPA60 (*Radwag, Polska*) – (Ryc. 16) z dokładnością do 0,001 grama. Służyły one jako grupa kontrolna do badań sorpcji wody. Pozostałe 320 próbek w tym kształcie umieszczonych zostało w oznaczonych

pojemnikach w temperaturze 37°C (Ryc. 17). Próbki do badań mikrotwardości w kształcie prostopadłościanów stanowiące grupę kontrolną (po jednej dla każdego rodzaju tworzywa) po polimeryzacji poddano badaniu mikrotwardości. Pozostałe próbki umieszczono w pojemnikach w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C.

Ryc. 15. Ivomat – urządzenie do polimeryzacji pod ciśnieniem.

Ryc. 16. Waga elektroniczna Radwag WPA60.

Ryc. 17. Próbki umieszczone w wodzie destylowanej.

2. Metody badawcze

W badaniach określono ocenę wpływu środowiska wodnego na właściwości fizykochemiczne tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych, takie jak stopień chłonięcia wody, wyrażony przez przyrost masy w % wagowych, średnicowe naprężenie rozciągające (DTS) oraz mikrotwardość.

2.1. Sorpcja wody

Sorpcja wody jest zdolnością do pochłaniania przez materiały porowate pary wodnej z powietrza lub otoczenia. Może występować w postaci dwóch procesów: adsorpcji, czyli wiązania cząsteczek pary wodnej na powierzchni porów materiału, lub absorpcji, polegającej na przenikaniu pary wodnej do wnętrza zwartej struktury przegrody.

W procesie sorpcji chemicznej substancje absorbowane są na skutek wytworzenia się wiązań o charakterze kowalencyjnym z pewnym udziałem wiązań jonowych, w wyniku czego sorbent zmienia swoje właściwości i skład chemiczny. Proces sorpcji chemicznej charakteryzuje się znacznie wyższą energią wiązania i jest często procesem nieodwracalnym (36,37,38).

Oznaczenie sorpcji wody przez tworzywa akrylanowe ustalono w warunkach

laboratoryjnych. Sorpcja wody jest stosunkiem masy wody pochłoniętej przez próbkę do masy tej próbki w stanie suchym, wyrażona w procentach wagowych (22). W celu określenia sorpcji wody umieszczono wszystkie próbki w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C. Próbki zostały rozmieszczone w taki sposób, aby nie stykały się ze ściankami naczynia oraz ze sobą. Kolejne pomiary wagi zostały wykonane po 24 godzinnej inkubacji w powyższych warunkach, następnie po tygodniu, po miesiącu oraz po pół roku. W każdym przypadku próbki po wyjęciu z wody destylowanej były wstępnie osuszane bibułą i po upływie 1 minuty ważone z dokładnością do 0,001 g. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono sorpcję wody (s) przez tworzywa akrylanowe w procentach wagowych wg wzoru:

$$s = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100\% \ [\%wag]$$

gdzie:

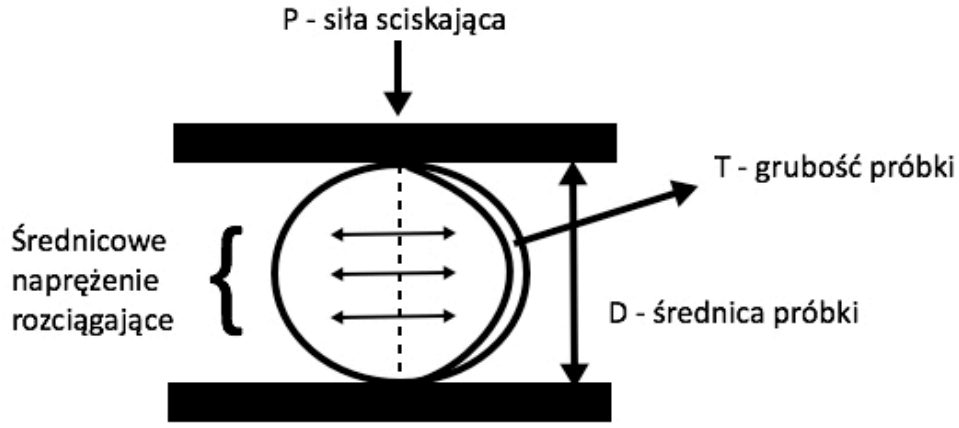
m1 – masa wyjściowa próbki;

m2 – masa próbki po wyjęciu z wody.

2.2. Test DTS

Diametral tensile strength (DTS), czyli średnicowe naprężenie rozciągające jest jednym z parametrów charakteryzujących wytrzymałość mechaniczną materiałów akrylanowych stosowanych w stomatologii. Badanie polega na tym, że próbka, w postaci walca (6 mm średnica, 3 mm wysokość), zostaje poddana ściskaniu wzdłuż jego średnicy w aparacie testującym, aż do jej zniszczenia. Siła użyta w płaszczyźnie swojego przyłożenia

powoduje powstanie naprężenia rozciągającego w testowanych próbkach (23,24,25). Schemat działania urządzenia do pomiaru DTS przedstawiono na Ryc. 18.



Ryc. 18. Schemat działania testu DTS (źródło własne).

Z powodu niskiej odporności niektórych tworzyw na występujące naprężenia rozciągające w jamie ustnej należy brać pod uwagę możliwość złamania elementów protez ruchomych. Próbki, które ulegają wcześniej odkształceniom, mogą generować błędne odczyty lub ulec złamaniu na więcej niż dwie równe części, w tych przypadkach uzyskane wyniki nie odzwierciedlają rzeczywistych wartości (24,26,41).

Wytrzymałość tworzyw akrylanowych określono z wykorzystaniem urządzenia do badań wytrzymałościowych, Hounsfield H5KS (*Tinius-Olsen, Wielka Brytania*) – (Ryc. 19), przy wykorzystaniu głowicy o sile 5000 N oraz prędkości przesuwu belki poprzecznej 2 mm/min. Wartości maksymalnych naprężeń powodujących pęknięcie materiału były odczytywane bezpośrednio z komputera współpracującego z maszyną testującą.

Wartość DTS oblicza się według następującego wzoru:

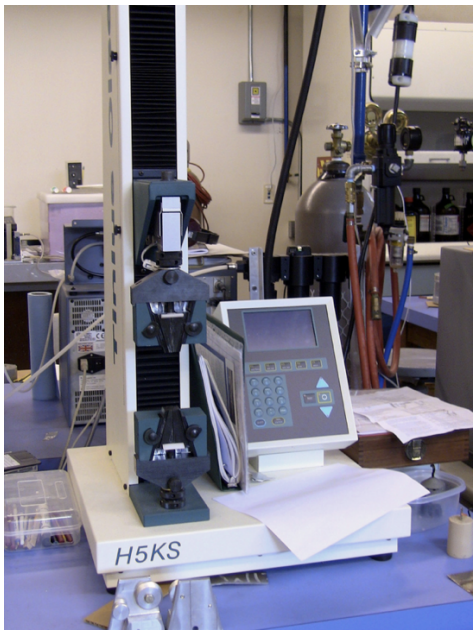
$$\sigma = \mathrm{DTS} = \frac{2F}{dh}$$

gdzie:

F = siła powodująca zniszczenie próbki [N],

d = średnica próbki [mm],

h = wysokość próbki.



Ryc. 19. Urządzenie Hounsfield H5KS.

2.3. Mikrotwardość Shore'a

Twardość jest miarą odporności materiału na odkształcenia trwałe, które powstają pod wpływem działania sił skupionych, działających na małą powierzchnię testowanego materiału. Powyższa właściwość nie jest stałą materiałową, dlatego porównanie uzyskanych wartości możliwe jest tylko w obrębie jednej metody. Badanie twardości materiału (mikro- i makrotwardości) polega na wciskaniu wgłębnika w testowaną próbkę poza granicę sprężystości, aż do spowodowania trwałych uszkodzeń (27). Niewielkie uszkodzenie powierzchni oznacza dużą twardość. Twardość wylicza się zarówno z głębokości, jak i z powierzchni powstałego wgniecenia. W zależności od zastosowanego obciążenia rozróżnia

się pomiary makrotwardości i mikrotwardości oraz nanoindentacji. Twardość mierzoną przy obciążeniu wgłębnika poniżej 9,81 N (1 kG) nazywamy mikrotwardością. Test mikrotwardości, stosowany w materiałoznawstwie stomatologicznym, umożliwia ocenę właściwości mechanicznych, m.in. materiałów akrylanowych (44,45).

Do badań mikrotwardości wykorzystano mikroduometr, którym był mikrotwardościomierz Shore'a typ D (*Zwick, Niemcy* - Ryc. 20). Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-93/C-04206.

Ryc. 20. Mikrotwardościomierz Shore'a typ D.

3. Analiza statystyczna wyników

W celu opracowania wyników przeprowadzonych badań wykorzystano metody opisowe oraz wnioskowania statystycznego. Opisując wyniki powyższych badań określono wartość minimalną oraz maksymalną, a także obliczono następujące parametry statystyczne:

- średnia arytmetyczna x

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

- mediana Me

$$\begin{cases} x_{\frac{n+1}{2}} & jeżeli\ n\ jest\ liczbą\ nieparzystą,\ \ lub \\ \frac{x_n + x_{\frac{n}{2}+1}}{2} & jeżeli\ n\ jest\ liczbą\ parzystą \end{cases}$$

- odchylenie standardowe SD

$$s = \sqrt{\frac{\sum \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n}}$$

- współczynnik zmienności v

$$V_s = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

gdzie x – poszczególna wartość badanej cechy

n – liczba badanych

Wszystkie obliczenia statystyczne zostały przeprowadzone w programie Statistica v. 10 (Stat Soft Inc., Tulusa, Oclahoma, USA). Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne statystycznie dla poziomu $p<0.05$. Dla wszystkich parametrów sprawdzono zgodność z rozkładem normalnym za pomocą testu Shapiro – Wilka.

$$W = \frac{[\sum_{i} a_i(n)(X_{n-i+1} - X_i)]^2}{\sum_{j=1}^{n}(X_j - \bar{X})^2}$$

gdzie:

WW - wynik testu Shapiro-Wilka,

ai(n)ai(n) - stała, wartości w tablicy,

Xn−i+1−XiXn−i+1−Xi - różnica pomiędzy skrajnymi obserwacjami, przy czym i = 1 różnica dla min i max; dla i = 2 różnica dla min+1 i max - 1 itd..,

jj - kolejne obserwacje w próbie,

ii - kolejne różnice między skrajnymi obserwacjami,

X¯X¯ - średnia.

Większość wyników była zgodna z rozkładem normalnym stąd dalsza ich analiza wykonana była testami parametrycznymi (ANOVA).

Dla wyników nie zgodnych z rozkładem normalnym do obliczeń zastosowano test nieparametryczny Friedmanna:

$$\chi^2 = \frac{12}{k(k+1)n}\sum_{i=1}^{k}(\sum_{i=1}^{n} r_{ij})^2 - 3(k+1)n$$

gdzie:

k – liczba pomiarów,

n – liczba obserwacji,

$\mathbf{r_{ij}}$ – ranga dla j-tej obserwacji w i-tym pomiarze.

Dodatkowo dla wyników zostały utworzone tabele opisowe.

V. WYNIKI BADAŃ

1. Wyniki dla sorpcji wody

WYNIKI BADAŃ DLA TWORZYW CHEMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań sorpcji wody tworzyw chemoutwardzalnych przedstawiają tabele I oraz II. W tabeli I kolumny uwzględniają średnią masę próbki po polimeryzacji (grupa kontrolna), średnią masę próbki po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie o temperaturze 37°C. W nawiasach podano odchylenie standardowe (SD). W tabeli II kolumny uwzględniają % wagowe przyrostu masy odpowiednio po 24 godzinach, tygodniu, miesiącu oraz pół roku inkubacji w wyżej wymienionych warunkach. Graficzny obraz uzyskanych wyników prezentują ryciny 21-24.

Tabela I. Wyniki sorpcji dla tworzyw chemoutwardzalnych.

MATERIAŁ	CZAS SORPCJI				
	PRÓBA KONTROLNA	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
ProBase Cold	**0,10069 (0,0018)**	**0,10647 (0,0025)**	**0,10083 (0,0035)**	**0,10132 (0,0027)**	**0,1035 (0,0022)**
Selectaplus	**0,10549 (0,0022)**	**0,10495 (0,0019)**	**0,10601 (0,0031)**	**0,10714 (0,0021)**	**0,10546 (0,0022)**
Meliodent Rapid Repair	**0,10152 (0,0033)**	**0,10307 (0,0017)**	**0,10096 (0,0034)**	**0,09833 (0,0019)**	**0,09912 (0,0021)**
Vertex Castapress	**0,10114 (0,0035)**	**0,10443 (0,0016)**	**0,1055 (0,0022)**	**0,10443 (0,0031)**	**0,10233 (0,0022)**

Tabela II. Przyrost masy wyrażony w %wagowych dla tworzyw chemoutwardzalnych.

MATERIAŁ	CZAS SORPCJI			
	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	[g]	[g]	[g]	[g]
ProBase Cold	+5,74%wag	+0,14%wag	+0,63%wag	+2,79%wag
Selectaplus	-0,51%wag	+0,49%wag	+1,56%wag	-0,03%wag
Meliodent Rapid Repair	+1,52%wag	-0,55%wag	-3,14%wag	-2,36%wag
Vertex Castapress	+3,25%wag	+4,31%wag	+3,25%wag	+1,18%wag

Z danych liczbowych wynika, że najwyższe wartości sorpcji wody oznaczono dla tworzywa chemoutwardzalnego Vertex Castapress (odpowiednio +3,25%wag, +4,31%wag, 3,25%wag oraz +1,18%wag). Wyniki uzyskane po tygodniu inkubacji w stosunku do pół roku różniły się pomiędzy sobą w stopniu istotnym statystycznie ($p<0,01$).

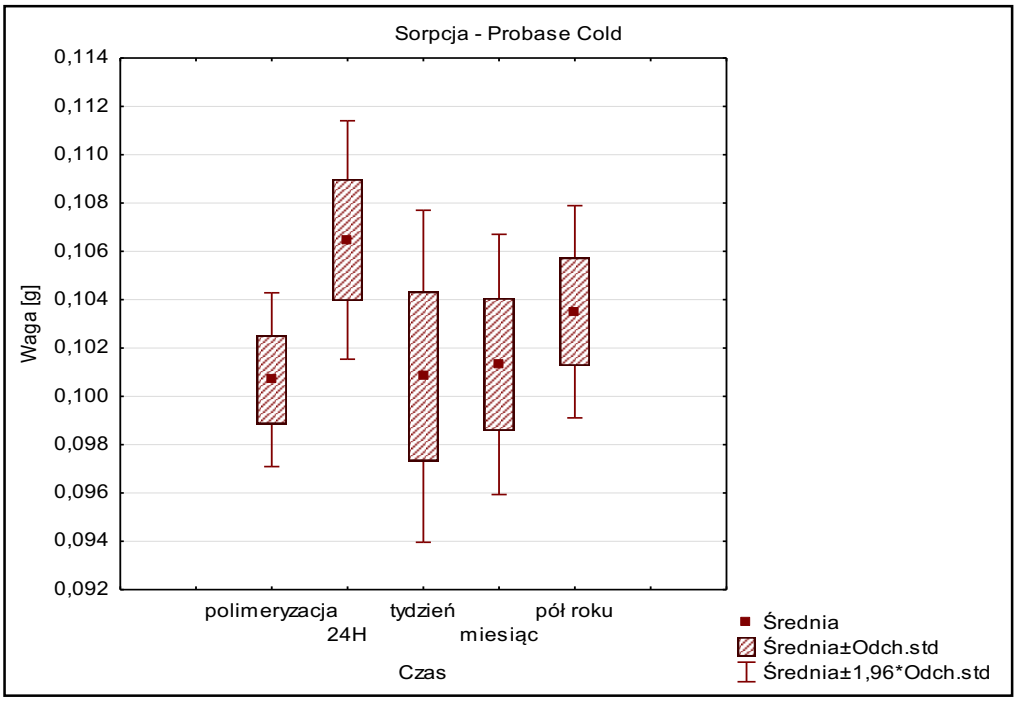
Najwyższą wartość sorpcji zarejestrowano dla tworzywa ProBase Cold po 24 godzinnej inkubacji (+5,74%wag). W przypadku tego tworzywa uzyskano za każdym razem dodatnie wartości przyrostu masy, nieznacznie niższe niż w przypadku tworzywa Vertex Castapress. Wyniki uzyskane po 24 godzinach w stosunku do wyników uzyskanych po tygodniu oraz po miesiącu różniły się pomiędzy sobą w stopniu istotnym statystycznie (w każdym wymienionym przypadku $p<0,01$).

Najmniejsze wartości przyrostu masy oznaczono dla tworzyw Meliodent Rapid Repair oraz Selectaplus. Dla tworzywa Meliodent Rapid Repair zarejestrowano przyrost masy tylko po 24 godzinnej inkubacji w wodzie (+1,52% wag). Pozostałe wartości sorpcji odczytano jako ujemne (najniższa wartość w tej grupie badanych tworzyw to -3,14%wag po

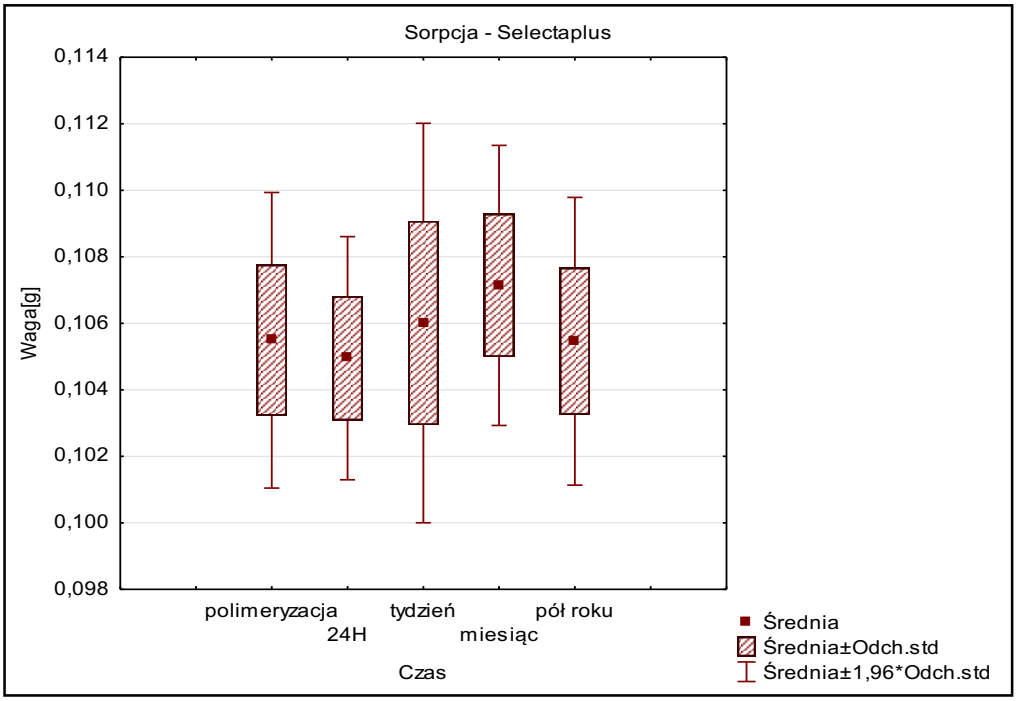
miesiącu inkubacji). Między wynikami uzyskanymi po 24 godzinach a miesiącu ($p<0,001$) i pół roku ($p<0,05$) występowały istotne statystycznie różnice.

Dla tworzywa Selectaplus największą wchłanialność oznaczono po miesiącu (+1,56% wag). Po 24 godzinach i po pół roku otrzymano wartości ujemne. W przypadku wyników dla tego tworzywa nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie.

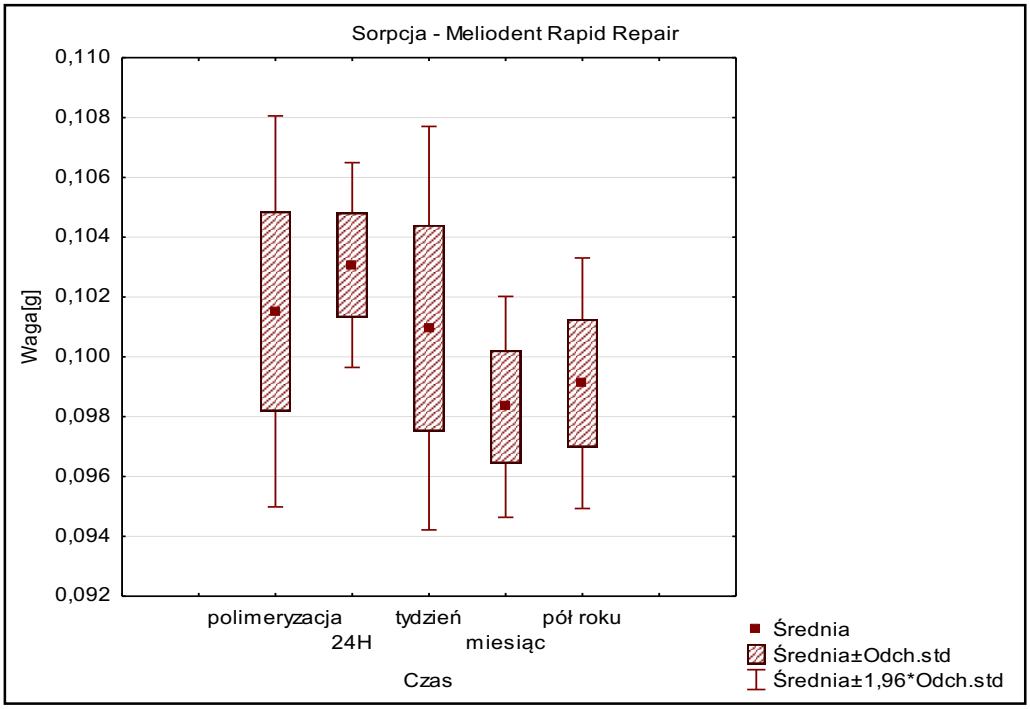
Biorąc pod uwagę przedziały czasowe, dane liczbowe wskazują, że po 24 godzinnej inkubacji w środowisku wodnym wszystkie badane tworzywa poza Selectaplus zwiększyły swoją masę. Po tygodniu i miesiącu oznaczono zwiększenie masy z wyjątkiem Meliodent Rapid Repair. Po półrocznej inkubacji zarejestrowano dodatnie %wag dla ProBase Cold oraz Vertex Castapress, jednak niższe w porównaniu do pomiaru wykonanego po 24 godzinach.



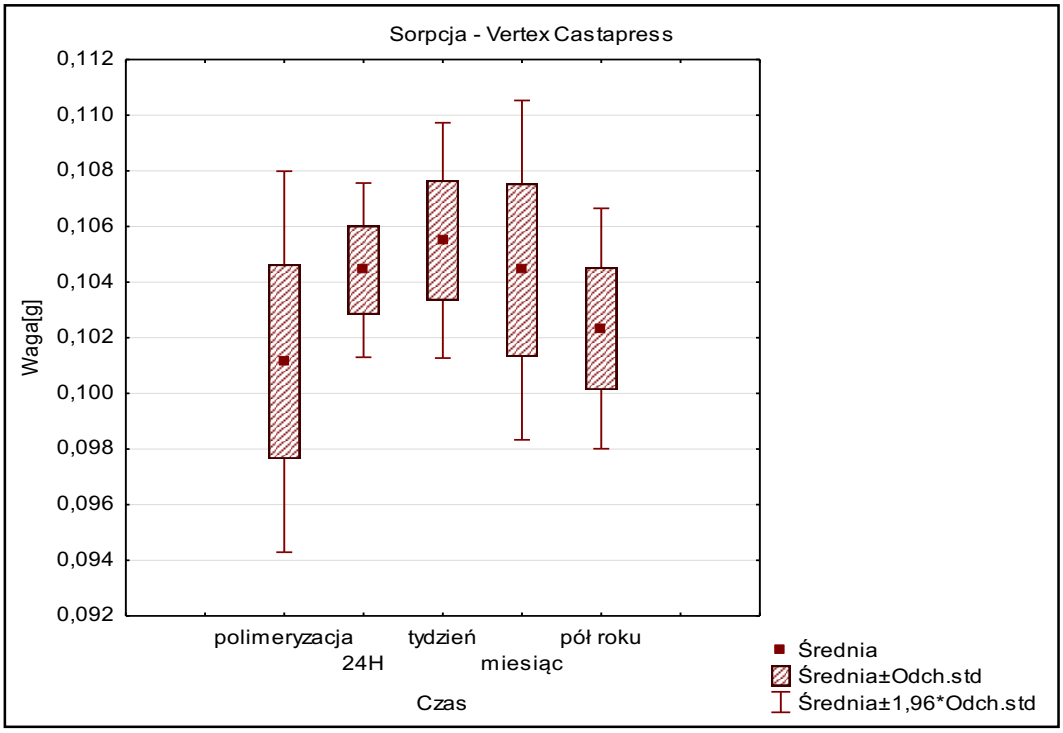
Ryc. 21. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla ProBase Cold.



Ryc. 22. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Selectaplus.



Ryc. 23. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Meliodent Rapid Repair.



Ryc. 24. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Vertex Castapress.

WYNIKI BADAŃ DLA TWORZYW TERMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań sorpcji wody tworzyw termoutwardzalnych przedstawiają tabele III i IV. W tabeli III kolumny uwzględniają średnią masę próbki po polimeryzacji (grupa kontrolna), średnią masę próbki po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie o temperaturze 37°C. W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego (SD). W tabeli IV kolumny uwzględniają % wagowe przyrostu masy odpowiednio po 24 godzinach, tygodniu, miesiącu oraz pół roku inkubacji w wyżej wymienionych warunkach. Graficzny obraz uzyskanych wyników prezentują ryciny 25-28.

Tabela III. Wyniki sorpcji dla tworzyw termoutwardzalnych.

MATERIAŁ	CZAS SORPCJI				
	PRÓBA KONTROLNA	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
ProBase Hot	0,09461 (0,0028)	0,09627 (0,0067)	0,09635 (0,0022)	0,10023 (0,004)	0,09893 (0,0039)
Selectaplus H	0,0859 (0,004)	0,08499 (0,004)	0,08834 (0,004)	0,08531 (0,004)	0,084 (0,004)
Meliodent Heat Cure	0,09628 (0,0033)	0,09724 (0,0017)	0,09679 (0,0039)	0,0975 (0,0021)	0,09411 (0,0025)
Vertex RS Rapid Simplified	0,09735 (0,0035)	0,10115 (0,0035)	0,09865 (0,0032)	0,10204 (0,0039)	0,09644 (0,0015)

Tabela IV. Przyrost masy wyrażony w %wagowych dla tworzyw termoutwardzalnych.

MATERIAŁ	CZAS SORPCJI			
	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	[g]	[g]	[g]	[g]
ProBase Hot	+1,75%wag	+1,84%wag	+5,94%wag	+4,56%wag
Selectaplus H	-1,06%wag	+2,84%wag	-0,67%wag	-2,21%wag
Meliodent Heat Cure	+1,00%wag	+0,53%wag	+1,27%wag	-2,25%wag
Vertex RS Rapid Simplified	+3,90%wag	+1,34wag	+4,82%wag	-0,93%wag

Wyniki badań chłonięcia wody przez tworzywa termoutwardzalne wykazują, że najbardziej wodochłonnym tworzywem o ocenianym typie polimeryzacji jest tworzywo ProBase Hot, dla którego oznaczono we wszystkich okresach dodatnie wartości sorpcji

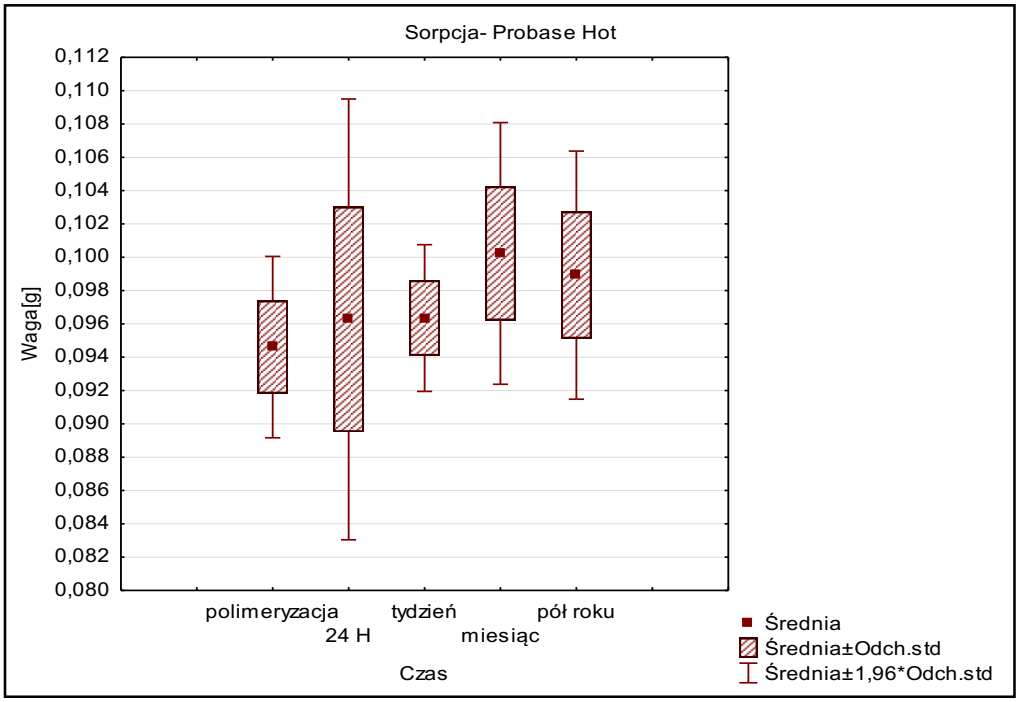
(odpowiednio +1,75%wag, +1,84%wag, +5,94%wag, +4,56%wag). Wartość +5,94%wag uzyskano po miesiącu inkubacji, wartość ta jest najwyższa w badanej grupie materiałów. Wyniki dla tego tworzywa oznaczone po miesiącu w stosunku do pół roku różniły się pomiędzy sobą w stopniu istotnym statystycznie ($p<0,05$).

Z danych liczbowych wynika, iż tworzywo Vertex RS Rapid Simplified największe wartości chłonne wykazało po miesiącu inkubacji (+4,82%wag) oraz po 24 godzinach (3,90%wag). Po pół roku wartość ujemna (-0,93%wag). Wyniki po miesiącu w stosunku do pół roku wykazały istotne statystycznie różnice ($p<0,05$).

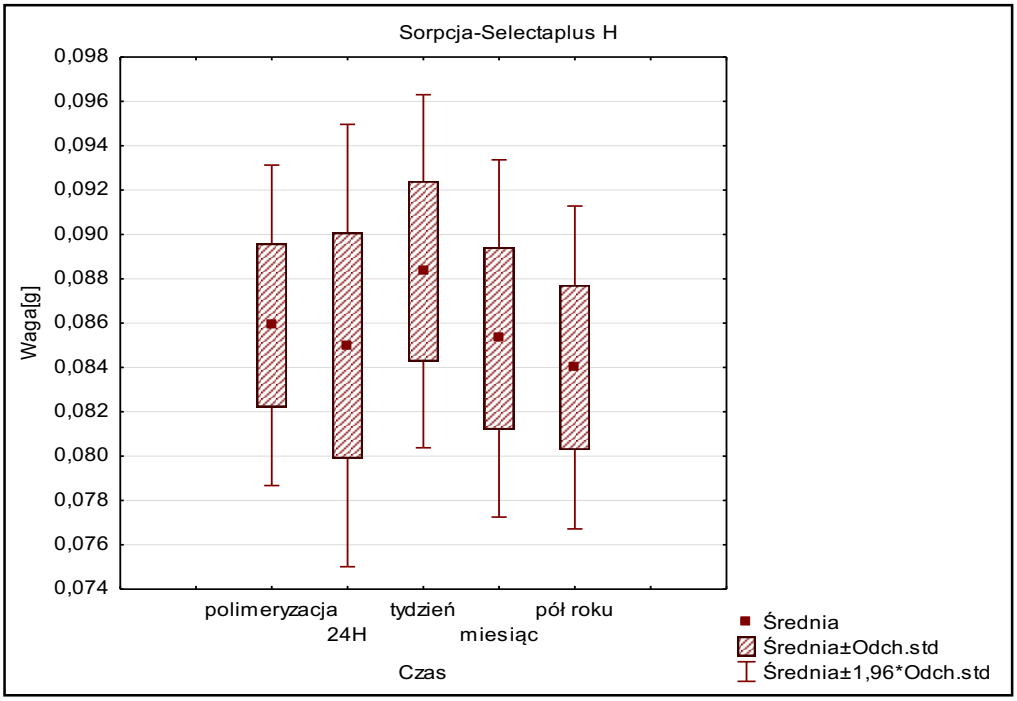
W przypadku tworzywa Selectaplus H wchłanialność oznaczono po tygodniu inkubacji (+2,84%wag), po 24 godzinach, miesiącu i po pół roku wartości ujemne. Tworzywo wykazało najmniejsze właściwości sorpcyjne spośród badanych w tej grupie. W badanych grupach nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie.

Dla tworzywa Meliodent Heat Cure oznaczono przyrost masy po inkubacji w wodzie po 24 godzinach , tygodniu i miesiącu (wartość kolejno +1%wag, +0,53%wag, +1,27%wag). W kolejnym pomiarze (po pół roku) wartość ujemna -0,93%wag. W badanych grupach nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie.

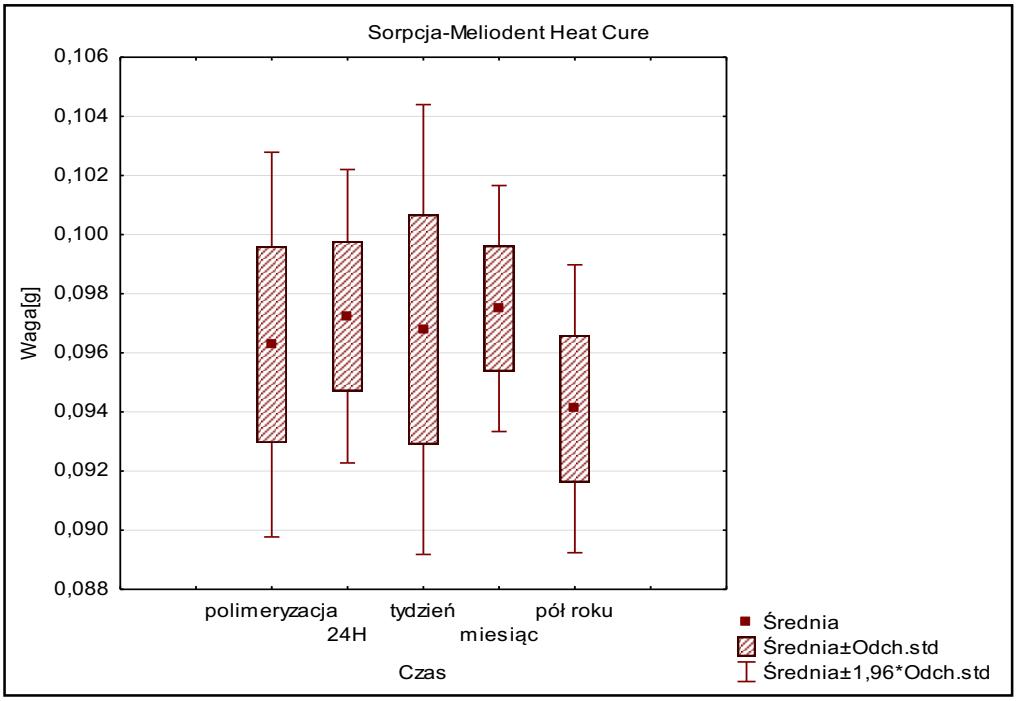
Biorąc pod uwagę przedziały czasowe, dane liczbowe wskazują, że po 24 godzinnej inkubacji w środowisku wodnym wszystkie badane tworzywa termoutwardzalne poza Selectaplus H zwiększyły swoją masę. Po tygodniu oznaczono wzrost masy dla wszystkich badanych tworzyw w tej grupie, jak również po miesiącu z wyjątkiem materiału Selectaplus H. Po półrocznej inkubacji zarejestrowano wzrost %wag i tylko dla akrylanu ProBase Hot.



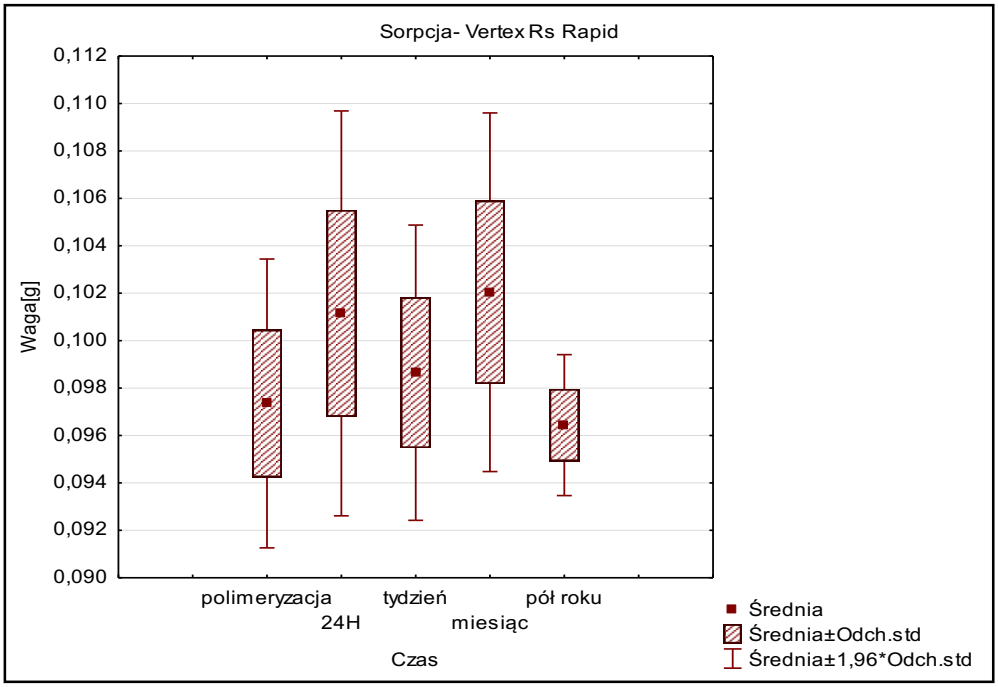
Ryc. 25. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla ProBase Hot.



Ryc. 26. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Selectaplus H.



Ryc. 27. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Meliodent Heat Cure.



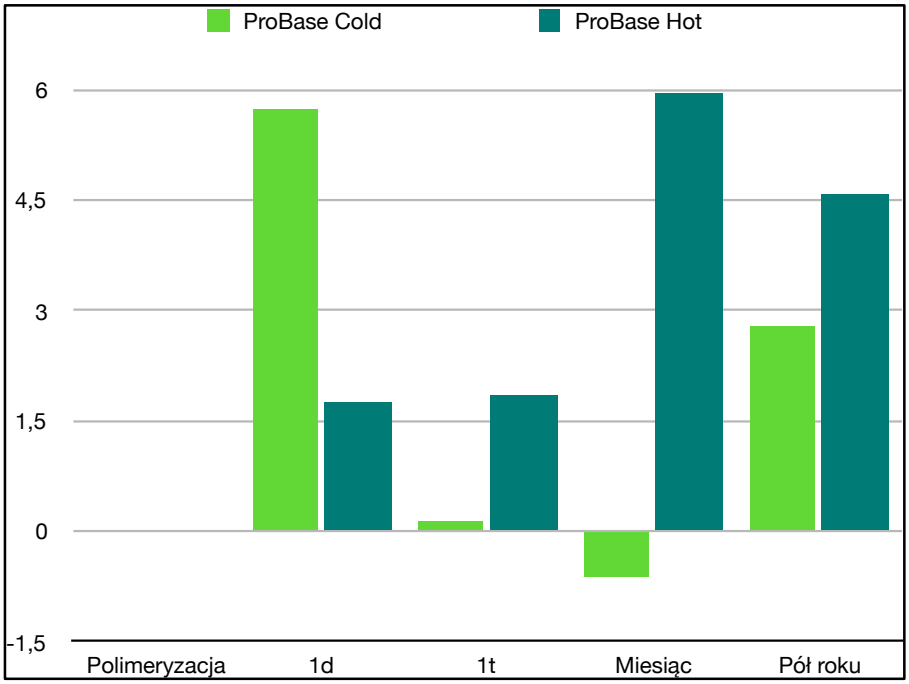
Ryc. 28. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Vertex RS Rapid Simplified.

PORÓWNANIE WYNIKÓW BADAŃ SORPCJI DLA TWORZYW CHEMO- I TERMOUTWARDZALNYCH

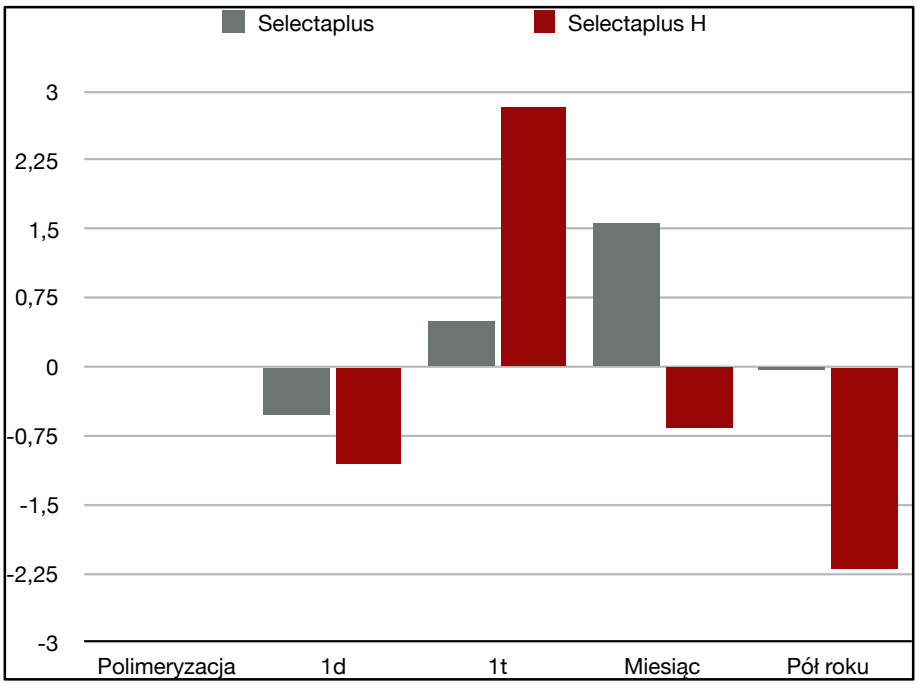
Porównanie wyników badań sorpcji wody tworzyw chemo- i termoutwardzalnych przedstawia tabela V, w której poszczególne kolumny uwzględniają %wagowe po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i po pół roku inkubacji w wodzie. Graficzny obraz uzyskanych wyników prezentują ryciny 29-32.

Tabela V. Porównanie wartości sorpcji dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych.

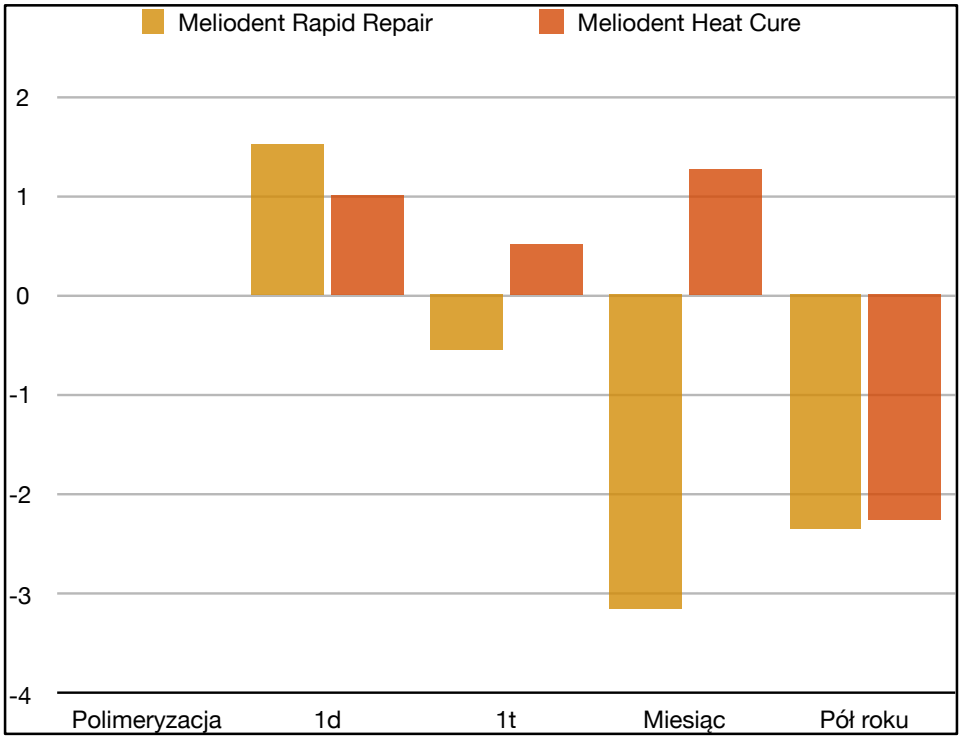
MATERIAŁ	CZAS SORPCJI			
	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	%wag	%wag	%wag	%wag
ProBase Cold	+5,74	+0,14	-0,63	+2,79
ProBase Hot	+1,75	+1,84	+5,94	+4,56
Selectaplus	-0,51	+0,49	+1,56	-0,03
Selectaplus H	-1,06	+2,84	-0,67	-2,21
Meliodent Rapid Repair	+1,52	-0,55	-3,14	-2,36
Meliodent Heat Cure	+1,00	+0,53	+1,27	-2,25
Vertex Castapress	+3,25	+4,31	+3,25	+1,18
Vertex Rapid Simplified	+3,90	+1,34	+4,82	-0,93



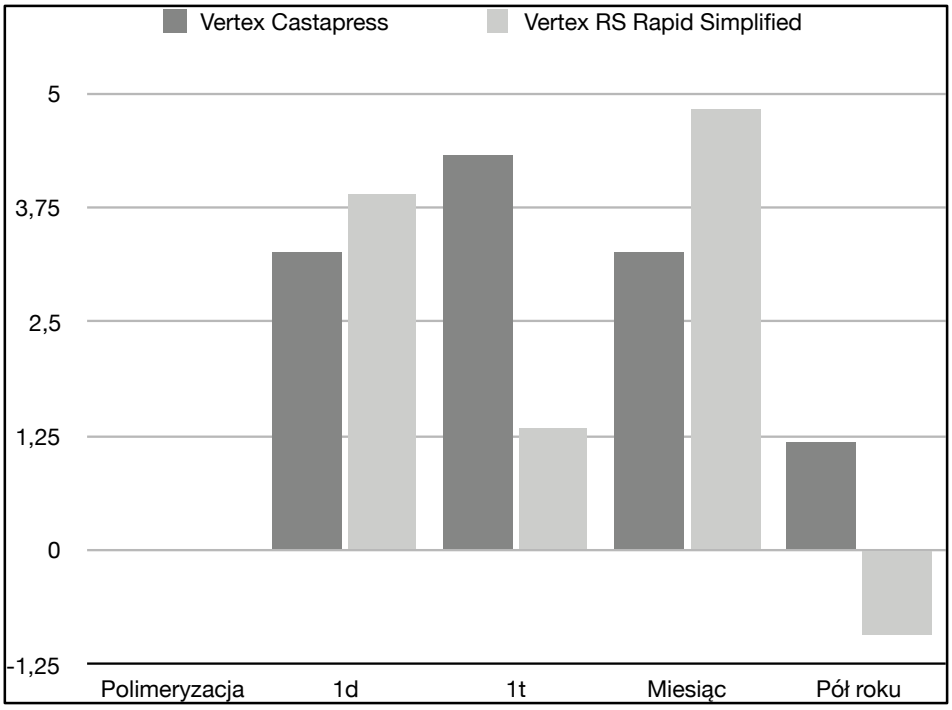
Ryc. 29. Porównanie wyników sorpcji dla ProBase Cold i Hot (%wag).



Ryc. 30. Porównanie wyników sorpcji dla Selectaplus i Selectaplus H (%wag).



Ryc. 31. Porównanie wyników sorpcji dla Meliodent Rapid Repair i Meliodent Heat Cure (%wag).



Ryc. 32. Porównanie wyników sorpcji dla Vertex Castapress i RS Rapid Simplified.

Przeprowadzona analiza porównawcza miała dać odpowiedź na pytanie, czy rodzaj polimeryzacji może mieć wpływ na sorpcję wody przez badane żywice.

W przypadku tworzywa ProBase Cold zaobserwowano największą wchłanialność wody po 24 godzinach, natomiast dla ProBase Hot po miesiącu (dla tego przedziału wartość ujemna dla ProBase Cold). Wyniki analizy statystycznej przeprowadzonej za pomocą testu t-Studenta wykazały różnice istotne statystycznie po 24 godzinnej inkubacji wodnej na poziomie istotności $p=0,003$. Po tygodniu w obu przypadkach wartości sorpcji niskie (odpowiednio +0,14%wag i +1,84%wag) – wyniki wykazały różnice istotne statystycznie ($p=0,003$). Po pół roku inkubacji uzyskano podobne, stosunkowo wysokie wartości chłonięcia wody w porównaniu z pozostałymi tworzywami ($p=0,009$ – test Manna-Whitneya).

Dla tworzywa Selectaplus i Selectaplus H uzyskano podobne wyniki dla sorpcji wody po inkubacji 24 godzinnej (wartości ujemne). Dla tego przedziału czasowego oznaczono obecność różnic istotnych statystycznie na poziomie istotności $p<0,001$ w teście t-Studenta. Po tygodniu w obu przypadkach wykazano wodochłonność ($p<0,0001$). Po miesiącu wodochłonność obecna była tylko w przypadku materiału Selectaplus ($p<0,0001$), natomiast po pół roku zarejestrowano wartości ujemne.

Dla tworzywa Meliodent Rapid Repair oraz Meliodent Heat Cure zaobserwowano podobne wartości wchłanialności wody po inkubacji 24 godzinnej. Dla tego przedziału czasowego stwierdzono różnice istotne statystycznie na poziomie $p<0,0001$. W kolejnych okresach (tydzień, miesiąc) dla Meliodent Rapid Repair zarejestrowano ujemne wartości sorpcji, natomiast po pół roku dla każdego z tworzyw, także ujemne wartości sorpcji ($p=0,001$).

Dla tworzyw Vertex Castapress i Vertex RS Rapid Simplified uzyskano po 24 godzinach wartości wchłanialności na podobnym poziomie. Analiza statystyczna wyników

potwierdziła obecność statystycznie istotnych różnic na poziomie p=0,04. Dla okresu 7 dniowego wodochłonność Vertex Castapress (chemoutwardzalny) była wyższa w porównaniu do Rapid Simplified (p=0,0007), natomiast po pół roku w obu przypadkach zarejestrowano znaczny spadek wchłanialności wody (p=0,0002).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku tworzyw akrylanowych Vertex (Castapress i Rapid Simplified) uzyskano wyniki dotyczące wodochłonności tych materiałów o tych samych tendencjach spadkowych i wzrostowych. Największe różnice w otrzymanych wynikach oraz brak analogicznych tendencji spadkowych lub wzrostowych zaobserwowano w przypadku ProBase (Cold i Hot).

2. Wyniki testu DTS

WYNIKI BADAŃ TWORZYW CHEMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań wytrzymałościowych średnicowego naprężenia rozciągającego tworzyw chemoutwardzalnych przedstawia tabela VI, w której kolumny uwzględniają średnią wartość DTS [MPa] po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie. W nawiasach podano odchylenie standardowe (SD). Graficzny obraz uzyskanych wyników prezentują ryciny 33-36.

Z danych liczbowych wynika, że w wyniku inkubacji w wodzie w każdym badanym przypadku oznaczono spadek wartości DTS. Po 24 godzinach inkubacji w środowisku wodnym przeprowadzono badanie właściwości wytrzymałościowej DTS. Po tygodniu zarejestrowano najwyższy spadek wartości DTS dla Meliodent Rapid Repair (różnica -155,06 MPa), najniższy dla ProBase Cold (różnica -64,68 MPa). Po miesięcznej inkubacji największy spadek wartości DTS stwierdzono dla Vertex Castapress. Dla pozostałych

tworzyw uzyskano wartości na podobnym poziomie. Ostateczny pomiar po pół roku wykazał, że żywice Meliodent Rapid Repair oraz Vertex Castapress cechuje największy spadek wartości DTS w porównaniu z pomiarem po 24 godzinach. Niższy spadek zarejestrowano dla materiałów ProBase Cold oraz Selectaplus.

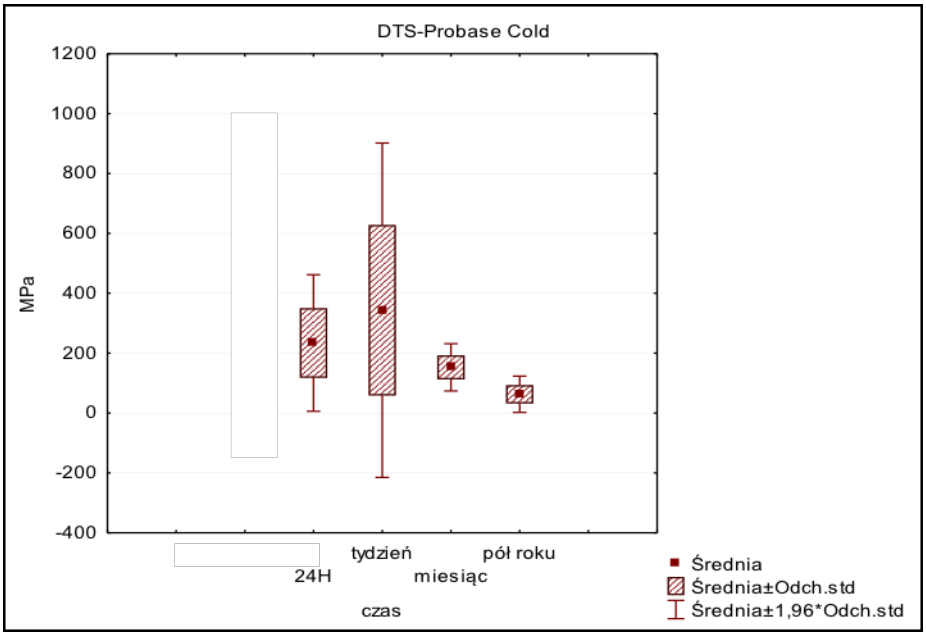
Tabela VI. Wyniki testu DTS dla tworzyw chemoutwardzalnych.

MATERIAŁ	**CZASOKRES BADANIA**			
	24 GODZINY	**TYDZIEŃ**	**MIESIĄC**	**PÓŁ ROKU**
	MPa	**MPa**	**MPa**	**MPa**
ProBase Cold	**233,98 (116,37)**	**187,42 (284,86)**	**152,79 (40,31)**	**62,75 (30,88)**
Selectaplus	**124,88 (13,76)**	**132,55 (44,13)**	**126,22 (38,93)**	**52,74 (44,23)**
Meliodent Rapid Repair	**264,7 (24,41)**	**120,13 (111,31)**	**192,19 (24,41)**	**44,58 (78,01)**
Vertex Castapress	**222,98 (87,63)**	**148,76 (54,82)**	**110,74 (7,91)**	**57,66 (33,91)**

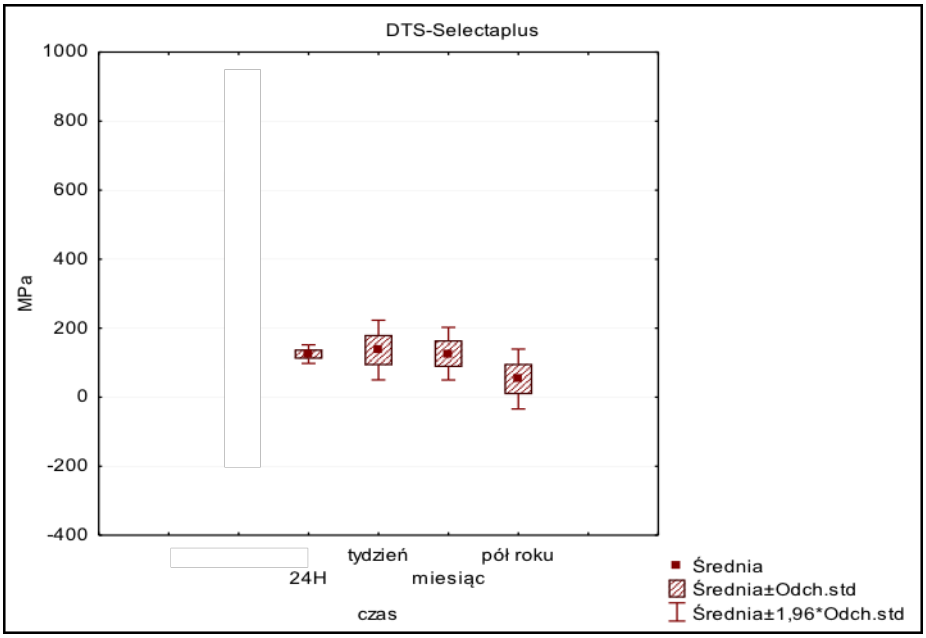
Dla otrzymanych wyników oznaczono różnice istotne statystycznie w teście Friedmanna, które przedstawia tabela VII.

Tabela nr VII. Porównanie wartości DTS dla tworzyw chemoutwardzalnych.

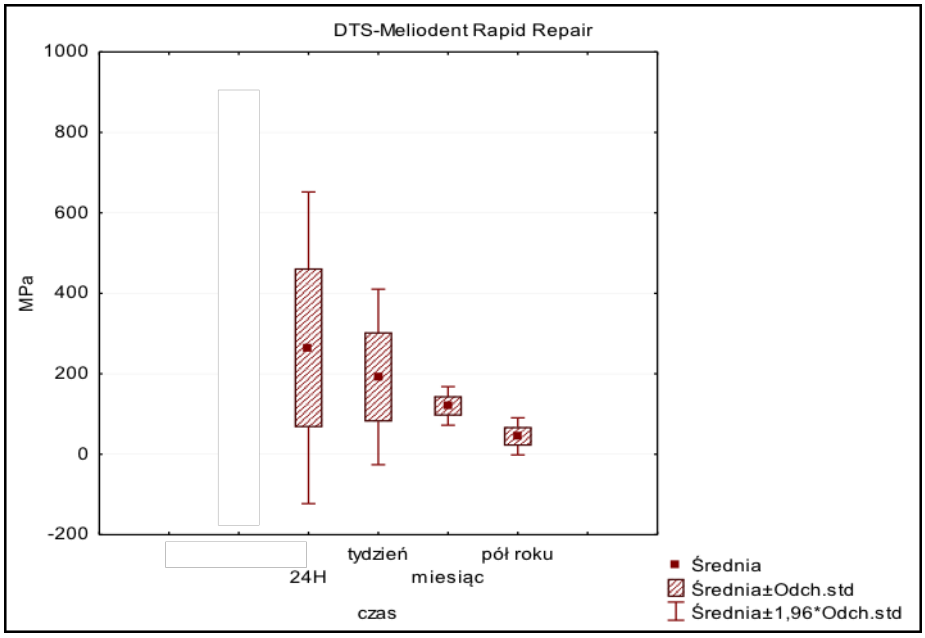
RÓŻNIĄCE SIĘ WARTOŚCI		ISTOTNOŚĆ STATYSTYCZNA
ProBase Cold	24 godziny vs pół roku	p < 0,001
	tydzień vs pół roku	p < 0,01
	miesiąc vs pół roku	p < 0,05
Selectaplus	24 godziny vs pół roku	p < 0,05
	miesiąc vs pół roku	p < 0,05
Meliodent Rapid Repair	24 godziny vs pół roku	p < 0,001
	tydzień vs pół roku	p < 0,01
	miesiąc vs pół roku	p < 0,001
Vertex Castapress	24 godziny vs miesiąc	p < 0,05
	24 godziny vs pół roku	p < 0,001
	tydzień vs pół roku	p < 0,05



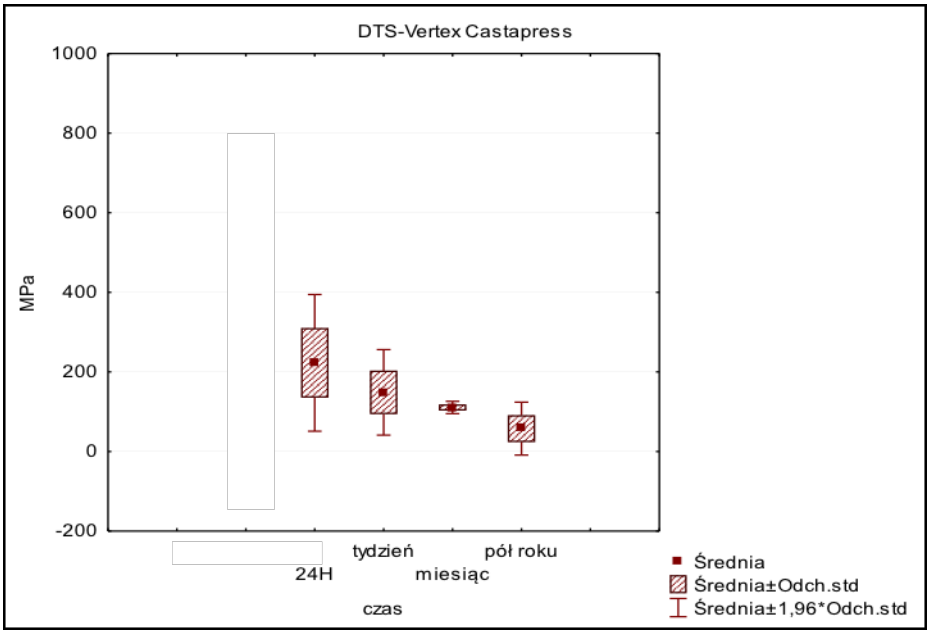
Ryc. 33. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla ProBase Cold.



Ryc. 34. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Selectaplus.



Ryc. 35. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Meliodent Rapid Repair.



Ryc. 36. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Vertex Castapress.

WYNIKI BADAŃ TWORZYW TERMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań wytrzymałościowych średnicowego naprężenia rozciągającego (DTS) tworzyw termoutwardzalnych przedstawia tabela VIII, w której kolumny uwzględniają średnią wartość DTS [MPa] po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie. W nawiasach podano odchylenie standardowe (SD). Graficzny obraz uzyskanych wyników prezentują ryciny 37-40.

Analiza liczb opisujących wartości średnie DTS w MPa wskazuje, że po 24 godzinnej inkubacji w wodzie najwyższą odporność na średnicowe naprężenie rozciągające osiągnięto dla tworzyw Meliodent Heat Cure, Vertex RS Rapid Simplified oraz ProBase Hot, natomiast najniższą wartość DTS zarejestrowano dla Selectaplus. Po tygodniu inkubacji próbek w wodzie największy spadek wartości tego parametru uzyskano dla tworzywa Meliodent Heat Cure, natomiast dla Selectaplus wykazano wzrost wartości. Po miesiącu, odnotowano spadek wartości tylko dla ProBase Hot oraz Selectaplus H. Ostateczny pomiar

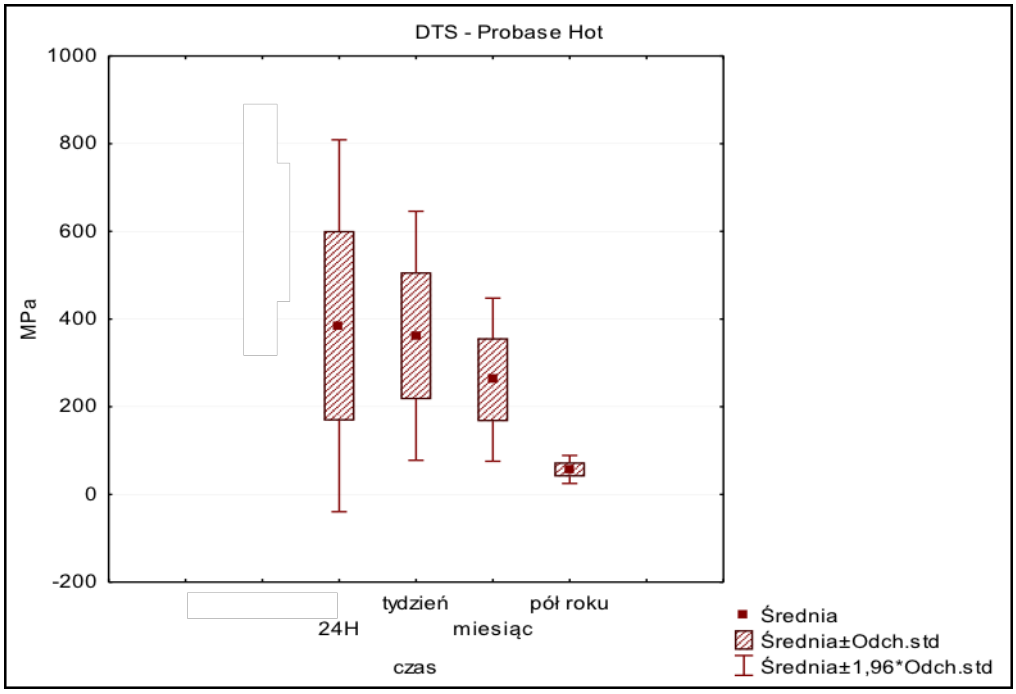
przeprowadzony po okresie pół roku przechowywania w wodzie wskazuje, że tworzywa Vertex RS Rapid Simplified, Meliodent Heat Cure oraz ProBase Hot wykazywały największy spadek wartości DTS w porównaniu z pomiarem wykonanym po 24 godzinach. Zdecydowanie mniejszy spadek uzyskano dla Selectaplus H. Końcowe wyniki badania DTS klasyfikują tworzywo Meliodent Heat Cure jako tworzywo najbardziej odporne na średnicowe naprężenie rozciągające (109,21 ± 36,10 MPa) pomimo dużych spadków wartości we wcześniejszych pomiarach, natomiast tworzywo Selectaplus H jako najmniej odporne (30,97 ± 16,84 MPa).

Tabela VIII. Wyniki testu DTS dla tworzyw termoutwardzalnych.

MATERIAŁ	**CZASOKRES BADANIA**			
	24 GODZINY	**TYDZIEŃ**	**MIESIĄC**	**PÓŁ ROKU**
	MPa	**MPa**	**MPa**	**MPa**
ProBase Hot	**384,84 (216,44)**	**361,94 (144,90)**	**261,71 (94,95)**	**56,97 (16,26)**
Selectaplus H	**186,17 (147,66)**	**195,71 (88,82)**	**113,46 (22,03)**	**30,97 (16,84)**
Meliodent Heat Cure	**462,17 (121,98)**	**257,35 (58,51)**	**280,5 (78,01)**	**109,21 (36,10)**
Vertex RS Rapid Simplified	**383 (218,13)**	**334,1 (217,21)**	**358,66 (172,42)**	**34,97 (9,02)**

Można więc stwierdzić, że w przypadku każdego tworzywa akrylanowego zaobserwowano spadek wartości DTS po półrocznej inkubacji w środowisku wodnym. Największa różnica w wartości DTS uzyskana pomiędzy badaniem wykonanym po 24 godzinnej i półrocznej inkubacji w wodzie oznaczono dla Vertex RS Rapid Simplified, najmniejszą dla Selectaplus H.

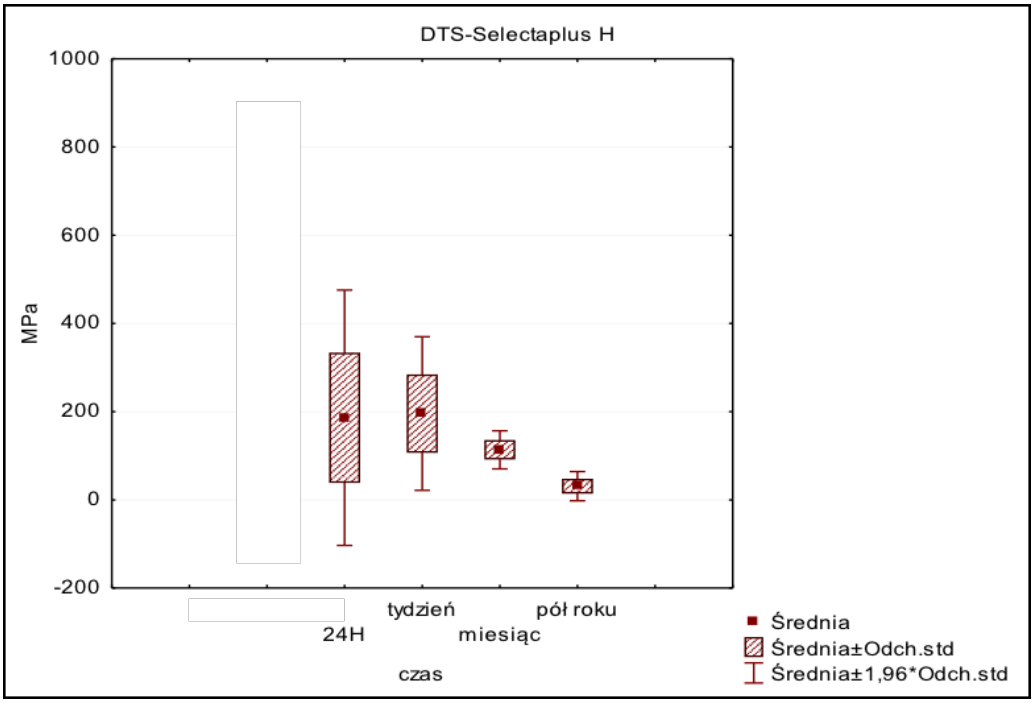
Dla otrzymanych wyników oznaczono różnice istotne statystycznie w teście Friedmanna oraz analizie ANOVA, które przedstawiono w tabeli nr IX.



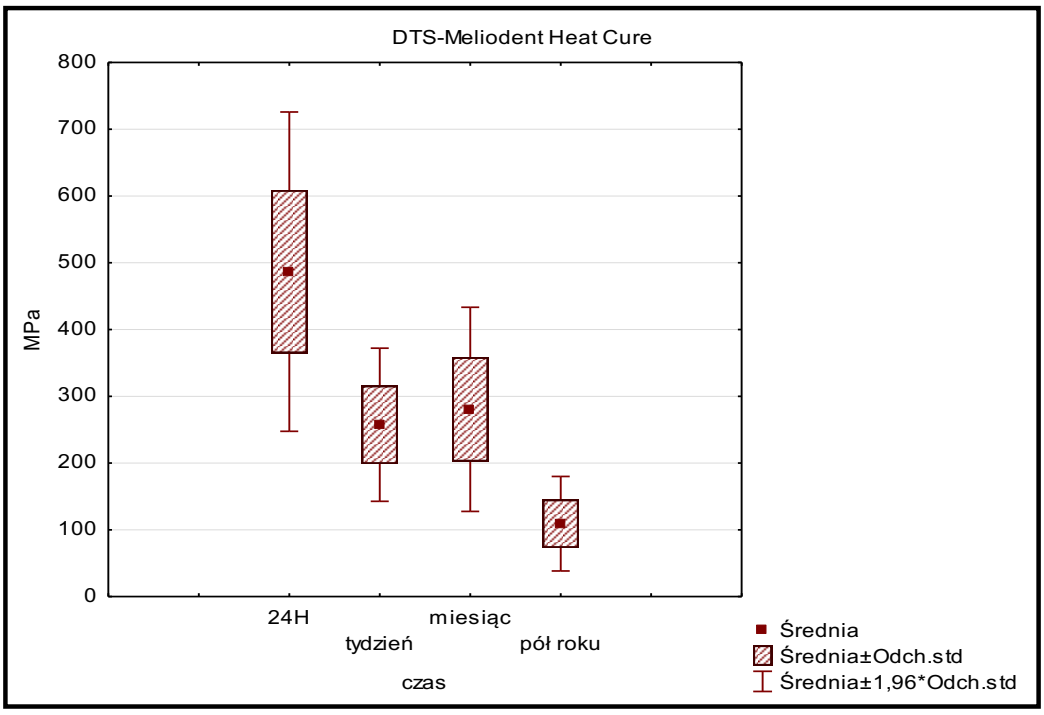
Ryc. 37. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla ProBase Hot.

Tabela IX. Porównanie wartości DTS dla tworzyw termoutwardzalnych.

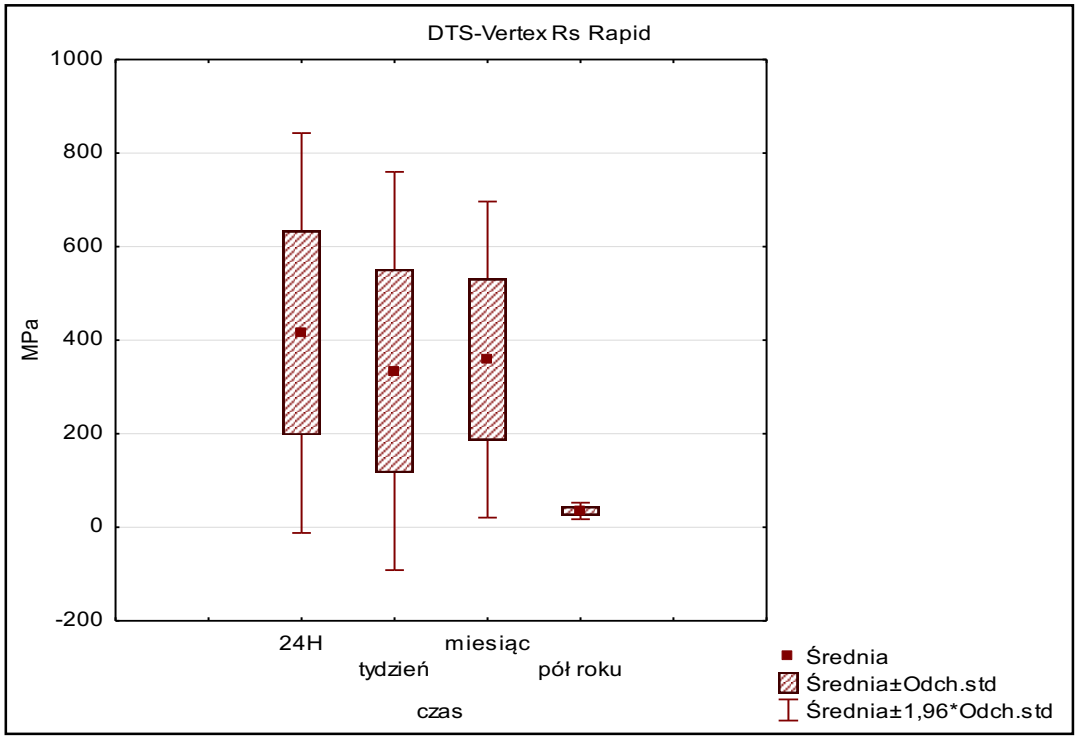
RÓŻNIĄCE SIĘ WARTOŚCI		**ISTOTNOŚĆ STATYSTYCZNA**
ProBase Hot	24 godziny vs pół roku	$p < 0,001$
	tydzień vs pół roku	$p < 0,001$
	miesiąc vs pół roku	$p < 0,01$
Selectaplus H	24 godziny vs pół roku	$p < 0,001$
	tydzień vs pół roku	$p < 0,001$
Meliodent Heat Cure	24 godziny vs tydzień	$p < 0,001$
	24 godziny vs pół roku	$p < 0,001$
	tydzień vs pół roku	$p < 0,01$
	miesiąc vs pół roku	$p < 0,001$
	24 godziny vs miesiąc	$p < 0,001$
Vertex RS Rapid Simplified	24 godziny vs pół roku	$p < 0,001$
	tydzień vs pół roku	$p < 0,01$
	miesiąc vs pół roku	$p < 0,001$



Ryc. 38. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Selectaplus H.



Ryc. 39. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Meliodent Heat Cure.



Ryc. 40. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Vertex RS Rapid Simplified.

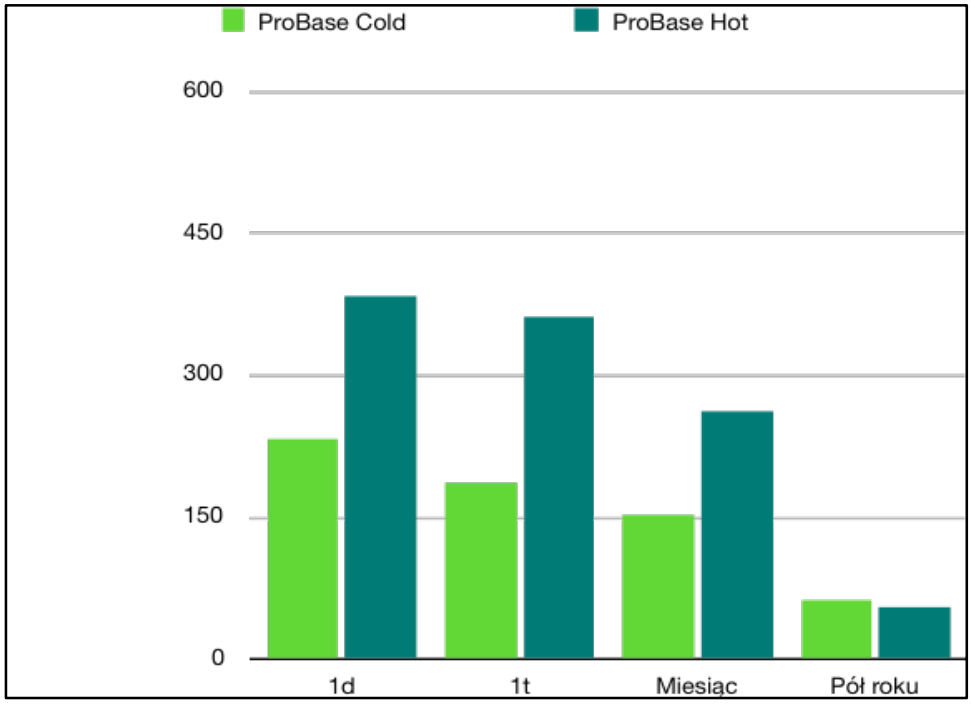
PORÓWNANIE WYNIKÓW BADAŃ DIAMETRAL TENSILE STRENGTH DLA TWORZYW CHEMO- I TERMOUTWARDZALNYCH

Porównanie wyników badań wytrzymałościowych średnicowego naprężenia rozciągającego tworzyw chemo- i termoutwardzalnych przedstawiono graficznie na rycinach 41-44 oraz w tabeli VIII, w których kolumny uwzględniają średnią wartość DTS [MPa] po 24 godzinach, tygodniu, miesiącu i pół roku inkubacji w wodzie. W nawiasach podano wartość odchylenia standardowego (SD). Przeprowadzona analiza porównawcza miała dać odpowiedź na pytanie, czy typ polimeryzacji pozwala uzyskać wyższą odporność mechaniczną tworzywa inkubowanego w środowisku wilgotnym.

Tabela X. Porównanie wartości DTS dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych.

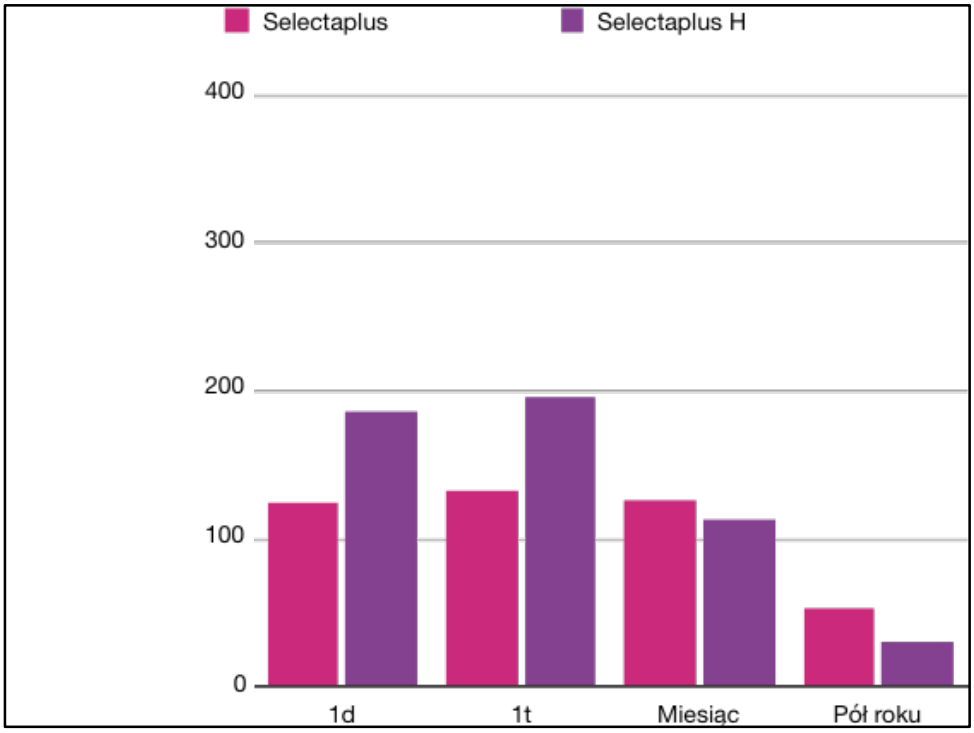
MATERIAŁ	CZAS			
	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	MPa	MPa	MPa	MPa
ProBase Cold	233,98 (116,37)	187,42 (284,86)	152,79 (40,31)	62,75 (30,88)
ProBase Hot	384,84 (216,44)	361,94 (144,90)	261,71 (94,95)	56,97 (16,26)
Selectaplus	124,88 (13,76)	195,71 (88,82)	126,22 (38,93)	52,74 (44,23)
Selectaplus H	186,17 (147,66)	195,71 (88,82)	113,46 (22,03)	30,97 (16,84)
Meliodent Rapid Repair	192,19 (24,41)	120,13 (111,31)	192,19 (24,41)	44,58 (78,01)
Meliodent Heat Cure	462,17 (121,98)	257,35 (58,51)	280,5 (78,01)	109,21 (36,10)
Vertex Castapress	222,98 (87,63)	148,76 (54,82)	110,74 (7,91)	57,66 (33,91)
Vertex RS Rapid Simplified	383 (218,13)	334,1 (217,21)	358,66 (172,42)	34,97 (9,02)

Dla tworzywa ProBase Cold i Hot zaobserwowano podobne tendencje spadkowe wartości DTS wraz z wydłużającym się czasem inkubacji w wodzie. Dla tworzywa termoutwardzalnego (Hot) po 24 godzinach, tygodniu i miesiącu oznaczono znacznie wyższe wartości DTS, natomiast po półrocznej inkubacji zarejestrowano dla tworzyw – podobne, niskie wartości, choć nieznacznie wyższe dla tworzywa chemoutwardzalnego. Różnice istotne statystycznie dla ProBase Cold i Hot oznaczono tylko po miesiącu inkubacji ($p=0,003$).



Ryc. 41. Porównanie wartości DTS dla ProBase Cold i Hot.

Dla tworzywa Selectaplus i Selectaplus H zaobserwowano pierwszy spadek wartości DTS po tygodniowej inkubacji w środowisku wodnym. Po miesiącu, zarówno dla tworzywa chemo- jak i termoutwardzalnego oznaczono spadek wartości DTS w porównaniu z badaniem po 24 godzinach. Po miesiącu i po pół roku stwierdzono kolejne tendencje spadkowe badanej wartości. Dla tworzywa termoutwardzalnego (Selectaplus H) już od pomiaru po miesiącu właściwości wytrzymałościowe okazały się niższe. Różnice istotne statystycznie oznaczono po pół roku inkubacji (w teście Manna-Whitney'a – p=0,04).

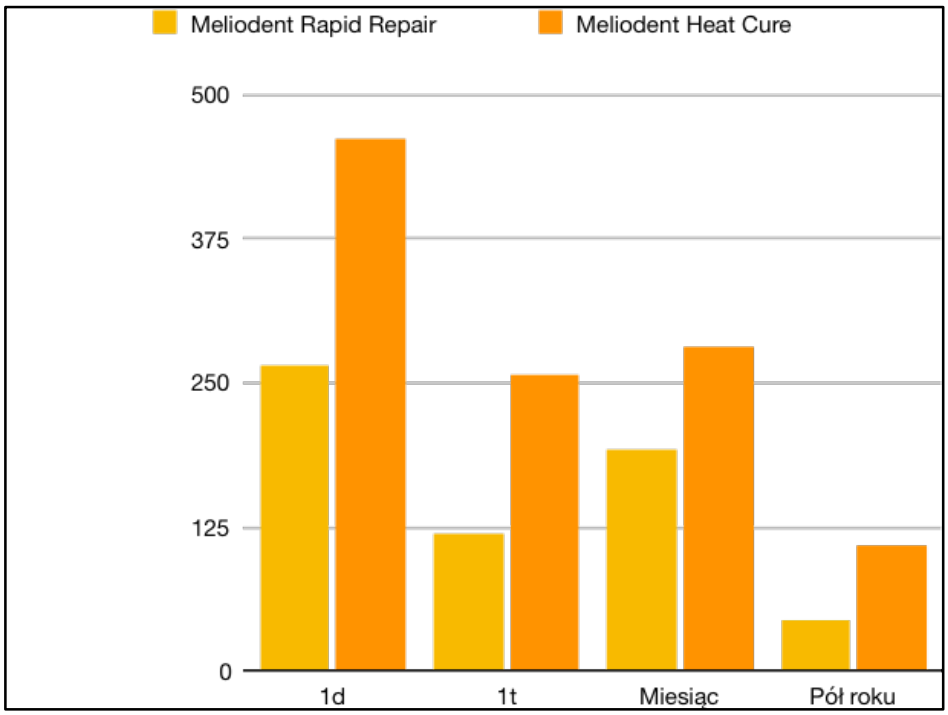


Ryc. 42. Porównanie wartości DTS dla Selectaplus i Selectaplus H.

W przypadku tworzyw akrylanowych Meliodent uzyskano zarówno dla tworzywa chemoutwardzalnego Rapid Repair oraz termoutwardzalnego Heat Cure spadek wartości DTS po tygodniu inkubacji w środowisku wodnym. W kolejnym okresie, tj. po miesiącu inkubacji, w przypadku obu tworzyw nastąpił wzrost wartości DTS w porównaniu z wcześniejszym pomiarem. Ostatecznie, po półrocznej inkubacji w wodzie, spadek wartości DTS był większy dla tworzywa chemoutwardzalnego. W teście nieparametrycznym Manna-Whitney'a oznaczono różnice istotne statystycznie po 24 godzinach na poziomie istotności $p=0,01$, po miesiącu i pół roku $p<0,001$.

Dla tworzywa Vertex nastąpił spadek wartości DTS po tygodniu inkubacji w wodzie zarówno dla tworzywa chemoutwardzalnego Castapress jak i termoutwardzalnego RS Rapid Simplified. Po miesiącu obserwacji dla żywicy Castapress nastąpił kolejny spadek wartości, natomiast dla Rapid Simplified wzrost w porównaniu do badania po tygodniu. Ostatecznie po półrocznej inkubacji zarejestrowano znaczny spadek wartości DTS dla obu tworzyw, z

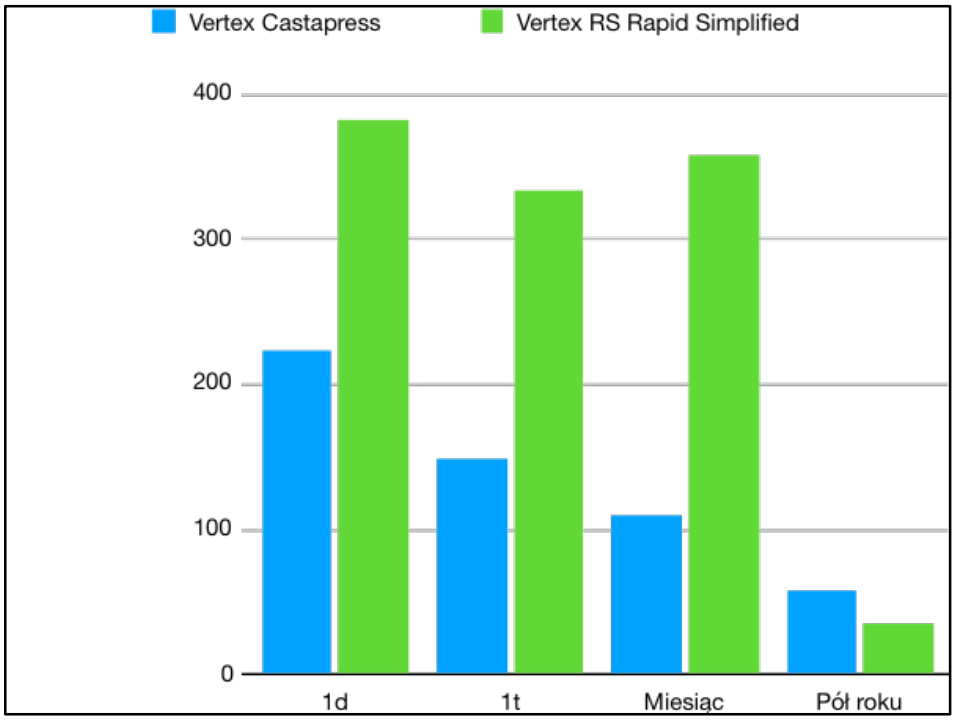
tym, że był on większy dla termoutwardzalnego Rapid Simplified. W teście nieparametrycznym Manna-Whitney'a oznaczono różnice istotne statystycznie między wynikami dla obu badanych tworzyw po tygodniu (p=0,01) oraz po pół roku (p=0,03). W teście parametrycznym t-Studenta dla uzyskanych wyników po 24 godzinach wystąpiły różnice istotne statystycznie na poziomie p=0,01, natomiast po miesiącu p<0,001.



Ryc. 43. Porównanie wartości DTS dla Meliodent Rapid Repair i Meliodent Heat Cure.

Porównanie badań DTS dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych wykazuje, że w trzech przypadkach, to jest dla ProBase Hot i Cold, Selectaplus i Selectaplus H oraz Vertex Castapress i RS Rapid Simplified otrzymanie wyższych wartości średnicowego naprężenia rozciągającego w porównaniu do tworzyw chemoutwardzalnych po półrocznej inkubacji w środowisku wodnym. Tylko w przypadku żywicy Meliodent Rapid Repair/Meliodent Heat Cure przez cały okres badań zarejestrowano podobne tendencje spadkowe/wzrostowe oraz

ostatecznie po półrocznej inkubacji w wodzie wartość DTS była wyższa dla tworzywa termoutwardzalnego.



Ryc. 44. Porównanie wartości DTS dla Vertex Castapress i Vertex RS Rapid Simplified.

3. Wyniki mikrotwardości

WYNIKI BADAŃ MIKROTWARDOŚCI WEDŁUG SHORE'A DLA TWORZYW CHEMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań mikrotwardości wg Shore'a dla tworzyw chemoutwardzalnych przedstawia tabela XI, w których kolumny uwzględniają średnią wartość mikrotwardości próbki po polimeryzacji (grupa kontrolna), średnią mikrotwardość po upływie odpowiednio 24 godzin, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie. W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego (SD). Obraz graficzny uzyskanych wyników prezentują ryciny 45-48.

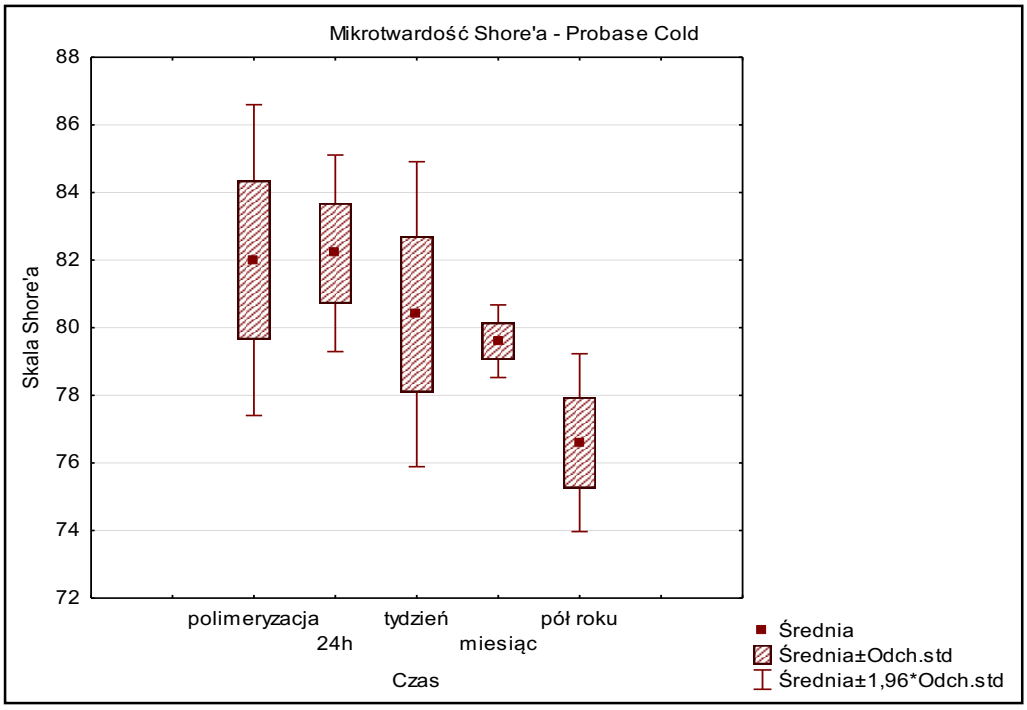
Tabela XI. Wyniki mikrotwardości dla tworzyw chemoutwardzalnych.

MATERIAŁ	**CZASOKRES BADANIA**				
	PRÓBA KONTROLNA	**24 GODZINY**	**TYDZIEŃ**	**MIESIĄC**	**PÓŁ ROKU**
	MPa	**MPa**	**MPa**	**MPa**	**MPa**
ProBase Cold	**82 (2,35)**	**82,2 (1,48)**	**80,4 (2,30)**	**79,6 (0,55)**	**76,6 (1,34)**
Selectaplus	**83 (1)**	**78,2 (3,56)**	**75,4 (2,70)**	**79,2 (0,84)**	**89 (1)**
Meliodent Rapid Repair	**74,6 (1,34)**	**70,8 (1,48)**	**74 (2,45)**	**76 (1)**	**81 (5,34)**
Vertex Castapress	**75,8 (3,84)**	**79,2 (0,68)**	**82,4 (2,88)**	**80,4 (1,34)**	**77,8 (0,84)**

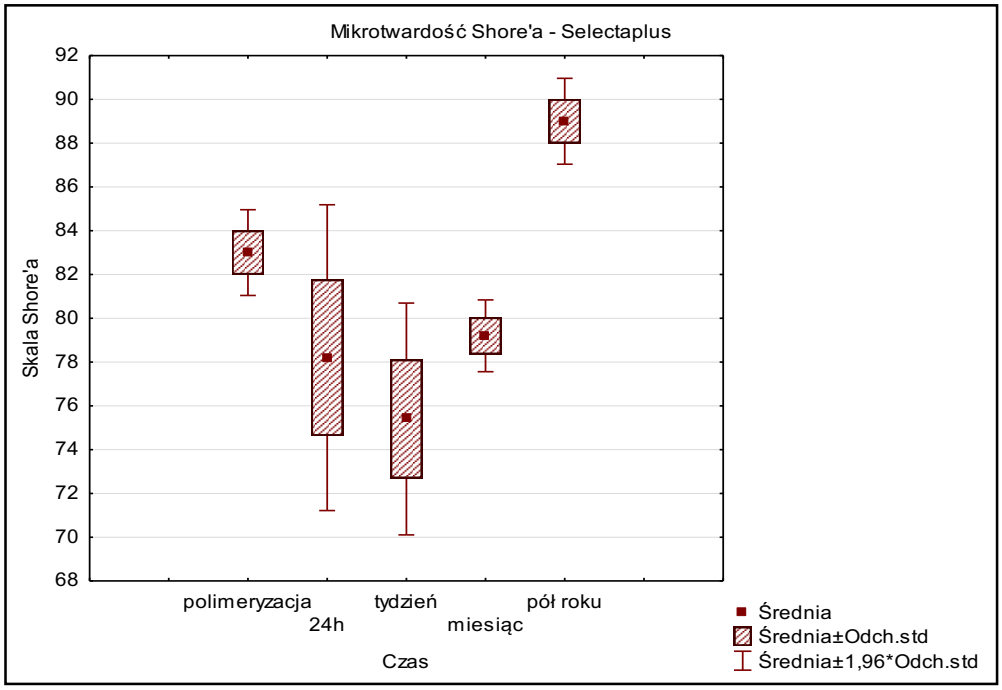
Analiza liczb opisujących wartości średnie mikrotwardości wg Shore'a wskazuje, że najwyższe wartości badanej właściwości osiągnięto po półrocznej inkubacji w środowisku wodnym. Bezpośrednio po polimeryzacji, tworzywem chemoutwardzalnym, dla którego oznaczono najwyższą wartość było tworzywo Selectaplus (83 ± 1), najniższą – Meliodent

Rapid Repair (74,5 ± 1,34). Po półrocznej inkubacji, największą wartość mikrotwardości zarejestrowano dla Selectaplus (89 ± 1), a najniższą dla ProBase Cold (76,6 ± 1,34).

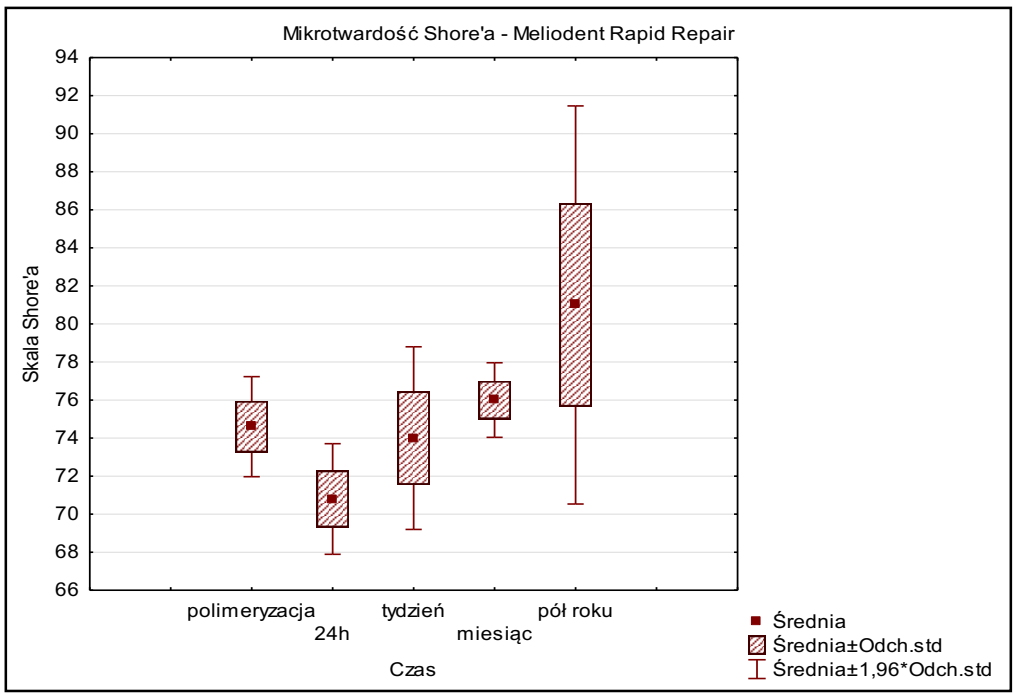
Szczegółowa analiza wyników dla poszczególnych tworzyw akrylanowych wskazuje, że tworzywo ProBase Cold wykazuje wzrost mikrotwardości po 24 godzinnej inkubacji w wodzie (+0,2), po tygodniu spadek (-1,6), po miesiącu również spadek (-2,4), a także po pół roku spadek (-5,4) w porównaniu z grupą kontrolną. Analiza statystyczna nie wykazuje różnic istotnych statystycznie.



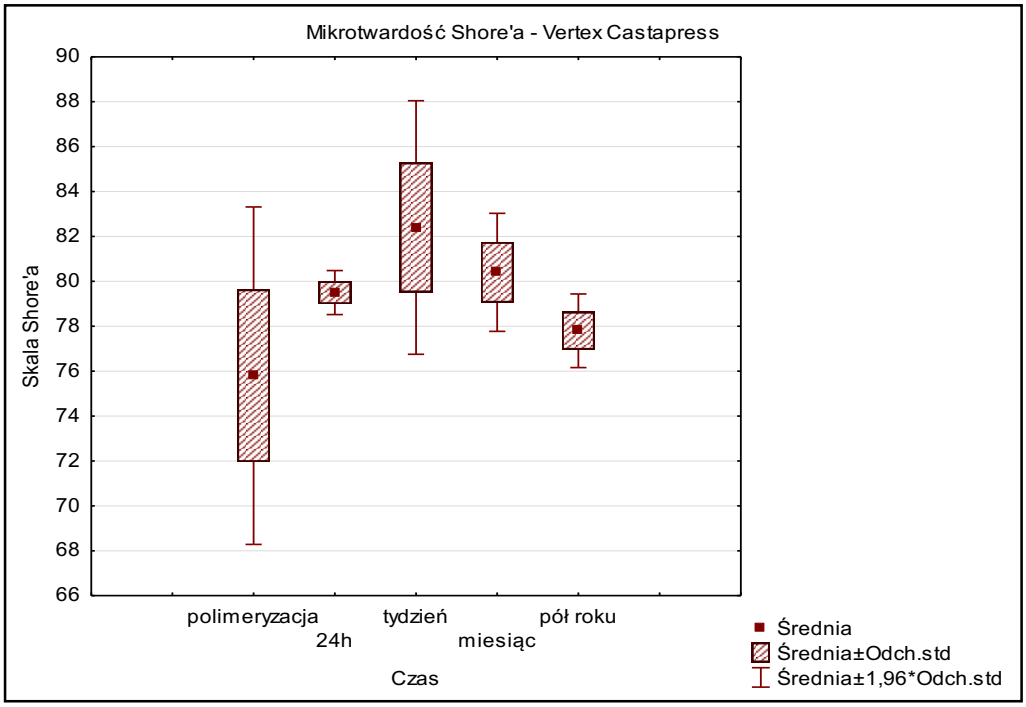
Ryc. 45. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla ProBase Cold.



Ryc. 46. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Selectaplus.



Ryc. 47. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Meliodent Rapid Repair.



Ryc. 48. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Vertex Castapress.

Ocena materiału Selectaplus wykazała po 24 godzinach inkubacji w wodzie spadek mikrotwardości (różnica z próbą kontrolną 4,8 jednostek Shore'a). W kolejnym badaniu, po tygodniu także nastąpił spadek o 7,6 jednostek Shore'a. Po miesiącu również zarejestrowano spadek wartości (-3,8) w porównaniu z grupą kontrolną. Ostatecznie po pół roku nastąpił wzrost wartości o 6 jednostek w porównaniu z grupą kontrolną. Analiza statystyczna w teście Friedmanna wykazała istotne różnice statystycznie pomiędzy badaniem po tygodniu i po pół roku na poziomie istotności $p<0,01$.

W przypadku Meliodent Rapid Repair po 24 godzinnej inkubacji odnotowano spadek mikrotwardości o 3,8 jednostek Shore'a. Kolejno po tygodniu dalszy spadek o 0,6. W kolejnym badaniu, po miesiącu i po pół roku nastąpił wzrost wartości odpowiednio o 1,4 i 6,4. Analiza statystyczna wykazała obecność istotnych różnic statystycznie między

wynikami uzyskanymi po 24 godzinach i po pół roku ($p<0,001$) oraz po tygodniu i pół roku ($p<0,05$) – test ANOVA.

Dla tworzywa Vertex Castapress zaobserwowano wzrost mikrotwardości we wszystkich badanych okresach w porównaniu z grupą kontrolną. Dla porównania wyników między tygodniem a półroczną inkubacją, zastosowano test ANOVA, który wykazał istotne statystycznie różnice pomiędzy grupami ($p<0,01$).

WYNIKI BADANIA MIKROTWARDOŚCI WEDŁUG SHORE'A DLA TWORZYW TERMOUTWARDZALNYCH

Wyniki badań mikrotwardości wg Shore'a dla tworzyw termoutwardzalnych przedstawia tabela XII, w której kolumny uwzględniają średnią wartość mikrotwardości próbki po polimeryzacji (grupa kontrolna), średnią mikrotwardość po upływie odpowiednio 24 godzinach, tygodnia, miesiąca i pół roku inkubacji w wodzie. W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego (SD). Graficzny obraz uzyskanych wyników badań prezentują ryciny 49-52.

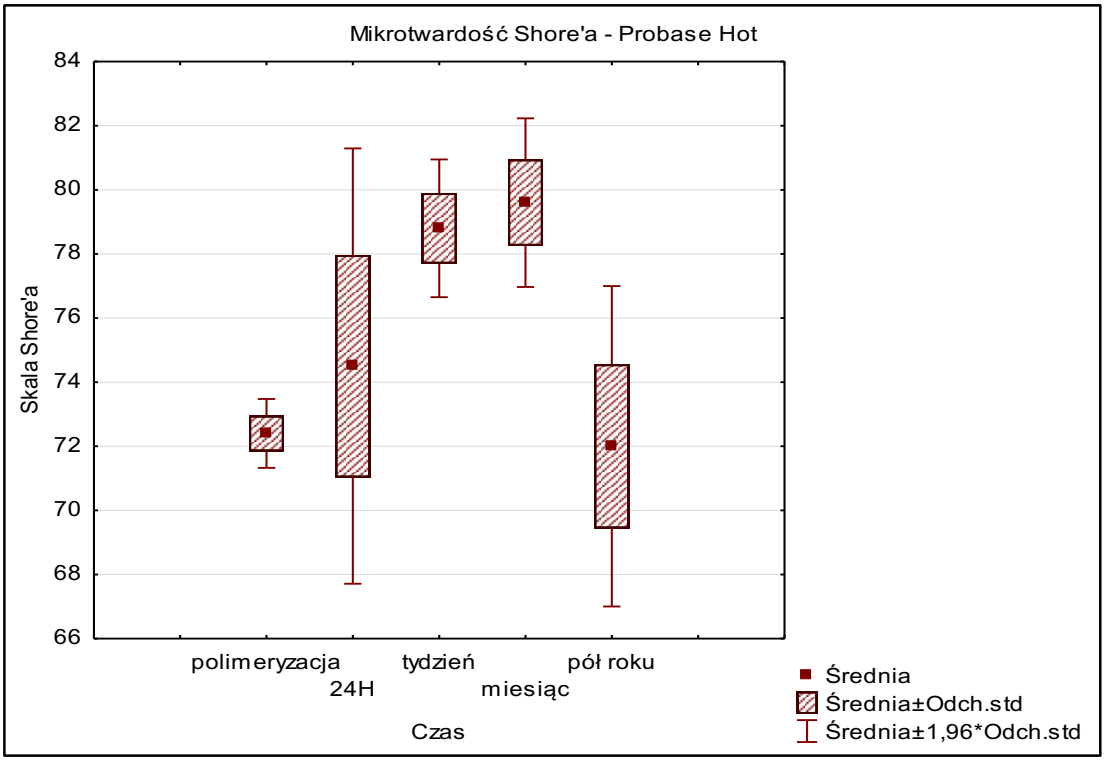
Analiza liczb opisujących wartości średnie mikrotwardości wg Shore'a wskazuje, że najwyższe wartości badanej właściwości osiągnięto po półrocznej inkubacji w środowisku wodnym. Bezpośrednio po polimeryzacji, tworzywem termoutwardzalnym, które uzyskało najwyższą mikrotwardość był Vertex RS Rapid Simplified (79,5 ± 0,5), a najniższą – ProBase Hot (72,4 ± 0,55). Po półrocznej inkubacji, najwyższą wartość zarejestrowano dla żywicy Meliodent Heat Cure (85,8 ± 4,92), a najniższą dla ProBase Hot (72 ± 2,55).

Tabela nr XII. Wyniki mikrotwardości dla tworzyw termoutwardzalnych.

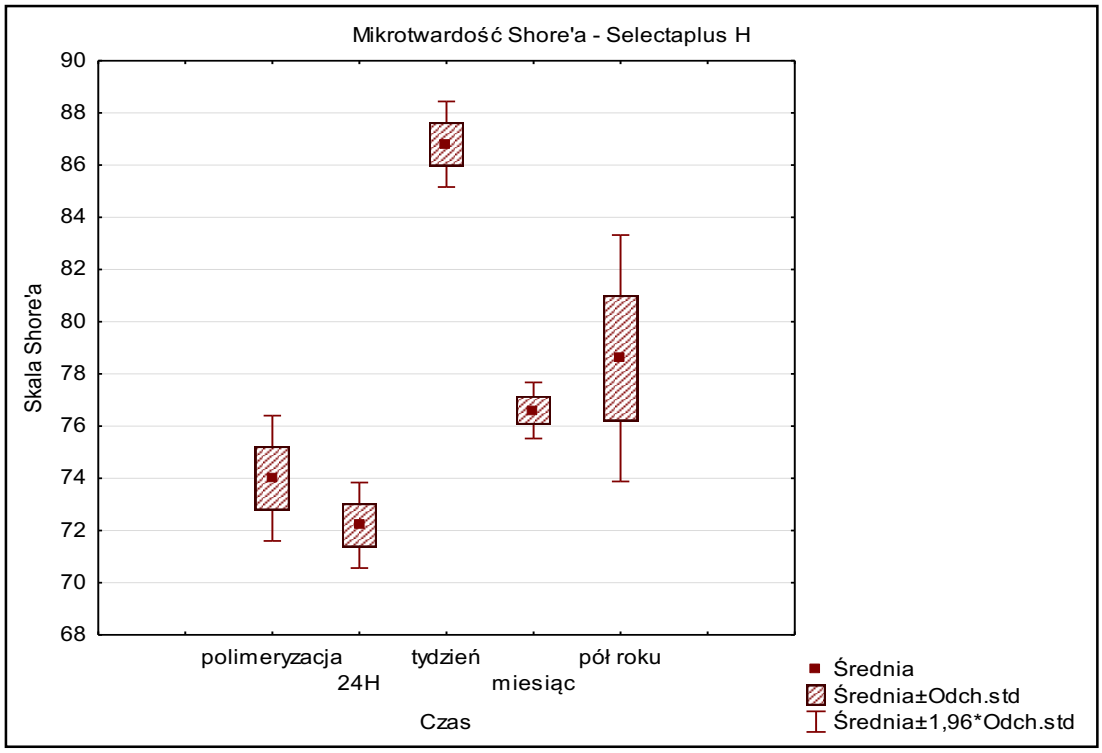
MATERIAŁ	CZASOKRES BADANIA				
	PRÓBA KONTROLNA	24 GODZINY	TYDZIEŃ	MIESIĄC	PÓŁ ROKU
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
ProBase Hot	72,4 (0,55)	74,5 (1,48)	78,8 (1,1)	79,6 (1,34)	72 (2,55)
Selectaplus H	74 (1,22)	72,2 (0,84)	86,8 (0,84)	76,6 (0,55)	78,6 (2,41)
Meliodent Heat Cure	78,4 (3,71)	79,8 (1,48)	77,2 (4,87)	76 (3,74)	85,8 (4,92)
Vertex RS Rapid Simplified	79,5 (0,5)	78,4 (2,68)	81,4 (2,19)	77,2 (2,59)	83,8 (2,28)

Dla tworzywa termoutwardzalnego ProBase Hot oznaczono wzrost mikrotwardości Shore'a po 24 godzinach, tygodniowej i miesięcznej inkubacji w środowisku wodnym. Po pół roku nastąpił znaczny spadek wartości mikrotwardości, porównywalny z wartością wyjściową uzyskaną bezpośrednio po polimeryzacji (różnica 0,4 jednostki Shore'a). W analizie statystycznej nie stwierdzono istotnych różnic statystycznie (test Friedmanna).

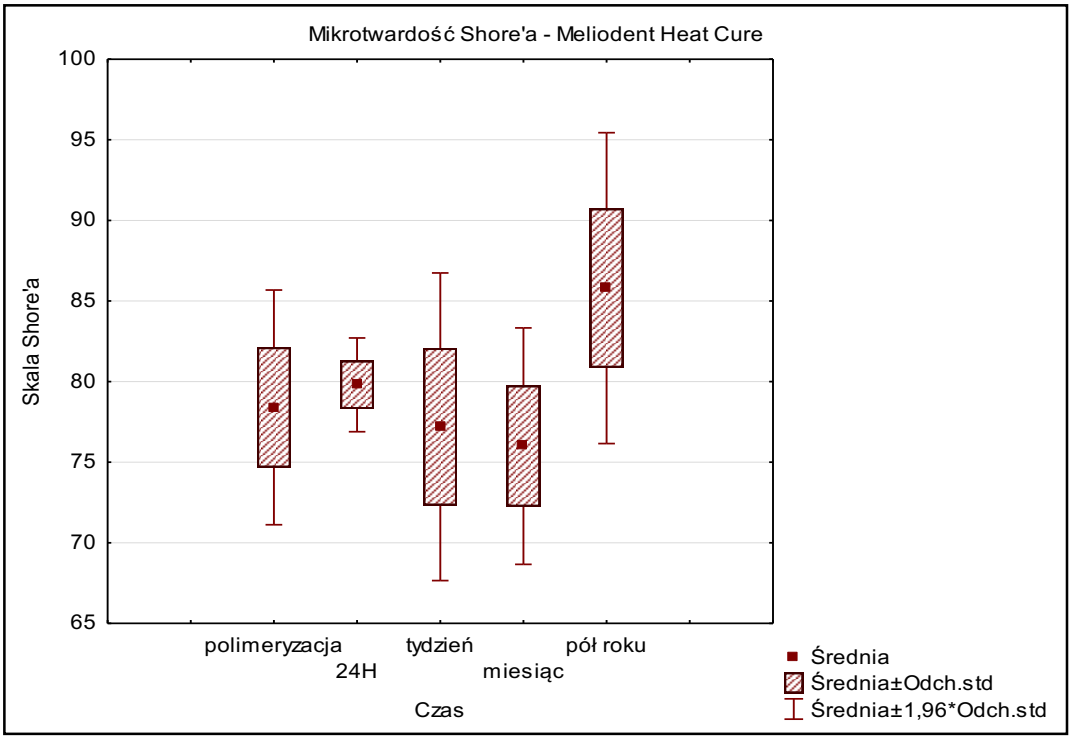
W przypadku Selectaplus H oznaczono niewielki spadek mikrotwardości po 24 godzinach inkubacji w wodzie. Po tygodniu nastąpił znaczny wzrost badanej cechy, a różnica do wartości wyjściowej po polimeryzacji wyniosła 12,8 jednostek Shore'a. Jest to największy wzrost mikrotwardości wśród badanych tworzyw. W kolejnym okresie, po miesiącu zarejestrowano wzrost o 2,6 jednostek w porównaniu z próbą kontrolną. W końcowym badaniu po pół roku wzrost wartości badanej cechy wynosił 4,6 jednostek Shore'a. Dane liczbowe poddano testowi statystycznemu Friedmanna i otrzymano różnice istotne statystycznie dla wyników po tygodniu i pół roku ($p<0,01$).



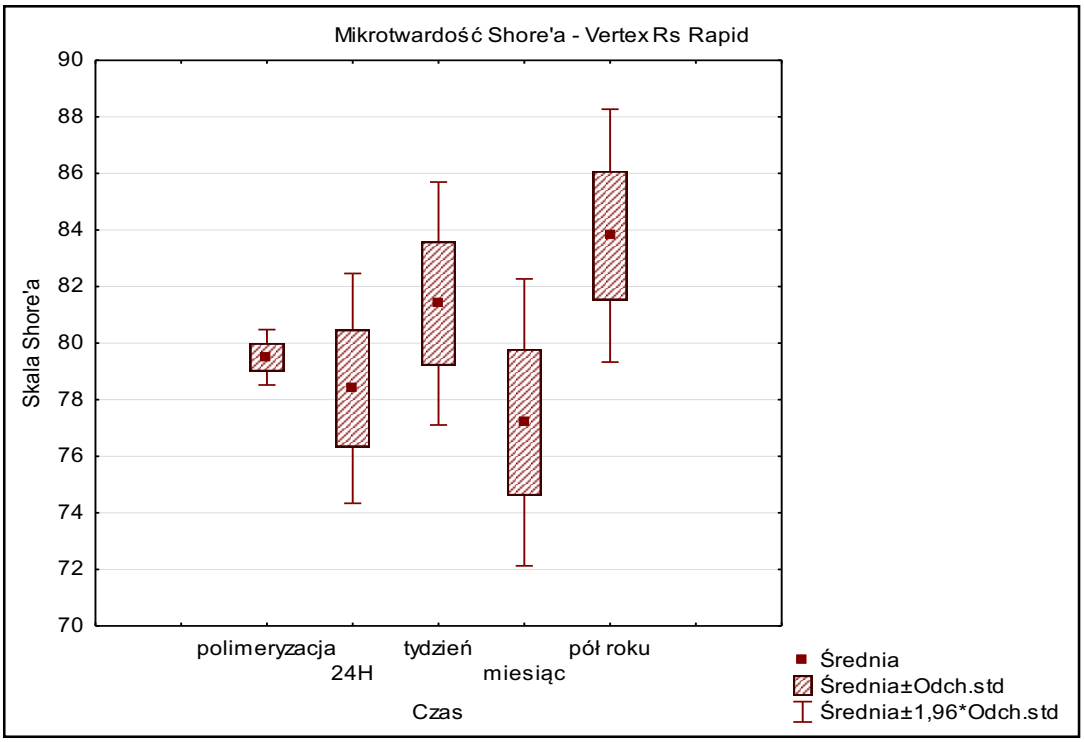
Rys. 49. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla ProBase Hot.



Rys. 50. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Selectaplus H.



Rys. 51. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Meliodent Heat Cure.



Rys. 52. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Vertex RS Rapid Simplified.

Ocena mikrotwardości tworzywa Meliodent Heat Cure wykazała wzrost badanej cechy po 24 godzinach inkubacji w środowisku wodnym o wartość 1,4. W kolejnych przedziałach czasowych, po tygodniu i miesiącu badana cecha wykazała spadek (kolejno o 1,2 i 2,4 jednostek). Ostatecznie po pół roku nastąpił znaczny wzrost mikrotwardości w porównaniu z próbą kontrolną i wynosił on 4,3 jednostek Shore'a. W analizie statystycznej z zastosowaniem testu ANOVA uzyskano istotne statystycznie różnice w wartościach między badaniami wykonanymi po tygodniu, miesiącu i pół roku (w obu przypadkach $p<0,05$).

W przypadku tworzywa Vertex RS Rapid Simplified uzyskano spadek wartości mikrotwardości Shore'a po 24 godzinach inkubacji w wodzie (1,1 jednostek). Po upływie tygodnia inkubacji nastąpił wzrost wartości o 1,9, natomiast po miesiącu spadek o 2,2. Ostatecznie po pół roku stwierdzono wzrost mikrotwardości o 4,3 jednostki Shore'a. Analiza statystyczna otrzymanych wyników nie wykazała różnic istotnych statystycznie (test Friedmanna).

VI. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Jak wynika z dostępnej literatury przedmiotu, ilość pochłanianej wody przez materiały na bazie polimerów uzależniona jest od rodzaju monomeru, struktury sieci żywicy, ilości wypełniacza oraz ich wzajemnych relacji (25,48,49,50,51).

Przeprowadzone badania laboratoryjne dostarczyły informacji na temat wpływu środowiska wodnego na właściwości wytrzymałościowe powszechnie stosowanych tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych. Założeniem przeprowadzonych badań wytrzymałościowych była możliwość ich ewentualnej weryfikacji przez innych badaczy, dlatego metodykę oparto na normie PN-93/C-04206.

W literaturze większość badań opiera się na określeniu wpływu środowiska wodnego na polimery stosowane w stomatologii zachowawczej (materiały kompozytowe, kompomery, cementy glassjonomerowe). Stosunkowo niewielka ilość publikacji dotyczy tworzyw akrylanowych stosowanych do wykonawstwa uzupełnień protetycznych.

Przeprowadzone w tej rozprawie badania porównawcze dwóch grup tworzyw akrylanowych różniących się sposobem polimeryzacji (chemoutwardzalne i termoutwardzalne) pozwoliły określić, które z tworzyw charakteryzowały się większą odpornością na sorpcję wody oraz posiadały lepsze właściwości wytrzymałościowe po inkubacji w środowisku wodnym (średnicowe naprężenie rozciągające DTS, mikrotwardość).

Uzyskane wyniki sugerują, że proces polimeryzacji tworzyw akrylanowych, zarówno termoutwardzalnych jak i chemoutwardzalnych, nie wpływa znacząco na ilość pochłanianej wody, natomiast dostępne w literaturze badania wykazują, że termoutwardzalne żywice akrylanowe polimeryzowane zgodnie z zaleceniami producentów, posiadają niższe właściwości chłonięcia wody. Otrzymane odmienne wyniki mogą wynikać

ze zmian w składzie analizowanych żywic akrylanowych oraz metodologii zastosowanej w każdym z badań. Sorpcję wody oceniano, biorąc pod uwagę masę próbek w gramach, zarówno suchych, jak i uwodnionych. Brak znaczącej różnicy między badanymi grupami oznacza, że osiem typów żywic akrylanowych, analizowanych w tym badaniu wykazuje podobną sorpcję wody, niezależnie od rodzaju polimeryzacji, której zostały poddane.

W przypadku sorpcji wody, wchłanialność oznaczono zarówno dla tworzyw chemo- jak i termoutwardzalnych, wykorzystując metody wagowe. Największe wartości przyrostu masy dla tworzyw chemoutwardzalnych oznaczono dla Vertex Castapress oraz ProBase Cold. Tendencja do wzrostu masy była największa w trzech pierwszych okresach po polimeryzacji, tj. po 24 godzinach, tygodniu i miesiącu inkubacji w wodzie, natomiast po pół roku następowała stabilizacja tego procesu, a wartości wzrostu masy były nieznaczne. Najniższe wartości tej cechy wykazały Selectaplus i Meliodent Rapid Repair. W wynikach pojawiły się nawet wartości ujemne, sugerujące zmniejszenie masy próbek. Wyniki te wymagają dalszych badań w kontekście uwalniania monomeru resztkowego z analizowanych tworzyw. Najwyższe wartości sorpcji wykazano dla chemoutwardzalnego tworzywa ProBase Cold po 24 godzinnej inkubacji w wodzie (+5,74%wag) oraz dla tworzywa Vertex Castapress po tygodniu przetrzymywania w wodzie (+4,31%wag).

W przypadku tworzyw termoutwardzalnych, najwyższą wartość sorpcji uzyskano dla materiału ProBase Hot (analogicznie jak w przypadku tworzywa chemoutwardzalnego) po miesiącu inkubacji w wodzie (+5,94%wag). W przypadku tego tworzywa zaobserwowano tendencję wzrostową badanej właściwości przez cały okres badania. Duże wartości sorpcji wykazano także dla tworzywa Vertex RS Rapid Simplified. Najwyższa miała miejsce po miesiącu (+4,82%), jednak w tym przypadku proces chłonięcia wody po półrocznej inkubacji uległ stabilizacji. Najmniejsze wartości uzyskano dla Selectaplus H i Meliodent

Heat Cure (sorpcja na poziomie 1-2% łącznie z wartościami ujemnymi w poszczególnych okresach).

Otrzymane wyniki badań sorpcji tworzyw chemo- i termoutwardzalnych są dyskusyjne. Podobne wartości sorpcji oznaczono dla analogicznych pod względem procesu polimeryzacji tworzyw tego samego producenta, co może sugerować, że typ polimeryzacji tworzywa nie posiada wypływu na wielkość sorpcji wody przez badane materiały, natomiast istotny może być ich skład chemiczny.

Badania nasiąkliwości przeprowadzone przez innych autorów sugerują, że zdolność tworzyw akrylanowych do pochłaniania wody zależy od metody ich wytwarzania. Według badań przeprowadzonych przez Osicę i wsp. (52) sorpcja wody dla tworzywa chemoutwardzalnego ProBase Cold utrzymuje się na poziomie 1,8-1,5%wag między 2-12 tygodniami inkubacji w wodzie. W tym przypadku zarejestrowano podobne wartości, bowiem średnia sorpcja dla żywicy ProBase Cold wynosiła 2%wag pomiędzy 24 godzinną i półroczną inkubacją w wodzie.

Kolejnym punktem odniesienia do przeprowadzonych badań są wyniki Osicy i wsp. (52) dla wchłanialności materiału termoutwardzalnego Vertex RS Rapid Simplified. Dla tego tworzywa cytowani Autorzy uzyskali sorpcję wody na poziomie 1,7-1,39%wag między 2-12 tygodniami inkubacji w wodzie. W badaniach własnych autor uzyskał dla sorpcji analogicznego tworzywa wartość wyższą, a mianowicie 2,99%wag między 24 godzinną, a półroczną inkubacją. Zdaniem cytowanych autorów nasiąkliwość tworzyw akrylanowych jest silnie zależna od metody ich wytwarzania, a materiały stosowane w wykonawstwie protez długoczasowych powinny być wytwarzane w procesie polimeryzacji na gorąco lub polimeryzacji na gorąco pod ciśnieniem (52,86).

Machado Cucci i wsp. (42), badali sorpcję wody, rozpuszczalność i wytrzymałość żywic chemoutwardzalnych oraz polimeryzowanych termicznie. Wyszli oni z założenia, że

sorpcji wody tworzyw akrylanowych towarzyszy zmiana ich objętości oraz wykazali, że żywica akrylanowa Duraliner II (chemoutwardzalna) wykazała znacznie mniejszą sorpcję wody niż żywice akrylanowe Kooliner (chemoutwardzalna) i Lucitone 550 (termoutwardzalna). Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic w rozpuszczalności ocenianych materiałów. Żywica akrylanowa Kooliner wykazała istotnie niższą siłę wiązania poprzecznego w stosunku do żywicy akrylanowej bazowej. Autorzy stwierdzili, że chemoutwardzalne żywice akrylanowe spełniają wymagania zarówno pod względem sorpcji wody jak i rozpuszczalności (42,85). W badaniach własnych autor uzyskał podobne wartości sorpcji wody dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych. Odmienne wyniki zarejestrowane dla tworzywa chemoutwardzalnego Duraliner II Autorzy tłumaczą skurczem materiału po 60 dniach przechowywania w wodzie, co związane może być z niższą sorpcją wody, jednak w tym przypadku autorzy wskazują na konieczność dalszych badań w celu określenia ilości monomeru resztkowego w analizowanej żywicy. Wnioski z badań cytowanych Autorów pokrywają się z wnioskami uzyskanymi z badań przedstawionych w tej rozprawie, a mianowicie, że zarówno tworzywa chemo- jak i termoutwardzalne spełniają wymagania dotyczące sorpcji wody, która utrzymuje się na podobnym poziomie, bez względu na rodzaj polimeryzacji.

W badaniach Janga i wsp. (102) porównywano sorpcję wody przez żywice akrylanowe. Jako materiał do badań wykorzystano trzy rodzaje żywic akrylanowych: konwencjonalną polimeryzowaną na gorąco żywicę akrylanową Paladent 20, termoplastyczną żywicę poliamidową Bio Tone oraz termoplastyczną żywicę akrylanową Acrytone. Sorpcję wody Autorzy oceniali po tygodniu i po 2 miesiącach inkubacji w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C. Wyniki badań wykazały, że termoplastyczna żywica akrylanowa wykazała niższe wartości wchłanialności wody niż konwencjonalna polimeryzowana termicznie żywica akrylanowa i termoplastyczna żywica poliamidowa

(103). W przypadku badań Janga i wsp. (102) odnieść można się tylko do wyników dotyczących tworzywa termoutwardzalnego Paladent 20 oraz termoplastycznego Acrytone, ponieważ tylko one posiadają w swoim składzie PMMA. Dla tworzywa Paladent 20 po tygodniu inkubacji w wodzie otrzymano wartość średnią sorpcji na poziomie 28,306 $\mu g/mm^3$, natomiast po 8 tygodniach 29,025 $\mu g/mm^3$. W przypadku Acytone po tygodniu 22,904 $\mu g/mm^3$, po 8 tygodniach 24,917 $\mu g/mm^3$. Wielkość sorpcji wody obliczana była według wzoru: $(\Delta W_{sorp}) = (W_2 - W_1) / V$, gdzie W_2 to masa próbki po inkubacji i osuszeniu, W_1 to masa wyjściowa po polimeryzacji, a V oznacza objętość badanej próbki. W badaniach własnych dotyczących tworzyw termoutwardzalnych ProBase Hot, Selectaplus H, Meliodent Heat Cure oraz Vertex RS Rapid Simplified po tygodniu inkubacji w wodzie otrzymano także przyrost masy badanych próbek oraz wzrost sorpcji wody wyrażony w %wag we wszystkich badanych przypadkach. Trudno odnieść się do wyników uzyskanych przez Autorów po 8 tygodniach, ponieważ w badaniach własnych przeprowadzonych po miesiącu uzyskano ponownie wzrost masy próbek w porównaniu z grupą kontrolną poza Selectaplus H, natomiast po pół roku zaobserwowano stabilizację procesu wchłaniania wody.

Al-Nori i wsp. (38) badali wchłanialność wody przez tworzywa polimeryzowane termicznie. Sorpcję wody i rozpuszczalność mierzyli za pomocą zmiany masy w materiałach po nasyceniu wodą i odwodnieniu. Przetestowali komercyjną żywicę akrylanową utwardzaną termicznie Major Base 2 oraz Quayle Dental. Próbki podzielono na dwie grupy w zależności od metody utwardzania, następnie zanurzono w wodzie destylowanej. Ocenę badanych właściwości zmierzono po tygodniu i miesiącu zanurzenia w wodzie. Autorzy uzyskali sorpcję wody dla tworzywa Quayle Dental po tygodniu inkubacji w wodzie na poziomie 1,02%wag przy polimeryzacji w łaźni wodnej oraz 1,32%wag przy polimeryzacji za pomocą energii mikrofalowej, po miesiącu odpowiednio 1,82%wag oraz 2,92%wag. Dla

tworzywa Major resin w powyższych badaniach otrzymano po tygodniu inkubacji w wodzie destylowanej sorpcję na poziomie 0,99%wag przy polimeryzacji w łaźni wodnej oraz 1,24%wag przy polimeryzacji za pomocą energii mikrofalowej, natomiast po miesiącu odpowiednio 1,49%wag oraz 2,34%wag. Uzyskane wyniki wykazują, że metoda utwardzania i czas zanurzenia mają znaczący wpływ na sorpcję wody i rozpuszczalność ocenianych żywic. Wyniki badań Al-Noriego i wsp. porównać można z wynikami uzyskanymi dla sorpcji wody tworzyw Quayle Dental i Major resin polimeryzowanych termicznie w łaźni wodnej. Autorzy po tygodniu inkubacji w wodzie oznaczyli sorpcję dla Quayle Dental i Major resin odpowiednio na poziomie 0,99%wag oraz 1,02%wag, natomiast po miesiącu 1,49%wag oraz 1,82%wag. W badaniach własnych otrzymano sorpcję dla tworzyw akrylanowych termoutwardzalnych (ProBase Hot, Selectaplus H, Meliodent Heat Cure, Vertex RS Rapid Simplified) po tygodniu odpowiednio 1,84%wag, 2,84%wag, 0,53%wag, 1,34%wag, natomiast po miesiącu 5,94%wag, -0,67-%wag, 1,27%wag oraz 4,82%wag. Otrzymane wyniki są porównywalne dla wyników, które uzyskali Al-Nori i wsp. dla tygodnia inkubacji poza tworzywem Selectaplus, natomiast po miesiącu otrzymano wyniki dla ProBase Hot i Vertex RS Rapid Simplified nieznacznie wyższe. Według tych autorów polimeryzacja metodą energii mikrofalowej i zwiększający się okres inkubacji w wodzie spowodował wzrost współczynników sorpcji i rozpuszczalności, natomiast typ utwardzanej termicznie żywicy akrylanowej nie był w tym przypadku istotny (15,21).

Wyniki badań sorpcji tworzyw akrylanowych chemoutwardzalnych otrzymane przez Prylińskiego i wsp. (57) świadczą, że najwyższą sorpcję wody po miesiącu przetrzymywania próbek w wodzie destylowanej o temperaturze 37° wykazywały materiały ProBase Cold (+13,55%wag), Meliodent Rapid Repair (+15,74%wag) oraz Selectaplus (+6,41%). Wartość otrzymanych wyników uzyskana dla tworzywa Selectaplus jest porównywalna z wynikami badań Boguckiego (7,4-8,4% wag) (58). Analiza liczb opisujących średnie wartości wagi

materiałów w ocenianych funkcjach czasu wskazuje, że wraz z wydłużaniem się okresu inkubacji sorpcja wody wyraźnie wzrastała. Wyjątek stanowił materiał ProBase Cold, który po okresie dwóch tygodni inkubacji wykazywał spadek chłonięcia wody o -0,32%wag. Prezentowane wyniki są wyższe od tych jakie uzyskali w swych badaniach Osica i wsp. (1,02-1,70% wagowo) oraz od tych, które przedstawione są w niniejszej rozprawie. Również wyniki badań Raszewskiego i Nowakowskiej potwierdzają tezę, że tworzywa akrylanowe, nawet te modyfikowane różnego rodzaju nanocząsteczkami, już po tygodniowej inkubacji w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C wykazują istotny statystycznie wzrost sorpcji wody (1,6).

De Oliveira i wsp., (95) ocenili w swoich badaniach porowatość, zawartość monomeru resztkowego oraz sorpcję wody w żywicach: termicznie utwardzanych, mikrofalowo oraz usieciowanych (Classico, Onda Cryl, Orto Clas). Z powyższych tworzyw wykonali próbki, które podzielili na grupy w zależności od metody polimeryzacji. W grupie G1 umieszczono próbki tworzywa termoutwardzalnego Classico, które poddano polimeryzacji w łaźni wodnej, w grupie G2 tworzywo Onda Cryl polimeryzowane z udziałem energii mikrofalowej, w G3 konwencjonalne tworzywo akrylanowe (brak danych dotyczących konkretnego produktu) polimeryzowane za pomocą energii mikrofalowej, natomiast w G4 – chemoutwardzalne tworzywo Orto Clas polimeryzowane w temperaturze pokojowej. Wyniki badań dotyczące sorpcji wody badane za pomocą różnicy wagi próbek suchych oraz uwodnionych dla G1 wynosiły 1,6%wag oraz kolejno dla grup G2 1,5%wag, G3 1,1%wag oraz G4 2,3%wag. W badaniach własnych uzyskano porównywalne wyniki dla grupy G1, a więc dla tworzyw termoutwardzalnych po 24 godzinnej inkubacji w środowisku wodnym ProBase Hot i Meliodent Heat Cure uzyskano odpowiednio 1,75%wag i 1,00%wag przyrostu masy. Nie sposób odnieść się do pozostałych wyników otrzymanych przez autorów ze względu na odmienny typ polimeryzacji nie zastosowany w badaniach

własnych. Wyniki badań De Oliviery i wsp. (95) dotyczących porowatości, ilości uwolnionego monomeru resztkowego i sorpcji wody sugerują, że konwencjonalne żywice akrylanowe polimeryzowane termicznie oraz za pomocą energii mikrofalowej mogą być stosowane do wykonawstwa protez nie tylko w stomatologii (96,97). W badaniach własnych również uzyskano wyniki potwierdzające, że typ polimeryzacji żywicy akrylanowej nie ma wpływu na wielkość sorpcji wody.

Bardzo interesujące okazały się wyniki badań oceniające wpływ pochłanianej wody na właściwości wytrzymałościowe badanych materiałów – DTS. Przechowywane w wodzie tworzywa akrylanowe, zarówno chemo- jak i termoutwardzalne, obniżały swoją odporność na średnicowe naprężenie rozciągające. W przypadku tworzyw chemoutwardzalnych największy spadek wartości DTS po półrocznej inkubacji w wodzie uzyskano dla Meliodent Rapid Repair (różnica 230,61 MPa) i Vertex Castapress (233,32 MPa), z których najniższą wartość po pół roku oznaczono dla Meliodent Rapid Repair (44,58 ± 78,01 MPa). Najwyższą wartość po półrocznej inkubacji zarejestrowano dla ProBase Cold (62,75 ± 30,88 MPa). W przypadku tworzyw termoutwardzalnych Meliodent Heat Cure i Vertex RS Rapid Simplified odnotowano największy spadek wartości DTS po półrocznej inkubacji w wodzie (dla Meliodent Heat Cure, wartość była wyższa od 598,08 MPa, dla Vertex Rs Rapid Simplified od 672,33 MPa). Najniższą odporność mechaniczną po pół roku oznaczono dla Selectaplus H (30,97 ± 16,84 MPa), a najwyższą dla Meliodent Heat Cure (109,21 ± 36,10 MPa). Porównanie badań DTS dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych wykazało, że trzy materiały: ProBase Hot i Cold, Selectaplus i Selectaplus H oraz Vertex Castapress i RS Rapid Simplified uzyskały po półrocznej inkubacji w środowisku wodnym wyższe wartości średnicowego naprężenia rozciągającego w przypadku tworzyw chemoutwardzalnych. Tylko w przypadku Meliodent Rapid Repair/Meliodent Heat Cure przez cały okres badania

zaobserwowano podobne tendencje spadkowe lub wzrostowe oraz ostatecznie, po półrocznej inkubacji w wodzie, wartość DTS wyższą dla tworzywa termoutwardzalnego.

Otrzymane wyniki trudno odnieść do rezultatów otrzymanych przez innych autorów, ze względu na fakt, iż głównymi materiałami badanymi pod względem wytrzymałościowym są materiały stosowane w stomatologii zachowawczej. Jak podaje Czarnecka i wsp. (48), zjawisko spadku odporności na średnicowe naprężenie rozciągające w przypadku polimerów przechowywanych w środowisku wodnym tłumaczyć można możliwością hydrolizy wiązań w sieci cząsteczki, co doprowadza do zmiękczenia materiału i pogorszenia jego właściwości mechanicznych (54,55). Polimery badane przez Czarnecką i wsp. zachowywały się odmiennie pod wpływem wchłonięcia przez nie niewielkiej ilości wody. W przypadku materiałów kompozytowych zaobserwowano zarówno obniżenie jak i wzrost wartości DTS. Dla materiału Charisma wykazano spadek właściwości mechanicznych (po miesiącu inkubacji w wodzie -15,01 MPa), natomiast dla kompozytu Filtek Z250 oznaczono wysoki wzrost DTS po miesiącu (+26,4 MPa). Podobną tendencję spadkową, jak w przypadku materiału kompozytowego Charisma, uzyskano zarówno dla tworzyw chemo- jak i termoutwardzalnych w badaniach własnych. Pomimo, że tworzywa badane zarówno przez Czarnecką i wsp., jak i w niniejszej rozprawie, różnią się składem chemicznym i sposobem polimeryzacji, to podobny spadek wartości DTS jakie Autorka uzyskała dla materiału Charisma nastąpił po miesiącu inkubacji w termoutwardzalnym tworzywie Vertex RS Rapid Simplified (różnica z wartością po 24 godzinach a miesiącem to 24,34 MPa). W przypadku tendencji wzrostowych, jakie Czarnecka i wsp. uzyskali dla materiału Filtek Z250, zaobserwowano podobne zjawisko dla tworzywa chemoutwardzalnego Selectaplus oraz termoutwardzalnego Selectaplus H. W obu przypadkach stwierdzono wzrost wartości DTS między 24 godzinną inkubacją a inkubacją trwającą tydzień. W kolejnych próbach pomiarowych wartość DTS spadała. Wszystkie badane tworzywa akrylanowe pod wpływem

środowiska wodnego traciły odporność mechaniczną, jednakże nie zaobserwowano znaczącego wpływu w zależności od typu polimeryzacji na określone tendencje spadkowe czy wzrostowe DTS. W przypadku cementów glassjonomerowych modyfikowanych żywicą badanych przez wspomnianych Autorów okazało się, że dużej sorpcji wody towarzyszy wzrost ich odporności na rozciąganie DTS, co może wynikać z dojrzewania matrycy glassjonomerowej w ocenianych cementach, które zachodzi w obecności wody i któremu towarzyszy poprawa właściwości mechanicznych materiału (56,57). Ze względu na obecność żywicy całkowita ilość wody w świeżo zamieszanym cemencie glassjonomerowym modyfikowanym żywicą jest niewielka i materiały te mogą wykorzystywać wodę pochłoniętą z otoczenia do kontynuowania reakcji wiązania typowej dla tego typu materiałów.

Podobne tendencje do zachowywania się polimerów pod wpływem wchłanianej wody zaobserwowane zostały przez Prylińskiego i wsp. (59). Analiza wartości DTS badanych przez Autorów próbek Protemp 4, Protemp II, Provi Temp K, Pre Vision CB, Visalys Temp, Orbi-Temp K&B, Gradia, Empress Direct, inkubowanych w wodzie destylowanej przez 30 minut oraz przez tydzień, wykazała, że we wszystkich poddanych ocenie tworzywach nastąpił zdecydowany wzrost wartości DTS, poza Visalys Temp. Tworzywo to między 30 minutową inkubacją w wodzie a tygodniową utrzymywało wartość DTS na podobnym poziomie (różnica 0,5 MPa). W badaniach własnych wykazano zdecydowany spadek wartości DTS, jednakże badania dotyczyły tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych. W przedstawionych badaniach zastosowano także dłuższe okresy inkubacji tworzyw w środowisku wodnym, dlatego trudno przewidzieć jak zachowałyby się tworzywa badane przez Prylińskiego i wsp. w podobnych warunkach. Interesujące okazało się zachowanie tworzywa Visalys Temp pod wpływem środowiska wodnego. Producent tworzywa Visalys Temp podaje, że materiał zawiera w swoim składzie

między innymi alifatyczny dimetakrylan, co mogło wpływać na odmienną reakcję tego materiału w stosunku do pozostałych.

Badania Zappiniego i wsp. (45) nad tworzywami akrylanowymi dotyczyły wytrzymałości na pękanie płyt protez. Do badań Autorzy wybrali siedem żywic utwardzanych termicznie stosowanych do polimeryzacji płyt protez: 5 o wysokiej wytrzymałości (GC Luxon, Injectall IPF HI-I, Ivocap Plus, Lucitone 199 i Trevalon HI) oraz 2 konwencjonalne (Major Base 2 i ProBase Hot). Wartość WOF (WOF=U/[2B (W – a)], której jednostką miary jest kJ/m^2) pozwoliła umieścić ProBase Hot (0,27 ± 0,03 kJ/m^2) i Major Base 2 (0,38 ± 0,03 kJ/m^2) na niskim poziomie wytrzymałościowym, Injectall IPF HI -I (0,63 ± 0,17 kJ/m^2) na poziomie pośrednim, Ivocap Plus (1,12 ± 0,06 kJ/m^2) na średnim poziomie, i Lucitone 199 (1,41 ± 0,06 kJ/m^2), GC Luxon (1,50 ± 0,17 kJ/m^2) i Trevalon HI (1,58 ± 0,07 kJ/m^2) na poziomie wysokim. Biorąc pod uwagę wyniki badań własnych trudno odnieść się do wyników Zappiniego i wsp. ze względu na fakt, że w tym przypadku czynnikiem modyfikującym właściwości mechaniczne nie było środowisko wodne. Badane tworzywo akrylanowe termoutwardzalne ProBase Hot zarówno w badaniach Zappiniego i wsp. oraz własnych nie okazało się tworzywem o najlepszych parametrach wytrzymałościowych. Zappini i wsp. klasyfikują je jako tworzywo na niskim poziomie wytrzymałościowym, natomiast w przypadku badań własnych, w grupie badanych tworzyw termoutwardzalnych tworzywo ProBase Hot znajduje się na poziomie średnim. Odporność na DTS była wyższa po 24 godzinnej inkubacji w wodzie od Selectaplus H oraz Vertex RS Rapid Simplified, natomiast niższa od Meliodent Heat Cure. Zapinni i wsp. wnioskują, że różnice pomiędzy żywicami do konstrukcji płyt protez dentystycznych są lepiej widoczne przy pomiarach odporności na pękanie (46,47).

Alkurt i wsp. (92) ocenili wpływu rodzaju żywicy do napraw i obróbki powierzchni na wytrzymałość naprawianej żywicy akrylanowej do płyt protez polimeryzowanej

termicznie. Badacze wyszli z założenia, że złamanie protezy akrylanowej jest powszechne w praktyce dentystycznej, jednak gdy złamane płyty protez są naprawiane, często pojawiają się nawracające złamania na powierzchni naprawianej lub w obszarach sąsiednich. Celem tego badania była ocena wpływu różnych rodzajów obróbki powierzchni na wytrzymałość na zginanie żywicy akrylanowej stosowanej do wytwarzania płyt protez, naprawianej za pomocą polimeryzujących termicznie żywic: akrylanowej żywicy chemoutwardzalnej i światłoutwardzalnej. Wyniki tych badań wskazują, że procedura naprawy za pomocą żywicy polimeryzowanej termicznie wykazywała znacznie wyższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do żywic chemoutwardzalnych i polimeryzowanych za pomocą światła. Trudno odnieść się do wyników badań powyższych autorów ze względu na odmienne założenia metodologiczne, jednakże wniosek płynący z ich badań jest taki, że stosowanie żywic akrylanowych termoutwardzalnych nie pokrywa się z wynikami badań własnych, które stawiają żywice chemoutwardzalne na podobnym poziomie wytrzymałościowym. Prawdopodobnie różnica w zastosowanych parametrach badań, to znaczy różna obróbka naprawianych elementów tworzywa bazowego, mogła mieć istotny wpływ na uzyskane wyniki. Nie zastosowano w tym przypadku również czynnika modyfikującego właściwości w postaci środowiska wodnego (92,93,94). Podobne wyniki dotyczące właściwości wytrzymałościowych tworzyw akrylanowych otrzymali Sankeshwari i wsp (33). Poddane ocenie żywice akrylanowe naprawiane tworzywami chemo- (DPI, Acralyn H) oraz termoutwardzalnymi (DPI-RR, Acralyn R), przy zastosowaniu różnych technik obróbki ich powierzchni wykazały, że żywice polimeryzujące na gorąco posiadają wyższą wytrzymałość w porównaniu do chemoutwardzalnych, co sugeruje, że pierwszych z nich powinno się używać jako materiału do napraw protez ruchomych.

Celem badań Raszewskiego i Nowakowskiej (60) było określenie wytrzymałości na zginanie, sorpcji i rozpuszczalności żywicy akrylanowej z dodatkiem nanowypełniaczy.

Test odporności na złamanie wykazał, że materiał Villacryl H Rapid z dodatkiem nanowypełniaczy pod wpływem przechowywania próbek w wodzie przez okres 7 dni zmniejszył odporność na złamanie przy jednoczesnym zmniejszeniu modułu elastyczności oraz zwiększeniu ugięcia. Pomimo, że celem badania było określenie wpływu nanowypełniaczny na wytrzymałość mechaniczną, to zjawisko zmniejszenia tej wytrzymałości w wyniku inkubacji tworzyw w środowisku wodnym (24 godziny oraz tydzień) jest porównywalne do badań własnych autora. Autorzy we wszystkich badanych próbach z zastosowaniem tworzywa Villacryl H Rapid oraz wypełniaczy (Aerosil DT 4, Aerosil R 812, SDH 2000, tlenek cyrkonu, tlenek tytanu, ceramika/tlenek cyrkonu/srebro) zaobserwowali spadek odporności na złamanie w MPa. Badacze wnioskują, że za pomocą nanowypełniaczy można obniżyć sorpcję oraz rozpuszczalność polimetakrylanu metylu, co w znaczący sposób może wpłynąć na długość okresu użytkowania protez ruchomych. Wniosek ten zdecydowanie wymaga dalszych badań w kontekście ilościowego zastosowania nanowypełniaczy.

Na podstawie wykonanych badań własnych wykazano, że we wszystkich poddawanych ocenie materiałach, po przechowywaniu w środowisku wodnym nastąpił znaczny spadek wartości DTS. Szczegółowa interpretacja tego zjawiska dotycząca tworzyw chemoutwardzalnych klasyfikuje materiał Selectaplus i Meliodent Rapid Repair jako tworzywa najmniej wodochłonne spośród badanych w tej grupie (średnia wchłanialność odpowiednio +1,51%wag i -1,13%wag), jednakże oznaczone dla nich najniższe wartości DTS po pół roku wynoszą odpowiednio 52,74 ± 44,23 MPa i 44,58 ± 78,01 MPa. W przypadku tworzyw ProBase Cold i Vertex Castapress, zarejestrowano najwyższe wartości DTS po półrocznej inkubacji w wodzie i wynosiły one odpowiednio 62,75 ± 30,88 MPa oraz 57,66 ± 33,91 MPa). Tworzywo, które najmniej chłonęło wodę (Meliodent Rapid Repair) oraz tworzywo o podwyższonej wchłanialności (Vertex Castapress) straciło porównywalną

różnicę w teście DTS pomiędzy polimeryzacją, a półroczną inkubacją w wodzie (230 MPa). W przypadku tworzyw termoutwardzalnych, Vertex RS Rapid Simplified oraz Selectaplus H oznaczono podobne wartość DTS po półrocznej inkubacji w wodzie (30 MPa). W tym przypadku również żywica Meliodent Heat Cure wykazała najwyższą wartość DTS (109,21 ± 36,10 MPa). Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki trudno jest wyciągnąć jednoznaczne wnioski jakoby ilość pochłoniętej wody mogła mieć wpływ na obniżenie właściwości mechanicznych ocenianych tworzyw.

Otrzymane wyniki mikrotwardości tworzyw akrylanowych wskazują, że dla tworzyw chemoutwardzalnych najniższą wartość uzyskano dla żywicy ProBase Cold (76,6 ± 1,34), przy czym omawiane tworzywo charakteryzowało się największą wodochłonnością. W tym punkcie warto przypomnieć wnioski Czarneckiej w wsp. (25), którzy wyjaśnili zjawisko spadku właściwości mechanicznych tworzyw hydrolizą wiązań w sieci polimeru, co prowadzi do zmiękczenia materiału. Dla tworzyw o najmniejszej wodochłonności, czyli Selectaplus i Meliodent Rapid Repair odnotowano największy wzrost mikrotwardości w porównaniu z próbą kontrolną (+6 jednostek w skali Shore'a). W przypadku tworzyw termoutwardzalnych otrzymano podobne wyniki, a mianowicie dla tworzywa o największej sorpcji wody ProBase Hot nie odnotowano zwiększenia mikrotwardości (72 ± 2,55), natomiast dla tworzyw o najmniejszych właściwościach wodochłonnych, Selectaplus H i Meliodent Heat Cure zarejestrowano wzrost mikrotwardości, odpowiednio: +4,5 i +7,4. Wyjątkiem w tej grupie okazało się tworzywo Vertex RS Rapid Simplified, które pomimo dużych właściwości wodochłonnych zwiększyło swoją twardość o +4,3.

W literaturze przedmiotu jest stosunkowo mało doniesień na temat mikrotwardości tworzyw akrylanowych inkubowanych w środowisku wodnym. Badania przeprowadzone przez Hajdugę oraz Zdziecha (61) z wykorzystaniem tworzywa Meliodent Heat Cure polimeryzowanego za pomocą 4 metod: krótki okres gotowania, przedłużana wstępna

polimeryzacja, zgodnie z zaleceniami producenta oraz z długim okresem polimeryzacji końcowej) określiły średnią mikrotwardość wg Shore'a dla badanego tworzywa odpowiednio 79,6, 81,4, 80,2, 81,8. Otrzymana wartość mikrotwardości dla omawianego tworzywa po polimeryzacji w niniejszej rozprawie wyniosła 78,4, wiec jest nieznacznie niższa od wyników otrzymanych przez Hajdugę i Zdziecha. Według tych Autorów gwarancją otrzymania materiału spełniającego oczekiwane wymagania mechaniczne, fizyczne, chemiczne oraz biologiczne jest właściwie przeprowadzony proces polimeryzacyjny, w którym w zależności od grubości materiału należy przedłużyć proces wstępnej polimeryzacji. Badania mikrotwardości w oparciu o metodę Rockwella i Shore'a potwierdziły wpływ procesów polimeryzacyjnych na twardość i strukturę materiału. Podobne zależności potwierdziły wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie.

Badania nad mikrotwardością tworzywa akrylanowego Vertex RS Rapid Simplified przeprowadzili również Frączak i wsp. (76), w aspekcie wpływu czasu polimeryzacji na właściwości fizykochemiczne tego tworzywa. Celem badań Autorów było określenie, jak zmiana czasu polimeryzacji tworzywa z polimetakrylanu stosowanego do wykonywania protez zębowych wpływa na jego właściwości fizykochemiczne. W tym celu badacze przeprowadzili badania właściwości mechanicznych tworzywa akrylanowego Vertex R.S. polimeryzowanego w różnym czasie (15, 25, 40 i 60 minut) oraz materiału referencyjnego Palapress Vario w statycznej próbie zginania. Wyznaczono mikrotwardość powyższych materiałów, zwilżalność powierzchni oraz podatność na ścieranie. Z badań przeprowadzonych przez Autorów wynika, że w przypadku mikrotwardości większość próbek posiada zbliżoną wartość, jedynie próbka polimeryzowana przez 25 minut ma wyraźnie wyższą twardość (Vickersa). Wykazano natomiast, że tworzywo akrylanowe polimeryzowane w różnym czasie miało zróżnicowaną ścieralność. Największy ubytek masy wystąpił w przypadku próbek Vertex R.S. polimeryzowanych przez 15, 25 i 60 minut,

a najmniejszy w przypadku materiału Vertex 40 i Palapress Vario. Ponadto materiały Vertex 40 i 60 charakteryzują się stosukowo niskim kątem zwilżania, co świadczy o tym, że przedłużony czas polimeryzacji powoduje obniżenie hydrofobowości materiału. Na podstawie powyższych badań Autorzy doszli do wniosku, że zalecany przez producenta czas polimeryzacji jest optymalny i należy go ściśle przestrzegać. Próbki, które zostały spolimeryzowane zgodnie z zasadami producenta wykazały lepsze właściwości wytrzymałościowe, natomiast przedłużanie lub skracanie czasu polimeryzacji zdecydowanie pogorszyło parametry wytrzymałości mechanicznej tworzyw akrylanowych (61,62). Otrzymane wyniki mikrotwardości dla tworzyw akrylanowych przez Frączak i wsp. trudno odnieść do wyników otrzymanych w niniejszej rozprawie ze względu na wykorzystanie dwóch różnych metod pomiaru tej wielkości fizycznej.

Wyniki badań uzyskane w niniejszej rozprawie dotyczące wpływu środowiska wodnego na właściwości wytrzymałościowe ocenianych tworzyw akrylanowych chemo- i termoutwardzalnych wydają się potwierdzać teorię, że środowisko wodne modyfikuje właściwości mechaniczne ocenianych tworzyw. Zarówno dla żywic chemoutwardzalnych jak i termoutwardzalnych uzyskano podobne wartości sorpcji, co oznacza, że sposób polimeryzacji nie był czynnikiem wypływającym na ilość pochłanianej wody.

Wodochłonność tworzyw akrylanowych prowadzi do obniżenia wartości średnicowego naprężenia rozciągającego oraz powoduje zmianę twardości tworzywa. Na powyższe aspekty zwrócili wcześniej uwagę Pryliński i wsp. (57,63), Prylińska-Czyżewska i wsp. (65), Czarnecka i wsp. (25,48,66) oraz Frączak i wsp. (64) zarówno w odniesieniu do tworzyw akrylanowych, jak i materiałów polimerowych stosowanych w stomatologii zachowawczej i protetyce. W oparciu o badania własne oraz dane z literatury przedstawione w niniejszej rozprawie, można przyjąć, że parametry wytrzymałościowe charakteryzujące tworzywa akrylanowe chemo- i termoutwardzalne zależą bezpośrednio od składu żywicy

oraz typu polimeryzacji. W większości przeprowadzonych badań wytrzymałościowych otrzymano niższe wyniki dla tworzyw polimeryzowanych chemicznie. W oparciu o badania własne, stwierdzono, że środowisko wodne w znaczący sposób wpływa na zmianę parametrów wytrzymałościowych, o czym świadczy obniżenie wartości DTS. Można założyć, że w wyniku oddziaływania środowiska wodnego na strukturę polimeru dochodzi do hydrolizy wiązań w cząsteczkach, co wpływa na obniżenie odporności mechanicznej. W kilku przypadkach tworzywa utwardzane termicznie posiadały niższą wytrzymałość na średnicowe naprężenie rozciągające niż analogiczny produkt chemoutwardzalny po półrocznej inkubacji w wodzie. To oznacza, że tworzywa akrylanowe polimeryzowane chemicznie spełniają wymagania w zakresie wytrzymałościowym w kontekście ich stosowania do elementów protez ruchomych. Na podstawie przeprowadzonych badań, zaobserwowano wzrost mikrotwardości we wszystkich badanych tworzywach akrylanowych pod wpływem inkubacji w wodzie destylowanej. Dodatkowo materiały o największej wchłanialności miały niższą mikrotwardość. Niestety, w literaturze przedmiotu mało jest dostępnych badań dotyczących wpływu sorpcji wody na mikrotwardość tworzyw akrylanowych, stąd trudno odnieść się do uzyskanych wyników.

VII. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań laboratoryjnych można sformułować następujące wnioski:

1. Zarówno tworzywa chemo- jak i termoutwardzalne wykazują podobne wartości sorpcji wody, natomiast po półrocznej inkubacji w wodzie destylowanej następuje stabilizacja tego procesu.
2. Sorpcja wody przez tworzywa akrylanowe powoduje wzrost mikrotwardości ocenianych tworzyw akrylanowych.
3. Przechowywanie tworzyw akrylanowych w wodzie destylowanej prowadzi do spadku średnicowego naprężenia rozciągającego DTS.

VIII. STRESZCZENIE

Postęp technologiczny w zakresie biomateriałów oraz technologii dentystycznych pozwala zdecydowanie efektywniej prowadzić leczenie odtwórcze w zakresie tkanek twardych zęba oraz protetyki stomatologicznej.

Tworzywa akrylanowe są estrami metylowymi, etylowymi i n-butylowymi kwasu akrylowego i metakrylowego, polimeryzującymi pod wpływem światła, ciepła lub tlenu.

Stosowane powszechnie poliakrylany, które są termo- i chemoutwardzalnymi tworzywami sztucznymi cechują się niską wytrzymałością zmęczeniową oraz stosunkowo dużym skurczem polimeryzacyjnym. Ponadto są porowate i z tego względu narażone na wchłanianie wody z otoczenia. Zjawisko to doprowadza do zmiany właściwości mechanicznych. Pomimo tego szeroka dostępność tych tworzyw, łatwość kształtowania, barwienia, oczyszczania oraz odporność na działanie kwasów zapewniły im duże zastosowanie w protetyce stomatologicznej.

Ze względu na fakt, że tworzywa akrylanowe wykorzystywane są do wykonywania protez ruchomych, z klinicznego punktu widzenia istotne byłoby określenie, czy odmienne pod względem składu chemicznego tworzywa chemo- i termoutwardzalne różnią się właściwościami mechanicznymi modyfikowanymi wodą wchłanianą z otoczenia.

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych była analiza wpływu środowiska wodnego na właściwości mechaniczne wybranych tworzyw akrylanowych. Dla zrealizowania założonego celu pracy należało uzyskać odpowiedzi na pytania, czy istnieje zależność pomiędzy stopniem chłonięcia wody a średnicowym naprężeniem rozciągającym (DTS) tworzyw akrylanowych, czy istnieje zależność pomiędzy mikrotwardością wybranych tworzyw akrylanowych a sorpcją wody oraz który z badanych materiałów cechuje największa odporność na sorpcję wody oraz po jakim czasie dochodzi do stabilizacji

tego procesu ?

Do badań użyto dwa rodzaje tworzyw akrylanowych, różniących się sposobem polimeryzacji. W grupie tworzyw chemoutwardzalnych ocenie poddano ProBase Cold, Selectaplus, Meliodent Rapid Repair oraz Vertex Castapress, natomiast w przypadku termoutwardzalnych ProBase Hot, Selectaplus H, Meliodent Heat Cure oraz Vertex RS Rapid Simplified. Do badań sorpcji wody oraz średnicowego naprężenia rozciągającego DTS przygotowano próbki w kształcie walców o średnicy 6,0 mm i wysokości 3,0 mm (łącznie 400 próbek). Do badań mikrotwardości próbki w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 10,0 x 10,0 x 2,0 mm (łącznie 40 próbek). Próbki zostały spolimeryzowane w specjalnie przygotowanych formach silikonowych zgodnie z zaleceniami producentów w urządzeniu do polimeryzacji pod ciśnieniem Ivomat (*Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein)*. Po procesie polimeryzacji próbki w kształcie walców zostały zważone za pomocą elektronicznej wagi Radwag WPA60 (*Radwag, Polska*) z dokładnością do 0,001 grama. Następnie przeprowadzono pierwsze badanie mikrotwardości. W celu określenia wpływu środowiska wodnego na mechaniczne właściwości tworzyw akrylanowych, odczyt zmiany tych właściwości zbadany został w funkcji czasu. Spolimeryzowane próbki umieszczono w wodzie destylowanej następnie pojemniki z próbkami umieszczono w cieplarce o temperaturze 37°C. Następnie wykonano pomiar sorpcji wody, test DTS oraz badanie mikrotwardości po 24 godzinnej inkubacji w wodzie o temperaturze 37°C, po 7 dniach, po miesiącu oraz po pół roku. W przypadku każdego pomiaru próbki wyjmowano z pojemnika z wodą i osuszano bibułą oraz ważono w celu określenia sorpcji. Następnie oceniano DTS w urządzeniu Hounsfield H5KS. Celem ustalenia tych parametrów dla każdego tworzywa akrylanowego przygotowanych zostało 50 próbek, z których część po każdym pomiarze w DTS ulegała zniszczeniu. Próbki w kształcie prostopadłościanów po osuszeniu bibułą z nadmiarów wody badane były w twardościomierzu Shora typu D.

Na podstawie wykonanych badań nad wodochłonnością tworzyw akrylanowych oraz jej wpływu na średnicowe naprężenie rozciągające DTS oraz mikrotwardość, w oparciu o przeprowadzoną analizę statystyczną stwierdzono, że przechowywanie tworzyw akrylanowych w wodzie prowadzi do spadku średnicowego naprężenia rozciągającego DTS. Sorpcja wody przez tworzywa akrylanowe powoduje wzrost mikrotwardości tworzywa. Zarówno tworzywa chemo- jak i termoutwardzalne wykazują podobne wartości sorpcji wody, a po półrocznej inkubacji w wodzie destylowanej następuje stabilizacja tego procesu.

SUMMARY

New advancements in biomaterials and dental technologies not only make the restorative treatment of the tooth hard tissues significantly more effective, but they also improve the quality of prosthodontics.

Acrylic resins are methyl, ethyl and n-butyl esters of acrylic and methacrylic acids that polymerize under the influence of light, heat or oxygen.

Commonly used polyacrylates are self-curing and thermo-hardening plastics, and can be generally characterized by low fatigue strength and relatively big polymerization shrinkage. Because of their porous texture, polyacrylates are highly likely to absorb water from the environment and consequently, their mechanical properties may change.

However, because polyacrylates are widely available, easy to form, color, clean and practically immune to the detrimental influence of acids, they are commonly used in prosthodontics. Because of the fact that acrylic resins are used in removable prostheses, from a clinical viewpoint it is crucial to establish how differently these chemically distinct self-curing and thermo-hardening materials change their mechanical properties due to water absorption.

The core aim of the conducted laboratory tests was to analyze the influence of water environment on the selected acrylate materials. To attain the objective of the study, it is necessary to find answers to the following questions: Is there any dependence between the level of water absorption and the diametral tensile strength (DTS) of acrylate resins? Is there any dependence between the microhardness and the water sorption of acrylate resins? Which one of the analyzed materials has the highest level of resistance to the water sorption and how long does it take for such a process to stabilize?

This study used two varieties of acrylate materials, each variety characterized by a different type of polymerization. The first group consisted of self-curing materials such as ProBase Cold, Selectaplus, Meliodent Rapid Repair and Vertex Castapress. The second group of materials to evaluate contained thermo-hardening ProBase Hot, Selectaplus H, Meliodent Heat Cure and Vertex RS Rapid Simplified. Cylindrical samples were prepared to study the water sorption and the diametral tensile strength (DTS), each measuring 6,0 mm in diameter and 3,0 mm in height (400 samples in total). Rectangular samples used to evaluate microhardness, measured 10,0 mm x 10,0 mm x 2,0 mm (40 samples in total). Samples in specially prepared, silicone molds were polymerized in Ivomat (Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein), a device that uses pressure in the process of polymerization. The procedure was conducted in accordance with the Ivomat manufacturer's instructions. After the process of polymerization, cylindrical samples were weighed on the electronic scale Radwag WPA60 (Radwag, Poland) with accuracy to 0,001 grams. Subsequently, the first test on microhardness was conducted. In order to determine the influence of water environment on the mechanical properties of the acrylate materials, any changes to such properties were examined with the use of the time function. Polymerized samples were first placed in distilled water, and then moved to an incubator (37 degrees Celsius). Then, a series of examinations on water sorption, diametral tensile strength (DTS) and microhardness was conducted – first after 24 hours of incubation in 37 degrees Celsius, then after 7 days of incubation in 37 degrees Celsius, and finally after 6 months of incubation in 37 degrees Celsius. Each time the rectangular samples were measured, they were first removed from water, dried with tissue paper and weighed on the scale (in order to examine sorption). During the next stage, the samples were tested on the diametral tensile strength (DTS) in a Hounsfield H5KS device. To test such parameters for all of the acrylate materials, 50

sampled were prepared. Some of them were destroyed after each DTS testing. The rectangle samples, after drying with tissue paper, were tested on Shore type D, a hardness tester.

Based on the tests and the statistical analysis conducted to examine the water absorption of acrylate materials and its influence on their diametral tensile strength (DTS) and microhardness, it was indicated that storing acrylate materials in water leads to a decrease in the diametral tensile strength (DTS). Water sorption of acrylate materials increases microhardness. Self-curing materials, as well as thermo-hardening materials are characterized by similar levels of water sorption, and after a 6 month incubation in distilled water, the process becomes stabile.

IX. PIŚMIENNICTWO

1. Raszewski Z., *Nowe spojrzenie na tworzywa akrylowe,* Elamed, Katowice 2009, 17-85.
2. Gajdus P., Hędzelek W., *Metody zwiększania wytrzymałości tworzywa akrylowego,* Pozn. Stomat., 1998, T. 25, 167-172.
3. Pfeiffer P., Rosenbauer E.U., *Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials*, J Prosthet Dent. 2004, 92, 72-78.
4. Frączak B., Ey-Chmielewska H., Frączak P., *Błędy popełniane na etapach klinicznych i laboratoryjnych przy wykonywaniu uzupełnień stałych i ruchomych,* Stom. Współcz., 1997, 4, 53-55.
5. Szlezyngier W., *Tworzywa Sztuczne,* Tom 3, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 1999.
6. Januszewska-Opalska A., Nowakowska D., *Możliwości zmniejszenia toksycznego wpływu metakrylanu metylu na pacjentów użytkujących akrylowe protezy stomatologiczne oraz w ekspozycji zawodowej zespołu lekarz/asysta/technik,* Dent. Med. Probl. 2008, 45, 59 – 64.
7. Majewski S.W., Pryliński M., *Materiały i technologie współczesnej protetyki stomatologicznej : podręcznik dla studentów stomatologii, lekarzy i techników dentystycznych*, Wydawnictwo Czelej, Lublin 2013, 63-70.
8. Powers J.M., Sakaguchi R.L., *Prosthetic applications of polymers*. In: *Craig's Restorative Dental Materials*, Prosthetic Mosby Elsevier, St. Luis 2006, 513-553.
9. Leda H., *Materiały Inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych,* Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2011, 345-390.

10. Craig R.G., *Materiały stomatologiczne,* Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000*,* 18-22, 499-517.
11. Compagoni M.A., Barbosa D.B., *The effect of polymerization cycles in porosity of microwave-processed,* J.Prosthet.Dent., 2004, 91, 281-285.
12. http://pslc.ws/macrog/acrylate.html, dostęp 31.03.2014
13. P. A. Ciullo, P.A., *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary,* Westwood, Noyes Publications, 1996, 353-398.
14. Brydson, J.A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1999, 19-58.
15. Sadamori S., Kotani H., Hamada T., *The usage period of dentures and their residual monomer contents*, J. Prosthet. Dent. 1992, 68, 374-376.
16. Andrews C.P. i in., *Pulmonary effects of methyl methacrylate vapor exposure in dental students*. Clin. Res. 27, 1989, 759A.
17. Bauer A., Wollina U., *Denture-induced local and systemic reactions to acrylate. Allergy,* 1998, 53, 722–723.
18. Fries I.B., Fisher A., Salvati E.A., *Contact dermatitis in surgeons from methylmethacrylate bone cement*, J. Bone Joint Surg., 1975, 7, 547–549.
19. Solomon H.M. i in., *Methyl methacrylate: inhalation developmental toxicity study in rats. Teratology,*1993, 48, 115–125.
20. Świdwińska-Gajewska A., Kupczewska-Dobecka M., *Metakrylan metylu. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego,* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2009, 61, 127-158.
21. Harrison A., Huggett R., *Effect of the curing cycle on residual monomer levels of acrylic resin denture base polymers*, J. Dent. 1992, 20, 370-374.
22. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WN-T, Warszawa 2000, 10-150.

23. Bresciani E., *Compressive and diametral tensile strength of glassionomer cements,* J. Appl. Oral Sci, 2004, 12, 344-348.
24. Powers J.M., Sakaguchi R.L., *Craig's restorative dental materials*, Mosby Elsevier, St. Louis 2012, 84-191.
25. Czarnecka B., Maciejewska Z., Chojnacka-Kowalczyk J., Prylińska A., Pryliński M., *Wpływ pochłaniania wody przez materiały stomatologiczne na bazie polimerów na średnicowe napięcie rozciągające (DTS)*, Dental Forum, 2009, 37, 35-38.
26. Murarka N., Motwani B.K., Vaidya N., *The effect on indirect tensile mechanical properties of light polymerized composites by polymerization under pressure*, Indian Prosthodont. Soc., 2005, 5, 33-36.
27. Olek A., Klimek L., Bołtacz-Rzepkowska E., *Wykorzystanie pomiaru twardości zmineralizowanych tkanek zęba w doświadczalnych badaniach stomatologicznych*, Protet. Stomatol., 2013, 63, 217-223.
28. Hędzelek W., Gajdus P., Leda H., *Możliwość zastosowania wybranych włókien sztucznych do wzmocnienia tworzywa akrylowego,* Prot. Stomatol., 1998, 47, 215-220.
29. Ciechowicz B., *Uwagi na temat rehabilitacji protetycznej pacjentów z ubytkami powłok twarzy,* Protet. Stomatol., 1985, 35, 142-147.
30. Maślanka T., Płonka B., *Zastosowanie szyn nagryzowych z tworzywa Ekodur w leczeniu pacjentów z paradontopatiami,* Protet. Stomatol., 1985, 35, 82-85.
31. Tsuchiya H., Hoshino Y., Tajima H., Takagi N., *Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials.,* J. Prosthet. Dent., 1994, 71, 618-624.
32. Stanford J. W., Burns C. L., Paffenbager G. C., *Self-curing resins for repairing dentures: some physical properties,* J.A.D.A., 1955, 51, 307-315.
33. Sankeshwari B., Pattanshnetti C., Srivatsa G., Rohit S., Huddar D., Dhole R., Poonam

S., *Evaluation of the transverse strength of denture base resins repaired with conventional heat cure or autopolymerising resins under different surface treatments – an in vitro study,* National J. Integrated Res. In Med., 2017,8, 60-65.

34. Darbar U.R., Hugget R., Harrison A., *Denture fracture a survey,* Br Dent J, 1994, 176, 342-347.
35. Rosangela S.S., Karin H. N., Joao A. H., *Factors affecting the strength of denture repairs,* J Prosthodont, 2007, 16, 302-310.
36. Noort van R., *Introduction to dental materials. Structure of polymers,* Mosby-Elsevier, Edinburgh, 2002, 33-41.
37. Pfeiffer P., Rosenbauer E.U., *Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials,* J.Prosthet. Dent., 2004, 92, 72-76.
38. Kh Al-Nori A., MA Hussain A., T Rejab L., *Water sorption of heat-cured acrylic resin,* Al.-Rafidain Dent J.,2007, 7, 186-194.
39. Porowski R., *Wprowadzenie do analizy termicznej polimerów,* Zeszyty Naukowe SGSP, 2017, 64, 68-90.
40. Rabek J.F., *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1997, 4-256.
41. Sokołowska J., Nesar M., Domeracka M., Sokołowski J., *Wpływ temperatury polimeryzacji na wytrzymałość materiałów kompozytowych,* Dent. Med. Probl., 2010, 47, 153-159.
42. Machado Cucci A., Vergani C. E., Giampaolo E. T., Silveira Ferreira Afonso M. C., *Water sorption, solubility, and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin,* J. Prosthet. Dent, 1998, 80, 434-438.
43. Walter J.D., Glayser J.K., *The propeties od self-curing denture bases,* Br Dent J, 1972,

132, 118-120.

44. Arima T., Nikawa H., Hamada T., Harasini, *Composition and effect of denture base resin surface primers for reline acrylic resins,* J. Prosthet. Dent. 1996, 23, 457-462.
45. Zappini G., Kammann A., Wachter W., *Comparison of fracture tests of denture base materials,* J. Prosthet. Dent, 2003, 90, 578-585.
46. Darbar U.R., Huggett R., Harrison A., *Denture fracture – a suvey,* Br. Dent. J., 1994, 46, 342-345.
47. Robinson J.G., McCabe J.F., *Impact strength of acrylic resin denture base materials with surface defects,* Dent. Mater, 1993, 9, 355-360.
48. Asaoka K., Hirano S., *Diffusion coefficient of water through dental composite resin,* Biomaterials, 2003, 24, 975-979.
49. Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G., *Study of water sorption, solubilty and modulud of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins,* Biomaterials, 2003, 24, 655-665.
50. Imazato S., Tarumi H, Kato S., Ebi N., Ehara A., Bisu S., *Water sorption, degree of conversion and hydrophobicity of resin containing Bis-GMA and TEGDMA,* Dent. Mater. J., 1999, 18, 124-132.
51. Sideriou I., Achillas D.S., Spyroudi Ch., Karabela M., *Water sorption characteristics of light-cured dental resin and composites based on Bis-EMA/PCDMA,* Biomaterials, 2004, 25, 367-376.
52. Osica I., Szlązak K., Kapłan T., Cierech M., Wróbel K., Mierzwińska–Nastalska E., Bucki J.J., Święszkowski W., *Badanie porowatości i nasiąkliwości wybranych tworzyw akrylowych stosowanych w protetyce stomatologicznej w wykonawstwie płyt protez,* Przetwórstwo Tworzyw, 2013, 151, 32-36.
53. Agular F.H.B., Braceiro A.T.B., Ambrosano G.M.B., Lovadino J.R., *Hardness and*

diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media, Dent. Mater., 2005, 21, 1098-1103.

54. Pastila P., Lassila L.V.J., Jokinen M., Vuorinen J., Vallittu P.K., Mantyla T., *Effect of shot-term water storage on the elastic propeties of some dental restorative materials – A restorant ultrasound spectroscopy study,* Dent. Mater., 2007, 23, 878-884.
55. Uno S., Finger J.W., Fritz U., *Long-term mechanical characteristics of resin-modified glass ionomer restoratice materials,* Dent. Mater., 1996, 12, 64-69.
56. Cattani-Lorente M.A., Dupis V., Moya F., Payan J., Meyer J. M., *Comparative study of the physical properties of a polyacid-modified composite resin and a resin-modified glass ionomer cement,* Dent. Mater., 2008, 24, 1065-1069.
57. Pryliński M., Kochanowski M., Karońska K., Pryliśka-Czyżewska A., Frączak B., Piotrowski P., *Kinetyczne badania sorpcji wody w chemicznie utwardzanych żywicach akrylanowych,* Przem. Chem., 2014, 93, 1000-1001.
58. Bogucki Z. A., P*orównanie w warunkach laboratoryjnych wodochłonności tworzyw elastycznych Visco-Gel® i Ivoseal® do tymczasowego wyścielania protez ruchomych*, Dent. Med. Probl. 2006, 43, 563-566.
59. Prylińska-Czyżewska A., Pryliński M., Karońska K., Frączak B.A, Dorocka-Bobkowska B., *Wpływ środowiska wodnego na średnicowe naprężenie rozciągające materiałów kompozytowych stosowanych w stomatologii,* Przem. Chem., 2015, 94, 2029-2030.
60. Raszewski Z., Nowakowska D., *Właściwości mechaniczne żywicy akrylowej wzmacnianej nanowypełniaczami,* Protet. Stomatol., 2010, 60, 501-506.
61. Hajduga M., Zdziech P., *Wpływ czasu i technik polimeryzacji na mikrotwardość i strukturę masy polimetakrylanowej,* Aktual. Probl. Biomech., 2009, 3, 63-68.

62. Sobolewska E., Frączak B., Ey-Chmielewska H., Pamuła E.*, Właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego Vertex R. S*., Protet. Stomatol., 2006, 56, 1-4.

63. Kochanowski M., Pryliński M., Karońska K., *Wpływ funkcji czasu na stopień pochłaniania wody przez wybrane tworzywa akrylanowe,* J. Stomatol., 2014, 67, 120-121.

64. Frączak B., Pryliński M., Karońska K., Sobolewska E., Prylińska-Czyżewska A., *Ocena stopnia pochłaniania wody przez wybrane rodzaje żywic acetalowych,* Przem. Chem., 2012, 91, 606-607.

65. Prylińska-Czyżewska A., Karońska K., Rojecka M., Pryliński M., *Wpływ środowiska wodnego na średnicowe napięcie rozciągające DTS materiałów przeznaczonych do odbudowy zrębu zębinowego oraz żywic kompozytowych,* Protet. Stomatol., 2010, 60, 379-380.

66. Czarnecka B., Antczak-Zawadka A., Karońska K., Materna I., Rusin K., *Wpływ dojrzewania materiału kompomerowego na mikrotwardość,* Dent. Forum, 2009, 37, 63-67.

67. Zaremba J., Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B., Świerczyńska-Machura D., *Tworzywa akrylowe jako istotne źródła alergii kontaktowej pochodzenia zawodowego i pozazawodowego*, Medycyna Pracy 2004, 55, 357-361.

68. Januszewska-Opalska A., Nowakowska D., *Możliwości zmniejszenia toksycznego wpływu metakrylanu metylu na pacjentów użytkujących akrylowe protezy stomatologiczne oraz w ekspozycji zawodowej zespołu lekarz/asysta/technik*, Dent. Med. Probl. 2008, 45, 59 – 64.

69. Powers J.M., Sakaguchi R.L., *Prosthetic applications of polymers. In: Craig's Restorative Dental Materials*, Prosthetic Mosby Elsevier, St. Luis 2006, 513-553.

70. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WN-T, Warszawa 2000, 5-190.

71. Piecha M., Chmielewska D., Król P., *Historia uzupełnień protetycznych – od starożytności do XIX wieku*, Twój Przegląd Stomatol., 2014, 1-2, 86-88.

72. Arima T., Murata H., Hamada T., *Analysis of composition and structure of hard autoplymerizing reline resins,* J. Oral Rehab, 1996, 23, 346-352.

73. Arima T., Murata H., Hamada T., *Properties of highly cross-linked autopolymerizing reline acrylic resins,* The J. Of Prosth. Dent., 1995, 73, 55-59.

74. Caycik S., Jagger R. G., *The effect of cross-linking chain length on mechanical properties of a dough-molded poly(methylmethacrylate) resin,* Dent. Mater., 1992, 8, 153-157.

75. Stafford G.D., Bates J.F., Hugget R., Handley R.W., *A review ot the properties of some denture base polymers,* J. Dent, 1980, 8, 292-306.

76. Frączak B., Sobolewska E., Ey-Chmielewska H., Skowronek M., Błażejewicz S., *Wpływ czasu polimeryzacji na właściwości fizykochemiczne tworzywa akrylowego Vertex R.S.,* Roczniki PAM, 2009, 55, 60-64.

77. Hayden W.J., *Flexural strength of microwave-cured denture baseplates,* Gen. Dent., 1986, 34, 367-371.

78. Reitz P.V., Sanders J.L., Levin B., *The curing of denture acrylic resins by microwave energy*. *Physical properties*., Quintessence Int 1985, 8, 547-551.

79. Yannikakis S., Zissis A., Polyzois G., Andreopoulos A., *Evaluation of porosity in microwave-processed acrylic resin using a photographic method*, J. Prosthet. Dent. 2002, 87, 613-619.

80. Bayraktar G., Guvener B., Bural C., Uresin Y., *Influence of polymerization method, curing proces, and length of time of storage in water on the residua methyl methacrylate content in dental acrylic resins,* Wiley Periodicalis, 2005, 76, 340-345.

81. Azzari M.J., Cortizo M.S., Alessandrini J.L., *Effect of the curing conditions on the properties of an acrylic denture base resin microwave-polymerised,* J. Dent., 2003, 31, 463– 468.

82. Shim J.S., Watts D.C., *Residual monomer concentrations in den- ture-base acrylic resin after an additional, soft-liner, heat-cure cycle*, Dent. Mater., 1999, 15, 296–300.

83. Jorge J.H., Giampaolo E.T., Machado A.L., Vergani C.E., *Cytotoxicity of denture base acrylic resins: a literature review*, J. Prosthet. Dent., 2003, 90, 190 –193.

84. Widad A., Reta M., Abd Alwahid K., *Filler reinforced acrylic denture base material. Part 2– Effect of water sorption on dimensional changes and transverse strength*., J. Coll. Dent., 2005, 17, 6–10.

85. Dixon D.L., Breeding L.C., Ekstrand K.G., *Linear dimensional variability of three denture base resins after processing and in water storage*, J. Prosthet. Dent., 1992, 68, 196-200.

86. Kuhar M., Funduk N., *Effects of polishing techniques on the surface roughness of acrylic denture base,* J. Prosthet. Dent., 2005, 93, 76-85.

87. Dogan A., Bek B., Cevik N. N., Usanmaz A., *The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption,* J. Dent., 1995, 23, 313-318.

88. Harrison A., Hugget R., *Effect of the curing cycle on residua monomer levels of acrylic resin denture base polymers,* J. Dent., 1992, 20, 370-374.

89. Bafile M., Grasser G.N., Myers M.L., Li E.K.H., *Porosity of denture resin cured by microwave energy,* J. Prosthet. Dent., 1991, 66, 269-274.

90. Marx H., Fukui M., Stender E., *Zur frage der restmonomer untersuchung von prothesenkunstsoffen,* D. Z. Z., 1983, 38, 550-553.

91. Varpu M., Vallittu P.K., *Water sorption and solubility of glass fiber–reinforced denture polymethyl methacrylate resin*, J. Prosthet. Dent., 1996, 77, 531–534.

92. Alkurt M., Duymus Z. Y., Gundogdu M., *Effect of repair resin type and surface treatment on the repair strength of heat-polymerized denture base resin,* J. Prosth. Dent., 2014, 71-78.

93. Rached R.N., Powers J.M., Del Bel Cury A.A., *Repair strength of autopolymerizing, micro-wave, and conventional heat-polymerized acrylic resins*, J. Prosthet. Dent., 2004, 92, 79-82.

94. Andreopoulos A.G., Polyzois G.L., *Repair of denture resins using visible light-cured materials*, J. Prosthet. Dent., 1994, 72, 462-468.

95. Oliviera R.E., Nogueira F.N., Mattos B.S.C., *Porosity, residual monomer and water sorption of conventional heat-cured, microwave-cured and cross-linked acrylic resins,* Clin. Lab. Dent., 2014, 137-144.

96. Reitz P.V., Sanders J.L., Levin B., *The curing of denture acrylic resins by microwave energy. Physical properties.,* Quintessence Int., 1985, 547-551.

97. Çelebi N., Yüzügüllü B., Canay S., Yücel U., *Effect of polymerization methods on the residual monomer level of acrylic resin denture base polymers*, Polym. Adv. Technol., 2008, 19, 201-206.

98. Minami H., Suzuki S., Minesaki Y., Kurashige H., Tanaka T., *In vitro evaluation of the influence of repairing condition of denture base resin on the bonding of auto polymerizing resins,* J. Prosthet. Dent., 2004, 91, 164-170.

99. Sarac S.Y., Sarac D., Kulunk T., Kulunk S., *The effect of chemical surface treatment of different denture base resins on the shear bond strength of denture repair*, J.

Prosthet. Dent., 2005, 94, 259-266.

100. Nogueira S.S., Ogle R.E., Davis E.L., *Comparison of accuracy between compression- and injection- molded complete dentures*, J. Prosthet. Dent., 1999, 82, 291-300.

101. Tan L.H., Chew B.S., Thean H.P., *Shear bond strength of microwaveable acrylic resin for denture repair*, J. Oral Rehabil., 2004, 31, 798-802.

102. Jang D.E., Lee J.Y, Jang H.S., Lee J.J., Son M.K., *Color stability, water sorption and cytotoxicity of thermoplastic acrylic resin for non metal clasp denture,* J. Adv. Prosthodont., 2015, 7, 278-287.

103. Takabayashi Y., *Characteristics of denture thermoplastic resins for non-metal clasp dentures*, Dent. Mater. J., 2010, 29, 353–361.

X. SPIS TABEL

Tabela I. Wyniki sorpcji dla tworzyw chemoutwardzalnych.

Tabela II. Przyrost masy wyrażony w %wagowych dla tworzyw chemoutwardzalnych.

Tabela III. Wyniki sorpcji dla tworzyw termoutwardzalnych.

Tabela IV. Przyrost masy wyrażony w %wagowych dla tworzyw termoutwardzalnych.

Tabela V. Porównanie wartości sorpcji dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych.

Tabela VI. Wyniki testu DTS dla tworzyw chemoutwardzalnych.

Tabela nr VII. Porównanie wartości DTS dla tworzyw chemoutwardzalnych.

Tabela VIII. Wyniki testu DTS dla tworzyw termoutwardzalnych.

Tabela IX. Porównanie wartości DTS dla tworzyw termoutwardzalnych.

Tabela X. Porównanie wartości DTS dla tworzyw chemo- i termoutwardzalnych.

Tabela XI. Wyniki mikrotwardości dla tworzyw chemoutwardzalnych.

Tabela nr XII. Wyniki mikrotwardości dla tworzyw termoutwardzalnych.

XI. SPIS RYCIN

Ryc. 1. Wzory strukturalne kwasu metakrylowego i akrylowego.

Ryc. 2. Wzór strukturalny polimetakrylanu metylu.

Ryc. 3. Metakrylan metylu.

Ryc. 4. Wzory strukturalne N,N-dimetylo-p-toluidyny oraz N,N-dihydroksyetylo-p-toluidyny.

Ryc. 5. Tworzywo akrylanowe ProBase Cold.

Ryc. 6. Tworzywo akrylanowe ProBase Hot.

Ryc. 7. Tworzywo akrylanowe Selectaplus.

Ryc. 8. Tworzywo akrylanowe Selectaplus H.

Ryc. 9. Tworzywo akrylanowe Meliodent Rapid Repair.

Ryc. 10. Tworzywo akrylanowe Meliodent Heat Cure.

Ryc. 11. Tworzywo akrylanowe Vertex Castapress.

Ryc. 12. Tworzywo akrylanowe Vertex RS Rapid Simplified.

Ryc. 13. Próbki do badań sorpcji i DTS.

Ryc. 14. Próbki do badań mikrotwardości.

Ryc. 15. Ivomat – urządzenie do polimeryzacji pod ciśnieniem.

Ryc. 16. Waga elektroniczna Radwag WPA60.

Ryc. 17. Próbki zamoczone w wodzie destylowanej.

Ryc. 18. Schemat działania testu DTS (źródło własne).

Ryc. 19. Urządzenie Hounsfield H5KS.

Ryc. 20. Mikrotwardościomierz Shore'a typ D.

Ryc. 21. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla ProBase Cold.

Ryc. 22. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Selectaplus.

Ryc. 23. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Meliodent Rapid Repair.

Ryc. 24. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Vertex Castapress.

Ryc. 25. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla ProBase Hot.

Ryc. 26. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Selectaplus H.

Ryc. 27. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Meliodent Heat Cure.

Ryc. 28. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej sorpcji dla Vertex RS Rapid Simplified.

Ryc. 29. Porównanie wyników sorpcji dla ProBase Cold i Hot (%wag).

Ryc. 30. Porównanie wyników sorpcji dla Selectaplus i Selectaplus H (%wag).

Ryc. 31. Porównanie wyników sorpcji dla Meliodent Rapid Repair i Meliodent Heat Cure (%wag).

Ryc. 32. Porównanie wyników sorpcji dla Vertex Castapress i RS Rapid Simplified.

Ryc. 33. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla ProBase Cold.

Ryc. 34. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Selectaplus.

Ryc. 35. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Meliodent Rapid Repair.

Ryc. 36. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Vertex Castapress.

Ryc. 37. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla ProBase Hot.

Ryc. 38. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Selectaplus H.

Ryc. 39. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Meliodent Heat Cure.

Ryc. 40. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej DTS dla Vertex RS Rapid Simplified.

Ryc. 41. Porównanie wartości DTS dla ProBase Cold i Hot.

Ryc. 42. Porównanie wartości DTS dla Selectaplus i Selectaplus H.

Ryc. 43. Porównanie wartości DTS dla Meliodent Rapid Repair i Meliodent Heat Cure.

Ryc. 44. Porównanie wartości DTS dla Vertex Castapress i Vertex RS Rapid Simplified.

Ryc. 45. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla ProBase Cold.

Ryc. 46. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Selectaplus.

Ryc. 47. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Meliodent Rapid Repair.

Ryc. 48. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Vertex Castapress.

Rys. 49. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla ProBase Hot.

Rys. 50. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Selectaplus H.

Rys. 51. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Meliodent Heat Cure.

Rys. 52. Graficzne przedstawienie analizy statystycznej mikrotwardości dla Vertex RS Rapid Simplified.