



Mgr inż. Piotr Bolesław Zdziech

**Wpływ oddziaływania wybranych środków chemicznych na strukturę
i właściwości fizykochemiczne mas polimetakrylanowych**

ROZPRAWA NA STOPIEŃ DOKTORA NAUK MEDYCZNYCH

Promotor:

Prof. dr hab. n. med. Beata Czarnecka

Katedra i Zakład Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej
Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Poznań 2020

I.	SPIS SKRÓTÓW	3
II.	WSTĘP	4
1.	Wprowadzenie	4
2.	Rys historyczny poli(metakrylanu metylu)	6
3.	Charakterystyka polimerów	7
3. 1.	Tworzywa akrylanowe	8
3. 2.	Zastosowanie kliniczne tworzyw akrylanowych.....	9
4.	Proces polimeryzacji	10
4. 2.	Polimery usieciowane	11
5.	Skład chemiczny materiałów akrylanowych.....	13
5. 1.	Monomery	13
5. 2.	Inicjatory	14
5. 3.	Środki sieciujące	14
5. 4.	Stabilizatory	14
5. 5.	Barwniki	15
5. 6.	Plastyfikatory	15
5. 7.	Związki nieprzereagowane.....	15
5. 8.	Materiały akrylanowe polimeryzowane krótkoczasowo - szybkopolimeryzujące	16
5. 9.	Materiały akrylanowe polimeryzowane długoczasowo - wolnopolimeryzujące	17
5. 10.	Monomer resztkowy.....	19
6.	Degradacja polimerów	20
6. 1.	Rodzaje degradacji polimerów	20
6. 2.	Inne związki chemiczne uwalniane z protez akrylanowych	21
7.	Higiena protez akrylanowych.....	22
7. 1.	Wprowadzenie.....	22
7. 2.	Mikroorganizmy kolonizujące protezy akrylanowe.....	22
7. 3.	Środki do higieny jamy ustnej i protez.....	24
8.	Środowisko jamy ustnej	27
III.	CEL PRACY.....	29
IV.	MATERIAŁ I METODY	30
1.	Materiały zastosowane do badań.....	30
1. 1.	Materiały akrylanowe - poli(metakrylan metylu)	30
1. 2.	Substancje chemiczne zastosowane do badań.....	32
1. 2. 1.	Związki występujące w środkach do higieny jamy ustnej i protez - produkty komercyjne	32
1. 2. 2.	Związki występujące w artykułach spożywczych – środki spożywcze	32
2.	Metody przygotowania próbek do badań	34
2. 1.	Kształt i wielkość próbek	34
2. 2.	Wykonanie form do polimeryzacji.....	34
2. 3.	Polimeryzacja	35
2. 4.	Ekspozycja próbek na działanie substancji chemicznych	36
3.	Metody badawcze.....	37
3. 1.	Badanie właściwości fizykomechanicznych	37
3.1.1.	Badanie zmiany masy próbek	37
3.1.2.	Badanie wytrzymałości na trzypunktowe zginanie.....	38
3.1.3.	Badanie mikrotwardości	40
3.1.4.	Badanie udatności młotem Charpy'ego	42

3. 2. Badanie właściwości fizykochemicznych	44
3. 2. 1. Spektroskopia w podczerwieni FTIR (Fourier Transformed Infrared)	44
4. Metody analizy statystycznej	46
V. WYNIKI	47
1. Wyniki badań fizykomechanicznych	47
1. 1. Wyniki badań zmiany masy próbek	47
1. 2. Wyniki badań wytrzymałości na trzypunktowe zginanie	60
1. 3. Wyniki testu mikrotwardości	66
2. Wyniki badań fizykochemicznych	78
2.1. Widma w podczerwieni FTIR	78
VI. Dyskusja	83
VI. Wnioski	94
VII. Bibliografia	96
VIII. ANEKS	106
1. Tabele	106
1.1. Spis tabel	106
1.2. Tabele w aneksie	108
2. Ryciny	129
2.1. Spis rycin	129
IX. STRESZCZENIE	132
X. ABSTRACT	136
XI. OGRANICZENIA PRACY	139

I. SPIS SKRÓTÓW

ICI	(Imperial Chemical Industries)
PMMA	polimetakrylan metylu (ang. Poly(Methyl Methacrylate))
MMA	metakrylan metylu (ang. Methyl Metacrylate)
PVP	Poli(winylopirolidon), od (ang. <i>polyvinylpyrrolidone</i>)
FTIR	Transformacja Fouriera zarejestrowanego widma interferencyjnego (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).
CI 42051	Sól wapniowa błękitu patentowego V
HV	Wartość liczbowa twardości wyrażaną w skali Vickersa (ang. Hardness Vickers)
IR	Spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia IR (ang. Infrared Spectroscopy)
ANOVA	Analiza wariancji, ANOVA (ang. <i>analysis of variance</i>)
SD	Wartości odchylenia standardowego(ang. Standard Deviation
MPa	Megapaskal

II. WSTĘP

1. Wprowadzenie

Protezy ruchome częściowe i całkowite odbudowujące brakujące zęby wraz z tkankami miękkimi, są najczęściej wykonywanymi ruchomymi uzupełnieniami protetycznymi. Zadaniem protez dentystycznych jest odtworzenie funkcji żucia w jamie ustnej pacjenta (odbudowa układu stomatognatycznego [67]), jak i poprawa wyglądu estetycznego. Ze względu na cenę i łatwość wykonania, wykonywane są najczęściej z mas polimerowych poli(metakrylanu metylu) utwardzanych na zimno lub gorąco. Masy polimetakrylanowe należą do bardzo dużej i ważnej grupy tworzyw sztucznych stosowanych we wszystkich dziedzinach naszego życia. Otrzymywane są głównie w wyniku polimeryzacji estru kwasu metakrylanowego i w protetyce dentystycznej przeznaczone są do wykonywania zębów akrylowych, płyt protez dentystycznych i napraw. Charakteryzują się wysoką jakością przetwarzania, stabilnością kształtu, koloru i dokładnością dopasowania. Powstają w wyniku procesu polimeryzacyjnego polegającego na łączeniu się wielu cząsteczek płynu, tzw. „monomeru” (zawierającego metyloakrylan metylu 90-95 %, dwumetyloakrylan 4% – środek sieciujący i katalizatora 1%) oraz proszku, tzw. „polimeru” (zawierającego polimetyloakrylan metylu 97,5%, zmiękcacz 1%, nadtlenku dwubenzoilu 0,5%-1,5%, katalizatora 0,6% i pigmentów < 0,1 %).

Ze względu na to, że polimetakrylany przeznaczone są do wieloletniego użytku w środowisku jamy ustnej, zaliczane są do biomateriałów i powinny charakteryzować się biozgodnością. Zgodnie z definicją, biomateriał jest to substancja, która nie jest lekiem i która może być użyta przez różny okres czasu jako część systemu zastosowanego do leczenia, powiększenia lub zastąpienia tkanki, narządu lub czynności ciała [26]. Materiał biozgodny powinien posiadać „zdolność do wywołania właściwej odpowiedzi gospodarza podczas specyficznego zastosowania”. Nie oznacza to, że jest obojętny dla organizmu, ale oczekuje się, że będzie nietoksyczny (dla pacjenta, lekarza dentysty, technika dentystycznego i personelu pomocniczego), nie drażniący jamy ustnej i tkanek zęba, pozbawiony właściwości alergizujących, i nie posiadający właściwości mutagennych ani kancerogenych.

W jamie ustnej, będącej początkowym odcinkiem przewodu pokarmowego następuje wstępna, mechaniczna obróbka pokarmu i przygotowanie go do dalszego trawienia. Spożywana przez pacjenta dieta zostaje rozdrabniana, miażdżona i mieszana ze śliną. Gruczoły ślinowe ułatwiają przechodzenie pokarmu przez gardziel i zapoczątkowują trawienie. Funkcję tę spełniają

dwa rodzaje śliny wydzielanej przez trzy pary gruczołów. Pierwszy typ wydzieliny ma charakter wodnisty i służy do zwilżania i rozpuszczania suchego pokarmu. Drugi typ zawiera śluzowaty mukoproteid umożliwiający cząsteczkom pokarmu zlepianie się w kęs, jego zwilżanie i smarowanie nabłonka przełyku, w celu łatwiejszego przełknięcia pokarmu. Ślina zabezpiecza również nabłonek przed wyschnięciem, oczyszcza go i ułatwia mowę przez zwilżanie języka. Czysta, świeżo wydzielona ślina ma odczyn lekko zasadowy, o pH 7,1 – 7,4, ale ze względu na obecność bakterii produkujących kwasy w jamie ustnej może być lekko kwaśna, o pH 6,8 – 6,5, co stanowi optymalne środowisko do działania amylazy.

Środowisko jamy ustnej jest bardzo zróżnicowane i odwzorowanie czynników mających wpływ na protezy jest bardzo trudne do przeprowadzenia w warunkach laboratoryjnych. Do tych czynników należą; skład i ilości śliny pacjentów, dieta, poziom higieny, w tym rodzaj używanych środków czyszczących.

Zarówno środowisko jamy ustnej, jak i siły okluzyjne wpływają negatywnie na strukturę materiałów z których wykonane są uzupełnienia protetyczne, których właściwości fizyko – chemiczne zmieniają się proporcjonalnie do czasu użytkowania.

Utrzymanie protezy w czystości jest bardzo ważne dla zdrowia pacjenta, estetyki oraz zachowania neutralnego zapachu z ust i wymaga codziennego czyszczenia za pomocą różnych przeznaczonych do tego środków chemicznych takich jak np.: woda, woda utleniona, specjalne tabletki czyszczące (np. Protefix Higiena itp). Brak higieny protez jest przyczyną stanów zapalnych błony śluzowej oraz upośledzenia smaku.

Czyszczenie protez dentystycznych powinno odbywać się po każdym posiłku przez okres od 2 do 5 minut. W tym celu należy używać środków chemicznych w postaci past i proszków specjalnie do tego przeznaczonych, które powinny posiadać właściwości przeciwbakteryjne, polerujące i odwanające. Powszechnie stosowane środki sanitarne najczęściej nie nadają się do czyszczenia protez, gdyż zawierają związki chemiczne uszkadzające materiał z jakiego wykonane są uzupełnienia protetyczne. Mogą również zostać wchłonięte przez materiał protetyczny, a następnie wydzielane, przez co być szkodliwe dla tkanek jamy ustnej.

Określenie wpływu długotrwałego oddziaływania wybranych składników diety oraz powszechnie stosowanych środków do czyszczenia i dezynfekcji protez na strukturę i wybrane właściwości fizyko-mechaniczne materiałów, z których wykonane są uzupełnienia protetyczne oraz ich napraw, pozwoli na zrozumienie mechanizmów mogących prowadzić do uszkodzenia tych

materiałów i jak się wydaje, umożliwi zaproponowanie procedur higienicznych, a także zaleceń dietetycznych w celu przedłużenia okresu użytkowania protez [40, 41, 57].

2. Rys historyczny poli(metakrylanu metylu)

Po raz pierwszy kwas akrylowy w procesie laboratoryjnym uzyskano w roku 1843, a kwas metakrylowy w roku 1865. W roku 1901 niemiecki uczoney dr Otto Röhm opublikował pracę „O produktach polimeryzacji kwasu akrylowego”, opisującą własności polimerów uzyskanych w trakcie prowadzonych przez niego badań. Polimetakrylan metylu został odkryty na początku 1930 roku przez brytyjskich chemików Rowland Hill i John Crawford w Imperial Chemical Industries (ICI) w Anglii i zarejestrowany pod nazwą pleksiglasu. W tym samym okresie czasu, chemik Otto Röhm and Haas AG w Niemczech przeprowadzili próby w celu wytworzenia szkła hartowanego na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu między dwoma warstwami szkła. Zarówno Perspex i pleksiglasu zostały skomercjalizowane pod koniec 1930 roku. W Stanach Zjednoczonych, EI du Pont de Nemours & Company (obecnie DuPont Company) został wprowadzony własny produkt pod nazwą Lucite. W 1935 roku przez firmę ICI zostało zaprezentowane nowe tworzywo poli(metakrylan metylu) – PMMA [84]. Ze względu na doskonałą przezierność, na początku był stosowany w przemyśle zbrojeniowym. W 1936 ICI Akryl (teraz Lucite International) rozpoczął się pierwszy komercyjny produkcję akrylowego szkła bezpiecznego. W czasie II wojny światowej obie siły alianckie i Axis wykorzystywały szkło akrylowe do wykonywania peryskopów łodzi podwodnych i szyb (kokpitów) samolotów. Okazało się, że uszkodzenia oczu pilotów powstałe w czasie walk powietrznych przez odłamki PMMA były o wiele mniejsze, w porównaniu do szkła, gdyż wykazywały biozgodność z ludzkimi tkankami w porównaniu do szkła [103]. W stomatologii po raz pierwszy wykorzystano PMMA do uzupełnień wykonywanych za pomocą metody wtryskowej.

Ważnym wydarzeniem historii PMMA było opublikowanie w roku 1935 niemieckiego patentu pod nazwiskiem Kultzera [87]. Odkrycie polegało na zmieleniu płyt z poli(metakrylanu metylu), a następnie połączeniu z metakrylanem metylu [74]. W 1937 roku materiał ten został po raz pierwszy wprowadzony pod nazwą Paladon. W latach czterdziestych na rynek wprowadzono następne tworzywa akrylowe o nazwie Stilon, Lumacryl i Protex. Pierwsze próby zastosowania tworzywa akrylowego w kolorze zębów przeznaczonego do wykonywania koron i mostów podjęto w 1941 roku. Na początku lat pięćdziesiątych został opracowany materiał polimeryzujący w

temperaturze pokojowej, w którym wykorzystano reakcję pomiędzy nadtlenkami, a aminami aromatycznymi [42].

Podczas syntezy polimerów akrylowych początkowo dodawano do nich plastyfikatory, aby skrócić czas przygotowania masy oraz zwiększyć elastyczność, jednak zawarte dodatki miały tendencję do wymywania się z powierzchni tworzywa. Pod koniec lat 80 XX w. wprowadzono do procesu polimeryzacyjnego nowy typ plastyfikatorów, które wbudowywały się w strukturę tworzywa. W tworzywach stosowano także barwniki oparte na solach metali, w tym ciężkich, które powodowały uczulenia. W późniejszym okresie zostały one zamienione na tlenki żelaza oraz tytanu, które są obojętne dla zdrowia człowieka.

W następnych latach tworzywa akrylowe polimeryzowane na zimno przeszły modyfikacje polegające na zastąpieniu szkodliwych amin trzeciorzędowych (odpowiedzialnych za zmiany koloru na "marchewkowy") na pochodne kwasu barbiturowego oraz czwartorzędowymi solami amonowymi.

Próby zastąpienia poli(metakrylanu metylu) tworzywami elastycznymi ze względu na skomplikowany proces ich przetwarzania, nie doprowadziły do wyeliminowania metakrylanu metylu ze stomatologii. Tworzywa akrylowe ciągle polegają na modyfikacjach, mającym na celu zwiększenie ich wytrzymałości i odporności na środowisko jamy ustnej, w tym flory bakteryjnej i środków higienicznych i pozostają nadal głównymi materiałami służącym do wykonywania ruchomych uzupełnień protetycznych oraz aparatów ortodontycznych [40, 73, 85].

3. Charakterystyka polimerów

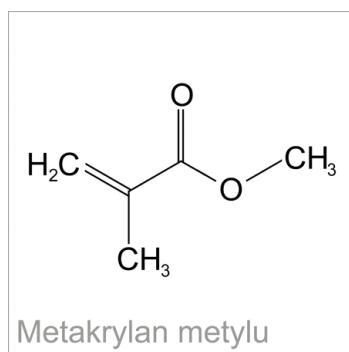
Polimerami określane są związki wielocząsteczkowe zbudowane z regularnych lub nieregularnych ugrupowań jednostek o jednakowej budowie zwanymi merami, połączone ze sobą chemicznymi wiązaniami kowalencyjnymi. Stopień polimeryzacji określany jest przez liczbę merów w cząsteczce. Związki zbudowane z kilku merów i mające niewielką masę cząsteczkową, nazywane są oligomerami, zaś zbudowane z większej liczby merów, mające dużą masę cząsteczkową, nazywane są polimerami wielocząsteczkowymi. Jeżeli w cząsteczce polimeru występują jedynie mery jednego rodzaju (wywodzące się z jednego monomeru) polimer określany jest związkiem homopolimerowym. W przypadku, gdy w cząsteczce polimeru występuje więcej niż jeden rodzaj meru, określany jest on związkiem kopolimerowym [68, 90, 91].

Cząsteczki wchodzące w skład polimeru mogą mieć różną budowę, kształt i liczbę grup funkcyjnych, zależną od charakteru syntezy monomerów. Monomery o liczbie grup funkcyjnych większej niż 2 tworzą strukturę rozgałęzioną lub trójwymiarową - usieciowaną.

Polimery charakteryzuje się najczęściej na podstawie średniej masy cząsteczkowej - długości poszczególnych łańcuchów, polidispersji, temperatury płynięcia oraz właściwości mechanicznych i elektrycznych. Ponadto polimery różnić się mogą kolejnością i sposobem łączenia się poszczególnych merów w łańcuchy polimerów oraz stopniem polimeryzacji - stopniem konwersji [17, 24, 32, 66, 86].

3. 1. Tworzywa akrylanowe

W stomatologii i w protetyce używa się wiele rodzajów tworzyw sztucznych określanych mianem polimerów. Najczęściej stosuje się polimery akrylu (tworzywa akrylanowe), które są długołańcuchowymi molekułami metakrylanu metylu (ryc. 1) powstającymi w wyniku wolnorodnikowej reakcji polimeryzacji addycyjnej.



Ryc. 1. Metakrylanu metylu.

Tworzywa akrylanowe stosowane w laboratoriach protetycznych mogą być zarówno twarde i sztywne, jak również miękkie i elastyczne. Wybór rodzaju zastosowanego materiału uzależniony jest od warunków klinicznych w jamie ustnej pacjenta. Akrylany najczęściej stosowane są do wykonywania zębów i płyt protez ruchomych, aparatów ortodontycznych oraz ich napraw. Stosowane są także do wykonywania tymczasowych koron akrylowych oraz do licowania

mostów metalowych, które są o wiele tańsze od uzupełnień stałych opartych na materiałach ceramicznych i metalowo-ceramicznych [17, 31, 68, 107].

Tworzywa akrylanowe produkowane są w różnych postaciach, takich jak: proszki, płyny, arkusze, żele lub płytki. Najczęściej stosowane są w postaci płynu i proszku, co umożliwia łatwiejsze wykonanie uzupełnień protetycznych (protez całkowitych lub częściowych) lub aparatów ortodontycznych [24, 25, 66, 69, 94, 118].

Tworzywa akrylanowe stosowane w technice stomatologicznej ze względu na czas polimeryzacji dzielimy na:

- a) polimeryzujące krótkoczasowo (temperatura pokojowa)
- b) polimeryzujące średniczasowo
- c) polimeryzujące długoczasowo (w wysokich temperaturach)

Tworzywa akrylanowe stosowane w technice dentystycznej ze względu na aktywację procesów utwardzania dzielimy na:

- a) chemoutwardzalne,
- b) termoutwardzalne
- c) światłoutwardzalne.

3. 2. Zastosowanie kliniczne tworzyw akrylanowych

Mimo coraz bardziej dynamicznego rozwoju stomatologii, a w szczególności wprowadzenia uzupełnień protetycznych opartych na wszczepach kostnych (implantach), protezy zębowe wykonywane z masy akrylanowej, ze względu na cenę i szybkość wykonania są nadal najczęściej stosowanymi uzupełnieniami protetycznymi. Protezy oprócz walorów kosmetycznych, służą głównie do rehabilitacji układu stomatognatycznego, szczególnie u pacjentów u których stwierdzono bardzo trudne i złożone warunki zgryzowe [4, 67]. Również aparaty ortodontyczne ruchome oprócz elementów metalowych (druty i zamki) wykonane są z masy akrylowej (szybkopolimeryzującej). Badania epidemiologiczne ujawniły, że prawie 4% Polaków w wieku 35–44 lat nie posiada ani jednego zęba natomiast w wieku od 65 do 74 lat problem bezzębności dotyka ponad 40% polskiego społeczeństwa. Z uzyskanych informacji wynika, że w ramach NFZ od stycznia 2016 r. do października 2016 r. wykonano 354346 protez całkowitych, 328232 protez częściowych i 125957 aparatów ortodontycznych [4, 24, 25, 35, 60, 66].

4. Proces polimeryzacji

4.1. Charakterystyka procesu polimeryzacji

Polimeryzacja jest procesem chemicznym, w wyniku którego związki o małej masie cząsteczkowej zwane monomerami lub mieszaninami kilku takich związków, reagują ze sobą, aż do wyczerpania wolnych grup funkcyjnych, w wyniku czego powstaje jeden związek wielocząsteczkowy. Szybkość polimeryzacji uzależniona jest od kilku czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie oraz ilość i rodzaj inicjatora lub katalizatora. W czasie procesu reakcji polimeryzacji można wyróżnić trzy etapy: inicjację reakcji, propagację i terminację (zakończenie) [109].

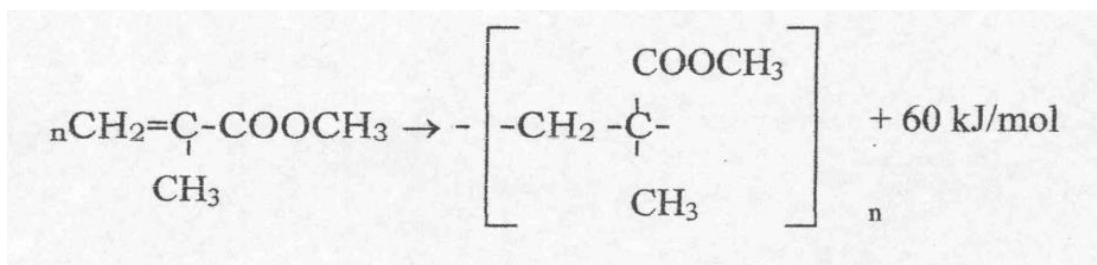
Tworzywa akrylanowe otrzymuje się na drodze polimeryzacji o charakterze addycyjnym, która jest reakcją egzotermiczną aktywowaną chemicznie, termicznie lub pod wpływem światła.

Polimeryzacja addycyjna przebiega przy wykorzystaniu wolnych rodników i zachodzi pomiędzy monomerami (jednorodnymi lub niejednorodnymi) zawierającymi wiązania podwójne C=C. Monomery te łączą się z sobą dzięki rozpadowi wiązań podwójnych tworząc nowy związek – polimer. W trakcie polimeryzacji addycyjnej nie wydzielają się małowcząsteczkowe produkty uboczne. Taka reakcja zachodzi w wielu polimerach stosowanych w stomatologii, również w związkach winylowych, które zawierają podwójne wiązania między atomami węgla.

Innym rodzajem polimeryzacji jest polimeryzacja kondensacyjna, polegająca na reakcji grup funkcyjnych monomerów, w wyniku której dochodzi do utworzenia makrocząsteczki (polimeru) oraz innych małych cząsteczek będących produktami ubocznymi (np. wody, chlorowodoru, amoniaku). Podczas kondensacji wzrost powstającego łańcucha makrocząsteczki odbywa się stopniowo i na ogół gwałtownie. W każdym stadium reakcji tworzą się produkty przejściowe, dające się wyodrębnić. Ten rodzaj polimeryzacji nie był wykorzystany w niniejszej pracy [108, 115].

Polimeryzacja jest reakcją o charakterze rodnikowym. Inicjatorem procesu polimeryzacji materiałów termoutwardzalnych, przekształcającym materiał wyjściowy (polimer i monomer) w ciało stałe jest nadtlenuk organiczny (zwykle nadtlenuk benzoilu), który rozkłada się do wolnych rodników pod wpływem ogrzewania. Temperatura ok 74°C doprowadza do rozkładu inicjatora. Pod wpływem wolnych rodników wiązania typu π w cząsteczkach monomerów "pękają" i łącząc się z analogicznymi wiązaniami innych cząsteczek tworzą struktury polimeryczne - makrocząsteczki.

W przypadku materiałów chemoutwardzalnych aktywatorem procesu polimeryzacji jest amina organiczna, która w temperaturze pokojowej powoduje rozkład nadtlenu benzoilu. Materiały światłoutwardzalne jako aktywator wykorzystują falę elektromagnetyczną o długości w zakresie ultrafioletu lub widma widzialnego, która doprowadza do uwolnienia wolnych rodników z alfa-dwuketonu i aminy trzeciorzędowej będących inicjatorami [24, 25, 35, 50, 66, 109]. Polimeryzacja metakrylanu metylu (MMA) jest reakcją egzotermiczną. W jej wyniku powstaje poli(metakrylan metylu) (PMMA) oraz ciepło, przebieg reakcji przedstawiono na rycinie 2.



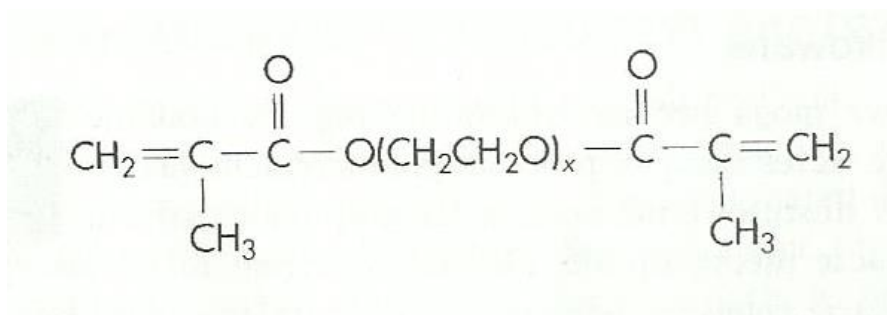
Ryc. 2. Reakcja polimeryzacji poli(metakrylanu metylu).

4. 2. Polimery usieciowane

W przypadku gdy monomery zawierają więcej niż dwa wiązania podwójne, reagując ze sobą tworzą polimer usieciowany. Taki polimer, zawierający wiązania poprzeczne ma przestrzenną strukturę sieciową a nie tylko liniową, przez co zwiększa się jego sztywność i zmniejsza zdolność do absorpcji wody. Polimery usieciowane są też o wiele bardziej odporne na działanie rozpuszczalników organicznych, które powodują pęknięcia na powierzchni protezy. Przykładem takiego rozpuszczalnika organicznego jest aceton, obecny w wydychanym powietrzu przez pacjentów z nieustabilizowaną cukrzycą.

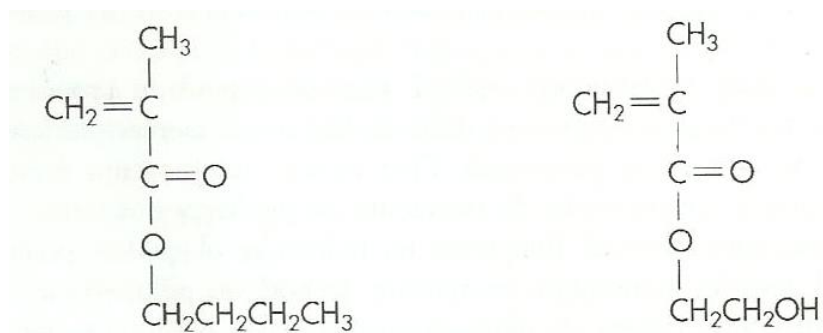
Tworzywa akrylanowe, w których stosuje się monomery z grupami reaktywnymi na obu końcach, zwanymi dimetakrylanami (Ryc. 3), używane są do licowania mostów. Dimetakrylan glikolu trój- i cztero- etylenowego z powodu niskiej lotności (niskie ciśnienie parowania) w temperaturach 100 - 150°C umożliwia przeprowadzenie procesu polimeryzacji w wyższych temperaturach, bez ryzyka uzyskania materiału porowatego, które to ryzyko pojawia się w przypadku zastosowania monomerów o wysokim ciśnieniu parowania.

Dodatkowo akrylany o dużym usieciowaniu dają się łatwiej polerować i kształtować.



Ryc. 3. Dimetakrylan glikolu - przykład polimeru usieciowanego.

Poli(metakrylan metylu) zawierający tylko jeden rodzaj merów nazywa się często homopolimerem. W przypadku, gdy w wyniku modyfikacji poli(metakrylan metylu) zawiera dwa lub więcej rodzajów merów, określany jest kopolimerem. Głównym powodem stosowania kopolimerów są ich szczególne, lepsze własności fizyczne, których nie posiadają homopolimery i ich proste mieszaniny zawierające te same mery [7, 11, 25, 36].



Ryc. 4. Metakrylan butylu oraz metakrylan hydroksyetylu.

Przedstawione powyżej monomery (ryc. 4) reagują z metakrylanem metylu, w wyniku czego powstają kopolimery zawierające dwa dodatkowe rodzaje związków przypadkowo rozmieszczonych wzdłuż łańcucha polimeru. Polimeryzacja metakrylanu metylu z metakrylanem butylu prowadzi do utworzenia kopolimeru o zwiększonej odporności na pękanie pod wpływem niekontrolowanych obciążeń.

Polimery akrylanowe są modyfikowane przez dodawanie związków lub dodatków, które nie mają wpływu na proces polimeryzacji i w nim nie uczestniczą, a stosowane w odpowiedniej

ilości mogą powodować, że pod wpływem temperatury materiał w jamie ustnej stanie się miękki i elastyczny.

Polimery naturalne i sztuczne modyfikuje się zwykle w celu zmiany ich własności użytkowych. Można w ten sposób zmienić ich rozpuszczalność, własności powierzchniowe, barwę itp. Dodatek ftalanu butylu (tłuszczów) wpływa na plastyfikację, a odpowiednia jego ilość powoduje, że materiał staje się elastyczny. Tak uplastycznione akrylany są stosowane w stomatologii zwykle jako tymczasowe podścielenia do protez ruchomych, ze względu na to, że po pewnym czasie ulegają utwardzeniu, gdyż ślina wypłukuje plastyfikatory tłuszczowe odpowiedzialne za elastyczność materiału. Dodatek gumy butadienowo-styrenowej do tworzyw akrylowych poprawia odporność na pękanie tak otrzymanych protez, które dzięki temu cechują się pięciokrotnie większą wytrzymałością w porównaniu z protezami uzyskanymi ze standardowych tworzyw akrylowych. Elastyczne akrylany stosowane są również u pacjentów z wrażliwą śluzówką lub z uczuleniem na monomer reszkowy [25, 68, 103].

5. Skład chemiczny materiałów akrylanowych

5. 1. Monomery

Monomery są cząsteczkami, z których w wyniku polimeryzacji powstaje polimer. Najpopularniejszymi i najczęściej stosowanymi w protetyce stomatologicznej monomerami są akrylany, metakrylany, ich oligomery i kopolimery. Jednak podstawowym, a zarazem głównym składnikiem płynu występującym w większości materiałów protetycznych jest metakrylan metylu (MMA) – łatwopalna, bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu i o temperaturze wrzenia wynoszącej 100,3°C.

Podczas procesu polimeryzacji dochodzi do zmniejszenia odległości między cząsteczkami monomerów w porównaniu do cieczy składającej się tylko z monomerów, w wyniku tego następuje zjawisko skurczu, powodujące zmniejszanie się objętości polimeryzującego tworzywa [105, 120]. Dla monomeru MMA skurcz ten jest znaczny i wynosi około 21% objętościowo. Taka wielkość skurczu dyskwalifikuje czysty monomer metakrylanowy jako materiał stosowany w protetyce stomatologicznej, gdyż wykonane z niego uzupełnienie protetyczne byłoby niedokładne. W celu ograniczenia skurczu wprowadza się do płynnego monomeru częściowo spolimeryzowany materiał w postaci proszku, w wyniku czego wielkość skurczu dla tak uzyskanej masy akrylowej wynosi około 7% objętościowo i około 2% liniowo. Poprzez odpowiednie techniki puszkowania i

dłuższy proces polimeryzacji, wartości tę można jeszcze zdecydowanie zmniejszyć [1, 24, 27, 52, 103, 121,122].

5. 2. Inicjatory

Inicjator jest to związek chemiczny zapoczątkowujący reakcję chemiczną. W odróżnieniu od katalizatora, inicjator zużywa się bezpowrotnie w trakcie reakcji. Inicjatory ulegają zazwyczaj rozkładowi z wydzieleniem jonów lub rodników, które reagują z jednym z substratów trwale się do niego przyłączając, co zmienia właściwości substratu, powodując, że staje się on rodnikiem. Najczęściej stosowanym inicjatorem procesu polimeryzacji jest 0.2 - 0.5% nadtlenek benzoilu, który jest rozkładany do wolnych rodników przez aktywację. Aktywatorem rozkładu może być wysoka temperatura, dodatek organicznej substancji chemicznej np. aminy trzeciorzędowej, która powoduje rozkład nadtlenu w temperaturze pokojowej lub światło widzialne o długości fali 460 - 480 nm. Reakcja polimeryzacji przebiega do czasu, aż aktywne cząsteczki inicjatora ulegną zużyciu [1,22, 24, 25, 44, 55, 83].

5. 3. Środki sieciujące

Środki sieciujące służą do wytwarzania poprzecznych wiązań między łańcuchami polimerów. Polimer usieciowany powstaje w wyniku dodania do monomeru innych jednostek monomeru zawierających podwójne wiązania reaktywne np. glikolu dimetakrylanowego. Dodatek monomerów z podwójnym wiązaniem powoduje zmianę właściwości fizykochemicznych i mechanicznych poszczególnych materiałów polimerowych. Polimery usieciowane mają wyższą temperaturę zeszklenia, odporność cieplną i chemiczną, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie [1, 23, 24, 25].

5. 4. Stabilizatory

Stabilizatory mają na celu zapobieżenie spontanicznej polimeryzacji monomerów w płynie pod wpływem różnego rodzaju bodźców, np. utleniania się monomeru z upływem czasu. Tego typu stabilizatory mają powinowactwo do tlenu, eliminują wolny tlen z płynu i opóźniają procesy starzenia materiałów, przez co wydłuża się ich przydatność do użytku w zastosowaniu klinicznym.

Wyróżniamy dwa najważniejsze rodzaje stabilizatorów: antyutleniacze i fotostabilizatory.

Antyutleniacze, do których zaliczamy, antyutleniacze fenylowe, aminowe, siarkowe i fosforanowe, stosowane są do zapobiegania niepożądanym procesom utleniania. Natomiast fotostabilizatory to związki chemiczne, które łatwo absorbują promienie świetlne i równocześnie nie tworzą wolnych rodników, a tym samym ograniczają ryzyko rozpoczęcia reakcji polimeryzacji w przypadku naświetlania materiału promieniami słonecznymi [1, 24, 84].

5. 5. Barwniki

Ze względu na fakt, że poli(metakrylan metylu) jest substancją przezroczystą o jasno-żółtawym zabarwieniu w materiałach akrylanowych stosuje się różne rodzaje barwników w celu uzyskania koloru protezy odpowiadającego kolorowi naturalnych tkanek – zębów lub dziąseł. Obecnie stosowane są wyłącznie pigmenty organiczne nie zawierające kadmu. Dodatek zabarwionych włókien syntetycznych – nylonowych lub akrylowych – pozwala symulować struktury anatomiczne, takie jak drobne naczynia [15, 37].

5. 6. Plastyfikatory

Polimery akrylanowe mogą być modyfikowane przez dodawanie związków chemicznych, które nie uczestniczą w procesie polimeryzacji np. ftalan dibutyłu wpływa na plastyfikację polimeru.

Plastyfikatory dodawane w ilościach do 10% ułatwiają polimeryzację, natomiast dodatek powyżej 50% wpływa na właściwości fizyczne tworzywa, nadając mu elastyczność. Działanie plastyfikatora polega na wnikanii między łańcuchy polimerowe z równoczesnym ich rozsunieniem, dzięki czemu mogą one swobodnie przesuwać się względem siebie. Uplastycznione akrylany są stosowane jako tymczasowe masy do podścieleń protez ruchomych, ulegają one jednak stopniowo utwardzeniu, gdyż plastyfikatory są wypłukiwane w środowisku jamy ustnej [24, 27, 32, 90, 92].

5. 7. Związki nieprzereagowane

Monomer – metakrylan metylu – nigdy nie ulega polimeryzacji w 100% co skutkuje tym, że pozostaje tzw. monomer reszkowy. Ponadto nie wszystkie związki wchodzące w skład proszku i płynu materiału na bazie polimerów akrylanowych, ulegają związaniu podczas procesu

polimeryzacji. Inicjatory i przyśpieszacze reakcji, plastyfikatory, barwniki, związki zmniejszające transparentność oraz stabilizatory ultrafioletu nie wbudowują się w sieć poli(metakrylanu metylu) [100]. Takimi związkami nieprzereagowanymi, znajdującymi się w składzie materiałów do produkcji protez na bazie poli(metakrylanu metylu) są nadtlenuk benzoilu (inicjator) i N,N-dimetylo toluidyna (przyspieszacz reakcji), ftalan dibutyłu (plastyfikator), pigmenty organiczne oraz salicylan fenylu (fotostabilizator ultrafioletu) [15].

5. 8. Materiały akrylanowe polimeryzowane krótkoczasowo - szybkopolimeryzujące

Tworzywa akrylanowe polimeryzowane krótkoczasowo (szybkopolimeryzujące), polimeryzujące na zimno, są stosowane głównie do napraw protez ruchomych oraz do wykonawstwa protez częściowych i całkowitych metodą wlewową lub wtryskową.

Materiały akrylanowe szybkopolimeryzujące charakteryzują się krótkim przebiegiem polimeryzacji, który zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury otoczenia materiału i trwa od 5 do 15 minut. Przebieg polimeryzacji masy akrylanowej polega na zastosowaniu tzw. układu Redox, czyli układu oksydacyjno-redukcyjnego, polegającego na zastosowaniu aktywatora reakcji, czyli aminy trzeciorzędowej (N, N-dimetylo-p-toluidyna, N, N-dihydroksyetylo-p-toluidyna) reagującej z nadtlenukiem benzoilu w wyniku czego powstają wolne rodniki. Promotorem procesu jest alkohol etylowy, który ma za zadanie przyśpieszenie przebiegu tej reakcji [19, 30]. W przypadku mas szybkopolimeryzujących, ziarna polimeru (proszku) muszą być dużo drobniejsze, aby powierzchnia polimeru była zdolna do przyjęcia płynu (monomeru), co ma związek z ilością pozostającego po zakończeniu reakcji monomeru resztkowego.

Jeżeli chodzi o praktyczne przeprowadzenie procesu polimeryzacji wygląda to następująco: pierwszym krokiem przygotowującym tworzywo akrylanowe do polimeryzacji jest zmieszanie w odpowiednich proporcjach (zgodnie z zaleceniami producenta) proszku polimerowego z płynem monomerowym, w których znajdują się wszystkie wspomniane wcześniej składniki materiału wraz z inicjatorem.

W technice laboratoryjnej rozróżnia się 6 faz polimeryzacji wstępnej:

1. Faza mokrego piasku – polega na częściowym rozpuszczaniu polimeru w płynie, charakteryzuje się tym, że w czasie unoszenia rozrobionej masy na nożyku lub łopatkę, masa nie rozlewa się. Po wymieszaniu naczynie należy natychmiast zamknąć, aby nie dopuścić do wyparowania monomeru.

2. Faza pęcznienia - polega ona na tym, że powierzchniowa twarda otoczka ziaren proszku zostaje rozpuszczona i płyn zaczyna wnikać do wnętrza ziaren polimeru. Czas pęcznienia trwa 10 - 15 minut i następuje wchłonięcie płynu przez proszek

3. Faza rozklejania - zachodzi tutaj reakcja chemiczna, polegająca na pękaniu podwójnych wiązań węgla i łączenia się krótkich łańcuchów. W tej fazie nadmiar polimeru wypierany jest na powierzchnię.

4. Faza nitek - powstają długie łańcuchy widoczne jako nitki, masa jest bardzo lepka. Charakteryzuje się tym, że po pobraniu niewielkiej ilości materiału z naczynia lub nawet po zanurzeniu w nim łopatką, ciągną się cienkie, długie nitki.

5. Faza ciasta - znikają nitki, masa jest matowa i łatwo się oddziela od naczynia. Charakteryzuje się tym, że masa jest plastyczna, nadaje się do formowania (tworzywo można dowolnie formować, sklejać i rozklejać i tej fazie należy wprowadzić do formy gipsowej).

6. Faza gumy- masa nie nadaje się do formowania, ponieważ tworzywo staje się gumowate, trudne do rozdzielania i niemożliwe do sklejenia. Poza tym podczas próby formowania masy w tej fazie generowane są naprężenia wewnątrzstrukturalne.

Proces przebiegu faz polimeryzacji powinien przebiegać w szczelnie zamkniętym szklanym lub porcelanowym naczyniu. Bardzo istotne jest zastosowanie prawidłowych proporcji składników proszku i płynu. Nadmiar monomeru wydłuża czas polimeryzacji, zwiększa skurcz polimeryzacyjny i może powodować uczulenie u pacjenta.

Zakończenie polimeryzacji powinno być przeprowadzone zgodnie z zaleceniami producenta, w specjalnych polimeryzatorach pod ciśnieniem 2,0 - 3,0 bara, w określonym czasie i temperaturze 35-40°C.

Głównymi wadami materiałów szybkopolimeryzujących jest wysokie stężenie (około 4%) monomeru resztkowego, powodujące zmniejszoną wytrzymałość na pęknięcie i małą stabilność barwy [13, 26, 35, 70, 116].

5. 9. Materiały akrylanowe polimeryzowane długoczasowo - wolnopolimeryzujące

Materiały akrylanowe polimeryzowane w długim czasie (wolnopolimeryzujące), z przebiegiem procesu na gorąco, stosowane są do wykonywania protez częściowych, całkowitych lub zębów. Występują w postaci proszku i płynu, które należy zmieszać i poddać działaniu wysokiej temperatury w celu zakończenia procesu polimeryzacji.

Głównym składnikiem materiałów długoczasowych jest proszek składający się z polimeru lub kopolimeru metakrylanu metylu modyfikowanego metakrylanem etylu, butylu lub styrenu. Stosowanymi inicjatorami są nadtlenek bezoilu lub diizobutyloazonitryl, które są środkami utleniającymi i po połączeniu z płynem pod wpływem wysokiej temperatury rozkładają zawarte tam reduktory takie jak hydrochinon czy pirogalol, co prowadzi do uwolnienia wolnych rodników przyczyniając się do rozpoczęcia reakcji polimeryzacji. Oprócz wymienionych inicjatorów do proszków dodaje się także tlenki cynku i tytanu w celu uzyskania przejrzystości masy oraz plastyfikatory (ftalan dibutyłu) jako zmiękczacze.

Płyn w swoim składzie zawiera metakrylan etylu, chlorek winylu oraz stabilizator, którym jest hydrochinon mający na celu zapobiegać samorzutnej polimeryzacji podczas jego przechowywania. Do płynu dodawane są również związki sieciujące, takie jak dimetakrylan glikolu etylenowego. Aby zmniejszyć przepuszczalność dla promieni rentgenowskich do akrylanów dodaje się sole baru i bizmutu, które niestety obniżają wytrzymałość materiału i zwiększają absorpcję wody. Należy pamiętać, że pozostający po polimeryzacji monomer resztkowy wpływa szkodliwie na tkanki i może działać alergizująco na organizm.

Laboratoryjne fazy polimeryzacji wstępnej przebiegają identycznie jak w przypadku tworzyw polimeryzowanych krótkoczasowo. Jedynie zakończenie polimeryzacji akrylanów przebiega w otoczeniu wyższej temperatury (od 50°C do 100°C). Podczas procesu zakończenia polimeryzacji, należy przestrzegać określonych zasad dotyczących stopniowego podnoszenia temperatury, gdyż polimeryzacja jest reakcją egzotermiczną i istnieje niebezpieczeństwo wzrostu temperatury powyżej punktu wrzenia monomeru, co może inkludować powstanie porowatości masy akrylowej.

Tworzywa polimetakrylanowe polimeryzowane długoczasowo możemy podzielić na:

- a) polimeryzowane w łaźni wodnej w temperaturze 50°C przez 12 godzin.
- b) polimeryzowane w łaźni wodnej w temperaturze 100°C przez 2 godziny.

Po zakończeniu procesu polimeryzacji, polimetakrylan metylu znajdujący się w formie gipsowej umieszczonej w puszcze polimeryzacyjnej musi zostać ostudzony do temperatury pokojowej.

Polimeryzacja długoczasowa przy użyciu łaźni wodnej jest najczęściej stosowaną metodą w wykonawstwie protez zębowych. Jej największą zaletą jest mała ilość monomeru resztkowego, zwiększona wytrzymałość na pękanie i stabilność barwy w spolimeryzowanej masie akrylowej, w porównaniu do akrylanów polimeryzowanych krótkoczasowo [1, 13, 24, 35, 51, 69, 101].

5. 10. Monomer resztkowy

W wyniku procesu polimeryzacji dochodzi do przereagowania metakrylanu metylu w usieciowany poli(metakrylan metylu), z pozostawieniem jednak niewielkich ilości monomeru wyjściowego to jest tzw. monomeru resztkowego [5, 7, 11, 16, 28, 35, 50, 59, 112, 120]. Akrylany polimeryzowane na zimno zawierają większą ilość monomeru resztkowego w porównaniu z akrylanami polimeryzowanymi na gorąco. Pozostawanie monomeru resztkowego może także wynikać z nieprawidłowego postępowania z tworzywem podczas przeprowadzania procesu polimeryzacji. Jest to ważna kwestia, gdyż monomer jest uznawany za substancję o działaniu toksycznym i alergizującym, zarówno dla pacjentów jak i techników dentystycznych [3, 15, 95, 100, 107].

Drogą przedostawania się monomeru do organizmu może być skóra i/lub błona śluzowa jamy ustnej jak i układ oddechowy. W przypadku pacjentów istotne znaczenie ma ilość monomeru resztkowego uwalnianego do środowiska jamy ustnej, a następnie do przewodu pokarmowego. Dane wykazały, że zawartość monomeru resztkowego w ślinie zależy od procesu polimeryzacji (temperatury i czasu) oraz rodzaju użytego materiału. Zmniejszanie zawartości tego związku w nowych protezach powinno być celem dla techników dentystycznych. Rodzaj materiału poli(metakrylanowego) oraz sposoby przeprowadzenia polimeryzacji wpływają na końcową ilość wolnego monomeru w spolimeryzowanym tworzywie. Norma ISO 1567 zakłada górną granicę 2,2 % wagowych zawartości wolnego monomeru w tworzywie spolimeryzowanym metodą termiczną, a dla szybkopolimerów polimeryzowanych w temperaturze pokojowej granica ta wynosi 4,5% [80].

W celu uzyskania tworzywa akrylowego, które po spolimeryzowaniu zawiera jak najmniej monomeru resztkowego poleca się zastosowanie metod przedłużonej polimeryzacji termicznej, a następnie umieszczenie gotowej protezy w wodzie o temperaturze pokojowej na 24 godz. lub cieplej wodzie (około 50°C) na minimum 1 godz. Ograniczenie stosowania żywic szybkopolimeryzujących, szczególnie u pacjentów uczulonych, oraz stosowanie tworzywa szybko polimeryzującego w formie zamkniętych kapsułek również przyczynia się do zmniejszenia zawartości polimeru resztkowego. W celu zminimalizowania szkodliwego wpływu monomeru resztkowego, wydzielającego się z protezy, ważne jest udzielanie pacjentowi informacji, aby przez kilka nocy przechowywał protezę w naczyniu z wodą. W razie konieczności polimeryzacji

tworzyw bezpośrednio w jamie ustnej pacjenta należy izolować błonę śluzową i/lub zęby, np. wazeliną, a końcową polimeryzację przeprowadzać pod bieżącą ciepłą wodą. Istotne jest ograniczenie bezpośredniego kontaktu pacjenta z szybkopolimerem przez wykonanie napraw i podścieleń protez metodą pośrednią.[75,52]

6. Degradacja polimerów

6. 1. Rodzaje degradacji polimerów

W tworzywach sztucznych można wyróżnić trzy procesy niszczenia łańcuchów polimerowych polegające na: depolimeryzacji, degradacji i destrukcji.

Reakcja depolimeryzacji jest odwrotnością polimeryzacji i polega na rozkładzie polimeru na monomery lub oligomery pod wpływem czynników hydrolizujących lub termicznych.

Degradacja jest częściowym rozpadem polimeru na fragmenty o wielkości masy cząsteczkowej nie mniejszej niż produkt wyjściowy czyli monomer. Degradacja może być zainicjowana przez czynniki fizyczne (naprężenia, promieniowanie rentgenowskie, promieniowanie UV, ciepło), chemiczne (silnie reagujące roztwory, tlen) a także biologiczne. Proces ten może prowadzić do nieodwracalnego pogorszenia lub utraty właściwości fizykochemicznych materiału.

Destrukcyjna polega na rozpadzie łańcuchów polimerowych i wydzieleniu niskocząsteczkowych związków, innych niż monomer. Destrukcyjną polimeru wywołują czynniki fizyczne (promienie świetlne i wysokoenergetyczne oraz ciepło) i chemiczne (zasady, kwasy, tlen).

Degradacja biologiczna, na którą jest narażony również poli(metakrylan metylu), obejmuje oprócz czynników fizycznych wiele procesów o charakterze chemiczno-biologicznym. Biologiczna degradacja modyfikuje strukturę chemiczną polimeru, zmienia jego właściwości fizykochemiczne oraz mechaniczne. Związana jest z niszczeniem polimerów wywołanym działaniem enzymów wydzielanych przez obecne na ich powierzchni mikroorganizmy, takie jak bakterie i grzyby. W wyniku ich działania następuje skracanie łańcuchów polimerowych i eliminacja ich fragmentów, a w konsekwencji zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Proces degradacji chemicznej poli(metakrylanu metylu) zachodzi, gdy reakcja chemiczna prowadząca do niszczenia materiału polimerowego inicjowana jest przez związki chemiczne o niskich masach cząsteczkowych. Degradacja chemiczna dotyczy procesów wywoływanych

czynnikami chemicznymi takimi jak: kwasy, zasady, rozpuszczalniki czy reaktywne gazy, będącymi w bezpośrednim kontakcie z tworzywem polimerowym [6, 77, 78, 96].

6. 2. Inne związki chemiczne uwalniane z protez akrylanowych

Fizjologiczne środowisko jamy ustnej, zabiegi higieniczne jak i niektóre składniki diety pacjentów użytkujących protezy akrylanowe sprzyjają wydzielaniu się różnych związków chemicznych z uzupełnień protetycznych do środowiska jamy ustnej. Jednocześnie obciążenia mechaniczne powstające podczas żucia pokarmu pogarszają właściwości mechaniczne materiałów akrylanowych. Wydzielane w ten sposób związki mogą wpływać również niekorzystnie na tkanki organizmu ludzkiego.

Związkami wydzielanymi z mas akrylanowych będą zarówno monomery resztkowe, związki nieprzereagowane jak i produkty rozpadu polimeru [15, 89, 100].

7. Higiena protez akrylanowych

7. 1. Wprowadzenie

Materiały akrylanowe z których są wykonywane protezy zębowe, są narażone na oddziaływanie flory bakteryjnej, która znajduje się w jamie ustnej. Użytkowanie ruchomych uzupełnień protetycznych powoduje zaleganie resztek pokarmowych i pogarsza proces samooczyszczenia jamy ustnej za pomocą własnej śliny pacjenta. Dodatkowo wzrost ilości flory bakteryjnej spowodowany jest większą temperaturą występującą pod protezą i brakiem dostępu światła. Z tego względu bardzo ważna jest prawidłowa higiena jamy ustnej i odpowiednia dezynfekcja protez. Niestosowanie się do zaleceń lekarskich dotyczących czyszczenia i przechowywania protez powoduje odkładanie się płytki bakteryjnej i namnażanie się większej ilości bakterii, co niekorzystnie wpływa na strukturę materiału, z którego wykonywane są protezy, jak i na tkanki podłoża protetycznego [64, 99, 105, 111, 120]. Środki stosowane do higieny protez oprócz działania czyszczącego powinny wykazywać również działanie przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze a także chronić jamę ustną [58, 72, 101, 104].

7. 2. Mikroorganizmy kolonizujące protezy akrylanowe

Jak wspomniano wyżej protezy zębowe, podobnie jak naturalne zęby mogą być kolonizowane przez różne mikroorganizmy, które zasiedlają jamę ustną. Zasadniczo duża ilość drobnoustrojów jamy ustnej nie stanowi zagrożenia dla zdrowia osób stosujących protezy, lecz w przypadku nadmiernego rozmnażania się niektórych z nich może dochodzić do zapalenia błony śluzowej jamy ustnej. Z tego względu bardzo ważne jest stosowanie preparatów do dezynfekcji protez i przestrzeganie zaleceń lekarza stomatologa. Należy zauważyć, że większość pacjentów nie stosuje zaleceń lekarskich dotyczących czyszczenia i przechowywania protez. Osoby użytkujące takie uzupełnienia nie są świadome tego, że pozostawianie protez na noc w pojemniku z wodą bez środka dezynfekującego nie pomaga w pozbyciu się płytki złożonej z drobnoustrojów i może prowadzić do ich zwiększonego namnażania się, co często skutkuje powstaniem stanów zapalnych w obrębie jamy ustnej.

Grzyby rodzaju *Candida* są częścią prawidłowej flory jamy ustnej u około 30-50% populacji ogólnej. Zakażenia grzybicze, które są przyczyną zapalenia błony śluzowej jamy ustnej, dotyczą od 11- 67% użytkowników protez ruchomych powodujących kandydozę, będącą ostrym

lub przewlekłym zakażeniem wywołanym niektórymi gatunkami oportunistycznych grzybów z rodzaju *Candida*. Najczęściej jest to szczep *Candida albicans*, choć mogą je również wywołać grzyby rodzaju *Candida guilliermondii*, *Candida krusei*, *Candida parapsilosis*, *Candida kefyr*, *Candida tropicalis*, czy *Candida glabrata*. W normalnych, fizjologicznych warunkach, u zdrowego człowieka, obecność wspomnianych *Candida albicans* w jamie ustnej jest niegroźna. Dopiero ogólne osłabienie organizmu, sprzyja zakażeniu. Czynnikiem, które mogą osłabiać organizm i narażać na atak ze strony grzybów są wszelkiego rodzaju choroby, jak np. cukrzyca, choroby układu pokarmowego, choroby nerek, problemy z funkcjonowaniem tarczycy, zakażenia wirusowe, w tym HIV. Do tego dochodzą też takie czynniki jak: stosowanie antybiotyków, zażywanie leków antykoncepcyjnych, palenie papierosów, zmniejszone wydzielanie śliny czy przewlekłe stany zapalne błony śluzowej.

Jednym z drobnoustrojów zasiedlających jamę ustną, mającym szczególne znaczenie w odniesieniu do protez, jest wspomniany grzyb dimorficzny z rodziny drożdżaków – *Candida albicans*. Jest on jednym z bardziej rozpowszechnionych składników płytki odkładającej się na tego typu uzupełnieniach. Kolonizowanie płyt protez przez drobnoustroje rozpoczyna się w momencie odkładania się białek - mucyn, oraz resztek pokarmowych na ich powierzchniach. Powstawanie odpowiednika bakteryjnej płytki nazębnej na powierzchni protezy oraz obecność zwiększonej ilości kolonii *C. albicans* pozostaje w ścisłym związku z rozwojem zapalenia jamy ustnej związanego z noszeniem protez, częściowych i osiadających oraz całkowitych [2, 79].

Candida albicans bytuje nie tylko z powierzchni protezy przylegającej do śluzówki, ale także na jej powierzchni zewnętrznej. W czasie wzrostu i przemiany materii przez grzyby z grupy *Candida* dochodzi do wytwarzania kwasów, które obniżają pH w jamie ustnej. Kwasy te działają także bezpośrednio na komórki nabłonka błony śluzowej, wywołując efekt cytotoksyczny. Związki te mogą spowodować również aktywację kwaśnych proteaz (podklasa enzymów z klasy hydrolaz katalizująca proteolizę, czyli hydrolizę wiązań peptydowych) oraz fosfolipaz, co objawia się zwykle zapaleniem błony śluzowej. W przebiegu tego typu zapalenia można zaobserwować zwiększenie się liczby komórek *C. albicans* przylegającą do protezy i potęgującą rozprzestrzenianie się stanu zapalnego.

Zapalenie jamy ustnej to stan zapalny błony śluzowej, któremu towarzyszy ból, zaczerwienienie, a czasem jej deformacja. W przypadku osób noszących protezy mamy często do czynienia ze stomatopatią protetyczną, która jest zespołem patologicznych objawów błony

śluzowej jamy ustnej, pojawiającym się w szczególności u użytkowników protez akrylowych. Charakterystycznym objawem jest obrzęk, jak również zaczerwienienie błony śluzowej szczęki lub żuchwy, do której przylega proteza. Obrzękowi bardzo często towarzyszy pieczenie, jak również krwawienie. W wyniku niedostatecznej higieny jamy ustnej i nieregularnego czyszczenia protezy zębowej oraz nie używania profesjonalnych środków do czyszczenia protez, może dojść do kumulacji patogenów na płytce nazębnej. Bakterie osiadające na płytce protez i sztucznych zębach są tymi samymi, które mogą wywołać np. infekcję górnych jak i dolnych dróg oddechowych. Bakterie osadzające się na płytce protez mogą również przyczyniać się do rozwoju miażdżycy naczyń krwionośnych, nasilać cukrzycę poprzez rozwój insulinooporności, jak również mieć znaczący wpływ na ich przebieg [54, 74].

7. 3. Środki do higieny jamy ustnej i protez

Środki przeznaczone do dezynfekcji powierzchni protez i do usuwania mechanicznego osadów z powierzchni protez akrylanowych można podzielić na preparaty w postaci past, proszków, tabletek i płynów.

Wyłącznie mechaniczne czyszczenie powierzchni protez za pomocą szczoteczek nie daje najlepszych rezultatów i może niekorzystnie wpływać na powierzchnię materiału akrylanowego. Takie podejście redukuje część powstałej płytki złożonej z drobnoustrojów, jednak nie zapobiega jej dalszemu odkładaniu. Znacznie skuteczniejsze jest używanie odpowiednich środków chemicznych przeznaczonych do czyszczenia protez, które powinny usuwać nagromadzoną płytkę bakteryjną wraz z grzybami, oraz zapobiegać jej ponownej akumulacji. Ponadto środki czyszczące mają również za zadanie usuwać mucyny, resztki pokarmowe, kamień oraz przebarwienia, które mogą powstać pod wpływem barwników obecnych w pokarmach lub płynach oraz jako skutek palenia tytoniu. Jednocześnie środki używane do oczyszczania nie powinny wchodzić w reakcje z materiałem z jakiego została wykonana proteza, oraz nie mogą doprowadzać do zmiany jej struktury i kształtu.

Środki chemiczne używane do oczyszczania protez można podzielić na: nadtlenki zasadowe, podchloryny zasadowe, kwasy, środki dezynfekcyjne i enzymy.

Nadtlenki zasadowe (woda utleniona) stosowane są do odkażania ran powierzchniowych, a po rozcieńczeniu wodą, w stosunku około 1:50, w stanach zapalnych do płukania jamy ustnej. Woda utleniona jest też składnikiem preparatów złożonych o podobnym przeznaczeniu,

najczęściej stosowanymi w usuwaniu nowopowstałej płytki bakteryjnej oraz przebarwień, jednak posiadają wadę - długotrwały kontakt substancji z protezą powoduje jej odbarwienia (wybielenie).

Podchloryny zasadowe działają skutecznie w stosunku do przebarwień protez, rozkładają mucyny i inne związki organiczne, ponadto są efektywne w usuwaniu zarówno bakterii, jak i grzybów i działają bezpośrednio na organiczną płytkę odłożoną na powierzchni protezy. Do wad tych środków należy powodowanie matowienia oraz korozji elementów metalowych protez zębowych, oraz, przy dłuższym stosowaniu, wybielanie żywicy akrylowej [99].

Kwasy skutecznie usuwają kamień, jednak ze względu na reaktywność wywołują korozję elementów metalowych.

Środki dezynfekcyjne, takie jak rozcieńczony roztwór glukonianu lub salicylanu chlorheksydyny zmniejszają znacząco ilość płytki bakteryjnej, lecz w razie długotrwałego ich stosowania obserwuje się nawrót kolonizacji płytki bakteryjnej. Związki te są szczególnie efektywne w usuwaniu grzybów, zwłaszcza z rodziny *Candida*. Niestety ze względu na wywoływanie przebarwień na protezach ich zastosowanie jest ograniczone [102].

Działanie oczyszczające enzymów polega na rozkładzie obecnych w płytce nazębnej makrocząsteczek glikoprotein, mukoprotein oraz mukopolisacharydów na mniejsze cząsteczki, co zmniejsza ich zdolność adhezji, a co za tym idzie zmniejsza tworzenie się biofilmu. Enzymy są aktywne także wobec bakterii i grzybów i stosowane są do usuwania grubej warstwy płytki, jednocześnie zapobiegając jej odbudowie. Zaletą stosowania enzymów do dezynfekcji protez jest brak szkodliwego wpływu nie tylko na elementy akrylowe protez, ale też na znajdujące się w nich stopy metali. Użycie enzymów nie powoduje powstawania nieestetycznych przebarwień i nie zwiększa porowatości płyty protezy zębowej. Z przeprowadzonych badań dotyczących skuteczności działania wynika, że najskuteczniejszym enzymem usuwającym *Candida albicans* z protez zębowych jest papaina otrzymywana z mleczka zielonych owoców i liści melonowca właściwego [58, 72, 104, 105].

Higiena jamy ustnej i użytkowanych protez dentystycznych wymaga stosowania okresowo środków do czyszczenia protez ściśle według zaleceń podanych przez producenta. Jest to istotne ponieważ na przykład zbyt długie lub częste dezynfekowanie protez może doprowadzić do uszkodzenia struktury protez.

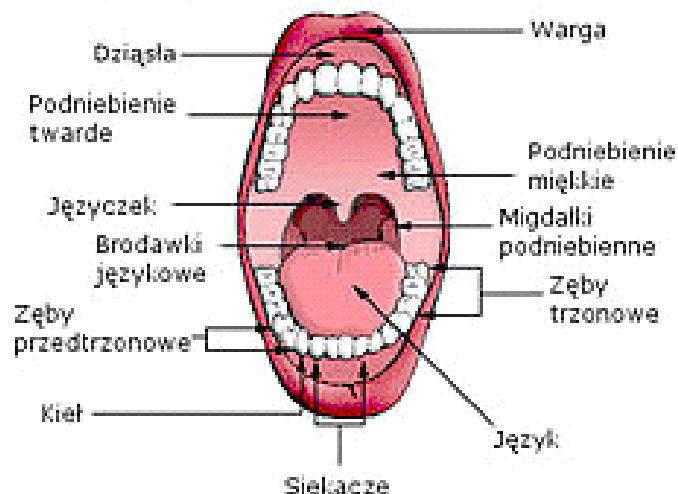
Do podstawowych zasad higieny i użytkowania protezy zębowej ruchomej należy:

1. Używanie protezy całą dobę, z niezbędną przerwą nocną lub paroma krótszymi przerwami w ciągu dnia.
2. Przechowywanie protezy po umyciu poza jamą ustną na sucho, w specjalnych pojemnikach z otworkami.
3. Oczyszczanie powierzchni protezy po każdym posiłku przez 2 - 5 minut za pomocą specjalnych szczoteczek do rąk lub zębów. Szczoteczki te nie powinny być twarde, aby nie rysowały płyty protezy.
4. Używanie do czyszczenia protez past i proszków specjalnie do tego przeznaczonych, które nie uszkadzają powierzchni protezy i jednocześnie działają antybakteryjnie.
5. Dezynfekowanie protezy raz na dwa tygodnie lub po każdej przebytej infekcji w obrębie jamy ustnej (opryszczka, afta, zapalenie zatok, angina) w roztworach o działaniu bakteriobójczym i antyseptycznym i wymiana szczoteczki do mycia protez, aby uniknąć wtórnej infekcji.

Uzupełnieniem prawidłowej higieny protez jest stosowanie do płukania jamy ustnej płukanek ziołowych lub antyseptycznych, które zapobiegają powstawaniu płytki nazębnej i stanów zapalnych. Należy zauważyć, że pacjenci użytkujący protezy akrylanowe mogą wykorzystywać preparaty do higieny jamy ustnej w postaci płynów, płuczając jamę ustną wraz ze znajdującą się w niej protezą, przez co poddają protezę działaniu tych płukanek.

8. Środowisko jamy ustnej

Usta (Jama ustna)



Ryc. 5. Jama ustna.

Jama ustna jest początkowym odcinkiem przewodu pokarmowego. Spełnia wiele funkcji, do których głównie należy przyjmowanie, rozdrabnianie i wstępne trawienie pokarmów oraz formowanie dźwięków. Funkcje te mogą być pełnione dzięki obecnym wewnątrz jamy ustnej zębom oraz językowi. Ich praca wspomagana jest przez pracę gruczołów ślinowych.

Jama ustna jest pod względem fizykochemicznym środowiskiem bardzo złożonym i trudnym do odwzorowania w warunkach laboratoryjnych. Jest to środowisko wodne w którym występujące różnice temperatur są znaczne, mieszczą się w zakresie od +4 do +60°C. Skład oraz ilość wydzielanej śliny są zróżnicowane osobniczo, a wpływ na nie ma sposób odżywiania, stan zdrowia, przyjmowane leki oraz wiek pacjenta. W skład diety wchodzi różne związki chemiczne, takie jak węglowodany proste, węglowodany złożone, tłuszcze, białka oraz kwasy i alkohol. Dwa ostatnie składniki diety mogą być aktywne chemicznie i potencjalnie reagować z substancją mineralną szkliwa i zębiny - hydroksyapatytem a także materiałami znajdującymi się w jamie ustnej, służącymi do odbudowy utraconych tkanek zębów - wypełnieniami i służącymi do zastąpienia utraconych zębów - protezami zębowymi wykonanymi z polimetakrylanu [21].

Podczas użytkowania protez akrylanowych na ich powierzchni gromadzą się liczne mikroorganizmy, które mogą zwiększać ryzyko stanów zapalnych, podrażnień, schorzeń w obrębie

jamy ustnej, a także powodować przykry zapach z ust. Jednym z najważniejszych zabiegów, którym należy poddawać protezy dentystyczne jest ich regularne poddawanie dezynfekcji poprzez zanurzenie w środku o działaniu bakteriobójczym, który powinien być przede wszystkim bezpieczny dla organizmu człowieka. Z sorpcją płynów w jamie ustnej wiąże się również możliwość ich wpływu na struktury wewnętrzne materiału, prowadzące do zmian kolorystycznych protez. Oddziaływanie to może być związane z pH śliny, a także z rodzajem pokarmu wprowadzanego do jamy ustnej [29, 33, 38, 73]. Stabilność kolorystyczna jest bardzo istotną właściwością materiałów stosowanych do rekonstrukcji braków zębowych [18, 30, 45, 95, 111, 114].

Jak wiadomo rodzaj sposobu odżywiania jest uzależniony od położenia geograficznego, kultury oraz warunków socjo-ekonomicznych. Jeżeli chodzi o kwasy, to w Polsce jednym z powszechnych składników diety jest kwas octowy, występujący w marynowanych warzywach oraz rybach. Kwas cytrynowy znajduje się w owocach cytrusowych, a także w wielu napojach gazowanych i niegazowanych. Z kolei kwas mlekowy jest składnikiem popularnych w Polsce fermentowanych napojów mlecznych, takich jak jogurty i kefiry, oraz kiszonych warzyw. Drugi składnik aktywny chemicznie to alkohol. Napoje alkoholowe zawierające etanol są, jak wiadomo, jedną z najpopularniejszych używek w wielu krajach świata [62].

Podstawowym związkiem chemicznym występującym w jamie ustnej jest woda. Istnieje wiele opracowań dotyczących chłonięcia wody przez materiały akrylanowe stosowane do produkcji protez oraz jej wpływu na właściwości fizykochemiczne tych materiałów.

Obecnie nie ma badań dotyczących wpływu roztworów wodnych substancji zawartych w diecie jak i w środkach służących do higieny jamy ustnej, które mają kontakt z protezami akrylanowymi podczas prawidłowego ich użytkowania. W związku z tym interesujące zatem wydaje się przebadanie i ocenienie wpływu aktywnych chemicznie składników typowej w Polsce diety oraz interakcji powszechnie używanych środków do higieny protez i jamy ustnej z materiałami akrylanowymi, z których wytwarzane są ruchome uzupełnienia protetyczne [21, 62]. Badania takie pozwolą ocenić wpływ powyższych czynników na właściwości fizykochemiczne materiałów akrylanowych oraz być może pozwolą w przyszłości przewidzieć interakcję tak zmodyfikowanych materiałów z organizmem.

III. CEL PRACY

Celem pracy jest ocena wpływu wybranych substancji chemicznych, służących jako środki do higieny jamy ustnej i protez oraz znajdujących się w artykułach spożywczych, na strukturę i wybrane właściwości fizykomechaniczne poli(metakrylanu metylu) przeznaczonego do wykonywania uzupełnień protetycznych i ich napraw. Badania mają na celu uzyskania odpowiedzi na następujące pytania:

1. Jaki jest wpływ środków do higieny jamy ustnej i protez oraz wodnych roztworów alkoholu etylowego, kwasu octowego i kwasu mlekowego, na zmianę masy materiałów na bazie poli(metakrylanu metylu)?
2. Jaki jest wpływ w/w substancji chemicznych na właściwości mechaniczne poli(metakrylanu metylu), takie jak wytrzymałość na zginanie, mikrotwardość oraz wytrzymałość na pękanie przy obciążeniu dynamicznym?
3. Czy zastosowane wodne roztwory w/w substancji chemicznych wpływają na zmianę struktury chemicznej poli(metakrylanu metylu)?
4. Czy rodzaj komercyjnego materiału zastosowanego do wykonania protezy zębowej lub jej naprawy może uzasadniać specyficzne zalecenia praktyczne, dotyczące użytkowania protezy, odnośnie diety i higieny?

IV. MATERIAŁ I METODY

1. Materiały zastosowane do badań

1. 1. Materiały akrylanowe - poli(metakrylan metylu)

Do badań zastosowano dostępne na polskim rynku materiały akrylanowe stosowane do wykonywania protez zębowych. Wybrane produkty komercyjne, charakteryzujące się dobrymi właściwościami użytkowymi oraz łatwością pracy, są powszechnie używanymi, wysokiej jakości materiałami renomowanych firm, często stosowanymi w laboratoriach protetycznych.

Badaniu poddano polimetakrylany reprezentujące dwie grupy:

Poli(metakrylany) polimeryzujące długoczasowo (wolnopolimeryzujące) – na gorąco

A - Meliodent Heat Cure (Heraeus Kulzer GmbH)

B - Vertex Rapid Simplified (Vertex-Dental B.V.)

Poli(metakrylany) polimeryzujące krótkoczasowo (szybkopolimeryzujące) – na zimno

C - Meliodent Rapid Repair (Heraeus Kulzer GmbH)

D - Vertex Castapress (Vertex-Dental B.V.)

Meliodent Heat Cure (Heraeus Kulzer GmbH)

Żywica akrylanowa o nazwie Meliodent Heat Cure jest materiałem polimeryzującym długoczasowo (na gorąco), stosowanym do wykonywania ruchomych uzupełnień protetycznych. Składa się z proszku i płynu. Głównym składnikiem proszku jest poli(metakrylan metylu), a płynu metakrylan metylu i dimetakrylan. Zalecane przez producenta proporcje mieszanki proszku do płynu wynoszą 35g do 14 ml.

Plastyczna konsystencja materiału Meliodent HC jest uzyskiwana w temperaturze otoczenia 23°C w ciągu 10 minut, zaś czas opracowania materiału trwa około 25 minut. Polimeryzacja końcowa krótkiego czasu polimeryzacji polega na powolnym podgrzaniu puszek ze sprasowanym pod ciśnieniem materiałem akrylanowym do temperatury 80°C, a następnie pozostawienie we wrzącej wodzie przez okres 20 minut. Proces polimeryzacji kończy się powolnym schłodzeniem materiału polimeryzowanego.

Vertex Rapid Simplified (Vertex-Dental B.V.)

Vertex Rapid Simplified jest materiałem bazowym utwardzanym długoczasowo (na gorąco) przeznaczonym do wykonywania protez całkowitych i częściowych.

Zalecane przez producenta proporcje mieszaniny proszku do płynu wynoszą 2,3 g na 1 ml. Proces polimeryzacji Vertexu RS może być przeprowadzony w cyklu 20 minutowym lub przedłużonym.

Fazy procesu polimeryzacji Vertexu RS przebiegają podobnie jak w przypadku Meliodentu Heat Cure. Różnicą jest zakończenie procesu polimeryzacji, która w przypadku mas szybkopolimeryzujących następuje dzięki zastosowaniu aktywatora reakcji, zaś w przypadku mas wolnopolimeryzującym następuje powpływem temperatury wynoszącej około 100°C.

Meliodent Rapid Repair (Heraeus Kulzer GmbH)

Żywica akrylanowa o nazwie Meliodent Rapid Repair jest materiałem polimeryzowanym krótkoczasowo (na zimno). Stosowana jest do uzupełnień protez złożonych oraz do napraw lub podścielen stałych i ruchomych protez dentystycznych. Składa się z proszku i płynu. Głównym składnikiem proszku jest poli(metakrylan metylu), a płynu metakrylan metylu i dwumetakrylan. Zalecane przez producenta proporcje mieszaniny to 10 g proszku i 7 ml płynu.

Czas pracy Meliodentu RR w temperaturze pokojowej wynosi około 2 minut, czas wiązania od 10 do 14 minut. Polimeryzacja na zimno jest przeprowadzana w urządzeniach ciśnieniowych do tego przeznaczonych, w temperaturze około 55°C, pod ciśnieniem 2 barów.

Vertex Castapress (Vertex-Dental B.V.)

Vertex Castapress jest materiałem służącym do polimeryzacji krótkoczasowej (na zimno). Stosowany jest w technice wlewowej, wykorzystywanej do wykonywania protez całkowitych jak i częściowych. Przeznaczony jest również do naprawy, podścielen i rebazacji protez. Zalecane przez producenta proporcje mieszaniny to 1,5 g proszku do 1 ml płynu.

Czas pracy Vertex Castapress w temperaturze pokojowej 22°C wynosi do 3 minut, faza plastyczna około 6 minut, a czas wiązania około 30 minut w temperaturze 55°C pod ciśnieniem 2,5 bara.

Z każdego z czterech badanych materiałów: A - Meliodent Heat Cure, B - Vertex Rapid Simplified, C - Vertex Castapress, D - Meliodent Rapid Repair, przygotowano 576 próbek, po 144 próbki każdego z czterech grup badanych materiałów.

Próbki użyte do badań zostały podzielone na dwie grupy: I – grupa kontrolna i II – grupa badana. W grupie kontrolnej próbki przechowywane były w oddzielnych, szczelnych plastikowych pojemnikach, w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, w temperaturze pokojowej 22°C. W grupie badanej próbki zostały poddane działaniu ośmiu substancji chemicznych, opisanych w rozdziale poniżej. Obie grupy testowane były po upływie 1, 2, 3 i 4 miesięcy, w celu oceny zmiany masy oraz po 4 miesiącach, w przypadku pozostałych zastosowanych testów (wytrzymałość na trzypunktowe zginanie, mikrotwardość, udarność i spektroskopia w podczerwieni FTIR).

1. 2. Substancje chemiczne zastosowane do badań

1. 2. 1. Związki występujące w środkach do higieny jamy ustnej i protez - produkty komercyjne

Do badań użyto następujące substancje chemiczne, obecne w popularnych środkach codziennej higieny pacjentów:

- Protefix Higiena (Queisser Pharma) – wyrób medyczny
- Meridol (GABA International AG, Colgate-Palmolive)
- Eludril Classic (Pierre Fabre) – roztwór wodny 15%
- 3% woda utleniona (H₂O₂)

1. 2. 2. Związki występujące w artykułach spożywczych – środki spożywcze

Do badań użyto następujących substancji chemicznych, potencjalnie obecnych w diecie pacjentów:

- 6 % wodny roztwór kwasu octowego
- 1 % wodny roztwór kwasu cytrynowego (kwas 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowy)
- 2,6 % wodny roztwór kwasu mlekowego (kwas 2-hydroksopropanowy)
- 40 % wodny roztwór alkoholu etylowego (etanol C₂H₅OH)

Protefix Higiena

Protefix **Higiena** jest środkiem do czyszczenia i dezynfekcji protez w postaci tabletek, które należy rozpuścić w wodzie, następnie włożyć protezę do musującego roztworu tak, aby była całkowicie w nim zanurzona. Po około 10 minutach należy wyjąć protezę i dokładnie wypłukać pod bieżącą wodą.

W skład Protefix'u Higiena wchodzi: wodorowęglan sodu, karonian potasu, nadboran sodu, kwas cytrynowy, laurylosiarczan sodu, mięta pieprzowa, CI 73015 (kolor).

Meridol

Meridol jest płynem do płukania jamy ustnej, przeznaczonym do codziennej higieny jamy ustnej jako uzupełnienie szczotkowania zębów. Meridol selektywnie hamuje rozwój bakterii odpowiedzialnych za zapalenie dziąseł wspierając przywracanie prawidłowej flory bakteryjnej jamy ustnej.

W skład Meridol'u wchodzi: woda, ksylitol, PVP, PEG-40 - uwodorniony olej rycynowy, olaflur (aminofluorek), aromat, fluorek cyny (II), sacharyna sodowa, CI 42051.

Eludril Classic

Eludril Classic jest płynem do płukania jamy ustnej, który dzięki zawartości składników o działaniu antybakteryjnym, wspomaga redukcję rozwoju płytki nazębnej, zapobiega występowaniu lub pogłębieniu zapaleń dziąseł.

W skład Eludril'u Classic wchodzi: dwuglukonian chlorheksydyny (roztwór 20%) 0,5 ml, chlorobutanol 0,5g etanol, gliceryna, docusat sodu, czerwień koszenilowa, naturalny miętowy środek smakowy, aromat miętowy, woda destylowana. Zawartość alkoholu wynosi 42,8% v/v.

3% woda utleniona

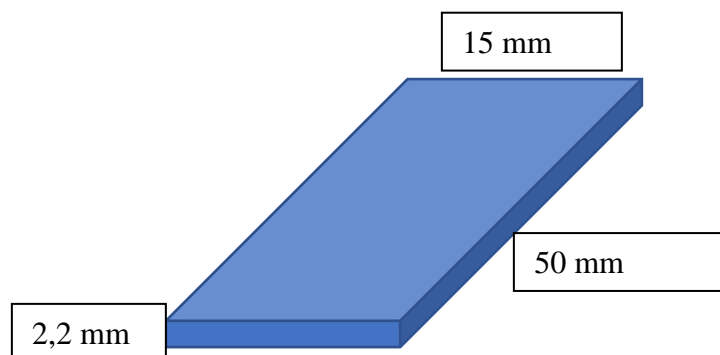
Woda utleniona (nadtlenek wodoru H_2O_2) o stężeniu 3% jest stosowana najczęściej do przemywania ran, jako słabo działający środek przeciwbakteryjny. Woda utleniona może być stosowana do płukania jamy ustnej w chorobach przyzębia oraz płukania zmienionych zapalnie kieszonek dziąsłowych.

W skład zastosowanego roztworu wody utlenionej wchodzi nadtlenek wodoru (hydrogenii peroxidum) 30% - 10,0 g (stabilizowany kwasem 1- hydroxyetano 1,1 - difosfonowym - 10 mg/l i disodu difosforanem - 100 mg/l) i woda destylowana 90,0 g.

2. Metody przygotowania próbek do badań

2. 1. Kształt i wielkość próbek

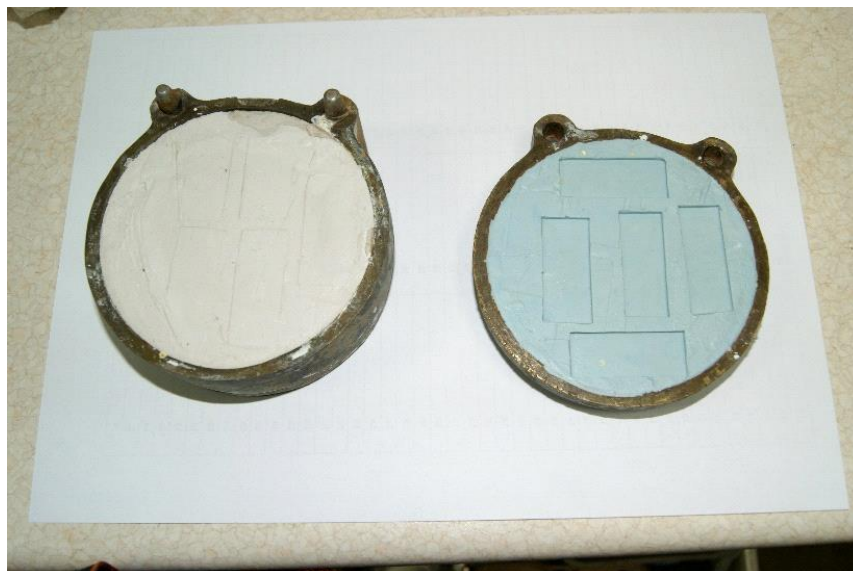
Wszystkie badane materiały polimerowe przygotowano w postaci prostokątnych próbek o wymiarach: grubość 2,2 mm, szerokość 15 mm i długość 50 mm w specjalnie zaprojektowanych w tym celu silikonowych formach.



Ryc. 6. Rysunek techniczny badanej próbki.

2. 2. Wykonanie form do polimeryzacji

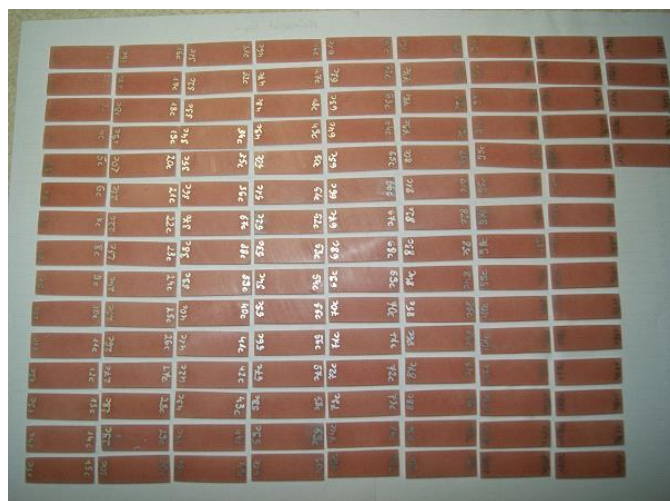
W celu przygotowania silikonowych form przeznaczonych do polimeryzacji próbek akrylanowych zastosowano wzorniki próbek z wosku. W tym celu użyto standardowych płytek woskowych do modelowania (firmy Yamahachi Dental), wykorzystywanych do wykonywania wzorników zwarciovych, o grubości 2,2 mm, szerokości około 15 mm i długości 50 mm. Płytki woskowe zostały zatopione w laboratoryjnej masie wyciskowej typu addycyjnego na bazie winylopolisiloxanu (Ormaplus Lab 90, Major Dental), która charakteryzuje się podwyższoną twardością i odpornością na temperaturę (do 200°C), jest przeznaczona wyłącznie do zastosowań zewnątrzustnych i może być wielokrotnie wykorzystywana do powielania modeli (Ryc. 6).



Ryc. 7. Silikonowe formy do polimeryzacji próbek akrylanowych Ormaplus Lab 90.

2. 3. Polimeryzacja

Upřednio przygotowane formy silikonowe wypełniano kolejno materiałami akrylanowymi: Meliodent Heat Cure, Meliodent Rapid Repair, Vertex Rapid Simplified, Vertex Castapress. Proces polimeryzacji został przeprowadzony zgodnie z zaleceniami producentów. Po wyjęciu próbek z formy, zostały one poddane procesowi obróbki mechanicznej w celu wygładzenia brzegów i ponumerowania (Ryc.7).



Ryc. 8. Przykładowe próbki o obróbce mechanicznej.

2. 4. Ekspozycja próbek na działanie substancji chemicznych

Próbki zostały zważone za pomocą wagi elektronicznej, a następnie umieszczone w eksykatorze (ryc. 9), w celu osuszenia, aż do momentu osiągnięcia stałej masy próbki.



Ryc. 9. Próbki osuszane w eksykatorze.

Po osuszeniu każda z próbek została umieszczona w indywidualnym, szczelnym, plastikowym pojemniku (Ryc. 10.) wypełnionym 20 ml roztworu przeznaczonego do badań. użytymi roztworami były Protefix Higiena, Meridol, 15% Eludril Classic, 3% woda utleniona, 6% kwas octowy, 1% kwas cytrynowy, 2,6% kwas mlekowy i 40% alkohol etylowy. Pojemniki wraz z próbkami, w przypadku każdego z opisanych poniżej czterech badań, były przechowywane w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej wynoszącej 22°C w ciemności/, zgodnie z normą ISO - 1567: 1999.



Ryc. 10. Próbkę w szczelnie zamkniętym pojemniku wypełnionym badanym roztworem substancji chemicznej.

3. Metody badawcze

3.1. Badanie właściwości fizykomechanicznych

3.1.1. Badanie zmiany masy próbek

Do oceny zmian masy, przygotowano 576 próbek, po 144 próbki z każdej z czterech grup badanych materiałów: A, B, C i D. W każdej grupie po osiem próbek poddano działaniu każdego z ośmiu badanych roztworów chemicznych, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2.4. Grupę wartości odniesienia - stanowiły próbki kontrolne zważone przed umieszczeniem w badanych roztworach.

Po miesiącu próbki wyjęto z roztworów, dokładnie osuszono i zważono na wadze elektronicznej (Ryc. 11). Tak prowadzoną ocenę masy próbek kontynuowano po pierwszym, drugim i czwartym miesiącu. Badanie zmiany masy próbek wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 62 posługując się wagą elektroniczną firmy Radwag AS 160/C/2 (Ryc. 14). Dokładność wagi elektronicznej wynosiła 0,001 g.

Badanie zmiany masy przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych we własnej pracowni techniczno-dentystycznej.



Ryc.11 Waga elektroniczna AS 160/C/2 (Radwag).

3.1.2. Badanie wytrzymałości na trzypunktowe zginanie

Do oceny wytrzymałości próbek na trzypunktowe zginanie przygotowano ogółem 288 próbek: po 72 próbki z każdego z czterech materiałów A, B, C i D. W grupie badanej po osiem próbek z każdego materiału poddano działaniu każdego z ośmiu badanych roztworów chemicznych. Po 4 miesiącach próbki poddano testowi wytrzymałości na trzypunktowe zginanie. Grupę kontrolną stanowiło po 8 próbek z każdego materiału, które były przechowywane w indywidualnych, szczelnych plastikowych pojemnikach w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, testowane po upływie 4 miesięcy. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej +/- 22°C.

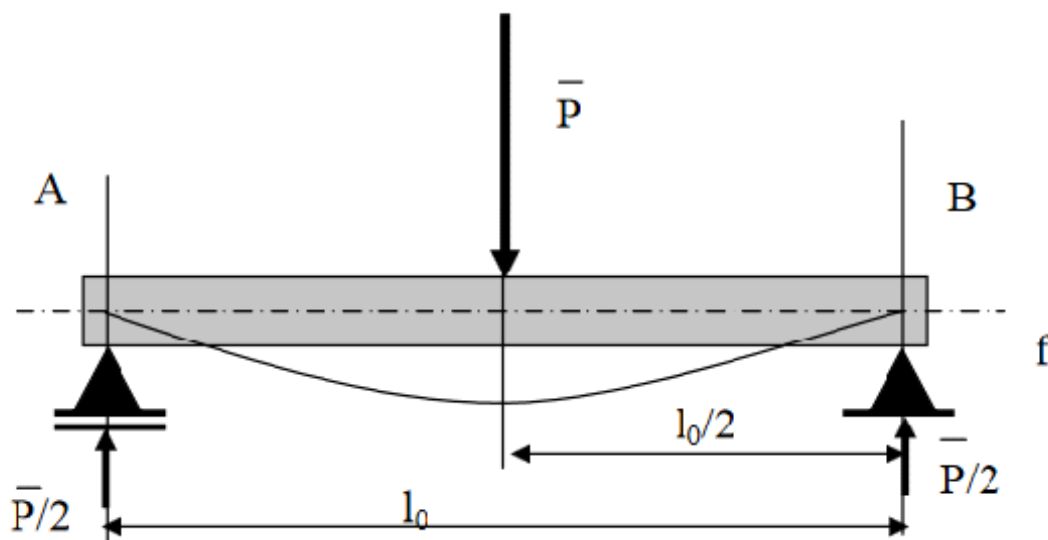
Badanie przeprowadzono przy pomocy maszyny wytrzymałościowej INSTRON model 1115 (Ryc. 12.) połączonej z komputerem klasy PC. Do rejestracji przebiegu siły zginania w funkcji przemieszczenia narzędzi użyto torów pomiarowych zbudowanych na bazie karty DAQ firmy ADDI-DATA produkcji i przyrządów pomiarowych mających certyfikaty GUM.



Ryc. 12. Maszyna wytrzymałościowa INSTRON model 1115.

Wykonane testy miały na celu wyznaczenie umownej granicy wytrzymałości na zginanie z określeniem strzałki ugięcia (Ryc. 13) [81].

Rozstaw podpór (l_0) pod próbkę wynosił 40 mm, stała obciążenia próbki wynosiła 5 mm/min z siłą 10 N. Badanie prowadzono aż do momentu zniszczenia próbek zgodnie z normą PN-79/C-89027.



Ryc. 13. Schemat trójpunktowego zginania.

Napężenie (σ) przy zginaniu oblicza się następująco, na podstawie wzoru [47]:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

gdzie:

F (P) - przyłożone obciążenie, N

l_0 - rozstaw podpór, mm

b - szerokość próbki, mm

h- wysokość próbki, mm.

Badanie wytrzymałości próbek na trzypunktowe zginanie przeprowadzono w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

3.1.3. Badanie mikrotwardości

Do oceny mikrotwardości próbek przeznaczono 288 próbek, po 72 próbki z każdego z czterech materiałów A, B, C i D. W grupie badanej po osiem próbek z każdego materiału poddano działaniu każdego z ośmiu badanych roztworów chemicznych. Po 4 miesiącach próbki poddano testowi mikrotwardości metodą Vickers'a. Grupę kontrolną stanowiło po 8 próbek z każdego materiału, które były przechowywane w indywidualnych, szczelnych plastikowych pojemnikach w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, testowane po upływie 4 miesięcy. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej +/- 22°C.

Pomiary wykonano na mikrotwardościomierzu Shimadzu seria HMV-G20 przy następujących parametrach: obciążenie 98,07mN czas 10 sek. (0,01HV)((gf 0.1) (Ryc. 15.)



Ryc. 15. Mikrotwardościomierz Shimadzu seria HMV-G20.

Twardość Vickers'a (HV) została określona stosunkiem siły obciążającej wgłębnik do powierzchni bocznej odcisku. W zastosowanej metodzie użyto wgłębnik o kształcie ostrosłupa czworokątnego wykonanego z diamentu, o kącie pomiędzy przeciwległymi ścianami wynoszącego 136° . Siła obciążająca wgłębnik wynosiła poniżej 9,8 N, zaś czas działania obciążenia, liczony od momentu osiągnięcia całkowitej siły obciążającej go (F), wynosił 10 s.

Miarę wielkości odkształcenia, czyli powierzchnię boczną odcisku (A), określono na podstawie pomiaru obydwu przekątnych odcisku w kształcie kwadratu. Procedurę dokonywania pomiarów metodą Vickersa opisuje Polska Norma.

Wartość twardości została obliczona na podstawie wzoru [88]:

$$\left[HV = \frac{F}{A} \approx \frac{\sim 0,1891F}{d^2} \right]$$

gdzie : F (N) – siła obciążająca,
 A – pole powierzchni bocznej odcisku,
 d - przekątna otrzymanego odcisku.

Badanie mikrotwardości próbek przeprowadzono w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.

3.1.4. Badanie udarności młotem Charpy'ego

Do badania udarności (K) przeznaczono 288 próbek, po 72 próbki z każdego z czterech materiałów A, B, C i D. W grupie badanej po osiem próbek z każdego materiału poddano działaniu każdego z ośmiu badanych roztworów chemicznych. Po upływie 4 miesięcy próbki poddano testowi odporności na obciążenia dynamiczne – udarności. Grupę kontrolną stanowiło po 8 próbek z każdego materiału, które były przechowywane w indywidualnych, szczelnych plastikowych pojemnikach w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, testowane po upływie 4 miesięcy. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej +/- 22°C.

Próba udarowa charakteryzuje własności mechaniczne materiałów, których nie można wykryć przy pomocy prób statycznych. Do przeprowadzenia prób udarnościowych stosuje się młoty wahadłowe o stałym zasobie energii lub takie, których konstrukcja pozwala na zmianę zasobu energii potencjalnej. Najczęściej w laboratoriach jest stosowany młot wahadłowy typu Charpy (Ryc.17) [14, 61].



Ryc. 17. Młot wahadłowy typu Charpy'ego Ceast Resil 5.5J.

Badanie udarności młotem Charpy'ego jest próbą dynamiczną, określającą odporność na pękanie przy obciążeniu dynamicznym, w której do pomiaru siły i odkształcenia używane są urządzenia elektromechaniczne. Miarą udarności jest stosunek pracy (L_u) jaka została włożona, aby zniszczyć próbkę, do jej pola powierzchni przekroju (S_o). Stosunek tej pracy do pola przekroju poprzecznego zginanej udarowo próbki określona została mianem udarności, według wzoru [57]:

$$\left[K = \frac{L_u}{S_o} [J/cm^2] \right]$$

gdzie:

L_u - [J] - wartość pracy zużytej na złamanie próbki

S_o - [cm^2] - pole powierzchni przekroju próbki w miejscu karbu (dla próbek z karbem), mierzone przed próbą.

Ocena udarności metodą Charpy'ego została wykonana za pomocą urządzenia Ceast Resil 5.5J i polegała na udarowym zginaniu prostopadłościennych próbek wykonanych z poli(metakrylanu metylu) bez karbu, podpartych na dwóch podporach i określeniu pracy potrzebnej do jej złamania.

Przy wykonywanej próbie udarowej zastosowano następujące parametry: długość młota 0,2297 m, szybkość uderzenia 2,9 m/s, kąt uderzenia 150, siła pionowa 15,46 N.

Badania udarności próbek przeprowadzono w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

3. 2. Badanie właściwości fizykochemicznych

3. 2. 1. Spektroskopia w podczerwieni FTIR (Fourier Transformed Infrared)

Do badania próbek metodą spektroskopii FTIR przeznaczono 72 próbki, po 9 próbek z każdego z czterech materiałów A, B, C i D. Analizie poddano próbki metakrylanów przechowywanych w atmosferze bez dostępu wilgoci (grupa kontrolna), jak i poddanych działaniu badanych roztworów substancji chemicznych (grupa badana) przez okres 4 miesięcy.

Spektroskopia w podczerwieni FTIR znajduje zastosowanie w identyfikacji związków chemicznych dzięki możliwości wykrycia specyficznych ugrupowań molekularnych. FTIR pozwala identyfikować strukturę związków chemicznych, przemiany fazowe, określa pozycje protonów. Metodę tę stosuje się do analizy chemicznej faz gazowej i ciekłej, w analizie strukturalnej związków organicznych i nieorganicznych.

Spektroskopia w podczerwieni obejmuje widmo promieniowania elektromagnetycznego z zakresu między obszarem widzialnym a obszarem mikrofalowym, tzn. między 14300 a 200cm^{-1} ($0,7 - 50 \mu\text{m}$). Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany energii rotacyjnej, oscylacyjnej, translacyjnej i elektronowej wiązań cząsteczek [4]. Związki chemiczne zwykle absorbują promieniowanie podczerwone w stosunkowo wąskim zakresie a ich widma są na tyle jednoznaczne, że porównanie widm IR uzyskanych dla dwóch substancji jest znakomitym testem pozwalającym na ich jednoznaczne rozróżnienie.

Na podstawie identyfikacji specyficznych ugrupowań molekularnych, a także analizy struktury związków organicznych zawartych w badanym materiale dokonano oceny wpływu

zastosowanych roztworów na strukturę chemiczną badanych próbek wystawionych na działanie zastosowanych substancji chemicznych [98].

Spektrofotometryczna ocena badanych materiałów została wykonana przy użyciu spektrofotometru Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific (Ryc. 19).

Badania spektrofotometryczne przeprowadzono w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.



Ryc. 19. Spektrofotometr FTIR Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific.

4. Metody analizy statystycznej

Dla wszystkich parametrów sprawdzono zgodność z rozkładem normalnym za pomocą testu Shapiro – Wilka.

Większość wyników była zgodna z rozkładem normalnym stąd dalsza ich analiza wykonana została testami parametrycznymi (ANOVA). Dla wyników niezgodnych z rozkładem normalnym do obliczeń zastosowano test nieparametryczny (Friedmann).

Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne statystycznie dla poziomu $p < 0.05$. Dodatkowo dla uzyskanych wyników zostały utworzone tabele opisowe oraz wykresy.

Wszystkie obliczenia statystyczne zostały przeprowadzone w programie Statistica v. 10 w Zakładzie Bioinformatyki i Biologii Obliczeniowej na Uniwersytecie Medycznym im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu.

V. WYNIKI

1. Wyniki badań fizykomechanicznych

1. 1. Wyniki badań zmiany masy próbek

Wyniki badań zmiany masy próbek przedstawiono w tabelach I – VIII i na rycinach 20, 21, 22, 23.

Otrzymane wyniki badań wykazały wpływ preparatów, w których umieszczone zostały próbki materiałów polimetakrylanowych, na zmianę masy.

Tabela I. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 3% wodzie utlenionej.

Woda utleniona 3%	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
		\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD
Wartości odniesienia	8	1,319 ± 0,048		1,347 ± 0,036		1,266 ± 0,059		1,346 ± 0,055	
1 miesiąc	8	1,347 ± 0,049		1,373 ± 0,037		1,287 ± 0,061		1,372 ± 0,056	
2 miesiące	8	1,347 ± 0,049		1,373 ± 0,037		1,288 ± 0,062		1,373 ± 0,057	
4 miesiące	8	1,350 ± 0,049		1,375 ± 0,037		1,288 ± 0,062		1,373 ± 0,057	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w 3% wodzie utlenionej nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. W przypadku wszystkich badanych materiałów nie zaobserwowano również statystycznie istotnej różnicy pomiędzy masą próbek testowanych po 1 miesiącu, po 2 i 4 miesiącach. Po 4 miesiącach przechowywania w 3 % H₂O₂ masa próbek Meliodent Heat Cure wzrosła o około 2,3 %, masa Vertex Rapid Simplified wzrosła o około 2,0 %, masa Meliodent Rapid Repair o około 1,7%, a masa Vertex Castapress o około 2,0 %.

Tabela II. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Protefix'ie H. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Protefix Higiena	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
		\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD
Wartości odniesienia	8	1,319 (0,042)		1,36 (0,045)		1,269 (0,059)		1,343 (0,055)	
1 miesiąc	8	1,348 (0,042)		1,391 (0,036)		1,289 (0,062)		1,361 (0,058)	
2 miesiące	8	1,347 (0,043)		1,392 (0,036)		1,289 (0,062)		1,362 (0,058)	
4 miesiące	8	1,350 (0,043)		1,394 (0,037)		1,292 (0,063)		1,363 (0,058)	

Przeprowadzone badania wykazały, że badane próbki wszystkich materiałów; wolnopolimeryzujących Meliodent Heat Cure i Vertex Rapid Simplified oraz szybkopolimeryzujących Meliodent Rapid Repair i Vertex Castapress, umieszczone w roztworze Protefix'u H. nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. Próbki wykonane z materiału Meliodent Rapid Repair osiągnęły największy przyrost masy w roztworze Protefix'u H. po pierwszym miesiącu i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 2 i 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Próbki wykonane z materiału Meliodent Heat Cure, Vertex Rapid Simplified oraz Vertex Castapress osiągnęły największy przyrost masy po czterech miesiącach przechowywania w roztworze Protefix'u H., zaobserwowano stopniowe ustabilizowanie masy podczas trwania doświadczenia. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,3%, masa Vertex Rapid Simplified o około 2,9%, masa Meliodent Rapid Repair o około 2,1%, a masa Vertex Castapress wzrosła o około 1,2%.

Tabela III. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Meridol'u. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Meridol	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD		
Wartości odniesienia	8	1,376 (0,092)		1,356 (0,056)		1,260 (0,0590)		1,358 (0,055)	
1 miesiąc	8	1,405 (0,095)		1,382 (0,057)		1,274 (0,0539)		1,377 (0,044)	
2 miesiące	8	1,405 (0,094)		1,383 (0,057)		1,275 (0,0536)		1,377 (0,044)	
4 miesiące	8	1,407 (0,095)		1,386 (0,058)		1,276 (0,0438)		1,379 (0,054)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w Meridolu nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. Próbki wykonane z materiałów Meliodent Heat Cure, Vertex Rapid Simplified, Meliodent Rapid Repair oraz Vertex Castapress osiągnęły największą wartość masy w Meridol'u po czterech miesiącach tak więc w czasie trwania eksperymentu zaobserwowano stopniowe ustabilizowania masy próbek. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,3%, masa Vertex Rapid Simplified o około 2,1%, masa Vertex Castapress o około 1,5%, a masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 1,2%.

Tabela IV. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Eludril'u Classic. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Eludril Classic	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD		
1,376 (0,092)	8	1,346 (0,067)		1,352 (0,053)		1,273 (0,059)		1,348 (0,055)	
1,405 (0,095)	8	1,375 (0,068)		1,377 (0,054)		1,294 (0,062)		1,373 (0,060)	
2 miesiące	8	1,375 (0,070)		1,377 (0,054)		1,296 (0,062)		1,375 (0,060)	
4 miesiące	8	1,376 (0,068)		1,385 (0,050)		1,298 (0,063)		1,377 (0,060)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w roztworze Eludril'u Classic zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia są statystycznie istotne przy $p < 0,05$. Próbkę wykonaną z materiału Vertex Rapid Simplified osiągnęły największą wartość masy w roztworze Eludril'u Classic po pierwszym miesiącu i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 2 i 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Próbkę wykonaną z materiału Meliodent Heat Cure, Meliodent Rapid Repair oraz Vertex Castapress osiągnęły największą wartość masy po czterech miesiącach przechowywania w roztworze Protefix'u H., czyli nie zaobserwowano ustabilizowania masy podczas trwania prowadzonego badania. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,2%, masa Vertex Rapid Simplified o około 2,4%, masa Vertex Castapress o około 2,1%, a masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 1,9%.

Tabela V. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 6% kwasie octowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Kwas octowy 6%	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD		
1,376 (0,092)	8	1,341 (0,082)		1,346 (0,045)		1,275 (0,059)		1,340 (0,055)	
1,405 (0,095)	8	1,370 (0,083)		1,369 (0,036)		1,298 (0,067)		1,367 (0,063)	
2 miesiące	8	1,376 (0,078)		1,369 (0,036)		1,298 (0,066)		1,368 (0,063)	
4 miesiące	8	1,373 (0,083)		1,3723 (0,036)		1,299 (0,066)		1,369 (0,063)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w roztworze 6% kwasu octowego nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. Próbki wykonane z materiału Meliodent Heat Cure i Meliodent Rapid Repair osiągnęły największą wartość masy w roztworze 6% kwasu octowego po jednym miesiącu i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 2 i 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Próbki wykonane z materiału Vertex Rapid Simplified osiągnęły największą wartość masy po 4 miesiącach przechowywania w tym roztworze, tak więc nie zaobserwowano ustabilizowania masy podczas trwania eksperymentu. Próbki wykonane z materiału Vertex Castapress osiągnęły największą wartość masy po dwóch miesiącach przechowywania w roztworze 6% kwasu octowego i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,3%, masa Vertex Rapid Slimplified o około 1,9%, masa Vertex Castapress o około 2,1%, a masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 1,9%.

Tabela VI. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 1% kwasie cytrynowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Kwas octowy 1%	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
		\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD
1,376 (0,092)	8	1,347 (0,0784)		1,354 (0,0448)		1,260 (0,0590)		1,347 (0,0555)	
1,405 (0,095)	8	1,385 (0,0839)		1,3711 (0,0428)		1,269 (0,0636)		1,368 (0,0636)	
2 miesiące	8	1,384 (0,0843)		1,371 (0,0436)		1,270 (0,0637)		1,368 (0,0637)	
4 miesiące	8	1,386 (0,0844)		1,372 (0,0430)		1,270 (0,0626)		1,370 (0,0633)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w roztworze 1% kwasu cytrynowego nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. Próbki wykonane z materiału Meliodent Heat Cure, Vertex Rapid Simplified i Meliodent Rapid Repair i Vertex Castapress zachowywały się w tym badaniu podobnie i osiągnęły największą wartość masy po czterech miesiącach przechowywania w roztworze 1% kwasu cytrynowego natomiast nie zaobserwowano różnic w masie pomiędzy wynikami pomiarów prowadzonych po 1 i 2 miesiącach. Próbki wykonane z materiału Vertex Castapress osiągnęły największą wartość masy po dwóch miesiącach przechowywania w roztworze 1% kwasu cytrynowego i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,9%, masa Vertex Rapid Slimplifed o około 1,3%, masa Vertex Castapress o około 1,7%, a masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 0,8%.

Tabela VII. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 2,6% kwasie mlekowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Kwas mlekowy 2,6%	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
		\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD
1,376 (0,092)	8	1,351 (0,096)		1,355 (0,044)		1,246 (0,059)		1,352 (0,055)	
1,405 (0,095)	8	1,380 (0,098)		1,381 (0,044)		1,265 (0,048)		1,376 (0,051)	
2 miesiące	8	1,380 (0,098)		1,381 (0,044)		1,265 (0,048)		1,376 (0,051)	
4 miesiące	8	1,383 (0,098)		1,384 (0,045)		1,266 (0,048)		1,377 (0,051)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w roztworze 2,6% kwasu mlekowego nieznacznie zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy grup badanych w stosunku do wartości odniesienia nie są statystycznie istotne. Próbki wykonane z materiału Meliodent Heat Cure, Vertex Rapid Simplified i Meliodent Rapid Repair osiągnęły największą wartość masy w roztworze 2,6% kwasu mlekowego po czterech miesiącach natomiast nie zaobserwowano różnic w masie pomiędzy wynikami pomiarów prowadzonych po 1 i 2 miesiącach. Próbki wykonane z materiału Vertex Castapress osiągnęły największą wartość masy po dwóch miesiącach przechowywania w roztworze 2,6% kwasu mlekowego i podczas następnych pomiarów, prowadzonych po 4 miesiącach nie zaobserwowano dalszego wzrostu masy. Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 2,4%, masa Vertex Rapid Simplified o około 2,1%, masa Vertex Castapress o około 1,9%, a masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 1,6%.

Tabela VIII. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 40% alkoholu etylowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

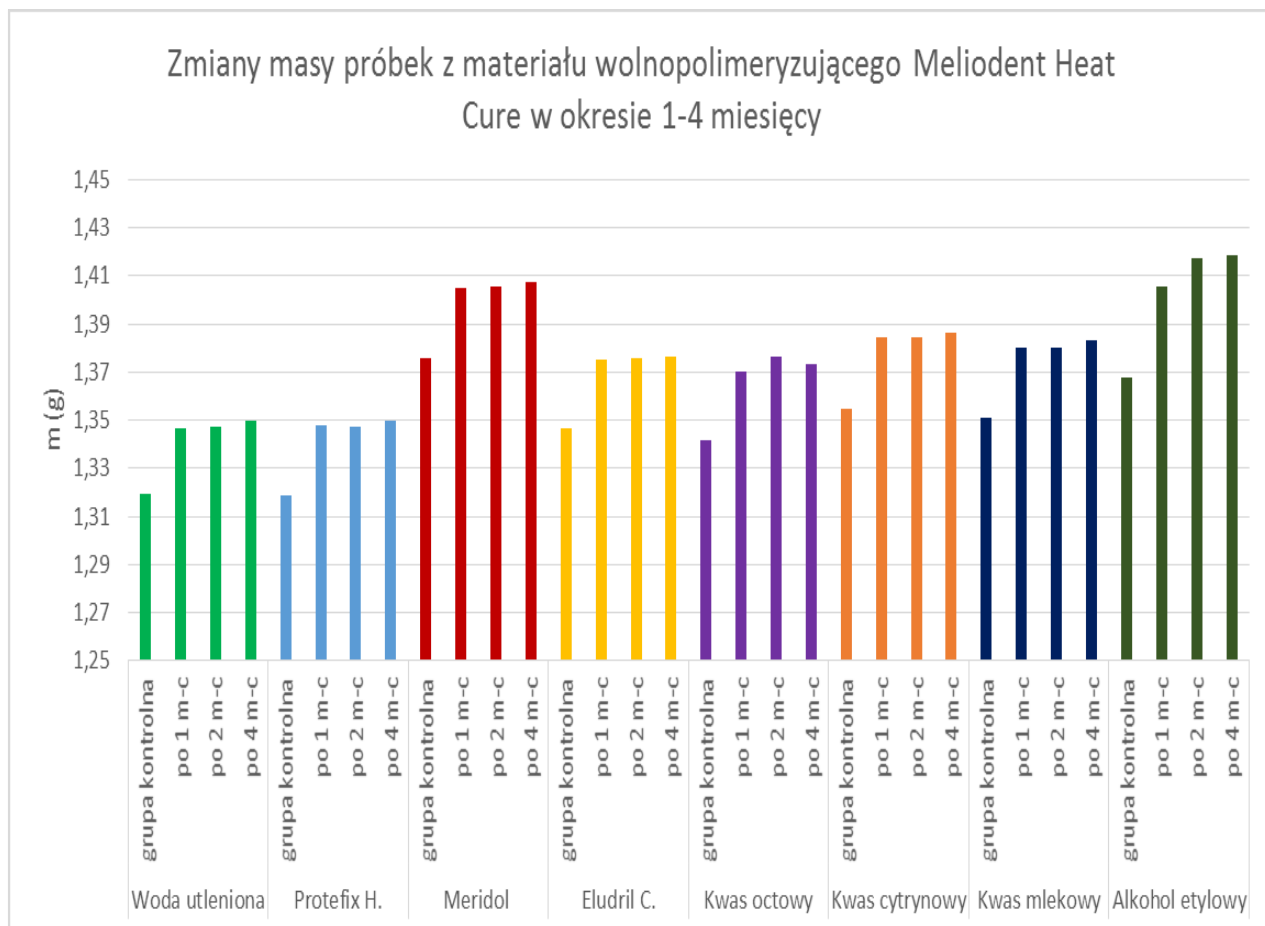
Alkohol etylowy 40%	n	Materiały akrylanowe							
		Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
		Meliodent Heat Cure (g)		Vertex Rapid Simplified (g)		Meliodent Rapid Repair (g)		Vertex Castapress (g)	
		\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD	\bar{x}_i -	SD
1,376 (0,092)	8	1,368 (0,095)		1,367 (0,055)		1,271 (0,059)		1,343 (0,055)	
1,405 (0,095)	8	1,405 (0,097)		1,396 (0,095)		1,308 (0,063)		1,420 (0,070)	
2 miesiące	8	1,417 (0,096)		1,429 (0,057)		1,321 (0,058)		1,429 (0,069)	
4 miesiące	8	1,418 (0,097)		1,431 (0,057)		1,313 (0,064)		1,429 (0,071)	

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki umieszczone w roztworze alkoholu etylowego zwiększyły swoją masę w stosunku do wartości odniesienia po 1 miesiącu przechowywania. Różnice wartości masy dla materiałów szybkopolimeryzujących są statystycznie istotne przy $p < 0,05$, natomiast dla wolnopolimeryzujących nie są istotne.

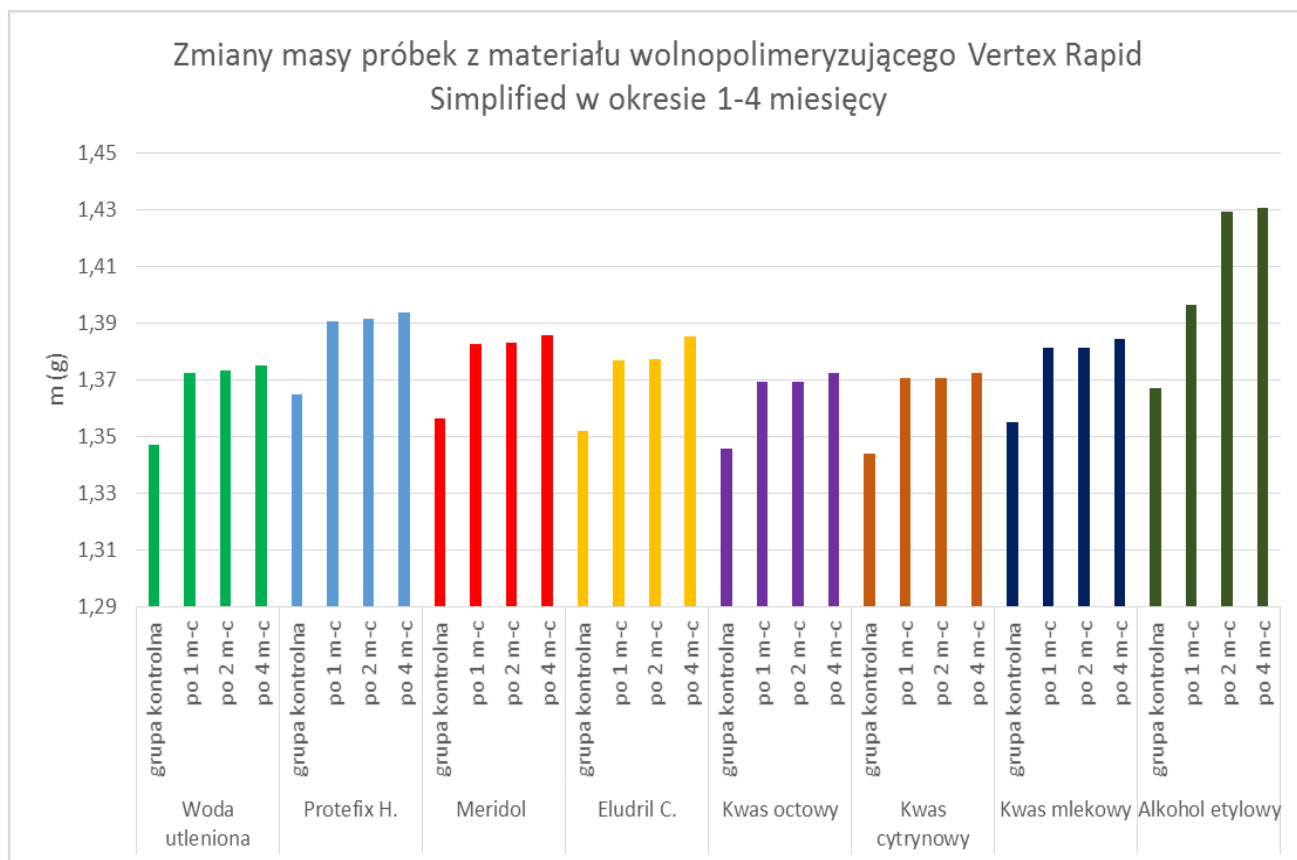
Masa próbek Meliodent Heat Cure po 4 miesiącach wzrosła o około 3,5%, masa Vertex Rapid Simplified o około 4,8%, masa Vertex Castapress o około 6,4%, zaś masa Meliodent Rapid Repair wzrosła o około 6,4%.

Podsumowując wyniki zmiany masy można stwierdzić, że w roztworze 3% H_2O_2 oraz Protefixu H. zaobserwowano nieznacznie niższe chłonięcie rozpuszczalnika przez materiały polimeryzowane na zimno. Nie zaobserwowano statystycznie istotnej zmiany masy materiałów pod wpływem kwasów; octowego, mlekowego czy cytrynowego, jednak jej wzrost był niższy dla materiałów polimeryzujących na zimno. Możliwe, że w przypadku tych materiałów utrata masy związana z wypłukiwaniem monomeru resztkowego była większa w roztworach kwasów w porównaniu z pozostałymi badanymi roztworami, co spowodowało w tym przypadku mniejszy

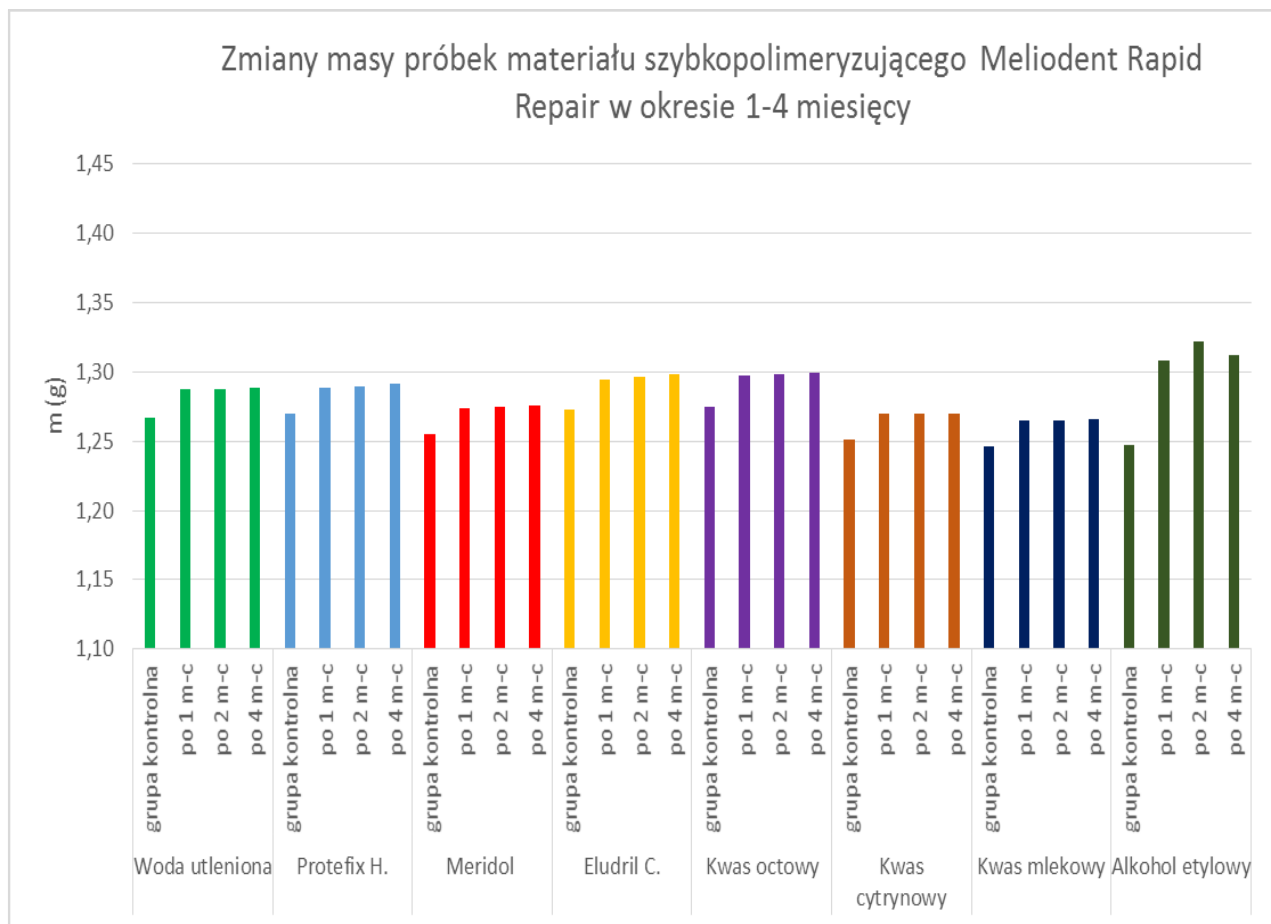
wzrost sumarycznej masy, wynikający z równoczesnego chłonięcia rozpuszczalnika. Materiały polimeryzujące na zimno zwiększyły masę bardziej w mocnym alkoholu etylowym (40%) niż w słabym (15% - Eludril Classic) i różnice te były statystycznie istotne. W przypadku materiałów polimeryzujących na ciepło zaobserwowano wzrost masy w roztworach etanolu, ale nie był on statystycznie istotny. Wszystkie materiały zwiększały masę bardziej w 40% etanolu niż w słabszym roztworze tego alkoholu. Ma to związek z masą cząsteczkową polimeru; duża masa cząsteczkowa łańcuchów polimerowych prowadzi do mniejszej objętości swobodnej w materiale, przestrzeni, w którą wnika rozpuszczalnik.



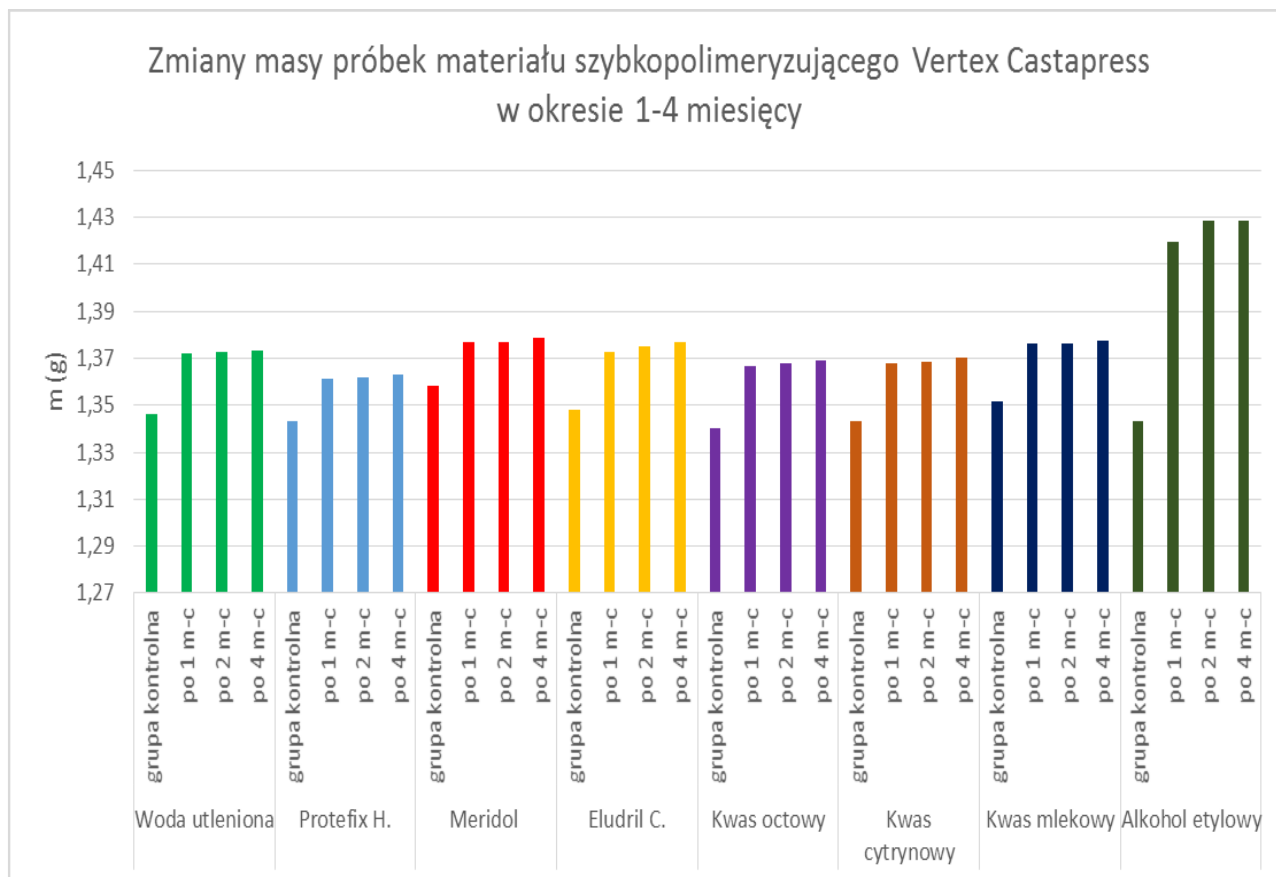
Ryc. 20. Zmiana masy m (g) próbek z materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, w zależności od czasu przechowywania w roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 21. Zmiana masy m (g) próbek z materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, w zależności od czasu przechowywania w roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 22. Zmiana masy m (g) próbek z materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, w zależności od czasu przechowywan w roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 23. Zmiana masy m (g) próbek z materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w roztworach wybranych związków chemicznych.

1. 2. Wyniki badań wytrzymałości na trzypunktowe zginanie

Wyniki testu wytrzymałości na trzypunktowe zginanie zostały przedstawione w tabeli IX i na rycinach 24, 25, 26 i 27.

Elementy badane zostały zmierzone w trzech miejscach względem osi X próbki (szerokość) i osi Y (wysokość). Szczegółowe wyniki tych pomiarów w postaci średniej geometrycznej wartości wskaźnika wytrzymałości przekroju na zginanie przedstawiono w tabelach W, X, Y, Z, zawartych w aneksie. Otrzymane wyniki badań wykazały wpływ wybranych preparatów, w których umieszczone zostały próbki, na wartości wytrzymałości na zginanie trzypunktowe.

Tabela IX. Średnie wyniki wytrzymałości (σ) na zginanie trzypunktowe (MPa) materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach wybranych związków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości) i żółtym (spadek wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Roztwory	Materiały akrylanowe							
	Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
	Meliodent Heat Cure (MPa)		Vertex Rapid Simplified (MPa)		Meliodent Rapid Repair (MPa)		Vertex Castapress (MPa)	
Grupa kontrolna	84,0 (12,2)	$\Delta = 0\%$	81,0 (8,2)	$\Delta = 0\%$	77,5 (8,9)	$\Delta = 0\%$	79,2 (8,6)	$\Delta = 0\%$
Woda utleniona 3%	82,0 (8,2)	$\Delta = \text{NA}$	82,5 (6,9)	$\Delta = \text{NA}$	57,5 (3,8)	$\Delta = -25,8\%$	67,4 (9,3)	$\Delta = -15\%$
Protefix Higiena	88,1 (8,2)	$\Delta = \text{NA}$	87,0 (11,0)	$\Delta = \text{NA}$	72,2 (4,3)	$\Delta = \text{NA}$	74,7 (7,2)	$\Delta = \text{NA}$
Meridol	88,2 (8,4)	$\Delta = \text{NA}$	83,7 (8,0)	$\Delta = \text{NA}$	67,1 (9,2)	$\Delta = -13,4\%$	71,1 (9,9)	$\Delta = \text{NA}$
Eludril Classic	102,6 (9,1)	$\Delta = 22,1\%$	91,5 (9,4)	$\Delta = 13\%$	77,4 (8,3)	$\Delta = \text{NA}$	88,2 (7,0)	$\Delta = 11,3\%$
Kwas octowy 6%	99,9 (10,6)	$\Delta = 18,9\%$	86,5 (5,7)	$\Delta = \text{NA}$	68,7 (8,5)	$\Delta = -11,4\%$	73,6 (8,3)	$\Delta = \text{NA}$
Kwas cytrynowy 1%	83,4 (16,5)	$\Delta = \text{NA}$	88,8 (9,0)	$\Delta = \text{NA}$	60,5 (5,0)	$\Delta = -22\%$	77,1 (6,4)	$\Delta = \text{NA}$
Kwas mlekowy 2,6%	93,2 (8,9)	$\Delta = \text{NA}$	92,2 (7,5)	$\Delta = 14\%$	82,0 (6,7)	$\Delta = \text{NA}$	79,6 (6,3)	$\Delta = \text{NA}$
Alkohol etylowy 40%	90,2 (8,4)	$\Delta = \text{NA}$	93,0 (6,9)	$\Delta = 15\%$	50,8 (4,7)	$\Delta = -34,5\%$	52,9 (8,9)	$\Delta = -33,2\%$

Po przeprowadzeniu analizy statystycznej wyników zaobserwowano, że odporność na zginanie badanych materiałów wolnopolimeryzowanych nie zmieniała się lub wzrastała, jednakże,

z wyjątkiem materiałów przechowywanych w Eludrilu Classic, nie był to wzrost istotny statystycznie. Odporność na zginanie badanych materiałów polimeryzowanych na zimno najczęściej malała, lecz zmiany te nie zawsze były istotne statystycznie.

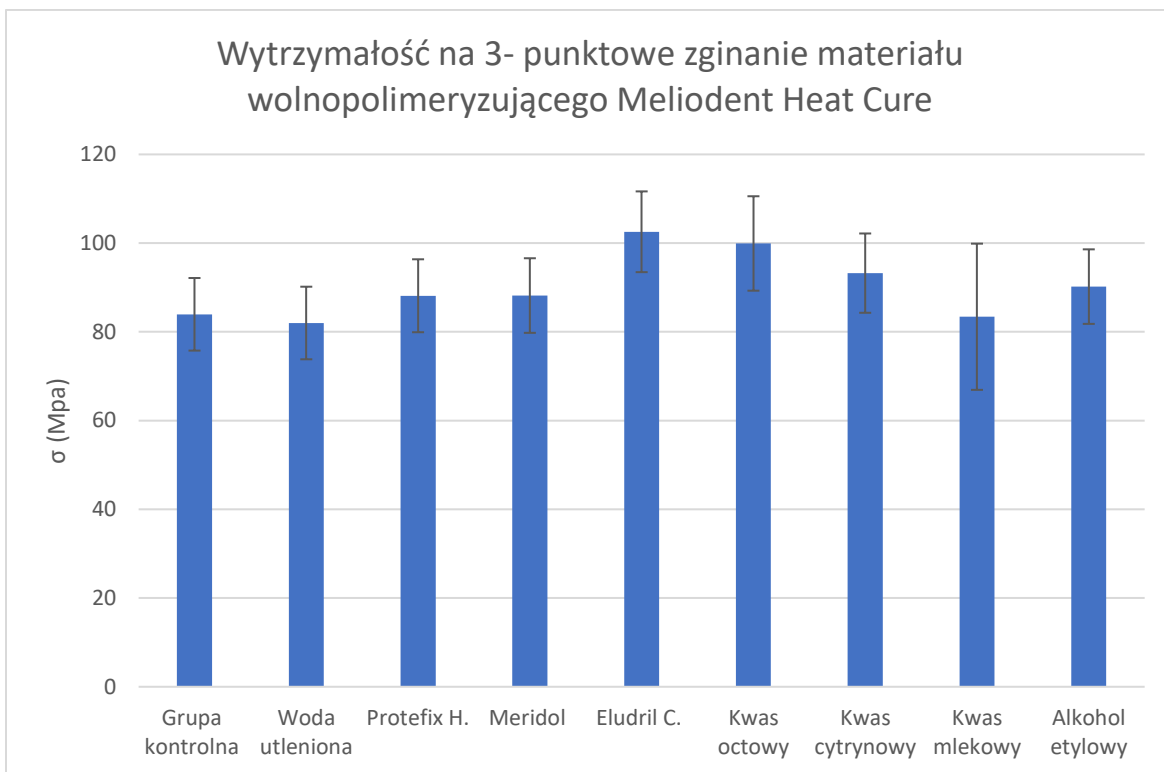
Przeprowadzone badania wykazały, że próbki wykonane z materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure zwiększyły wytrzymałość na trzypunktowe zginanie jedynie w roztworze Eludrilu Classic (102,563 MPa w stosunku do grupy kontrolnej (84,0 MPa). Różnice wartości są statystycznie istotne przy $p < 0,05$.

W pozostałych roztworach: 3% wodzie utlenionej (82 MPa), Protefix'ie Higiena (88,1 MPa), Meridolu (88,2 MPa), 6 % kwasie octowym (99,9 MPa), 1% kwasie cytrynowym (83,4 MPa) i 2,6% kwasie mlekowym (93,2 MPa) oraz 40 % alkoholu etylowym (90,2 MPa) nie zaobserwowano statystycznie istotnej zmiany wytrzymałości na trzypunktowe zginanie.

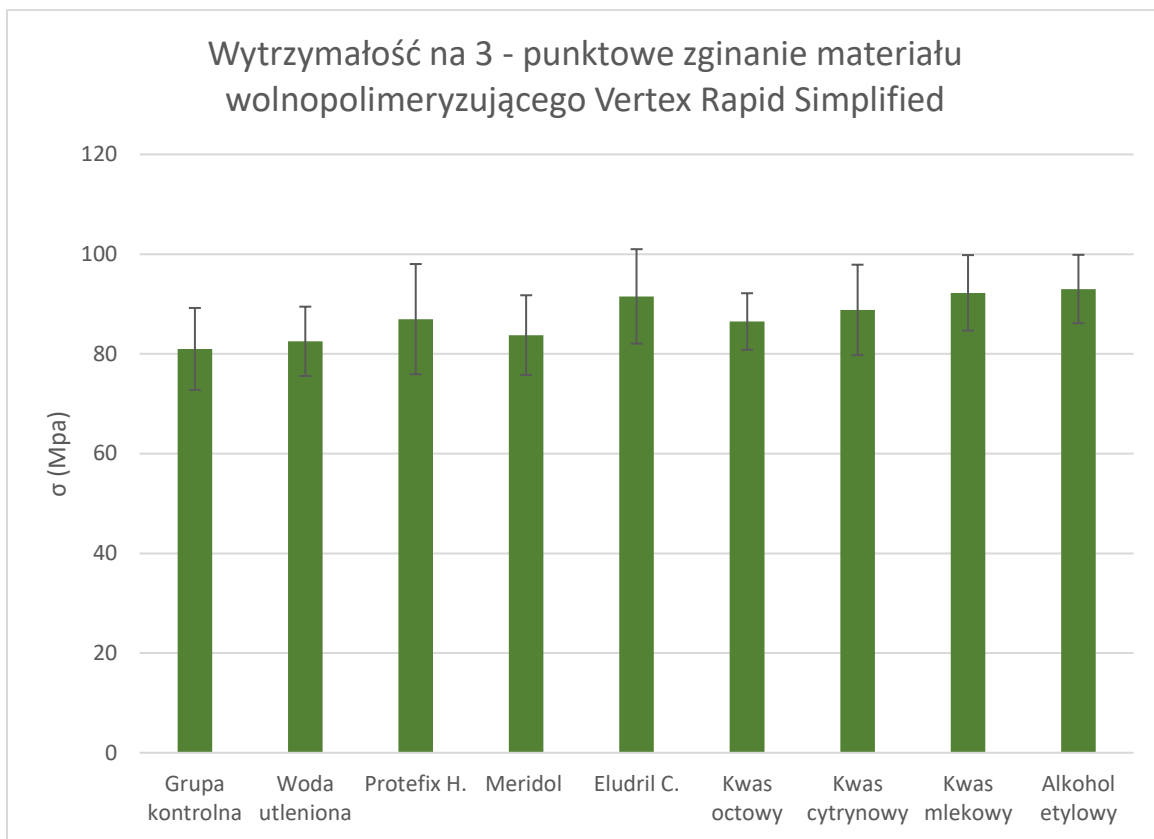
Próbki wykonane z materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified nie zwiększyły istotnie wytrzymałości na trzypunktowe zginanie w żadnym z roztworów. Nieznaczny wzrost wartości w stosunku do grupy kontrolnej (81,0 MPa), wynoszący odpowiednio; 3% woda utleniona (82,5 MPa), Protefix Higiena (87,0 MPa), Meridol (83,7 MPa), Eludril Classic (91,5 MPa), 6% kwas octowy (86,5), 2,6 % kwas mlekowy (92,2 MPa), 1% kwas cytrynowy (88,8 MPa), 40% alkohol etylowy (93,0 MPa), nie był statystycznie istotny.

Próbki wykonane z materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair zmniejszyły wytrzymałość na trzypunktowe zginanie w preparatach 3% woda utleniona (57,5 MPa), 1% kwas cytrynowy (60,5 MPa) oraz 40% alkohol etylowy (50,8 MPa) w stosunku do grupy kontrolnej (77,5 MPa). Różnice wartości są statystycznie istotne przy $p < 0,05$. W pozostałych roztworach: Meridol'u (67,1 MPa), Protefix'ie Higiena (72,2 MPa), Eludril'u Classic (77,4 MPa), 6% kwasie octowym (68,7 MPa) i 2,6% kwasie mlekowym (82,0 MPa) nie zaobserwowano statystycznie istotnej zmiany wytrzymałości na trzypunktowe zginanie.

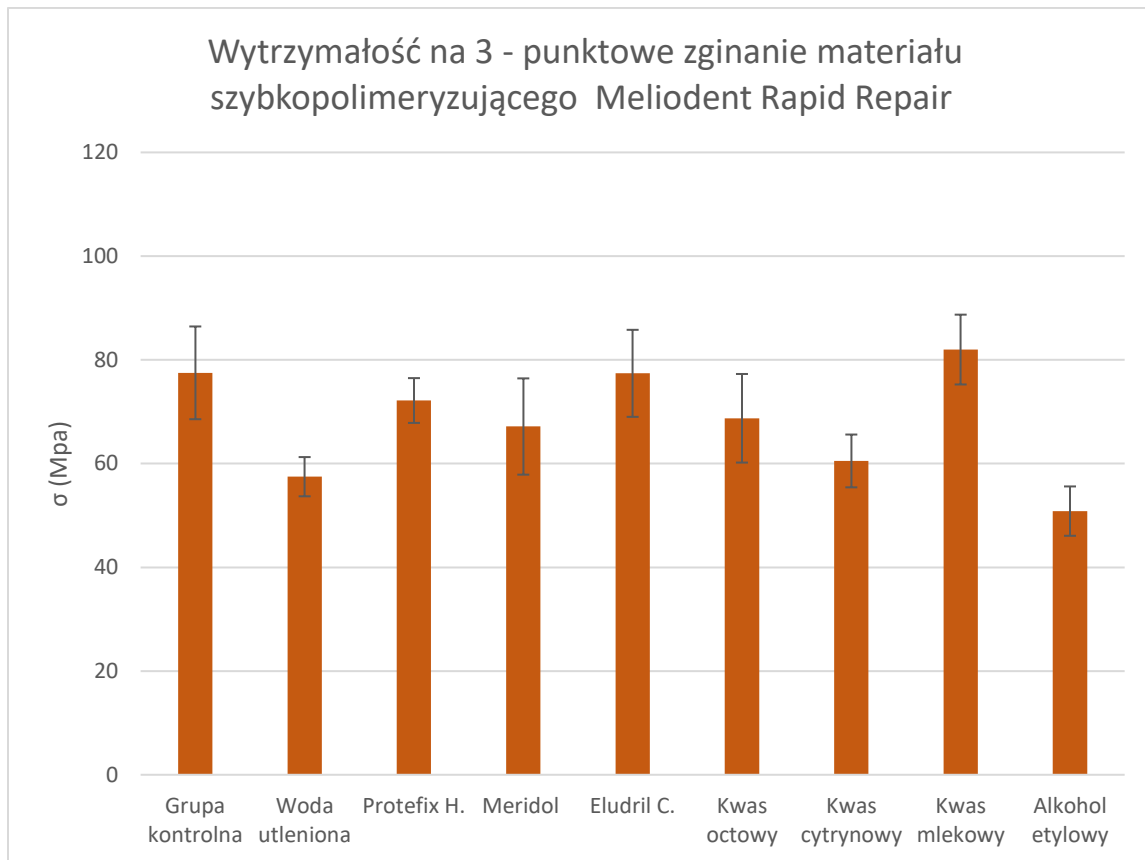
Próbki wykonane z materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress zmniejszyły wytrzymałość na trzypunktowe zginanie jedynie w roztworze 40% alkoholu etylowego (52,9 MPa) w stosunku do grupy kontrolnej (77,5 MPa). Różnice wartości są statystycznie istotne przy $p < 0,05$. W pozostałych roztworach: 3% wodzie utlenionej (67,4 MPa) Protefix'ie Higiena (74,7 MPa), Meridol'u (71,1 MPa), Eludril'u Classic (88,2 MPa), 6 % kwasie octowym (73,6 MPa), 1 % kwasie cytrynowym (77,1 MPa) i 2,6% kwasie mlekowym (79,6 MPa) nie zaobserwowano statystycznie istotnej zmiany wytrzymałości na trzypunktowe zginanie.



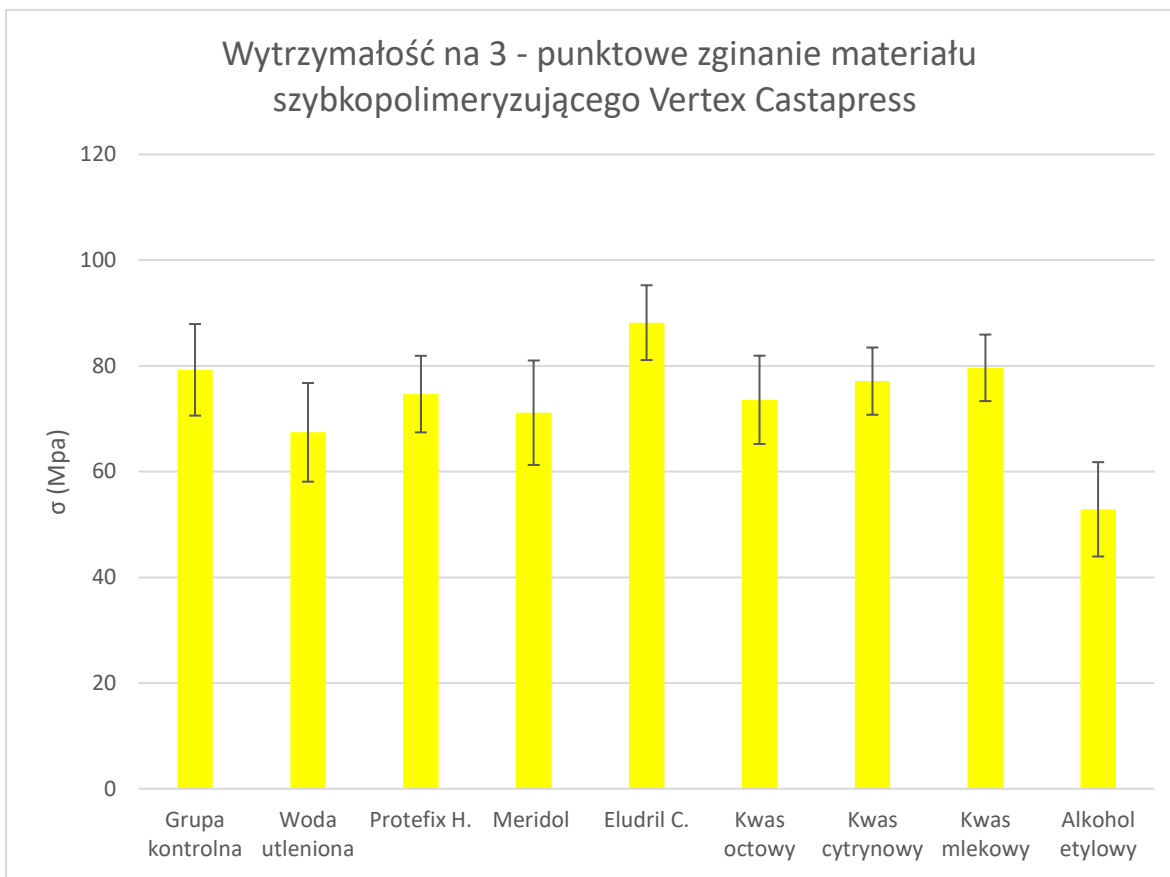
Ryc. 24. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.



Ryc. 25. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.



Ryc. 26. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.



Ryc. 27. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.

1. 3. Wyniki testu mikrotwardości

Wyniki testu mikrotwardości zostały przedstawione w tabeli X oraz na rycinach 28, 29, 30 i 31. Otrzymane wyniki badań wykazały wpływ wybranych preparatów, w których umieszczone zostały próbki, na wartości mikrotwardości badanych próbek.

Tabela X. Wyniki mikrotwardości (VH) metodą Vickers'a materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach środków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości) i żółtym (spadek wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Roztwory	Materiały akrylanowe							
	Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
	Meliodent Heat Cure (VH)		Vertex Rapid Simplified (VH)		Meliodent Rapid Repair (VH)		Vertex Castapress (VH)	
Grupa kontrolna	33,3 (5,8)	$\Delta=0\%$	38,1 (13,3)	$\Delta=0\%$	34,6 (5,7)	$\Delta=0\%$	40,9 (5,5)	$\Delta=0\%$
Woda utleniona 3%	24,1 (9,4)	$\Delta=NA$	36,3 (8,1)	$\Delta=NA$	27,7 (5,3)	$\Delta=-20\%$	37,5 (7,0)	$\Delta=NA$
Protefix Higiena	33,9 (5,0)	$\Delta=NA$	29,6 (2,5)	$\Delta=NA$	37,2 (7,7)	$\Delta=NA$	38,3 (3,9)	$\Delta=NA$
Meridol	56,8 (12,9)	$\Delta=70,5\%$	43,5 (14,2)	$\Delta=NA$	41,3 (4,9)	$\Delta=19,4\%$	29,7 (3,1)	$\Delta=-27,4\%$
Eludril Classic	53,5 (17,2)	$\Delta=60\%$	36,7 (9,8)	$\Delta=NA$	43,7 (10,3)	$\Delta=26,3\%$	27,7 (6,2)	$\Delta=-32,3\%$
Kwas octowy 6%	52,1 (6,6)	$\Delta=56,5\%$	72,8 (101)	$\Delta=NA$	30,3 (3,3)	$\Delta=NA$	27,1 (2,8)	$\Delta=-33,8\%$
Kwas cytrynowy 1%	27,4 (5,1)	$\Delta=NA$	31,4 (7,1)	$\Delta=NA$	23,4 (2,5)	$\Delta=-32,4\%$	26,9 (3,1)	$\Delta=-34,2\%$
Kwas mlekowy 2,6%	34,6 (3,3)	$\Delta=NA$	25,8 (2,7)	$\Delta=-32\%$	17,7 (1,5)	$\Delta=-48,9\%$	27,1 (6,1)	$\Delta=-32,3\%$
Alkohol etylowy 40%	24,1 (9,3)	$\Delta=NA$	19,2 (0,7)	$\Delta=-50\%$	20,6 (3,6)	$\Delta=-40,1\%$	24,6 (6,5)	$\Delta=-39,9\%$

Po przeprowadzeniu analizy statystycznej wyników zaobserwowano, że materiały wolnopolimeryzujące przechowywane w 3% wodzie utlenionej, Protefix'ie Higiena i kwasie cytrynowym nie zmieniały wartości mikrotwardości. W Meridol'u, Eludril'u Classic i kwasie octowym materiały wolnopolimeryzujące zwiększały tę wartość mikrotwardości (w przypadku Meliodentu Heat Cure) lub nie zmieniały jej (w przypadku Vertex'u Rapid Simplified). Inaczej zachowywały się materiały szybkopolimeryzujące, które w 3% wodzie utlenionej i Protefix'ie

Higiena nie zmieniały wartości mikrotwardości natomiast w kwasie cytrynowym i kwasie mlekowym i zwłaszcza w etanolu zmniejszały tę wartość. W Eludrilu Classic Meliodent Rapid Repair zwiększył mikrotwardość natomiast Vertex Castapress zmniejszył. W kwasie octowym mikrotwardość szybkopolimeru Meliodent Rapid Repair nie zmieniła wartości, a mikrotwardość Vertex'u Castapress zmniejszyła się.

Przeprowadzone badania wykazały, że mikrotwardość próbek wykonanych z materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure wynosiła w grupie kontrolnej 33,3 HV. Mikrotwardość próbek umieszczonych w badanych preparatach nie uległa zmianie w wodzie utlenionej (24,1 HV), Protefix'ie Higiena (33,9 HV), kwasie cytrynowym (27,4) kwasie mlekowym (34,6 HV) i alkoholu etylowym (24,1 HV) natomiast mikrotwardość uległa zwiększeniu w preparatach Meridol (56,8 HV), Eludril Classic (53,5 HV) i kwasie octowym (52,1 HV).

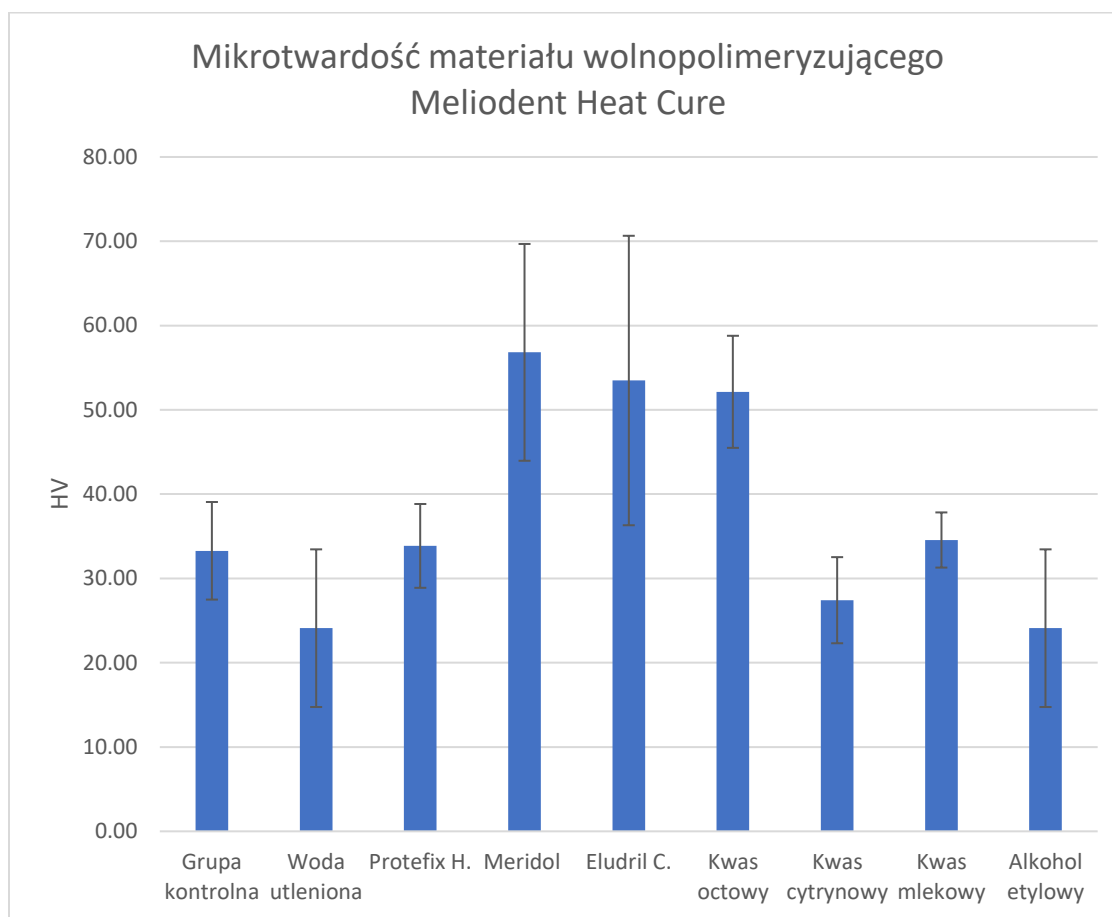
Średnia mikrotwardość próbek wykonanych z materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified wyniosła w grupie kontrolnej 38,1 HV. Średnia mikrotwardość próbek w/w materiału umieszczonych w następujących roztworach nie uległa zmianie i wynosiła odpowiednio: w wodzie utlenionej (36,3 HV), w Protefix'ie Higiena (29,6 HV), w Meridol'u (43,5 HV), w Eludril'u Classic (36,7 HV), w kwasie cytrynowym (31,4 HV) i w kwasie mlekowym (25,8 HV). Mikrotwardość Vertex Rapid Simplified uległa zwiększeniu jedynie w kwasie octowym (72,8 HV) a zmniejszeniu w alkoholu etylowym (19,2 HV).

Mikrotwardość próbek wykonanych z materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair w grupie kontrolnej wyniosła 34,6 HV. Średnia mikrotwardość próbek w/w materiału umieszczonych w następujących roztworach nie uległa zmianie i wynosiła odpowiednio: 3% woda utleniona (27,7 HV), Protefix Higiena (37,2 HV), Meridol (41,3 HV), kwas octowy (30,3 HV). Pod wpływem następujących roztworów substancji chemicznych mikrotwardość uległa zmniejszeniu i wynosiła: w kwasie cytrynowym (23,4 HV), kwasie mlekowym (17,7 HV), i alkoholu (20,6 HV). Mikrotwardość próbek materiału Meliodent Rapid Repair uległa zwiększeniu po przechowywaniu w preparacie Eludril Classic (43,7 HV).

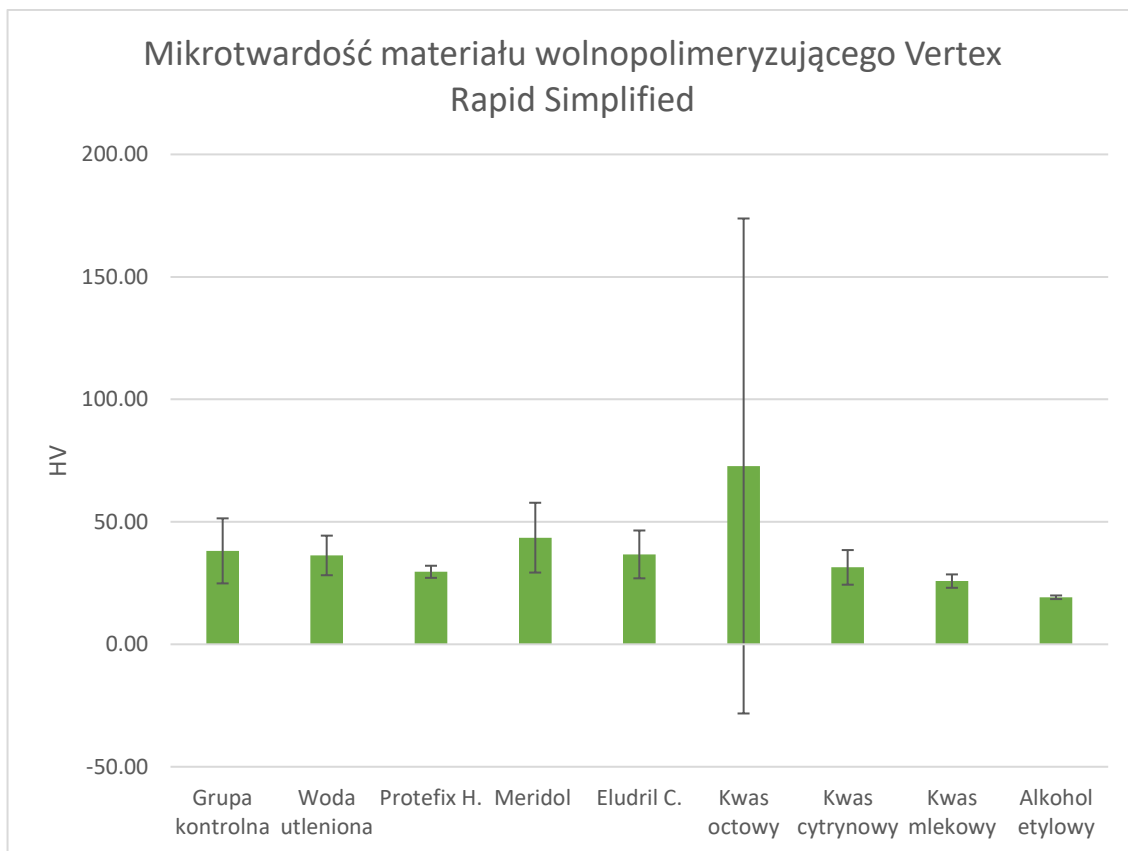
W przypadku materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress średnia mikrotwardość próbek w grupie kontrolnej wyniosła 40,9 HV. Mikrotwardość próbek umieszczonych w wodzie utlenionej (37,5 HV) i Protefix Higiena (38,3 HV) nie uległa zmianie natomiast mikrotwardość próbek umieszczonych w następujących roztworach uległa zmniejszeniu i wynosiła: w Meridol'u

(29,7 HV), w Eludril'u Classic (27,7 HV), kwasie octowym (27,1 HV), w kwasie cytrynowy (26,9 HV), kwasie mlekowym (27,1 HV) i w alkoholu etylowym (24,6 HV).

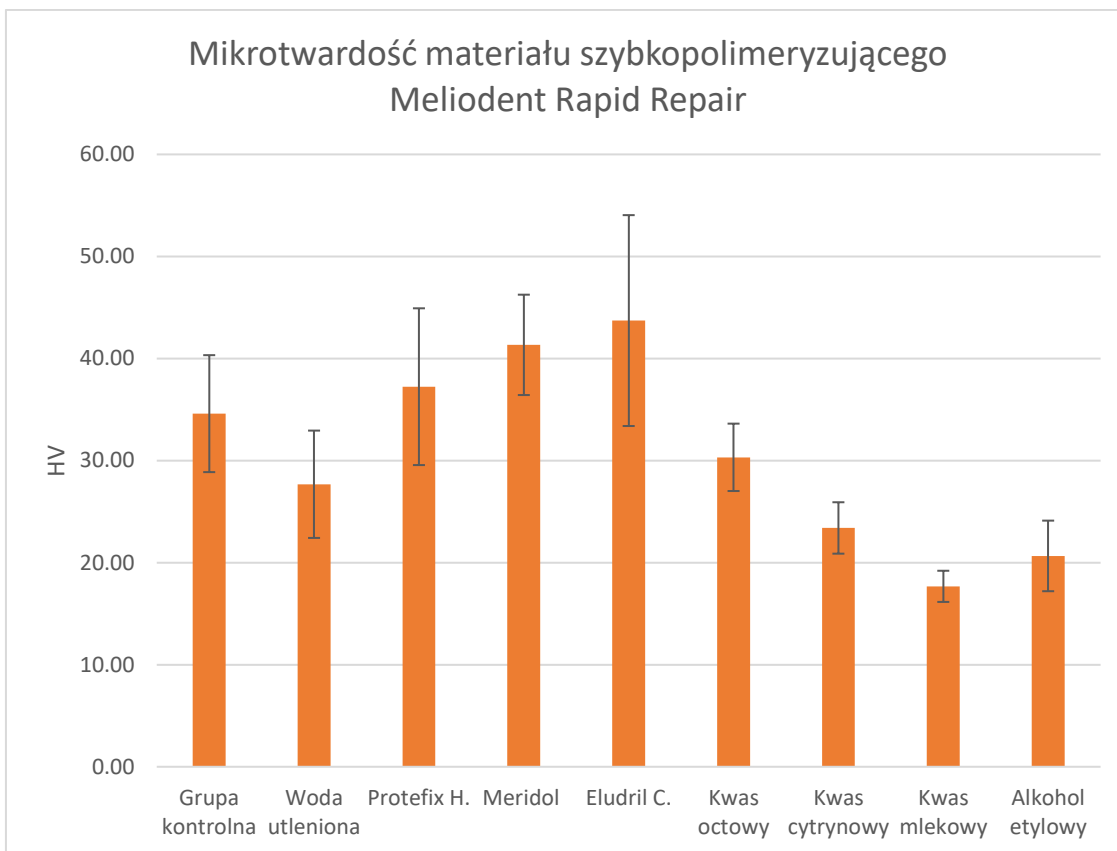
Różnice wartości mikrotwardości w obrębie badanych grup są statystycznie istotne przy $p < 0,05$. Podsumowując, można stwierdzić, że mikrotwardość wydaje się nie zmieniać lub rosnać w przypadku materiałów polimeryzowanych na gorąco natomiast dla materiałów polimeryzowanych na zimno mikrotwardość nie ulegała zmianie lub malała, z wyjątkiem materiału Meliodent Rapid Repair przechowywanym w Eludrilu Classic, gdzie mikrotwardość wzrosła.



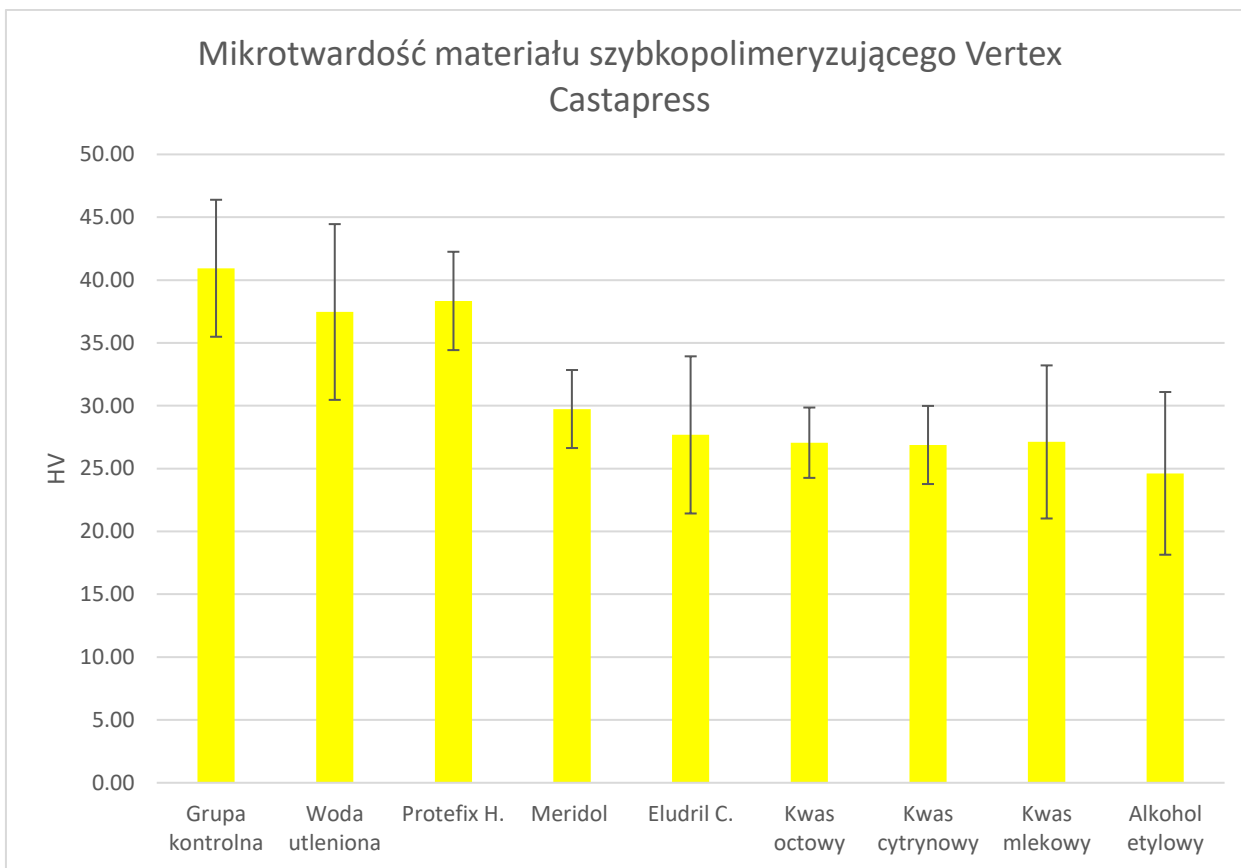
Ryc. 28. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 29. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 30. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 31. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

1. 4. Wyniki testu udarnościowego Charpy’ego

Wyniki testu udarnościowego przeprowadzonego metodą Charpy’ego zostały przedstawione w tabeli XI oraz na rycinach 32, 33, 34 i 35.

Otrzymane wyniki badań wykazały wpływ preparatów, w których umieszczone zostały próbki, na wartość wytrzymałości na nagłe obciążenia.

Tabela XI. Wyniki badań udarności Metodą Charpy’ego K (J/cm^2) materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach wybranych środków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Roztwory	Materiały akrylanowe							
	Wolnopolimeryzujące				Szybkopolimeryzujące			
	Meliodent Heat Cure (J/cm^2)		Vertex Rapid Simplified (J/cm^2)		Meliodent Rapid Repair (J/cm^2)		Vertex Castapress (J/cm^2)	
Grupa kontrolna	0,82 (0,17)	$\Delta=0$	1,51 (0,84)	$\Delta=0$	0,82 (0,31)	$\Delta=0$	0,65 (0,16)	$\Delta=0$
Woda utleniona 3%	1,95 (0,55)	$\Delta=138\%$	1,46 (0,59)	$\Delta=NA$	1,16 (0,53)	$\Delta=NA$	1,40 (0,70)	$\Delta=115\%$
Protefix Higiena	2,20 (0,52)	$\Delta=168\%$	2,55 (0,24)	$\Delta=69\%$	1,81 (0,43)	$\Delta=120\%$	1,83 (0,55)	$\Delta=181\%$
Meridol	1,00 (0,20)	$\Delta=NA$	1,04 (0,24)	$\Delta=NA$	1,77 (0,41)	$\Delta=116\%$	1,83 (0,50)	$\Delta=181\%$
Eludril Classic	2,40 (0,80)	$\Delta=193\%$	2,38 (0,84)	$\Delta=NA$	1,07 (0,42)	$\Delta=NA$	2,53 (0,82)	$\Delta=289\%$
Kwas octowy 6%	1,61 (0,47)	$\Delta=96\%$	2,35 (0,52)	$\Delta=NA$	1,51 (0,51)	$\Delta=84\%$	1,55 (0,44)	$\Delta=138\%$
Kwas cytrynowy 1%	1,18 (0,45)	$\Delta=NA$	1,27 (0,64)	$\Delta=NA$	1,34 (0,52)	$\Delta=NA$	1,61 (0,70)	$\Delta=148\%$
Kwas mlekowy 2,6%	1,18 (0,42)	$\Delta=NA$	1,47 (0,63)	$\Delta=NA$	1,60 (0,14)	$\Delta=95\%$	1,21 (0,53)	$\Delta=86\%$
Alkohol etylowy 40%	0,99 (0,39)	$\Delta=NA$	1,24 (0,44)	$\Delta=NA$	1,47 (0,38)	$\Delta=79\%$	1,52 (0,26)	$\Delta=134\%$

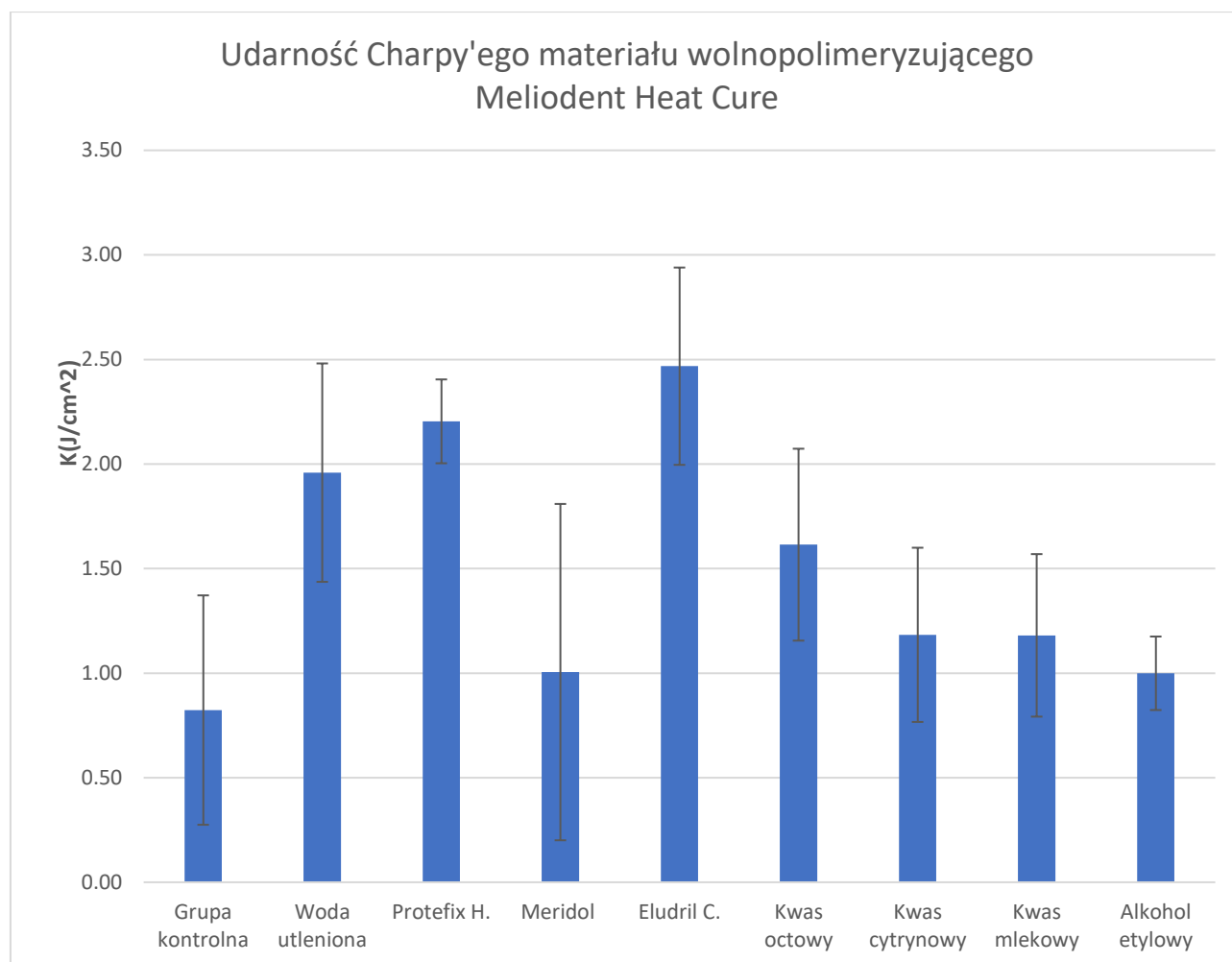
Po przeprowadzeniu analizy statystycznej wyników zaobserwowano, że udarność badanych materiałów przechowywanych w wybranych roztworach wodnych zawsze rosła, jednak ten wzrost nie zawsze był istotny statystycznie. Zauważono także, że wszystkie badane materiały przechowywane w Protefix’ie Higiena zwiększyły udarność czyli stały się bardziej wytrzymałe na nagłe, silne obciążenia, wzrost ten zawsze był statystycznie istotny przy $p<0,05$.

Zaobserwowano również pewne różnice w wartościach testu Charpy'ego pomiędzy materiałami wolno- i szybko polimeryzującymi poddawanymi działaniu badanych substancji.

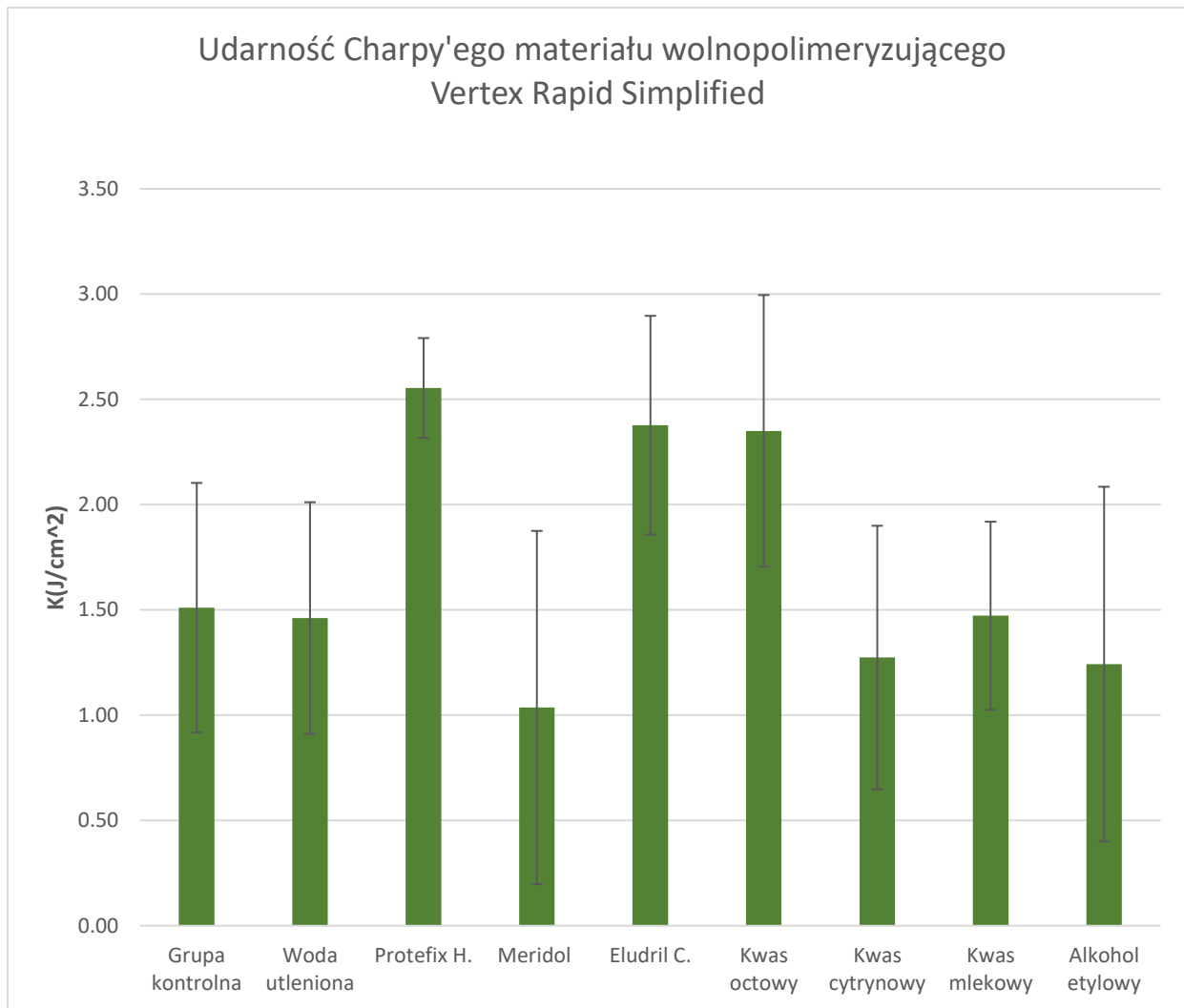
Materiały wolno polimeryzujące w większości badanych roztworów (Meridol, kwas cytrynowy, kwas mlekowy, alkohol etylowy) nie zwiększały wartości udarności. W Protefix'ie Higiena wytrzymałość na nagłe obciążenia zwiększyła się przypadku obu materiałów natomiast w wodzie utlenionej, Eludril'u Classic i kwasie octowym w przypadku Meliodentu Heat Cure zwiększyła się a dla Vertexu Rapid Simplified nie uległa zmianie. Wyniki przeprowadzonych badań testu udarnościowego materiału Meliodent Heat Cure wykazały zwiększenie wytrzymałości na pękanie w stosunku do grupy kontrolnej (0,82 J/cm²) próbek umieszczonych w 3% wodzie utlenionej (1,95 J/cm²), Protefix'ie Higiena (2,20 J/cm²), Eludril'u Classic (2,40 J/cm²) i 6% kwasie octowym (1,61 J/cm²). Różnice są statystycznie istotne dla $p < 0,05$. Pozostałe roztwory: Meridol, 1% kwas cytrynowy, 2,6% kwas mlekowy oraz 40% alkohol etylowy nie powodowały zmiany wytrzymałości na pękanie materiału Meliodent Heatcure. Wyniki przeprowadzonych badań testu udarnościowego materiału Vertex Rapid Simplified wykazały zwiększenie wytrzymałości na pękanie w stosunku do grupy kontrolnej (1,51 J/cm²) jedynie próbek umieszczonych w roztworze Protefix Higiena (2,55 J/cm²). Różnice są statystycznie istotne dla $p < 0,05$. Pozostałe roztwory: 3% woda utleniona, Meridol, Eludril Classic, 6% kwas octowy, 1% kwas cytrynowy, 2,6% kwas mlekowy, oraz 40% alkohol etylowy nie powodowały zmiany wytrzymałości na pękanie materiału Vertex Rapid Simplified.

Materiały szybko polimeryzujące w większości badanych roztworów (Protefix Higiena, Meridol, kwas octowy, kwas mlekowy) zwiększały wartości udarności, natomiast w wodzie utlenionej, kwasie cytrynowym, kwasie mlekowym i alkoholu etylowym w przypadku Vertex Castapress a w przypadku Meliodentu Rapid Repair w wodzie utlenionej, Eludrilu Classic, kwasie cytrynowym i etanolu nie zmieniły tej wartości. Wyniki przeprowadzonych badań testu udarnościowego materiału Meliodent Rapid Repair wykazały zwiększenie wytrzymałości na pękanie w stosunku do grupy kontrolnej (0,82 J/cm²) próbek umieszczonych w roztworach: Protefix Higiena (1,81 J/cm²), Meridol (1,77 J/cm²), 6% kwas octowy (1,51 J/cm²), 2,6% kwas mlekowy (1,60 J/cm²). Różnice są statystycznie istotne dla $p < 0,05$. Pozostałe roztwory: Eludril Classic, 1% kwas cytrynowy oraz 40% alkohol etylowy nie powodowały zmiany wytrzymałości na pękanie materiału Meliodent Rapid Repair. Wyniki przeprowadzonych badań testu udarnościowego materiału Vertex Castapress wykazały zwiększenie wytrzymałości na pękanie w

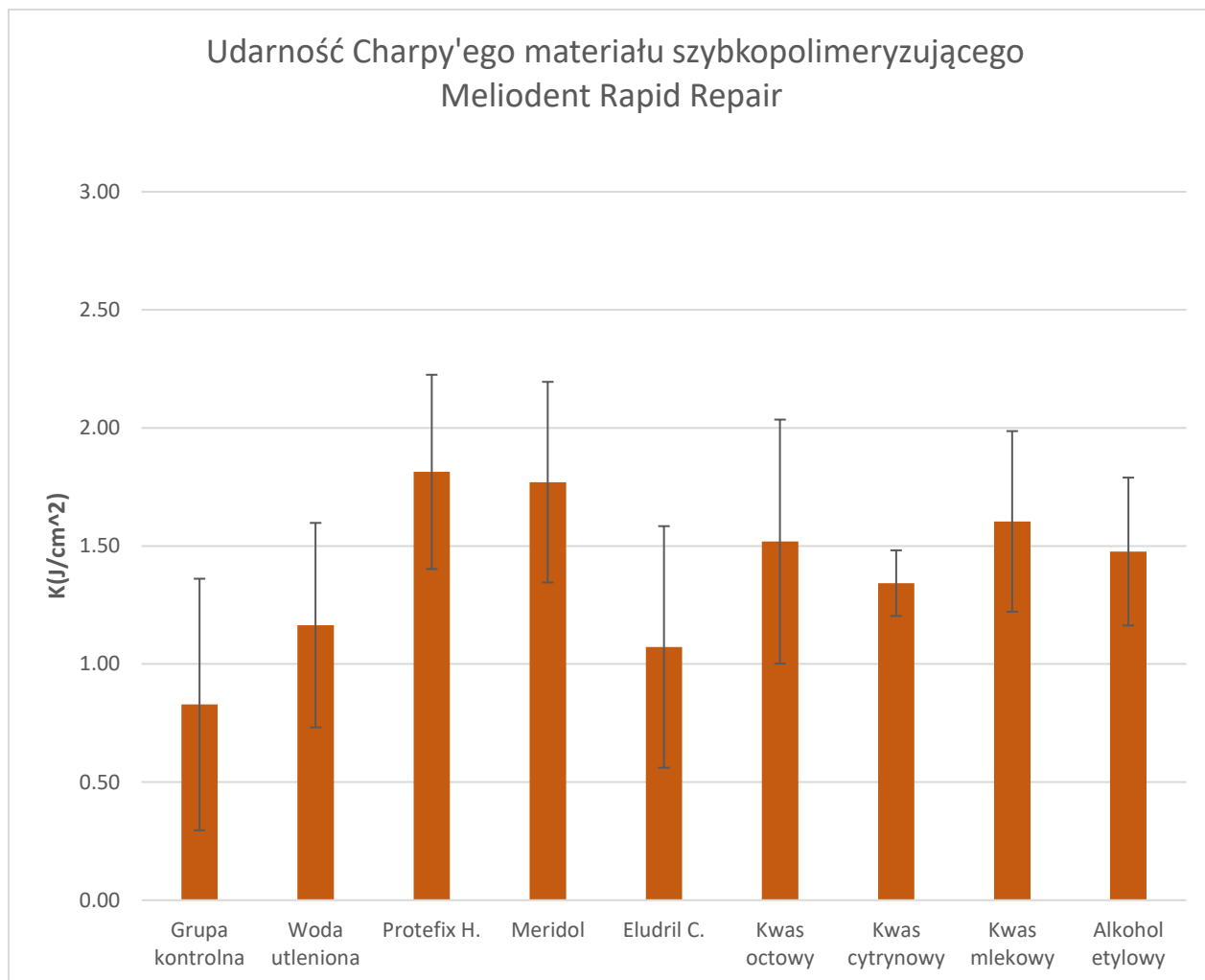
stosunku do grupy kontrolnej ($0,65 \text{ J/cm}^2$) próbek umieszczonych w następujących badanych roztworach: Protefix Higiena ($1,83 \text{ J/cm}^2$), Meridol ($1,83 \text{ J/cm}^2$), Eludril Classic ($2,53 \text{ J/cm}^2$), 6% kwas octowy ($1,55 \text{ J/cm}^2$). Różnice są statystycznie istotne dla $p < 0,05$. Woda utleniona, 1% kwas cytrynowy, 2,6% kwas mlekowy oraz 40% alkohol etylowy nie powodowały zmiany wytrzymałości na pękanie materiału Vertex Castapress.



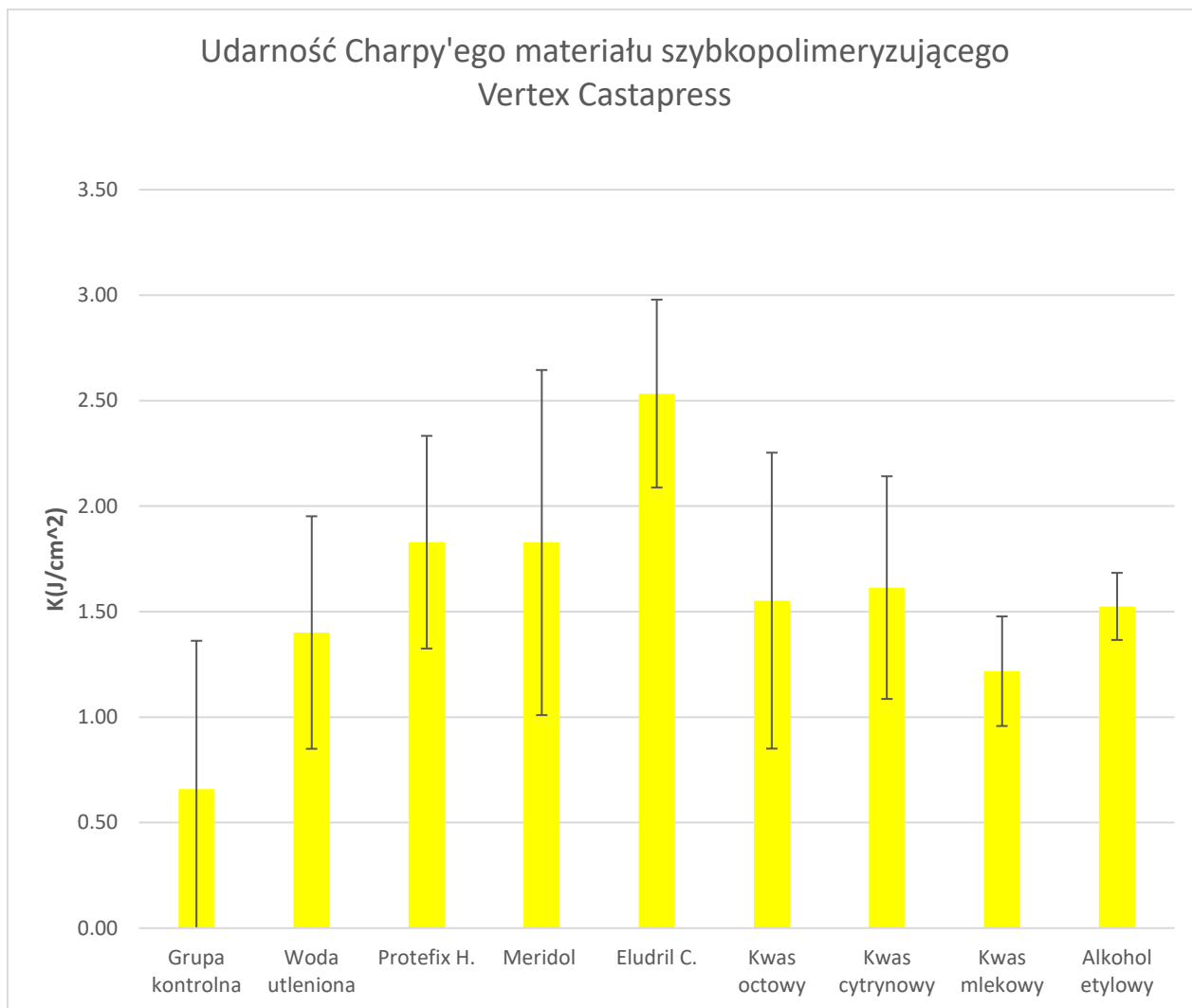
Ryc. 32. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 33. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



Ryc. 34. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.



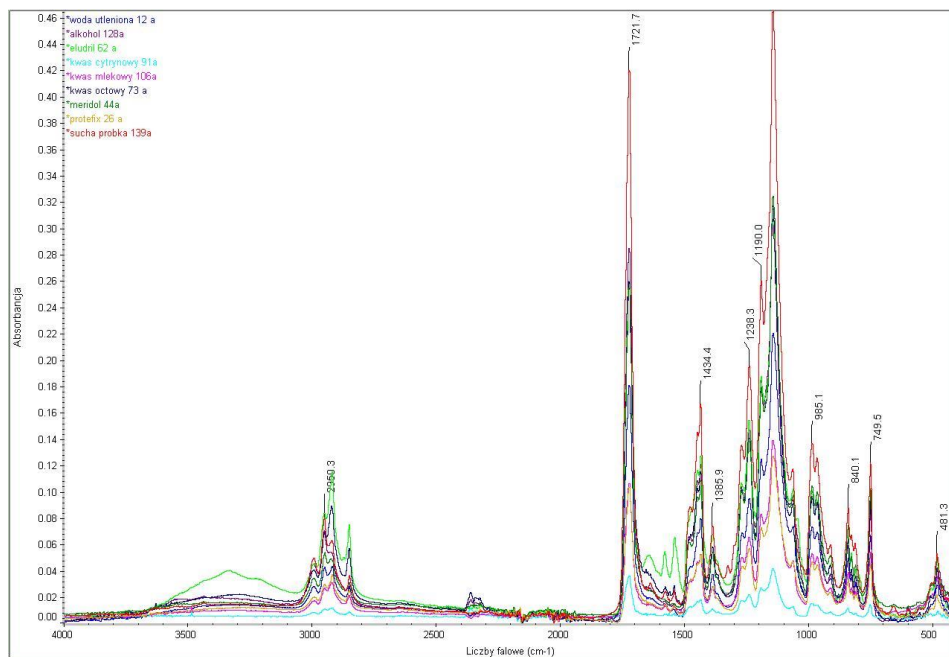
Ryc. 35. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

2. Wyniki badań fizykochemicznych

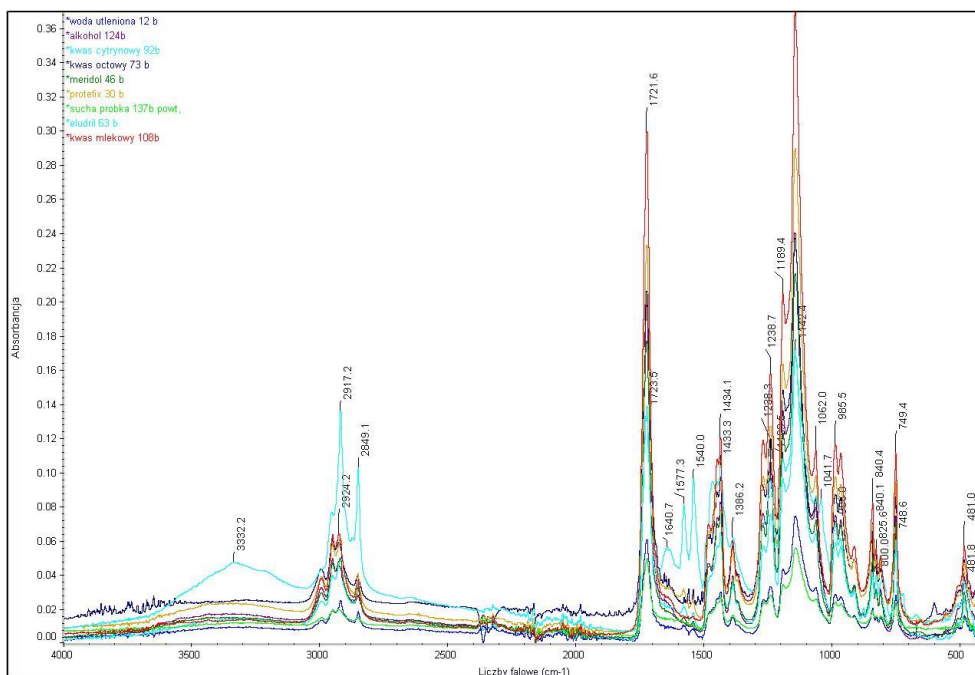
2.1. Widma w podczerwieni FTIR

Na zmierzonych widmach FTIR (ryc. 36-39), wszystkich badanych materiałów obserwuje się pasma, których obecność jest charakterystyczna dla występowania ugrupowań składających się na cząsteczkę poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Obserwuje się zatem pasma przypisane drganiom następujących grup:

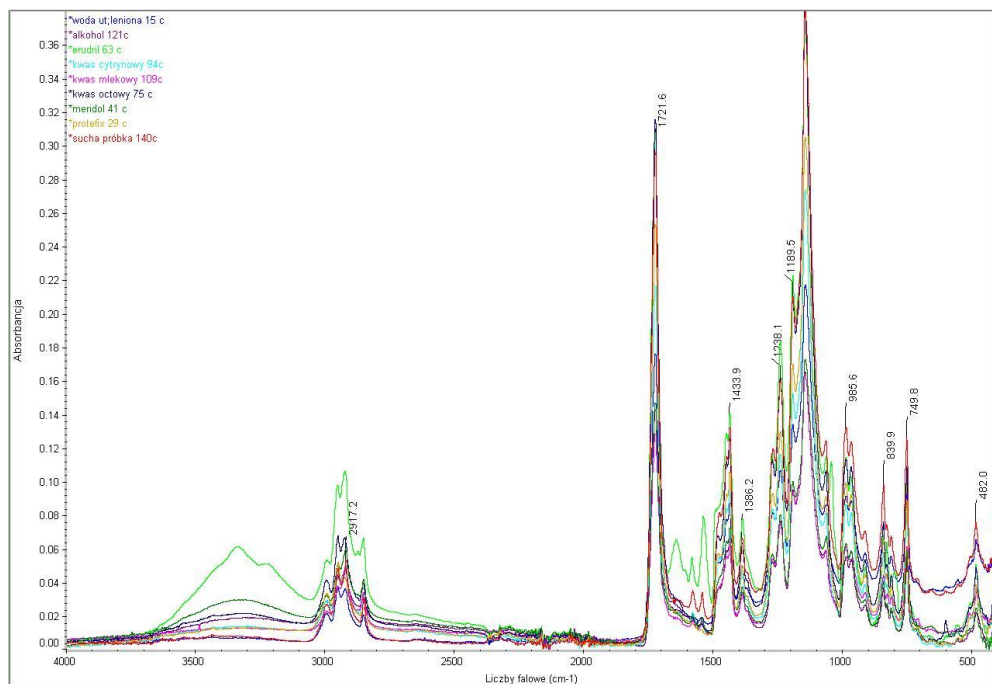
- metylowej,
- metylenowej,
- karbonylowej,
- alkoksylowej,
- eterowej.



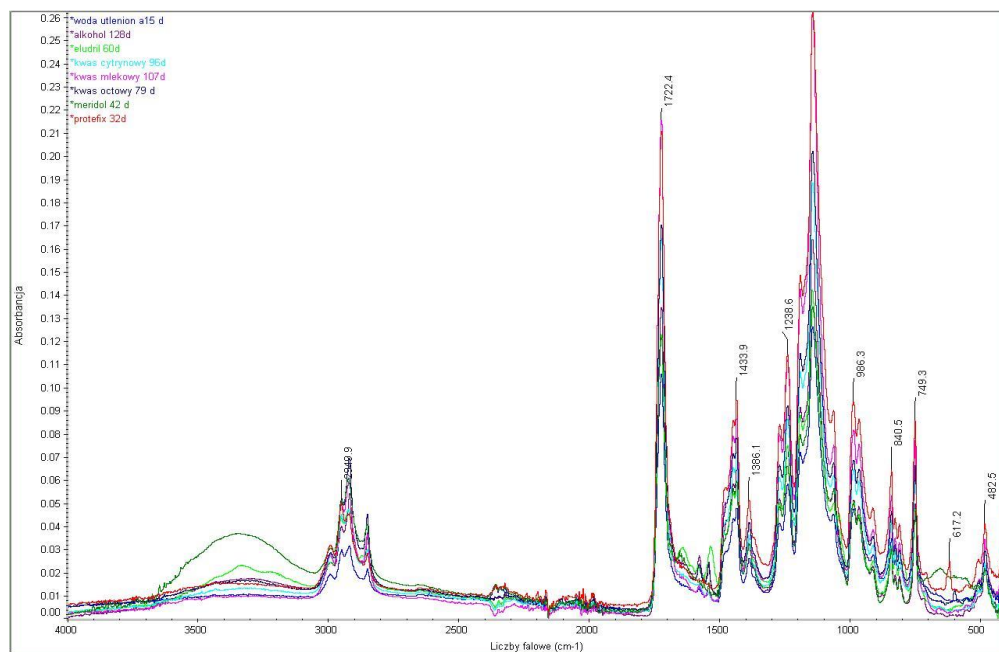
Ryc. 36. Wykres widma FTIR dla materiału Meliodent Heat Cure.



Ryc. 37. Wykres widma FTIR dla materiału Vertex Rapid Simplified.



Ryc. 38. Wykres widma FTIR dla materiału Vertex Castapress.



Ryc. 39. Wykres widma FTIR dla materiału Meliodent Rapid Repair.

Położenie pasm charakterystycznych dla widma IR poli(metakrylanu metylu) dla wszystkich analizowanych materiałów zestawiono w Tabeli XII (ν – drgania rozciągające, δ – drgania zginające).

Tabela XII. Położenie pasm charakterystycznych dla widma IR poli(metakrylanu metylu) dla wszystkich analizowanych materiałów.

Rodzaj drgań	Położenie pasma: liczba falowa λ [cm^{-1}]			
	A	B	C	D
	Meliudent Heatcure	Vertex Rapid	Vertex Castapress	Meliudent Rapid
$\nu \text{ CH}_3$	2950	2949	2950	2949
$\nu \text{ CH}_2$	2933	2424	2917	2920
$\nu \text{ CH}_2$	2848	2850	2849	2850
$\nu \text{ C} = \text{O}$	1722	1721	1722	1721
$\nu \text{ CH}_3$	1434	1433	1434	1433
$\nu \text{ CH}_3$	1386	1387	1386	1386
$\nu \text{ C} - \text{O}$	1238	1237	1238	1238
$\nu \text{ C} - \text{O} - \text{C}$	1190	1189	1189	1189
$\nu \text{ C} - \text{O} - \text{C}$	1142	1141	1141	1141
$\delta \text{ CH}_3$	985	985	986	986
$\delta \text{ CH}_2$	840	839	840	840
$\delta \text{ CH}_3$	750	749	750	749

Obecność oraz położenie wyżej wymienionych pasm jest charakterystyczna dla poli(metakrylanu metylu) [44, 63]

W widmach IR wszystkich materiałów kondycjonowanych w płynie do płukania jamy ustnej – Eludril Classic zaobserwowano pojawienie się szerokiego pasma w obszarze 3000-3600 cm^{-1} , którego obecność może świadczyć o wodzie zaadsorbowanej z roztworu przez badane materiały [50]. Występowanie tego pasma zaobserwowano także w widmie Vertex Castapress oraz Meliudent Rapid kondycjonowanych w roztworze stosowanym do płukania jamy ustnej – Meridol.

Pasmo to, o znacznie mniejszej intensywności, widoczne jest również w następujących układach badawczych:

- Vertex Rapid – Protefix Higiena,
- Vertex Castapress – 6% kwas octowy,
- Meliodent Rapid – 6% kwas octowy,
- Meliodent Rapid – 40% alkohol.

W widmach IR próbek badanych materiałów poddanych kondycjonowaniu w roztworach imitujących roztwory substancji spożywczych oraz środkach czyszczących zalecanych przez producentów, nie zaobserwowano pojawienia się innych nowych pasm, świadczących o powstaniu nowych wiązań w strukturze materiału. Nie zaobserwowano także całkowitego zaniku pasm wymienionych w Tabeli XII, które mogłyby świadczyć o rozerwaniu wiązań chemicznych, występujących w pierwotnej strukturze badanych materiałów.

VI. Dyskusja

Ustalenie wpływu różnorodnych związków chemicznych na parametry materiału protetycznego jest bardzo istotnym elementem analizy przydatności użytkowej tworzywa akrylanowego. Nie tylko twardość materiału czy wytrzymałość protezy, ale również możliwości jej skutecznej naprawy są istotnymi elementami warunkującymi bezpieczne i wygodne użytkowanie.

Przeprowadzone badania miały na celu analizę wpływu oddziaływania wybranych składników diety i środków dezynfekcyjnych stosowanych do higieny protez, na określone właściwości fizykochemiczne oraz na strukturę materiałów poli(metakrylanowych). Na podstawie dokonanych analiz stwierdzono, że poszczególne materiały, w zależności od rodzaju przeprowadzonej polimeryzacji, wykazują odmienne właściwości fizyko-mechaniczne pod wpływem działania różnych środków chemicznych zawartych w badanych substancjach.

Zabiegi higieniczne, polegające na regularnej dezynfekcji protezy poprzez zanurzenie jej w środku o działaniu bakteriobójczym, jak i przebywanie protez w jamie ustnej wiążą się z sorpcją płynów, co może mieć wpływ na zmianę struktury wewnętrznej materiału. Oddziaływanie to, może być związane z rodzajem środka dezynfekcyjnego, pH śliny, a także z rodzajem pokarmu wprowadzanego do jamy ustnej [29, 33, 38, 73].

W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano wzrost masy wszystkich materiałów poddanych działaniu wszystkich roztworów, jednak wzrost ten nie zawsze był istotny statystycznie. Należy jednak zauważyć, że najprawdopodobniej zjawisku pochłaniania towarzyszy również rozpuszczanie.

Najistotniejsze zmiany masy dotyczyły próbek przechowywanych w roztworze 40% etanolu i roztworze Eludrilu Classic, zawierającego 15% etanolu. Materiały polimeryzujące na zimno (szybkopolimery) zwiększyły masę w mocnym alkoholu (40%) bardziej niż w słabym (15%) i różnice te były statystycznie istotne. W przypadku materiałów polimeryzujących na ciepło (wolnopolimerów) odnotowano również wzrost masy w tych warunkach, ale nie był on statystycznie istotny. Zaobserwowane różnice w chłonięciu rozpuszczalnika przez wolno- i szybkopolimery mają związek z masą cząsteczkową polimerów w tych materiałach; duża masa cząsteczkowa łańcuchów polimerowych, charakterystyczna dla wolnopolimerów, prowadzi do mniejszej objętości swobodnej w materiale - przestrzeni, w którą wnika rozpuszczalnik. Wynikiem tego będzie mniejsze chłonięcie rozpuszczalnika, czyli mniejszy wzrost masy [78]. Wzrost masy

był większy w 40% etanolu w porównaniu z innymi roztworami prawdopodobnie dlatego, że etanol, będący rozpuszczalnikiem organicznym, jest bardziej kompatybilny (ma większe powinowactwo) do polimerów akrylanowych (PMMA) niż woda, biorąc pod uwagę parametry rozpuszczalności. Wynika stąd większy wzrost masy materiału polimerowego w 40% etanolu w porównaniu z każdym innym badanym roztworem wodnym [78].

Nie zaobserwowano natomiast statystycznie istotnej zmiany masy materiałów pod wpływem kwasów; octowego, mlekowego czy cytrynowego, jednak jej nieznaczny wzrost był niższy dla materiałów polimeryzujących na zimno. Również w roztworze 3% H₂O₂ oraz Protefixu H. zaobserwowano nieznacznie niższe chłonięcie rozpuszczalnika przez materiały polimeryzowane na zimno. Wyniki te wskazują na odwrotne tendencje w porównaniu z roztworami alkoholowymi. Należy jednak pamiętać, że podczas ekspozycji polimeru na rozpuszczalnik zachodzą równocześnie dwa przeciwstawne procesy, chłonięcie i rozpuszczanie. Możliwe, że w przypadku materiałów polimeryzujących na zimno (szybkopolimerów) utrata masy w roztworach kwasów, związana z wypłukiwaniem monomeru resztkowego, była większa w porównaniu z pozostałymi badanymi roztworami. Mogło to spowodować w tym przypadku mniejszy wzrost sumarycznej masy, wynikający z różnicy pomiędzy równoczesnym chłonięciem rozpuszczalnika a rozpuszczaniem (wypłukiwaniem) monomeru.

Właściwością, która ulegała największej statystycznie istotnej zmianie w przeprowadzonych badaniach, była udarność. Udarność wszystkich materiałów (wolno- i szybkopolimerów) przechowywanych w wybranych roztworach wodnych zawsze znacząco rosła, jednak ten wzrost nie zawsze był istotny statystycznie. Można przyjąć, że udarność zwiększała się ponieważ obecność rozpuszczalnika w sieci polimerowej powoduje zwiększenie energii niezbędnej do zniszczenia materiału poddanego temu testowi, inaczej mówiąc rozpuszczalnik działa w pewnym stopniu jako plastyfikator (zmiękczac). Co interesujące, nie wykazano korelacji pomiędzy wynikami udarności a stopniem chłonięcia wody, co sugeruje, że zaobserwowane zmiany mogły być spowodowane również innymi zjawiskami występującymi równocześnie, na przykład trwającą dalej polimeryzacją.

Zmiany pozostałych właściwości mechanicznych różniły się w przypadku materiałów polimeryzujących na zimno czy na ciepło. W przypadku materiałów polimeryzowanych na gorąco zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegały zmianie lub rosły, nie zawsze wzrost ten był istotnie statystycznie. Obserwowany wzrost był niewielki, ale występował

regularnie we wszystkich systemach (parach) materiał/roztwór. Odwrotnie w przypadku materiałów polimeryzowanych na zimno - zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegały zmianie lub malały, z wyjątkiem Meliodentu Rapid Repair przechowywanego w Eludrilu Classic.

Gdy mikrotwardość materiałów przechowywanych w roztworach maleje można to łatwo przypisać zjawisku chłonięcia rozpuszczalnika przez polimer, co powoduje plastyfikację czyli zmiękczenie materiału. W tych przypadkach, gdy mikrotwardość materiału wzrasta oznacza to, że dany rozpuszczalnik wpływa na zwiększenie odporności na nacinanie, niezależnie od jednoczesnego jego chłonięcia i wynikającej z tego plastyfikacji. Wpływ ten można przypisać wypłukiwaniu wolnego monomeru. Można również przyjąć, że zwiększenie ruchu cząsteczek może umożliwić zwiększenie stopnia krystalizacji, prowadząc w ten sposób do zwiększenia mikrotwardości i wytrzymałości na zginanie [117].

Wzrost wytrzymałości na zginanie można tłumaczyć, podobnie jak wzrost udarności, obecnością rozpuszczalnika w sieci polimerowej, który działając jako plastyfikator (zmiękczac), powoduje zwiększenie energii niezbędnej do zniszczenia materiału poddanego temu testowi. Niewykluczone również, że w materiałach wolnopolimeryzujących, których dotyczy to zjawisko, polimeryzacja nie kończy się w momencie zakończenia procedury technologicznej, ale zachodzi dalej przez pewien czas, prowadząc do powstania większej ilości łańcuchów polimerowych lub łańcuchów o większej masie cząsteczkowej, co może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych materiału.

Zmniejszenie wytrzymałości na zginanie pod wpływem rozpuszczalnika, charakterystyczne dla szybkopolimerów pomimo ich stosunkowo większego chłonięcia rozpuszczalnika, można zatem próbować przypisać ich niskiej masie cząsteczkowej i utracie monomeru resztkowego.

Do zbliżonych wniosków doszli również inni autorzy, którzy przeprowadzili badania dotyczące podobnych zagadnień.

Hiroshi Matsuo i wsp. [48] przeprowadzili badania dotyczące degradacji protez dentystycznych wykonanych z PMMA poddanym działaniu środowiska jamy ustnej. Materiał poli(metakrylanowy) Acron MC był polimeryzowany przy pomocy urządzenia emitującego mikrofałe. Autorzy, analizując otrzymane wyniki mikrotwardości i spektrofotometrii (FTIR) badanych próbek, nie stwierdzili różnicy w mikrotwardości pomiędzy badanymi powierzchniami

wypolerowanych próbek w porównaniu z powierzchniami przełomów, znajdującymi się w miejscu rozerwania próbek. Wyniki spektrofotometrii FTIR, mające na celu identyfikację zmian strukturalnych na powierzchni badanych próbek, również nie wykazały różnicy widm w obszarze badanych pasm $1.700 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$.

Rajae i wsp. [90] badali wpływ różnych substancji na wytrzymałość na 3-punktowe zginanie i twardość protez dentystycznych wykonanych z poli(metakrylanu metylu). W badaniach zastosowali heptan (symuluje masło, tłuste mięso i oleje roślinne), wodny roztwór etanolu (symuluje napoje alkoholowe) i wodny roztwór kwasu cytrynowego (symuluje napoje, a także warzywa, owoce i słodycze - cukierki), kwas mlekowy (symuluje mleko i produkty mleczne). Autorzy wykazali, że różne tworzywa akrylowe reagowały w odmienny sposób na poszczególne związki chemiczne, jednakże w przypadku wszystkich próbek największe negatywne zmiany zaobserwowano po zanurzeniu w wysokoprocentowym alkoholu etylowym.

Należy zwrócić uwagę, że ten sam czynnik może w odmienny sposób wpłynąć na parametry różnych materiałów akrylanowych. Wady i wsp. [116] analizowali wpływ czasu przechowywania w wodzie różnych materiałów wykonanych z poli(metakrylanu metylu) na ich udarność oraz siłę wzajemnych połączeń. Analizowano materiały stosowane do produkcji protez polimeryzowane długoczasowo: Lucitone 550 oraz materiały przeznaczone do rebazacji, polimeryzowane krótkoczasowo: Tokuyama Rebase II, UfiGel Hard, Kooliner oraz New Truliner. Próbkę poszczególnych materiałów, a także połączeń materiału długopolimeryzującego z krótkopolimeryzującymi podzielono na cztery grupy, z których pierwsza grupa kontrolna nie była przechowywana w środowisku wodnym, zaś próbki należące do kolejnych grup zanurzano w wodzie na 7 dni, 90 dni oraz 180 dni. Wykazano, że udarność materiałów UfiGel Hard i New Truliner przechowywanych w wodzie uległa zwiększeniu, natomiast udarność materiału Kooliner oraz siła połączeń: Lucitone 550/Kooliner i Lucitone 550/New Truliner uległy pogorszeniu. Autorzy doszli do wniosku, że wpływ wody na materiał akrylanowy może w różny sposób oddziaływać na jego parametry wytrzymałościowe i badania takie mają zastosowanie praktyczne.

Analizy Seo i wsp. [101] potwierdzają, że poddawanie materiałów poli(metakrylanowych) odmiennym procesom polimeryzacyjnym wpływa na różnice w ich wytrzymałości. W celu ustalenia w jaki sposób parametry te korelują z właściwościami materiału, autorzy przeprowadzili szereg testów, w których porównali zależność wytrzymałości i twardości próbek od rodzaju zastosowanego materiału krótkoczasowo polimeryzującego (przez 10 minut w temperaturze 55°C)

i materiału długoczasowo polimeryzującego w wysokiej temperaturze, poddanych i nie poddanych dodatkowo napromienianiu mikrofalami w celu polepszenia polimeryzacji. Analiza ujawniła, że próbki polimeryzowane w krótkim cyklu poddane dodatkowo mikrofalom, były bardziej wytrzymałe na zginanie w porównaniu do próbek kontrolnych z analogicznych materiałów. Podobne wyniki uzyskali przy próbkach poddanych kąpieli wodnej, zarówno polimeryzowanych w krótkim, jak i w długim cyklu. W odniesieniu do mikrotwardości badanych materiałów, badania nie wykazały natomiast istotnego wpływu oddziaływania mikrofal na próbki.

Na ostateczne parametry materiału akrylanowego, z jakiego wykonywane są protezy dentystyczne, może wpływać wiele czynników występujących w trakcie procesu polimeryzacji. Potwierdzają je badania Lee i wsp. [59], których celem była systemowa ocena wpływu warunków utwardzania poli(metakrylan metylu). Przebadany został wpływ oddziaływania trzech czynników na przebieg reakcji: temperatury, ciśnienia oraz środowiska, w jakim przeprowadzano polimeryzację (środowisko wodne lub powietrze). W badaniu oceniano mikrotwardość powierzchni próbek po 1 godzinie oraz ilości resztkowego monomeru uwolnionego po 7 dniach przechowywania w wodzie. Wykazano, że najważniejszym czynnikiem wpływającym korzystnie na twardość uzyskiwanego materiału była wysoka temperatura, w jakiej przeprowadzano polimeryzację. Przeprowadzanie procesu polimeryzacji w środowisku wodnym było w największym stopniu czynnikiem redukującym ilość uwalnianego się monomeru resztkowego.

Protezy z materiałów akrylanowych, w zależności od tego, z jakiego komercyjnego materiału zostały wykonane różnią się znacząco niektórymi parametrami takimi jak twardość, łamliwość czy elastyczność. Jednakże, co istotne, deklarowana wytrzymałość surowca a jego faktyczne właściwości nie zawsze się pokrywają. Dowiodły tego analizy wyników badań wytrzymałości poprzecznej i udarności przeprowadzone przez Jaggera i wsp. [51] Do badań autorzy wykorzystali materiały polimeryzowane długoczasowo, w tym jeden tradycyjny rodzaj materiału, oraz pięć materiałów, które zgodnie z zapewnieniami producenta posiadają lepsze właściwości pod względem wytrzymałości na pękanie. Zastosowanym materiałem tradycyjnym pełniącym funkcję grupy kontrolnej był Trevalon, natomiast materiałami o deklarowanej wyższej wytrzymałości były materiały: Metrocryl High, Sledgehammer, Luctitone 199, Enigma Hibase oraz N.D.S. Hi. Wykazano, że Metrocryl Hi, Luctitone 199 oraz N.D.S. Hi były istotnie bardziej wytrzymałe niż materiał kontrolny. Najmniejszą łamliwością z pośród wszystkich badanych próbek odznaczał się materiał akrylowy Sledgehammer, który odznaczał się najwyższą wartością

współczynnika sprężystości. Materiały o deklarowanej wysokiej wytrzymałości okazały się być mniej elastyczne niż materiał kontrolny.

Gurbuz i wsp. [39] prowadzili analogiczne porównanie pomiędzy protezami wykonanymi z różnych materiałów i poddawanych odmiennym metodom utwardzania. Analizowali jednak tylko jeden parametr: wytrzymałość materiałów na trzypunktowe zgniatanie. Wśród analizowanych próbek znalazły się materiały polimeryzowane długoczasowo (Acron HC, Meliodent, Lucitone 199), materiał polimeryzowany w promieniowaniu mikrofalowym (Acron MC), materiał polimeryzowany światłem widzialnym (Triad VLC) oraz materiał polimeryzujący krótkoczasowo (Meliodent S.C.). Każdy z sześciu wymienionych materiałów posłużył do wykonania 10 próbek: łącznie analizowano zatem 60 próbek, które poddawano trzypunktowemu zgniataniu. Wykazano, że najbardziej wytrzymałym materiałem okazał się być Acron MC, w drugiej kolejności Meliodent HC, zaś w trzeciej – Acron HC. Najmniejszą wytrzymałość wykazano w odniesieniu do materiału Triad VLC.

Podobne badania wykonali Uzun G. i wsp. [114] którzy badali odporność na pękanie sześciu dostępnych na rynku tradycyjnych materiałów akrylowych, stosując testy udarności i wytrzymałości poprzecznej. Do badań przeznaczono materiały polimeryzowane długoczasowo (QC 20, Meliodent i Trevalon), które były materiałami tradycyjnymi, dwa materiały o wysokiej odporności na uderzenia (Trevalon Hi i Lucitone 199) oraz wzmocnioną, formowaną wtryskowo żywicę akrylową (SR Ivocap plus). W przypadku testu udarności, dziesięć próbek z karbem badano za pomocą testera udarności typu Charpy. Pozostałe dziesięć próbek wykorzystano do badań wytrzymałości poprzecznej, wyznaczono również ugięcie i moduł sprężystości, które oceniono za pomocą prób trzypunktowego zginania przy użyciu uniwersalnej maszyny testującej. Wartości testu udarności wykazały znaczne różnice między żywicami akrylowymi. Żywica SR Ivocap wykazała najwyższe wartości wytrzymałości na uderzenia, w następnej kolejności były Trevalon Hi i Lucitone 199. Otrzymane wartości wytrzymałości na rozciąganie poprzeczne nie były znacząco różne.

Frączak i wsp. [34] zwracają uwagę, że stosowane w protetyce od sześćdziesięciu lat tworzywa akrylowe, mimo posiadania licznych wad nie zostały wyparte przez materiały nowszej generacji. Z tego powodu, choć istnieją materiały bardziej nowoczesne, nadal jest duże zapotrzebowanie na analizę zależności pomiędzy określonymi czynnikami np. warunkami przygotowania materiałów poli(metakrylanowych), a parametrami otrzymywanego ostatecznie

produktu. Autorzy zbadali wpływ czasu trwania polimeryzacji na niektóre właściwości fizykochemiczne otrzymywanego tworzywa, takie jak: mikrotwardość, podatność na ścieranie i kąt zwilżania. Do analizy użyto materiał poli(metakrylanowy) polimeryzowany długoczasowo Vertex Rapid Simplified oraz materiał referencyjny: Palapress Vario. Czasy polimeryzacji wynosiły dla różnych próbek odpowiednio: 15 minut, 25 minut, 40 minut oraz 60 minut. Wykazano, że wszystkie badane próbki posiadały zbliżone parametry mikrotwardości Vickersa, za wyjątkiem próbki polimeryzowanej przez 25 minut, której twardość była wyraźnie wyższa. Próbki wykazywały także odmienną podatność na ścieranie. Największy ubytek masy zarejestrowano w odniesieniu do próbek, których czas polimeryzacji wynosił 15 minut, 25 minut lub 60 minut, natomiast najmniejszy ubytek został zarejestrowany dla materiału Palapress Vario i Vertexu polimeryzowanego przez 40 minut. Zarejestrowano również odmienne wyniki w odniesieniu do kąta zwilżania poszczególnych materiałów. Vertex 40 oraz Vertex 60 cechowały się relatywnie niską wartością tego parametru, co według autorów przemawia za tym, że wydłużenie czasu polimeryzacji przyczynia się do zmniejszenia hydrofobowości otrzymywanego materiału.

Ajaj-AlKordy i Alsaadi [1] również poddawali próbki poli(metakrylanów) trzypunktowemu zgniataniu, ale badacze ci skupili się przede wszystkim na aspekcie łamliwości protez - problemie, który jest często obserwowany w praktyce dentystycznej. Do nadłamania lub złamania protezy może dojść zarówno wskutek przypadkowego upadku - upuszczenia protezy, jak i podczas prawidłowego jej użytkowania, w wyniku działania sił przekraczających wytrzymałość protezy. W związku z tym autorzy badania porównali dwa rodzaje materiałów polimeryzowanych długoczasowo: jeden tradycyjny oraz drugi o deklarowanej wysokiej wytrzymałości. W odniesieniu do obu próbek oceniali wytrzymałość na 3 - punktowe zginanie i elastyczność. Analizowanym materiałem konwencjonalnym był Rodex, natomiast materiałem o deklarowanej wysokiej wytrzymałości – Lucitone 199. W obu przypadkach jeszcze przed przeprowadzeniem właściwych analiz badacze zastosowali dwutygodniową ekspozycję próbek na sztuczną ślinę, w temperaturze 37°C. Pomiary wykazały, że konwencjonalny materiał protetyczny cechował się wyższą elastycznością i przez co niższą wytrzymałością na 3 punktowe zginanie w porównaniu do materiału, którego producent deklarował wysoką wytrzymałość.

Wynikiem zabiegów dezynfekcyjnych, którym powinny być poddawane protezy poli(metakrylanowe) może być szkodliwa zdrowotna wynikająca nie tylko z właściwości materiałów, z których zostały wykonane. Jednym z najskuteczniejszych związków

dezynfekujących jest podchloryn sodu jednakże substancja ta, poza bardzo dobrymi właściwościami przeciwbakteryjnymi, posiada również istotne wady, które sprowadzają się przede wszystkim do drażniącego oddziaływania na błonę śluzową jamy ustnej. Wprawdzie po dezynfekcji podchloryn sodu powinien zostać dokładnie spłukany z powierzchni protezy, jednakże wiele materiałów z których wykonywane są protezy może mieć tendencję do wchłaniania tego środka dezynfekcyjnego, a następnie uwalniania go do środowiska jamy ustnej pacjenta.

Orsi i wsp. [80] przeprowadzili badania mające na celu ustalenie, jaka ilość podchlorynu sodu jest pochłaniana przez materiał, z którego została wykonana proteza. Do realizacji powyższego celu badacze wykorzystali trzy typy akrylowych próbek materiałów termoutwardzalnych (Lucitone 550, Classico, QC-20). Próbki te zostały podzielone na grupy, które poddano dezynfekcji w odmiennych stężeniach podchlorynu sodu: 1%, 2,5% oraz 5,25%. Czas zanurzenia w przypadku każdej próbki wynosił 10 minut. Po zakończonej dezynfekcji próbki poddano mechanicznemu lub chemicznemu polerowaniu, następnie analizowano ilość podchlorynu sodu uwalnianego przez próbki. Wykazano, że pomiędzy poszczególnymi materiałami komercyjnymi istniały różnice w tendencji do pochłaniania a następnie uwalniania podchlorynu sodu. Dotyczyło to przede wszystkim tych próbek, które po zakończonej dezynfekcji były polerowane mechanicznie. Szczególnie wysoką tendencję do wchłaniania i uwalniania podchlorynu zaobserwowano w odniesieniu do próbki Classico zanurzanej w 5,25-procentowym roztworze podchlorynu sodu, a także w odniesieniu do próbki Lucitone i QC-20 zanurzonych już w 2,5-procentowych roztworze tego związku.

Inny aspekt wpływu dezynfekcji na parametry protez analizowali Pavarina i wsp. [85]. Autorzy oceniali czy dezynfekcja może wpływać negatywnie na materiał z którego została wykonana proteza. Zwrócili uwagę, że idealny środek dezynfekcyjny przeznaczony do higieny protez powinien być bardzo skuteczny i szybko niwelować drobnoustroje, ale jednocześnie na tyle łagodny, by nie osłabiać pożądanych właściwości samej protezy. Analizowanymi materiałami były termoutwardzalne: Lucitone 550 oraz QC 20. Po polimeryzacji próbki poddawano polerowaniu, a następnie przechowywano w wodzie o temperaturze 37°C przez około dwie doby. Ostatnim etapem było zanurzenie próbek na 10 minut w roztworze dezynfekcyjnym: 4% chlorheksydynie, 1% podchlorynie sodu lub 3,78% nadboranie sodu. W odniesieniu do każdej próbki dezynfekcję przeprowadzano dwukrotnie. Po zakończeniu powyższych procedur dokonywano pomiaru wytrzymałości na trzypunktowe zginanie. Nie wykazano wpływu środka dezynfekującego, ani w

ogóle dezynfekcji na wytrzymałość analizowanych próbek. Potwierdzono natomiast istotną różnicę pomiędzy właściwościami obu badanych materiałów. Ujawniono, że próbka wykonana z materiału QC 20 była mniej wytrzymała niż próbka wykonana z Lucitone 550.

Machado i wsp. [65] oceniali, w jaki sposób dezynfekcja protez wpływa nie tylko na ich twardość, ale również na ich gładkość. Jak argumentują autorzy, percepcja gładkości jest istotna nie tylko z przyczyn funkcjonalnych, ale również ze względu na doznania pacjenta: szorstka powierzchnia protezy może powodować dyskomfort, a także prowadzić do otarć powierzchni błon śluzowych. W związku z powyższym przeprowadzili dwojakiego rodzaju dezynfekcję: za pomocą naświetlania mikrofalami oraz poprzez zanurzenie w płynie dezynfekcyjnym, a następnie zmierzili twardość oraz gładkość analizowanych próbek. Powyższe procedury poprzedziło wykonanie próbek zgodnie z procedurą polimeryzacji zaleconą przez producenta, a następnie zanurzenie ich w wodzie o temperaturze 37°C na okres 7 dni. Próbki te pełniły rolę grupy kontrolnej. Pozostałe próbki podzielono na dwie grupy: jedną z nich poddano dezynfekcji za pomocą zanurzenia w nadboranie sodu o temperaturze 50°C przez 10 minut, natomiast drugą z nich poddano działaniu mikrofal o mocy 650 W przez 6 minut. Analizowanymi w powyższy sposób materiałami były: polimeryzowany długoczasowo Lucitone 550 oraz polimeryzowane krótkoczasowo Kooliner i DuraLiner II. Wykazano, że zarówno dezynfekcja chemiczna jak i mikrofalowa zwiększyły twardość materiałów polimeryzowanych krótkoczasowo, a także istotnie zwiększyła szorstkość powierzchni tych próbek. Materiał polimeryzujący długoczasowo wykazał zwiększoną szorstkość dopiero po dwóch cyklach dezynfekcji.

Carvalho i wsp. [20] również analizowali wpływ czterech środków dezynfekcyjnych na twardość, chropowatość i utratę masy próbek z poli(metakrylanu metylu). Badaniu poddano łącznie 40 próbek materiału polimeryzowanego długoczasowo na gorąco (Classico), które podzielono na 4 grupy. Próbki z pierwszej grupy potraktowano jako kontrolne i poddano jedynie działaniu destylowanej wody o temperaturze 37°C. Próbki z kolejnych grup zanurzono w roztworach, odpowiednio: 1% chlorheksydyny, 1% podchlorynu sodu, 2% aldehydu glutarowego i 4% chlorheksydyny. Czas zanurzenia wynosił 60 minut, natomiast pomiarów dokonywano przed procedurą dezynfekcyjną oraz po jej zakończeniu. Powyższe badania wykazały, że dezynfekcja próbek w 1% chlorheksydyny sodu istotnie zwiększa chropowatość materiału. Nie zanotowano natomiast istotnych zmian w twardości próbek pod wpływem któregośkolwiek z analizowanych płynów dezynfekujących. Badania ujawniły ponadto, że

dezynfekcja w 2-procentowym aldehydzie glutarowym powoduje większy spadek masy materiału niż dezynfekcja w dwóch pozostałych środkach.

Badania przeprowadzone przez Hilal S. i poz. [46] dotyczyły wpływu dostępnych w handlu środków czyszczących, na właściwości fizyko-chemiczne i oddziaływanie na florę bakteryjną materiału akrylowego i silikonowego, przeznaczonego do wykonywania protez dentystycznych. Twardość i chropowatość powierzchni 120 próbek badano przy użyciu twardościomierza Shore'a i profilometru optycznego. Wyniki badań potwierdziły negatywny wpływ środków czyszczących na masę silikonową, która uległa stopniowemu utwardzaniu. W przypadku masy akrylowej nie zanotowano zmian twardości i chropowatości badanej powierzchni próbek.

Odrębnym zagadnieniem jest wpływ środowiska jamy ustnej, w tym stosowanej diety i środków dezynfekcyjnych, na degradację chemiczną i starzenie się materiałów. Jak podają Bettencourt i wsp. [12], protezy akrylowe mogą uwalniać toksyczne związki nie tylko pod wpływem opisanych powyżej procedur higienicznych, ale również pod wpływem typowego użytkowania. Z przytoczonych analiz wynika, że choć materiały, z których wykonywane są protezy powinny być w jak największym stopniu obojętne dla organizmu, nie znaczy to, że ich użytkowanie jest pozbawione jakiegokolwiek ryzyka. Według Bettencourt i wsp., ryzyko to może bardzo znacząco różnić się w zależności od właściwości śliny pacjenta, charakterystyki spożywanych przez niego pokarmów oraz materiału, z jakiego wykonano protezę. Ocena tempa oraz wielkości uwalniania przez protezę potencjalnie szkodliwych substancji może być według autorów oparta na analizie tempa biodegradacji tych materiałów – zarówno *in vivo*, jak i *in vitro*.

Omówienie wyników uzyskanych w badaniach, będących podstawą niniejszej rozprawy, oraz dyskusja nie są łatwe do przeprowadzenia ze względu na fakt, że dokładny skład badanych materiałów jest znany wyłącznie ich producentom i nie podawany do publicznej wiadomości. Można ogólnie powiedzieć, że w przypadku polimerów o niskiej masie cząsteczkowej, z większą ilością objętości swobodnej (*free volume*) można się spodziewać większego chłonięcia rozpuszczalnika a zatem większego wpływu tego rozpuszczalnika na właściwości fizyko-mechaniczne niż w przypadku materiałów o większej masie cząsteczkowej. Może to wyjaśniać zaobserwowane różnice w uzyskanych wynikach.

Wiadomo, że większa zawartość inicjatora w materiale daje niższą masę cząsteczkową polimeru, więc można się spodziewać większego chłonięcia rozpuszczalnika przez taki polimer i,

co za tym idzie, większego wpływu rozpuszczalnika na właściwości fizyko-mechaniczne. Dwa najważniejsze czynniki mogą mieć wpływ na masę cząsteczkową polimeru: temperatura polimeryzacji i stężenie inicjatora. Ponieważ nie znamy dokładnego składu badanych materiałów nie możemy dalej komentować tego zjawiska.

Fakt, że obserwowane w przeprowadzonych badaniach zmiany właściwości fizyko-mechanicznych ocenianych materiałów zwykle nie są istotne wskazuje, że stwierdzone chłonięcie rozpuszczalnika jest najczęściej niewystarczające do spowodowania dużych zmian w materiale.

Podsumowując można stwierdzić, że obecność cząsteczek o potencjalnej wysokiej reaktywności takich jak woda, kwasy organiczne czy nadtlenek wodoru, najczęściej nie wywiera istotnego, mierzalnego wpływu na badane materiały, zarówno polimeryzujące na ciepło jak i na zimno. Z badanych substancji jedynie 40% alkohol etylowy wywiera negatywny wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne wszystkich ocenianych poli(metakrylanów metylu). Ma to znaczenie w przypadku zaleceń, które są podawane pacjentowi, dotyczących metody czyszczenia protez jak i zaleceń dietetycznych.

VI. Wnioski

Na podstawie wykonanych sformułowano następujące wnioski:

1. Wodne roztwory alkoholu etylowego, kwasu octowego, kwasu cytrynowego, kwasu mlekowego oraz środków do higieny jamy ustnej i protez, w tym wody utlenionej, wpływają na zmianę masy materiałów na bazie poli(metakrylanu metylu) powodując jej wzrost.

W porównaniu z innymi roztworami wzrost masy jest największy w 40% etanolu.

2. Większość badanych roztworów wpływa nieznacznie na zmianę wytrzymałości na zginanie i mikrotwardość materiałów poli(metakrylanowych). W przypadku materiałów polimeryzowanych na gorąco zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegają zmianie lub nieznacznie rosną. W przypadku materiałów polimeryzowanych na zimno - zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegają zmianie lub maleją. Jedynie środek do czyszczenia protez Protefix Higiena nie wywiera wpływu na mikrotwardość żadnego z ocenianych poli(metakrylanów).

3. Zastosowane roztwory powodują wzrost wytrzymałości na obciążenie dynamiczne (udarność) badanych materiałów poli(metakrylanowych). Stopień wpływu zależy od rodzaju materiału (szybko- lub wolnopolimeryzujące) oraz od rodzaju roztworu, przy czym poli(metakrylany) szybkopolimeryzujące są bardziej podatne na zwiększenie udarności.

4. Zjawisku chłonięcia rozpuszczalnika z wodnych roztworów alkoholu etylowego, kwasu octowego, kwasu mlekowego oraz środków do higieny jamy ustnej i protez przez poli(metakrylanu metylu), w obserwowanym czasie nie towarzyszy tworzenie się nowych ani rozerwanie istniejących wiązań chemicznych.

5. Komercyjne materiały stosowane do wykonywania ruchomych protez dentystycznych lub ich napraw, zarówno polimeryzujące na ciepło jak i na zimno, w czasie użytkowania przez pacjenta są zasadniczo odporne na wpływ cząsteczek o potencjalnej wysokiej reaktywności, takich jak woda, kwasy organiczne czy nadtlenek wodoru, będących składnikami diety i

środków do higieny. Z badanych substancji jedynie 40% alkohol etylowy wywiera negatywny wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne wszystkich ocenianych poli(metakrylanów metylu) i wskazane byłoby ograniczenie ekspozycji protez na jego działanie. Zalecane jest stosowanie do higieny i przechowywania protez, wyłącznie profesjonalnych preparatów, przeznaczonych do tego celu.

VII. Bibliografia

1. Ajaj-ALKordy N.M., Alsaadi M.H: Elastic modulus and flexural strength comparisons of high-impact and traditional denture base acrylic resins. *Saudi Dent. J.*, 2014, 26 (1), 15-18.
2. Aleksandruk G., Frączak G., Szymaniak L., Tutak M., Kubrak J: Adhezja *Candida albicans* do twardych powierzchni akrylowych i miękkich materiałów podścielających protezy. *Prot. Stomat.*, 2003, 53: 44-49.
3. Austin A.T., Basker R.M.: Residual monomer levels in denture bases. The effects of varying short curing cycles. *Br. Dent. J.*, 1982, 153, 424–426.
4. Aydogan Ayaz E., Durkan R, Bagis B.: The effect of acrylamide incorporation on the thermal and physical properties of denture resins. *J. Adv. Prosthodont.*, 2013, 5(2):110-7.
5. Baker S., Brooks S.C., Walker D.M.: The release of residual monomeric methyl methacrylate from acrylic appliances in the human mouth: an assay for monomer in saliva. *J. Dent. Res.*, 1988, 67, 1295–1299.
6. Bamford C.H., Tipper C.F.H.: *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol 14.: Degradation of Polymers*, Elsevier 1975.
7. Basker R.M., Collier. J., Smith. J.: Variation of residual monomer content of poly (methyl methacrylate) dental resins with time and the influence of water immersion. *Clin. Mater.*, 1989, 4, 173–182.
8. Bereznowski Z., Kozłowska. M.: Uwalnianie metakrylanu metylu zawartego w akrylowych protezach zębowych i jego cytotoksyczność. *Prot. Stom.*, 1996, 46, 2, 69–75.
9. Bereznowski Z.: Aktywacja kwasu metakrylowego do metakrylilo – CoA – kluczowa reakcja detoksykacji metakrylanu metylu w organizmie zwierzęcym. *Czas. Stom.*, 2001, 54, 536–541.
10. Bereznowski Z: Toksyczność metakrylanu metylu. *Badania in vitro i in vivo. Magazyn Stom.*, 1994, 4, 2, 60–63.

11. Bereznowski Z.: Uwalnianie się metakrylanu metylu z protez zębowych – jego metabolizm w tkankach zwierzęcych i ludzkich oraz efekty toksyczne in vitro. *Czas. Stom.*, 2000, 53, 572–579.
12. Bettencourt A.F., Neves C.B., de Almeida M.S., Pinheiro L.M., Oliveira S. A., Lopes L. P., Castro M. F.: Biodegradation of acrylic based resins: a review. *Dent. Mat.*, 2010, 26 (5), 171- 180.
13. Biallews J.: *Oral Rehabil.*, 1998, 25, 304 - 310.
14. Boczkowska A., Leonowicz M.: Intelligent Materials for Intelligent Textiles. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2006, 14, 5, 59 – 65.
15. Bonsor S., Pearson G.: *A clinical Guide to Applied Dental Materials*, Churchill Livingstone Elsevier, 2013.
16. Breguła L., Gibas M., Karasiński A.: Porównanie zawartości monomeru resztkowego w wybranych tworzywach akrylowych. *Prot. Stom.*, 2003, 53, 50 – 54.
17. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: *Metody i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.
18. Buyukyilmaz S., Ruyter Y.E.: Color stability of denture base polymers. *Int. J. Prosthodont.*, 1994, 7, 372 - 82.
19. Canay S., Hersek N., Tulunoğlu I., Uzun G.: Evaluation of colour and hardness changes of soft lining materials in food colorant solutions. *J. Oral Rehabil.*, 1999, 26, 821 – 829.
20. Carvalho C. F., Vanderlei A. D., Salazar Marocho S. M., Pereira S., Nogueira L., Arruda Paes-Junior T. J.: Effect of disinfectant solutions on a denture base acrylic resin. *Acta Odontol. Latinoam.*, 2012, 25(3), 255 - 260.
21. Chałas R., Wójcik-Chęcińska I., Woźniak M. Grzonka J, Świążkowski W., Kurzydłowski K.J.: Dental plaque as a biofilm - a risk in oral cavity and method to prevent. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2015, 69, 1140 -1148.
22. Chen T., Kusy R.P.: Effect of methacrylic acid: methyl methacrylate monomer ratios on polymerization rates and properties of polymethyl methacrylates. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1997, 36, 2, 190 - 199.
23. Ciechowicz B, Mierzwińska E, Niesłuchowska M., Spiechowicz E, Weyman-Rzucidło D.: *Stomatopatie protetyczne*. PZWL, Warszawa 1993.

24. Combe E.C.: Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego. Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, Warszawa 1997.
25. Craig R., Powers J.M., Wataha J.C.: Materiały stomatologiczne. Urban & Partner, Wrocław 2005.
26. Williams D.F.: Progress in Biomedical Engineering, Vol 4. Elsevier Science Publishers, Londyn 1987.
27. Davidson C., Feilzer A.: Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. J. Dent., 1997, 25, 435 - 440.
28. Deanin R.: Additives in plastics. Environ. Health Perspect., 1975, 11, 35 - 39.
29. Duymuş Z.Y., Yanikoğlu N.D.: The investigation of solubility values, water sorption and bond strength of auto - polymerising and heat - polymerising acrylic resin materials. Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent., 2006, 14, 116 - 120.
30. Ergun G., Dogan M., Demirel E.: Color stability of denture base materials after soaked in different aging solution. Balkan J. Stomatol., 2000, 4, 93 - 97.
31. Fishbein L.: Additives in synthetic polymers: an overview. Prago Gin. Bio. Res., 1984, 141, 19 - 42.
32. Florjańczyk Z., Penczek S.: Chemia polimerów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1995.
33. Frączak B., Sobolewska E., Ey-Chmielewska H., Chlubek D., Nocoń I.: The influence of nutritional factors and saliva pH on the shade of resin. Pol. J. Environ. Stud., 2007, 16, 353 - 357.
34. Frączak B., Sobolewska E., Ey-Chmielewska H., Skowronek M., Błażew S.: Wpływ czasu polimeryzacji na właściwości fizykochemiczne tworzywa akrylowego Vertex RS. Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie, 2009, 55, 3, 60 - 64.
35. Gołda T., Nowak B., Kustra P., Zarzecka J.: Alergia na materiały stomatologiczne – opis przypadku. Prot. Stomat., 2006, 6–7, 56 – 57.
36. Gołębiwska M.: Materiałoznawstwo protetyczne. Akademia Medyczna w Białymstoku, Białystok 2003.
37. Guler A.U., Kurt S., Kulunk T.: Effects of various finishing procedures on the staining of provisional restorative materials. J. Prosthet. Dent., 2005, 93, 453 – 458.

38. Guler A.U, Yilmaz F., Güler E., Kurt S.: Effect of different drinks of stainability of resin composite provisional restorative materials. *J. Prosthet. Dent.*, 2005, 94, 118 - 124.
39. Gurbuz O., Unalan F., Dikbas I.: Comparison of the transverse strength of six acrylic denture resins. *OHDMBSC* 2010, 9(1), 21 - 4.
40. Hajduga M., Zdziech T., Sobolewska E., Ey-Chmielewska H., Karakulska J., Ferlas M.: Adhezja płytki bakteryjnej do tworzywa akrylowego wzbogaconego nanocząsteczkami złota i srebra. *Mag. Stomat.* 2010, 10 (221), 23 - 30.
41. Hajduga M., Zdziech T.: Czy częste mycie skraca życie protez dentystycznych? Aktualne Problemy Biomechaniki, 2009, 3, 47 - 52.
42. Hargreaves A.S.: The Development of Denture Design. *Br. Dent. J.*, 1981, 4; 151(3): 101 - 102.
43. Henriks-Eckerman M., Kanerva L: Gas chromatographic and mass spectrometric purity analysis of acrylates and methacrylates used as patch test substances. *Am. J. Contact Mat.*, 1997, 8, 120 - 23.
44. Henry A.C., Tutt T.J., Galloway M., Davidson Y.Y., McWhorter C.S., Sope S.A., McCarley R.L.: Surface modification of poly(methyl methacrylate) used in the fabrication of microanalytical devices. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 5331 - 5337.
45. Hersek N., Conay S., Uzun G., Yildiz F.: Color stability of denture base acrylic resin of three food colorants. *J. Prosthet. Dent.*, 1998, 81, 375 - 78.
46. Hilal S. M., Sumeet S., Prasad A. H., Amarnath G. S., Kundapur V., Pasha N., Anand M.: Evaluate the effect of commercially available denture cleansers on surface hardness and roughness of denture liners at various time intervals. *Int. J. Biomed Sci.*, 2016, 12(4), 130 - 142.
47. JM Hodgkinson (2000), *Testy mechaniczne Advanced Fiber Composites* , Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., str. 132-133..
48. Matsuo H., Suenaga H., Takahashi M., Suzuki O., Sasaki K., Takahashi N.: Deterioration of polymethyl methacrylate dentures in the oral cavity. *Dent. Mat. J.*, 2015, 34(2), 234 – 239
49. Hong G., Murata H., Li Y., Sadamori S., Hamada T.: Influence of denture cleansers on the color stability of three types of denture base acrylic resin. *J. Prosthet. Dent.*, 2009, 101, 205 – 213.

50. Hupfauf L.: Wskazówki z materiałoznawstwa. Protetyka stomatologiczna. Protezy całkowite. Urban & Partner, Wrocław 1994, 331–339.
51. Jagger D.C., Jagger R.G., Allen S.M., Harrison A.: An investigation into the transverse and impact strength of high strength denture base acrylic resins. J. Oral Rehab., 2002, 29(3), 263 - 267.
52. 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, 1, 59 – 64.
53. Jorge J.H., Giampaolo E.T., Vergani C.E., Machado A.L., Pavarina A.C., Carlos I.Z.: Effect of post-polymerization heat treatments on the cytotoxicity of two denture base acrylic resins. J. Appl. Oral Sci. 2006., 14(3), 203 - 207.
54. Kaczała M, Gmyrek J, Mnichowska-Polanowska M, Giedrys-Kalemba S: Patomechanizm zakażenia *Candida* w stomatopatiach protetycznych. Czas. Stom., 2008, 61, 12, 886 - 893.
55. Koksals T., Dikbas C.: Color stability of different denture teeth materials against various staining agents. Dent. Mat., 2008, 27, 139 – 144.
56. Kolarik J, Migliaresi C.: Mechanical properties of hydrophilic copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with ethyl acrylate, n-butyl acrylate, and dodecyl methacrylate. J. Biomed. Mater. Res., 1983, 17, 5, 757 - 767.
57. Kowalewski Zbigniew: Ćwiczenia laboratoryjne z Wytrzymałości Materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2000 r
58. Kozłowska A., Świątłowska M.: Wpływ środków czyszczących na właściwości tworzyw sztucznych stosowanych w protezach stomatologicznych. Dwumiesięcznik techniczno - informacyjny: Tworzywa sztuczne i chemia, nr. 4, Racibórz.
59. Lee S.Y., Lai Y.L., Hsu T.S.: Influence of polymerization conditions on monomer elution and microhardness of autopolymerized polymethyl methacrylate resin. Eur. J. Oral Sci., 2002, 110(2), 179 - 183.
60. Leggat P.A., Kedjarune U.: Toxicity of methyl methacrylate in dentistry. Int. Dent. J., 2003, 53, 126 – 131.

61. Leonowicz M., Kozłowska J., Wierzbicki Ł.: Rheological fluids for energy absorbing systems. *Appl. Mech. Mat.*, 2014, 440, 13 - 18.
62. Loch J., Krawiec H., Łukaszczyk A.: Wpływ fluorków i kwasu mlekowego na odporność korozyjną stopów tytanu w symulowanym roztworze sztucznej śliny. *Archives of Foundry Engineering*, 2015, 1(4), 87 – 90.
63. Loster J., Wieczorek A.: Kliniczna ocena miękkich silikonowych materiałów podścielających – Ufi gel Sc i Mollosil. *Prot. Stomat.*, 2011, 11, 14 – 18.
64. Łata A., Monkos-Jaremczuk E, Staroń K: Ocena aktualnej częstości występowania stomatopatii protetycznych oraz czynników sprzyjających ich rozwojowi. *Porad. Stomat.*, 2005, 5, 2, 5 - 10.
65. Machado A.L., Breeding L.C., Vergani C.E., da Cruz Perez L.E.: Hardness and surface roughness of reline and denture base acrylic resins after repeated disinfection procedures. *J. Prosthet. Dent.*, 2009, 102(2), 115 - 122.
66. Mahonen K, Virtanen. K, Larmas. M.: The effect of prosthesis disinfection on salivary microbiaval level. *J. Oral Rehab.*, 1998, 25(4), 304 - 10.
67. Majewski S.W.: Gnatofizjologia stomatologiczna. PZWL, Warszawa 2009.
68. Majewski S., Pryliński M.: Materiały i technologie współczesnej protetyki stomatologicznej, Lublin, 2013.
69. Mancuso D.N., Goiato M.C., Zuccolotti B.C., Moreno A., dos Santos D.M.: Evaluation of hardness and colour change of soft liners after accelerated ageing. *Prim. Dent. Care.* 2009, 16, 127 – 130.
70. Marxkors R.: Lehrbuch der zahnärztlichen Prothetik. Deutscher Zahnärzte Verlag, Kolonia, 2007.
71. Max J.J, Larouche P., Chapados C.: Orthogonalized H₂O and D₂O species obtained from infrared spectra of liquid water at several temperatures. *J. Mol. Struct.*, 2017, 1149, 457 - 472.
72. McGivney G.P., Carr A.B.: Ruchome protezy częściowe w ujęciu McCrackena. Wydawnictwo Czelej, Lublin 2002.
73. Mierzwińska–Nastalska E., Spiechowicz E.: Zakażenia grzybicze błony śluzowej jamy ustnej i powierzchni protez. *Prot. Stomat.*, 1998, 48, 309 - 312.

74. Mierzwińska-Nastalska E., Rusiniak-Kubik K., Gontek R., Adamczyk E.: Udział czasu użytkowania uzupełnień protetycznych w etiopatogenezie zakażeń grzybiczych jamy ustnej. *Prot. Stom.*, 2002, 2, 85 - 90.
75. Moon U.Ch., Ruyter I.E.: Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int.*, 1991, 22, 377 - 86.
76. Murray M.D., Darvel B.W.: The Evolution of the Complete Denture Bas. Theories of Complete Denture Retention – a Review, Part 1. *Aust Dent. J.*, 1993, 38 (3), 216 - 219.
77. Nejman M.B.: Starzenie i stabilizacja polimerów. Praca zbiorowa. WNT, Warszawa 1996.
78. Nicholson J.W.: *The Chemistry of Polymers*, Royal Society of Chemistry, London, 2013.
79. Nikawa H., Hayashi S., Nikawa Y., Hamada T., Samaranayake L.P.: Interactions between denture lining material, protein pellicles and *Candida albicans*. *Arch. Oral Biol.*, 1993, 38, 631 - 634.
80. Norma PN–EN–ISO 1567 Stomatologia – polimery na protezy zębowe.
81. Oğuz S., Mutluay M.M., Doğan O.M., Bek B.: Color change evaluation of denture soft lining materials in coffee and tea. *Dent. Mater.*, 2007, 26, 209 – 216.
82. Orsi I.A., Andrade V.G., Naal Z., Fuentes R., Borie E.: Assessment of the amount of residual sodium hypochlorite after chemical disinfection of heat-polymerized resins. *Rev. Clin. Periodoncia Implantol. Rehabil. Oral*, 2016, 9(2), 132 - 139.
83. Osborne J.: *Acrylic resin in dentistry*, 3rd edition, London 1949, 1 - 9.
84. Oysaed H.: Dynamic mechanical properties of multiphase acrylic systems. *J Biomed. Mater. Res.*, 1990, 24, 8, 1037 - 1048.
85. Pavarina A. C., Machado A. L., Giampaolo E. T., Vergani C.E.: Effects of chemical disinfectants on the transverse strength of denture base acrylic resins. *J. Oral Rehab.*, 2013, 30(11), 1085 - 1089.
86. Pączkowski J.: *Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie*. Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
87. Peyton F.A.: History of resin in dentistry. *Dent. Clin. North Am.*, 1975, 19(2), 211 - 222.
88. PN-EN ISO 6507-1. Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa. Część 1: Metoda badań.
89. Powers J.M., Wataha J.C.: *Dental materials. Properties and manipulation*. Elsevier 2013.

90. Price C.A.: History of dental polymers. *Aust. Prosthodont J.*, 1994; 8; 47 - 54.
91. Przygocki W.: *Metody fizyczne badań polimerów*. PWN 1990.
92. Rahman M., Brazel Ch.: The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 1223 - 1248.
93. Rajae N., Vojdani M., Adibi S.: Effect of food simulating agents on the flexural strength and surface hardness of denture base acrylic resins. *OHDM 2014*, 13(4), 1041 - 1047.
94. Raszewski Z.: *Nowe spojrzenie na tworzywa akrylowe*. Elamed, Katowice 2009.
95. Robinson J.G., McCabe J.F., Storer R.: The whitening of acrylic dentures. The role of denture cleansers. *Br. Dent. J.*, 1985, 159, 246 - 50.
96. Rojek M.: *Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o podstawie polimerowej*. Open Access Library, 2, Gliwice 2011.
97. Rustemeyer T., Frosch P. J.: Occupational skin diseases in dental laboratory technicians. (I). Clinical picture and causative factors. *Contact Dermat.*, 1996, 34, 125 - 133.
98. Sahin O., Ozdemir A.K., Turgut M., Boztug A., Sumer Z.: Investigation of flexural strength and cytotoxicity of acrylic resin copolymers by using different polymerization methods. *J. Adv. Prosthodont.*, 2015, 7(2), 98 - 107.
99. Saraç D., Saraç S., Kurt M., Yüzbaşıoğlu E.: The effectiveness of denture cleansers on soft denture liners colored by food colorant solutions. *J. Prosthodont.*, 2007, 16, 185-191.
100. Schmalz G., Arenholt-Bindslev D.: *Biocompatibility of dental materials*. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg 2009.
101. Seo R. S., Vergani C.E., Giampaolo E.T., Pavarina A.C., & Machado A.L.: Effect of a post-polymerization treatments on the flexural strength and Vickers hardness of relined and acrylic denture base resins. *J. Appl. Oral Sci.*, 2007, 15(6), 506 - 511.
102. Sheen S., Harrison A.: Assessment of plaque prevention on dentures using an experimental cleanser. *J. Prosthet. Dent.*, 2000, 84, 6, 594 - 601.
103. Shimizu H., Kakigi M., Fujii J., Tsue F., Takahashi Y.: Effect of surface preparation using ethyl acetate on the shear bond strength of repair resin to denture base resin. *J. Prosthodont.* 2008, 17(6), 451 - 455.

104. Sobaniec H., Markiewicz M., Sobaniec W.: Stężenie wolnego monomer w wybranych tworzywach akrylowych. *Prot. Stom.*, 1996, 46, 5, 302 – 306.
105. Sobolewska E., Frączak B., Czarnomys–Furowicz D., Ey-Chmielewska H., Karakulska J.: Bacteria adhesion to the surface of various prosthetics materials. *Ann. Acad. Med. Stetin*, 2007, 2, 68 - 77.
106. Sofou A., Tsoupi I, Emmanouil J., Karayannis M.: HPLC determination of residual monomers released from heat-cured acrylic resins. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 381, 7, 1336 - 1346.
107. Spiechowicz E.: *Protetyka stomatologiczna. Podręcznik dla studentów.* Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008.
108. Spiechowicz E., Niesłuchowska M., Ciechowicz B., Kowalczyk W.: Opracowanie i ocena metod profilaktyki w stomatopatiach protetycznych powikłanych infekcją grzybami drożdżopodobnymi. *Prot. Stom.*, 1995, 45, 6, 320 - 323.
109. Spiechowicz E.: Badania nad zawartością wolnego monomeru w tworzywie akrylowym. *Prot. Stom.*, 1971, 21, 183 – 186.
110. Spiechowicz E.: *Protetyka stomatologiczna.* PZWL, Warszawa 2004.
111. Tejchman H., Wiśniewska E.: Ocena przydatności niektórych materiałów stomatologicznych na podstawie badań klinicznych i bakteriologicznych. *Prot. Stom.*, 1996, XLVI, 2, 102-106.
112. Tsuchiya H., Hoshino Y., Tajima K., Takagi N.: Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. *J. Prosthet. Dent.*, 1994, 71, 618 – 624.
113. Um C.M., Ruyter I.E.: Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int.*, 1991, 22(5), 377 - 386.
114. Uzun G., Hersek N.: Comparison of the fracture resistance of six denture base acrylic resins. *J. Biomater. Appl.*, 2002, 17(1), 19 - 29.
115. Villalta P., Lu H., Garcia-Godoy F., Powers J.: Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resins. *J. Prosthet. Dent.*, 2006, 95, 137 - 142.
116. Wady A.F., Machado A.L., Vergani C.E., Pavarina A.C., Giampaolo E.T.: Impact strength of denture base and reline acrylic resins subjected to long-term water immersion. *Braz. Dent. J.*, 2011, 22(1), 56 - 61.

117. Wilkes C.E., Watters M.R.: Hardness as a rapid, reliable measure of polymer crystallization. *J. Polym. Sci, Polymer Symp.*, 1973, 43 (1).
118. Wilson H., Mc Lean J.W., Brown. D.: *Materiały stomatologiczne i ich kliniczne zastosowanie*. Sanmedica, Warszawa 1995.
119. Wittczak T., Pałczyński C., Szulc B., Górski P.: Astma oskrzelowa z zapaleniem błony śluzowej nosa w następstwie zawodowej ekspozycji na metakrylan metylu u technika dentystycznego. *Med. Probl.*, 1996, 47, 259 – 266.
120. Wolowski A., Marxkors R.: Gotowa proteza całkowita - i co dalej? *Prot. Stom.*, 1997, 47, 2, 106 - 111.
121. Yoshida K., Aoki H., Yoshida T.: Color change capacity of dental resin mixed with silver methacrylate caused by light irradiation and heating. *Dent. Mater. J.*, 2009, 28, 324 – 337.
122. Zisis A., Yannikakis S, Polyzois G, Harrison A.: A long term study on residual monomer release from denture materials. *Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent.*, 2008, 16, 2, 81-84.

VIII. ANEKS

1. Tabele

1.1. Spis tabel

Tab. I. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 3% wodzie utlenionej. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. II. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Protefix'ie Higiena. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. III. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Meridol'u. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. IV. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w Eludril'u Classic. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. V. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 6% kwasie octowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. VI. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 1% kwasie cytrynowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. VII. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 2,6% kwasie mlekowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. VIII. Zmiana masy m (g) próbek z materiałów polimetakrylanowych w zależności od czasu przechowywania w 40% alkoholu etylowym. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD).

Tab. IX. Średnie wyniki wytrzymałości na zginanie trzypunktowe σ (MPa) materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach wybranych związków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości) i żółtym (spadek wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Tab. X. Wyniki mikrotwardości metodą Vickers'a (VH) materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach środków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości) i żółtym (spadek wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Tab. XI. Wyniki badań udarności Metodą Charpy'ego K (J/cm^2) materiałów akrylanowych przechowywanych w roztworach wybranych środków chemicznych. Wartości odchylenia standardowego podano w nawiasach (SD). Wartości różniące się istotnie od wartości grupy kontrolnej zaznaczono kolorem zielonym (wzrost wartości). Procentową różnicę pomiędzy wynikami oznaczono jako Δ .

Tab. XII. Położenie pasm charakterystycznych dla widma IR poli(metakrylanu metylu) dla wszystkich analizowanych materiałów.

Tab. XIII. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Meliodent Heat Cure test Mann'a - Whitney'a

Tab. XIV. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Vertex Rapid Simplified test Mann'a - Whitney'a

Tab. XV. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Vertex Castapress test Mann'a - Whitney'a

Tab. XVI. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Meliodent Rapid Repair test Mann'a - Whitney'a

Tab. XVII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Meliodent Heat Cure w teście Anova.

Tab. XVIII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

Tab. XVIII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Meliodent Rapid Repair w teście Anova.

Tab. XIX. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Vertex Castapress w teście Anova.

Tab. XX. Wyniki badań na mikrotwardość Meliodent Heat Cure w teście Anova.

Tab. XXI. Wyniki badań na mikrotwardość Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

Tab. XXII. Wyniki badań na mikrotwardość Meliodent Rapid Repair w teście Anova.

Tab. XXIII. Wyniki badań na mikrotwardość Vertex Castapress w teście Anova.

Tab. XXIV. Wyniki badań udarnościowych Meliodent Heat Cure w teście Anova.

Tab. XXV. Wyniki badań udarnościowych Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

Tab. XXVI. Wyniki badań udarnościowych Meliodent Heat Cure w teście Anova.

Tab. XXVII. Wyniki badań udarnościowych Vertex Castapress w teście Anova.

1.2. Tabele w aneksie

Tab. XIII. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Meliodent Heat Cure.

Tabele opisowe dla MELIODNET HEATCURE						
	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
suche próbki						
Peak Load N	8	137,907	144,348	96,407	166,375	21,7111
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	83,963	84,900	61,300	97,500	12,1872
Strain at Break mm/mm	8	0,036	0,035	0,030	0,044	0,0049
Modulus Mpa	8	3091,410	3022,191	2841,907	3331,930	199,2916
woda utleniona						
Peak Load N	8	121,527	117,954	103,534	141,448	12,29249
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	82,000	80,400	71,700	97,700	8,18221
Strain at Break mm/mm	8	0,035	0,034	0,030	0,046	0,00546
Modulus Mpa	8	2948,008	2949,658	2864,693	3072,472	76,10034
Protefix Higiena						
Peak Load N	8	123,015	125,042	102,932	137,859	12,5998
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	88,138	87,050	79,000	104,600	8,2203
Strain at Break mm/mm	8	0,038	0,039	0,034	0,043	0,0033
Modulus Mpa	8	3002,535	3006,224	2735,748	3241,622	177,5061
Meridol						
Peak Load N	8	125,317	123,683	98,515	161,533	18,5404
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	88,188	85,800	77,300	102,600	8,4084
Strain at Break mm/mm	8	0,035	0,034	0,029	0,043	0,0046
Modulus Mpa	8	3207,734	3223,948	3041,153	3350,073	119,0710
Eludril Classic						
Peak Load N	8	142,604	141,662	118,521	171,319	15,9428

Ultimate Tensile Strength Mpa	8	102,563	102,700	93,200	117,600	9,1013
Strain at Break mm/mm	8	0,042	0,042	0,034	0,051	0,0053
Modulus Mpa	8	3164,560	3085,761	2969,266	3449,481	191,6458
kwasy octowe	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	142,505	146,483	109,847	158,483	14,6319
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	99,925	103,200	77,300	112,200	10,6426
Strain at Break mm/mm	8	0,046	0,047	0,034	0,059	0,0076
Modulus Mpa	8	3070,207	3089,619	2838,728	3269,652	160,2418
kwasy mlekowe	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	128,767	130,515	106,891	148,506	12,1549
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	93,238	89,950	86,000	112,600	8,9390
Strain at Break mm/mm	8	0,047	0,048	0,038	0,054	0,0059
Modulus Mpa	8	3133,305	3157,221	2566,411	3794,222	384,9307
kwasy cytrynowe	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	123,637	128,045	93,124	144,543	18,5564
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	83,413	89,650	61,200	104,800	16,4888
Strain at Break mm/mm	8	0,039	0,038	0,026	0,052	0,0076
Modulus Mpa	8	2890,525	2975,444	1723,030	3305,108	498,8483
alkohol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	128,661	132,073	107,154	144,675	14,9702
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	90,200	91,600	80,500	100,800	8,4068
Strain at Break mm/mm	8	0,055	0,059	0,042	0,064	0,0087
Modulus Mpa	8	2538,057	2529,669	2376,258	2749,625	146,5276

Tab. XIV. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Vertex Rapid Simplified.

Tabele opisowe dla VERTEX RAPID Simplified						
suche próbki	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	126,588	123,503	101,497	150,412	15,7427
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	80,988	82,200	65,400	91,100	8,2196
Strain at Break mm/mm	8	0,037	0,038	0,031	0,043	0,0049
Modulus Mpa	8	2752,582	2700,883	2455,545	3138,788	236,7808
woda utleniona	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	117,692	115,518	102,483	138,131	11,8405
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	82,513	83,300	74,200	92,600	6,9583
Strain at Break mm/mm	8	0,034	0,033	0,029	0,043	0,0043
Modulus Mpa	8	3032,792	3092,098	2640,535	3243,636	209,2251
Protefix Higiena	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	126,331	126,048	100,482	145,415	14,9210
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	86,963	85,650	70,100	101,600	11,0519
Strain at Break mm/mm	8	0,039	0,039	0,025	0,051	0,0077
Modulus Mpa	8	2995,346	3090,183	2586,295	3254,723	247,9031
Meridol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	118,763	116,334	101,487	141,292	14,5519
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	83,763	83,850	74,100	98,300	7,9957
Strain at Break mm/mm	8	0,035	0,035	0,030	0,040	0,0034
Modulus Mpa	8	2953,372	2936,670	2664,018	3207,185	212,6813
Eludril Classic	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	134,498	132,416	113,541	168,636	16,2714
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	91,525	90,450	80,800	108,700	9,4696
Strain at Break mm/mm	8	0,039	0,038	0,034	0,049	0,0054
Modulus Mpa	8	2981,525	2912,546	2806,833	3194,847	165,0899
kwasic octowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	122,539	119,448	114,493	139,862	8,5012

Ultimate Tensile Strength Mpa	8	86,488	84,800	78,700	95,200	5,6706
Strain at Break mm/mm	8	0,042	0,040	0,035	0,052	0,0069
Modulus Mpa	8	2851,347	2925,603	2544,636	3032,169	190,6074
kwas cytrynowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	124,902	124,237	109,491	144,560	12,1530
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	88,813	88,150	77,900	100,600	9,0685
Strain at Break mm/mm	8	0,042	0,039	0,036	0,049	0,0051
Modulus Mpa	8	3066,740	2997,344	2901,096	3279,488	161,2311
kwas mlekowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	130,294	129,631	121,723	148,934	8,9300
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	92,238	93,400	81,700	102,400	7,5680
Strain at Break mm/mm	8	0,037	0,038	0,033	0,041	0,0027
Modulus Mpa	8	3182,120	3137,963	2866,407	3638,151	229,4245
Alkohol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	124,412	129,428	102,907	141,718	14,6755
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	93,000	95,550	82,800	100,100	6,8686
Strain at Break mm/mm	8	0,057	0,056	0,045	0,074	0,0081
Modulus Mpa	8	2705,391	2712,681	2510,579	2874,968	139,2133

Tab. XV. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Vertex Castapres.

Tabele opisowe dla VERTEX CASTAPRESS						
suche próbki	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	131,444	130,547	103,936	161,397	18,1244
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	79,250	79,500	66,100	90,400	8,6598
Strain at Break mm/mm	8	0,032	0,032	0,027	0,034	0,0023
Modulus Mpa	8	3171,236	3224,571	2682,307	3347,464	209,6679
woda utleniona	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	97,407	94,709	78,175	119,443	15,0901
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	67,425	67,650	56,600	81,500	9,3316
Strain at Break mm/mm	8	0,029	0,029	0,021	0,035	0,0042
Modulus Mpa	8	3003,313	3068,881	2782,242	3100,025	120,2717
Protefix Higiena	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	103,258	100,923	86,326	123,246	13,4501
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	74,663	76,250	66,200	83,100	7,2396
Strain at Break mm/mm	8	0,031	0,031	0,025	0,038	0,0043
Modulus Mpa	8	3102,066	3140,878	2859,122	3250,295	134,0569
meridol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	98,095	96,670	73,910	117,681	13,48503
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	71,138	69,550	53,600	85,800	9,87666
Strain at Break mm/mm	8	0,028	0,028	0,021	0,035	0,00440
Modulus Mpa	8	3129,207	3119,326	3034,939	3250,005	74,23003
Eludril Classic	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	117,807	114,169	103,477	154,552	16,4678
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	88,175	87,400	79,400	101,100	7,0666
Strain at Break mm/mm	8	0,039	0,038	0,033	0,050	0,0055
Modulus Mpa	8	3032,939	3058,296	2813,373	3178,343	117,8327
kwasy octowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	110,282	105,023	94,826	141,735	17,8965
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	73,575	73,250	60,700	88,500	8,3500

Strain at Break mm/mm	8	0,034	0,034	0,027	0,038	0,0039
Modulus Mpa	8	2883,926	2855,552	2636,693	3162,189	171,0534
kwasy cytrynowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	112,782	113,675	90,536	131,527	14,01035
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	77,113	78,050	67,900	87,000	6,36541
Strain at Break mm/mm	8	0,035	0,036	0,028	0,041	0,00430
Modulus Mpa	8	3088,882	3088,071	2971,189	3222,851	71,38893
kwasy mlekowe	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	116,635	116,694	95,737	134,827	12,53249
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	79,625	80,150	67,900	87,500	6,29370
Strain at Break mm/mm	8	0,031	0,032	0,028	0,035	0,00225
Modulus Mpa	8	3140,116	3162,937	2977,221	3216,460	79,49127
alkohol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	82,555	83,097	65,859	102,441	12,8755
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	52,863	51,600	40,300	64,500	8,9216
Strain at Break mm/mm	8	0,028	0,027	0,021	0,034	0,0053
Modulus Mpa	8	2469,401	2500,543	2281,730	2616,725	116,7254

Tab. XVI. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie trzypunktowe materiału Meliodent Rapid Repair.

Tabele opisowe dla MELIODENT RAPID						
Suche	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	109,470	111,892	80,494	128,529	14,8781
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	77,500	78,450	60,300	87,600	8,9452
Strain at Break mm/mm	8	0,032	0,034	0,026	0,039	0,0045
Modulus Mpa	8	3139,731	3146,825	2962,488	3309,232	133,1707
woda utleniona	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	77,566	78,653	66,260	84,388	6,3197
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	57,475	57,550	50,700	62,000	3,7769
Strain at Break mm/mm	8	0,025	0,025	0,021	0,029	0,0026
Modulus Mpa	8	2886,194	2908,880	2608,956	3199,771	194,6229
Protefix Higiena	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	95,576	95,742	78,497	114,560	14,4280
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	72,163	72,050	66,300	79,200	4,3247
Strain at Break mm/mm	8	0,031	0,031	0,027	0,036	0,0028
Modulus Mpa	8	2862,964	2828,511	2689,105	3190,075	159,2422
meridol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	82,100	82,688	58,630	99,892	13,0330
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	67,150	67,750	53,100	81,600	9,2815
Strain at Break mm/mm	8	0,029	0,030	0,024	0,033	0,0032
Modulus Mpa	8	2898,861	2895,000	2755,616	3083,937	113,7070
Eludril Classic	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	7	104,306	99,944	86,134	127,947	15,1104
Ultimate Tensile Strength Mpa	7	77,400	77,300	65,400	89,700	8,3966
Strain at Break mm/mm	7	0,037	0,038	0,032	0,040	0,0025
Modulus Mpa	7	2694,997	2599,660	2327,657	3193,934	355,6103
kwas octowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	90,380	90,576	63,214	107,655	13,8922

Ultimate Tensile Strength Mpa	8	68,738	68,900	51,600	81,300	8,5401
Strain at Break mm/mm	8	0,041	0,042	0,035	0,045	0,0030
Modulus Mpa	8	2684,861	2703,400	2485,963	2860,094	129,9701
kwasy cytrynowy	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	78,324	79,647	64,200	102,202	12,1417
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	60,513	57,950	55,200	67,800	5,0896
Strain at Break mm/mm	8	0,033	0,034	0,028	0,039	0,0041
Modulus Mpa	8	2887,047	2869,696	2524,688	3160,895	214,1159
kwasy mlekowe	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	97,433	97,034	85,695	118,932	10,5377
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	81,988	81,650	73,400	93,300	6,7531
Strain at Break mm/mm	8	0,034	0,034	0,030	0,039	0,0032
Modulus Mpa	8	3162,794	3197,765	2790,875	3422,977	194,9420
Alkohol	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std
Peak Load N	8	73,793	75,519	59,263	83,760	8,6291
Ultimate Tensile Strength Mpa	8	50,838	50,300	45,300	58,900	4,7596
Strain at Break mm/mm	8	0,028	0,028	0,023	0,033	0,0041
Modulus Mpa	8	2388,287	2390,148	2156,386	2708,851	197,8873

Tab. XVII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Meliodent Heat Cure w teście Anova.

P<0,05	Kolumna1
Flexural strength Test Anova	
Tukey HSD Post-hoc Test...	
Meliodent Heat Cure	
Group 1 vs Group 2:	Diff=-2.0000, 95%CI=-18.6821 to 14.6821, p=1.0000
Group 1 vs Group 3:	Diff=4.1000, 95%CI=-12.5821 to 20.7821, p=0.9968
Group 1 vs Group 4:	Diff=4.2000, 95%CI=-12.4821 to 20.8821, p=0.9962
Group 1 vs Group 5:	Diff=18.6000, 95%CI=1.9179 to 35.2821, p=0.0180
Group 1 vs Group 6:	Diff=15.9000, 95%CI=-0.7821 to 32.5821, p=0.0734
Group 1 vs Group 7:	Diff=-0.6000, 95%CI=-17.2821 to 16.0821, p=1.0000
Group 1 vs Group 8:	Diff=9.2000, 95%CI=-7.4821 to 25.8821, p=0.7002
Group 1 vs Group 9:	Diff=6.2000, 95%CI=-10.4821 to 22.8821, p=0.9550
Group 2 vs Group 3:	Diff=6.1000, 95%CI=-10.5821 to 22.7821, p=0.9590
Group 2 vs Group 4:	Diff=6.2000, 95%CI=-10.4821 to 22.8821, p=0.9550
Group 2 vs Group 5:	Diff=20.6000, 95%CI=3.9179 to 37.2821, p=0.0056
Group 2 vs Group 6:	Diff=17.9000, 95%CI=1.2179 to 34.5821, p=0.0264
Group 2 vs Group 7:	Diff=1.4000, 95%CI=-15.2821 to 18.0821, p=1.0000
Group 2 vs Group 8:	Diff=11.2000, 95%CI=-5.4821 to 27.8821, p=0.4460
Group 2 vs Group 9:	Diff=8.2000, 95%CI=-8.4821 to 24.8821, p=0.8125
Group 3 vs Group 4:	Diff=0.1000, 95%CI=-16.5821 to 16.7821, p=1.2691
Group 3 vs Group 5:	Diff=14.5000, 95%CI=-2.1821 to 31.1821, p=0.1384
Group 3 vs Group 6:	Diff=11.8000, 95%CI=-4.8821 to 28.4821, p=0.3743
Group 3 vs Group 7:	Diff=-4.7000, 95%CI=-21.3821 to 11.9821, p=0.9919
Group 3 vs Group 8:	Diff=5.1000, 95%CI=-11.5821 to 21.7821, p=0.9862
Group 3 vs Group 9:	Diff=2.1000, 95%CI=-14.5821 to 18.7821, p=1.0000
Group 4 vs Group 5:	Diff=14.4000, 95%CI=-2.2821 to 31.0821, p=0.1444
Group 4 vs Group 6:	Diff=11.7000, 95%CI=-4.9821 to 28.3821, p=0.3859
Group 4 vs Group 7:	Diff=-4.8000, 95%CI=-21.4821 to 11.8821, p=0.9907
Group 4 vs Group 8:	Diff=5.0000, 95%CI=-11.6821 to 21.6821, p=0.9879
Group 4 vs Group 9:	Diff=2.0000, 95%CI=-14.6821 to 18.6821, p=1.0000
Group 5 vs Group 6:	Diff=-2.7000, 95%CI=-19.3821 to 13.9821, p=0.9998
Group 5 vs Group 7:	Diff=-19.2000, 95%CI=-35.8821 to -2.5179, p=0.0128
Group 5 vs Group 8:	Diff=-9.4000, 95%CI=-26.0821 to 7.2821, p=0.6756
Group 5 vs Group 9:	Diff=-12.4000, 95%CI=-29.0821 to 4.2821, p=0.3088
Group 6 vs Group 7:	Diff=-16.5000, 95%CI=-33.1821 to 0.1821, p=0.0548
Group 6 vs Group 8:	Diff=-6.7000, 95%CI=-23.3821 to 9.9821, p=0.9307
Group 6 vs Group 9:	Diff=-9.7000, 95%CI=-26.3821 to 6.9821, p=0.6377
Group 7 vs Group 8:	Diff=9.8000, 95%CI=-6.8821 to 26.4821, p=0.6250
Group 7 vs Group 9:	Diff=6.8000, 95%CI=-9.8821 to 23.4821, p=0.9250
Group 8 vs Group 9:	Diff=-3.0000, 95%CI=-19.6821 to 13.6821, p=0.9997

Tab. XVIII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
Flexural strength Test		
Anova		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Vertex Rapid Simplified		
Group 1 vs Group 2:	Diff=1.5000, 95%CI=-11.6736 to 14.6736, p=1.0000	
Group 1 vs Group 3:	Diff=6.0000, 95%CI=-7.1736 to 19.1736, p=0.8681	
Group 1 vs Group 4:	Diff=2.7000, 95%CI=-10.4736 to 15.8736, p=0.9991	
Group 1 vs Group 5:	Diff=10.5000, 95%CI=-2.6736 to 23.6736, p=0.2245	
Group 1 vs Group 6:	Diff=5.5000, 95%CI=-7.6736 to 18.6736, p=0.9148	
Group 1 vs Group 7:	Diff=7.8000, 95%CI=-5.3736 to 20.9736, p=0.6150	
Group 1 vs Group 8:	Diff=11.2000, 95%CI=-1.9736 to 24.3736, p=0.1582	
Group 1 vs Group 9:	Diff=12.0000, 95%CI=-1.1736 to 25.1736, p=0.1020	
Group 2 vs Group 3:	Diff=4.5000, 95%CI=-8.6736 to 17.6736, p=0.9726	
Group 2 vs Group 4:	Diff=1.2000, 95%CI=-11.9736 to 14.3736, p=1.0000	
Group 2 vs Group 5:	Diff=9.0000, 95%CI=-4.1736 to 22.1736, p=0.4219	
Group 2 vs Group 6:	Diff=4.0000, 95%CI=-9.1736 to 17.1736, p=0.9868	
Group 2 vs Group 7:	Diff=6.3000, 95%CI=-6.8736 to 19.4736, p=0.8342	
Group 2 vs Group 8:	Diff=9.7000, 95%CI=-3.4736 to 22.8736, p=0.3210	
Group 2 vs Group 9:	Diff=10.5000, 95%CI=-2.6736 to 23.6736, p=0.2245	
Group 3 vs Group 4:	Diff=-3.3000, 95%CI=-16.4736 to 9.8736, p=0.9963	
Group 3 vs Group 5:	Diff=4.5000, 95%CI=-8.6736 to 17.6736, p=0.9726	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-0.5000, 95%CI=-13.6736 to 12.6736, p=1.0000	
Group 3 vs Group 7:	Diff=1.8000, 95%CI=-11.3736 to 14.9736, p=1.0000	
Group 3 vs Group 8:	Diff=5.2000, 95%CI=-7.9736 to 18.3736, p=0.9369	
Group 3 vs Group 9:	Diff=6.0000, 95%CI=-7.1736 to 19.1736, p=0.8681	
Group 4 vs Group 5:	Diff=7.8000, 95%CI=-5.3736 to 20.9736, p=0.6150	
Group 4 vs Group 6:	Diff=2.8000, 95%CI=-10.3736 to 15.9736, p=0.9988	
Group 4 vs Group 7:	Diff=5.1000, 95%CI=-8.0736 to 18.2736, p=0.9434	
Group 4 vs Group 8:	Diff=8.5000, 95%CI=-4.6736 to 21.6736, p=0.5008	
Group 4 vs Group 9:	Diff=9.3000, 95%CI=-3.8736 to 22.4736, p=0.3770	
Group 5 vs Group 6:	Diff=-5.0000, 95%CI=-18.1736 to 8.1736, p=0.9493	
Group 5 vs Group 7:	Diff=-2.7000, 95%CI=-15.8736 to 10.4736, p=0.9991	
Group 5 vs Group 8:	Diff=0.7000, 95%CI=-12.4736 to 13.8736, p=1.0000	
Group 5 vs Group 9:	Diff=1.5000, 95%CI=-11.6736 to 14.6736, p=1.0000	
Group 6 vs Group 7:	Diff=2.3000, 95%CI=-10.8736 to 15.4736, p=0.9997	
Group 6 vs Group 8:	Diff=5.7000, 95%CI=-7.4736 to 18.8736, p=0.8976	
Group 6 vs Group 9:	Diff=6.5000, 95%CI=-6.6736 to 19.6736, p=0.8093	
Group 7 vs Group 8:	Diff=3.4000, 95%CI=-9.7736 to 16.5736, p=0.9955	

Group 7 vs Group 9:	Diff=4.2000, 95%CI=-8.9736 to 17.3736, p=0.9821
---------------------	---

Tab. XVIII. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Meliodnet Rapid Repair w teście Anova.

P<0,05	Kolumna1
Flexural strength Test	
Anova	
Tukey HSD Post-hoc Test...	
Meliodont Rapid Repair	
Group 1 vs Group 2:	Diff=-20.0000, 95%CI=-31.0997 to -8.9003, p=0.0000
Group 1 vs Group 3:	Diff=-5.3000, 95%CI=-16.3997 to 5.7997, p=0.8354
Group 1 vs Group 4:	Diff=-10.4000, 95%CI=-21.4997 to 0.6997, p=0.0834
Group 1 vs Group 5:	Diff=-0.1000, 95%CI=-11.1997 to 10.9997, p=1.0853
Group 1 vs Group 6:	Diff=-8.8000, 95%CI=-19.8997 to 2.2997, p=0.2305
Group 1 vs Group 7:	Diff=-17.0000, 95%CI=-28.0997 to -5.9003, p=0.0002
Group 1 vs Group 8:	Diff=4.5000, 95%CI=-6.5997 to 15.5997, p=0.9271
Group 1 vs Group 9:	Diff=-26.7000, 95%CI=-37.7997 to -15.6003, p=0.0000
Group 2 vs Group 3:	Diff=14.7000, 95%CI=3.6003 to 25.7997, p=0.0022
Group 2 vs Group 4:	Diff=9.6000, 95%CI=-1.4997 to 20.6997, p=0.1427
Group 2 vs Group 5:	Diff=19.9000, 95%CI=8.8003 to 30.9997, p=0.0000
Group 2 vs Group 6:	Diff=11.2000, 95%CI=0.1003 to 22.2997, p=0.0463
Group 2 vs Group 7:	Diff=3.0000, 95%CI=-8.0997 to 14.0997, p=0.9939
Group 2 vs Group 8:	Diff=24.5000, 95%CI=13.4003 to 35.5997, p=0.0000
Group 2 vs Group 9:	Diff=-6.7000, 95%CI=-17.7997 to 4.3997, p=0.5903
Group 3 vs Group 4:	Diff=-5.1000, 95%CI=-16.1997 to 5.9997, p=0.8624
Group 3 vs Group 5:	Diff=5.2000, 95%CI=-5.8997 to 16.2997, p=0.8492
Group 3 vs Group 6:	Diff=-3.5000, 95%CI=-14.5997 to 7.5997, p=0.9833
Group 3 vs Group 7:	Diff=-11.7000, 95%CI=-22.7997 to -0.6003, p=0.0313
Group 3 vs Group 8:	Diff=9.8000, 95%CI=-1.2997 to 20.8997, p=0.1255
Group 3 vs Group 9:	Diff=-21.4000, 95%CI=-32.4997 to -10.3003, p=0.0000
Group 4 vs Group 5:	Diff=10.3000, 95%CI=-0.7997 to 21.3997, p=0.0895
Group 4 vs Group 6:	Diff=1.6000, 95%CI=-9.4997 to 12.6997, p=0.9999
Group 4 vs Group 7:	Diff=-6.6000, 95%CI=-17.6997 to 4.4997, p=0.6096
Group 4 vs Group 8:	Diff=14.9000, 95%CI=3.8003 to 25.9997, p=0.0018
Group 4 vs Group 9:	Diff=-16.3000, 95%CI=-27.3997 to -5.2003, p=0.0004
Group 5 vs Group 6:	Diff=-8.7000, 95%CI=-19.7997 to 2.3997, p=0.2436
Group 5 vs Group 7:	Diff=-16.9000, 95%CI=-27.9997 to -5.8003, p=0.0002
Group 5 vs Group 8:	Diff=4.6000, 95%CI=-6.4997 to 15.6997, p=0.9181
Group 5 vs Group 9:	Diff=-26.6000, 95%CI=-37.6997 to -15.5003, p=0.0000
Group 6 vs Group 7:	Diff=-8.2000, 95%CI=-19.2997 to 2.8997, p=0.3167

Group 6 vs Group 8:	Diff=13.3000, 95%CI=2.2003 to 24.3997, p=0.0080
Group 6 vs Group 9:	Diff=-17.9000, 95%CI=-28.9997 to -6.8003, p=0.0001
Group 7 vs Group 8:	Diff=21.5000, 95%CI=10.4003 to 32.5997, p=0.0000
Group 7 vs Group 9:	Diff=-9.7000, 95%CI=-20.7997 to 1.3997, p=0.1339

Tab. XIX. Wyniki badań na trzypunktowe zginanie materiału Vertex Castapress w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
Flexural strength Test		
Anova		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Vertex Castapress		
Group 1 vs Group 2:	Diff=-11.8000, 95%CI=-24.7817 to 1.1817, p=0.1035	
Group 1 vs Group 3:	Diff=-4.5000, 95%CI=-17.4817 to 8.4817, p=0.9701	
Group 1 vs Group 4:	Diff=-8.1000, 95%CI=-21.0817 to 4.8817, p=0.5464	
Group 1 vs Group 5:	Diff=9.0000, 95%CI=-3.9817 to 21.9817, p=0.4017	
Group 1 vs Group 6:	Diff=-5.6000, 95%CI=-18.5817 to 7.3817, p=0.8992	
Group 1 vs Group 7:	Diff=-2.1000, 95%CI=-15.0817 to 10.8817, p=0.9998	
Group 1 vs Group 8:	Diff=0.4000, 95%CI=-12.5817 to 13.3817, p=1.0001	
Group 1 vs Group 9:	Diff=-26.3000, 95%CI=-39.2817 to -13.3183, p=0.0000	
Group 2 vs Group 3:	Diff=7.3000, 95%CI=-5.6817 to 20.2817, p=0.6779	
Group 2 vs Group 4:	Diff=3.7000, 95%CI=-9.2817 to 16.6817, p=0.9913	
Group 2 vs Group 5:	Diff=20.8000, 95%CI=7.8183 to 33.7817, p=0.0001	
Group 2 vs Group 6:	Diff=6.2000, 95%CI=-6.7817 to 19.1817, p=0.8352	
Group 2 vs Group 7:	Diff=9.7000, 95%CI=-3.2817 to 22.6817, p=0.3021	
Group 2 vs Group 8:	Diff=12.2000, 95%CI=-0.7817 to 25.1817, p=0.0816	
Group 2 vs Group 9:	Diff=-14.5000, 95%CI=-27.4817 to -1.5183, p=0.0176	
Group 3 vs Group 4:	Diff=-3.6000, 95%CI=-16.5817 to 9.3817, p=0.9927	
Group 3 vs Group 5:	Diff=13.5000, 95%CI=0.5183 to 26.4817, p=0.0355	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-1.1000, 95%CI=-14.0817 to 11.8817, p=1.0000	
Group 3 vs Group 7:	Diff=2.4000, 95%CI=-10.5817 to 15.3817, p=0.9996	
Group 3 vs Group 8:	Diff=4.9000, 95%CI=-8.0817 to 17.8817, p=0.9509	
Group 3 vs Group 9:	Diff=-21.8000, 95%CI=-34.7817 to -8.8183, p=0.0000	
Group 4 vs Group 5:	Diff=17.1000, 95%CI=4.1183 to 30.0817, p=0.0024	
Group 4 vs Group 6:	Diff=2.5000, 95%CI=-10.4817 to 15.4817, p=0.9994	
Group 4 vs Group 7:	Diff=6.0000, 95%CI=-6.9817 to 18.9817, p=0.8585	
Group 4 vs Group 8:	Diff=8.5000, 95%CI=-4.4817 to 21.4817, p=0.4806	
Group 4 vs Group 9:	Diff=-18.2000, 95%CI=-31.1817 to -5.2183, p=0.0009	
Group 5 vs Group 6:	Diff=-14.6000, 95%CI=-27.5817 to -1.6183, p=0.0164	
Group 5 vs Group 7:	Diff=-11.1000, 95%CI=-24.0817 to 1.8817, p=0.1529	
Group 5 vs Group 8:	Diff=-8.6000, 95%CI=-21.5817 to 4.3817, p=0.4644	
Group 5 vs Group 9:	Diff=-35.3000, 95%CI=-48.2817 to -22.3183, p=0.0000	

Group 6 vs Group 7:	Diff=3.5000, 95%CI=-9.4817 to 16.4817, p=0.9940
Group 6 vs Group 8:	Diff=6.0000, 95%CI=-6.9817 to 18.9817, p=0.8585
Group 6 vs Group 9:	Diff=-20.7000, 95%CI=-33.6817 to -7.7183, p=0.0001
Group 7 vs Group 8:	Diff=2.5000, 95%CI=-10.4817 to 15.4817, p=0.9994
Group 7 vs Group 9:	Diff=-24.2000, 95%CI=-37.1817 to -11.2183, p=0.0000

Tab. XX. Wyniki badań na mikrotwardość Meliodent Heat Cure w teście Anova.

P<0,05	Kolumna1
Microhardness	
Tukey HSD Post-hoc Test...	
Meliodent Heat cure	
Group 1 vs Group 2:	Diff=-9.2000, 95%CI=-24.1146 to 5.7146, p=0.5617
Group 1 vs Group 3:	Diff=0.6000, 95%CI=-14.3146 to 15.5146, p=1.0000
Group 1 vs Group 4:	Diff=23.5000, 95%CI=8.5854 to 38.4146, p=0.0001
Group 1 vs Group 5:	Diff=20.2000, 95%CI=5.2854 to 35.1146, p=0.0016
Group 1 vs Group 6:	Diff=18.8000, 95%CI=3.8854 to 33.7146, p=0.0043
Group 1 vs Group 7:	Diff=-5.9000, 95%CI=-20.8146 to 9.0146, p=0.9362
Group 1 vs Group 8:	Diff=1.3000, 95%CI=-13.6146 to 16.2146, p=1.0000
Group 1 vs Group 9:	Diff=-9.2000, 95%CI=-24.1146 to 5.7146, p=0.5617
Group 2 vs Group 3:	Diff=9.8000, 95%CI=-5.1146 to 24.7146, p=0.4757
Group 2 vs Group 4:	Diff=32.7000, 95%CI=17.7854 to 47.6146, p=0.0000
Group 2 vs Group 5:	Diff=29.4000, 95%CI=14.4854 to 44.3146, p=0.0000
Group 2 vs Group 6:	Diff=28.0000, 95%CI=13.0854 to 42.9146, p=0.0000
Group 2 vs Group 7:	Diff=3.3000, 95%CI=-11.6146 to 18.2146, p=0.9985
Group 2 vs Group 8:	Diff=10.5000, 95%CI=-4.4146 to 25.4146, p=0.3808
Group 2 vs Group 9:	Diff=0.0000, 95%CI=-14.9146 to 14.9146, p=NaN
Group 3 vs Group 4:	Diff=22.9000, 95%CI=7.9854 to 37.8146, p=0.0002
Group 3 vs Group 5:	Diff=19.6000, 95%CI=4.6854 to 34.5146, p=0.0024
Group 3 vs Group 6:	Diff=18.2000, 95%CI=3.2854 to 33.1146, p=0.0064
Group 3 vs Group 7:	Diff=-6.5000, 95%CI=-21.4146 to 8.4146, p=0.8938
Group 3 vs Group 8:	Diff=0.7000, 95%CI=-14.2146 to 15.6146, p=1.0000
Group 3 vs Group 9:	Diff=-9.8000, 95%CI=-24.7146 to 5.1146, p=0.4757
Group 4 vs Group 5:	Diff=-3.3000, 95%CI=-18.2146 to 11.6146, p=0.9985
Group 4 vs Group 6:	Diff=-4.7000, 95%CI=-19.6146 to 10.2146, p=0.9833
Group 4 vs Group 7:	Diff=-29.4000, 95%CI=-44.3146 to -14.4854, p=0.0000
Group 4 vs Group 8:	Diff=-22.2000, 95%CI=-37.1146 to -7.2854, p=0.0004
Group 4 vs Group 9:	Diff=-32.7000, 95%CI=-47.6146 to -17.7854, p=0.0000
Group 5 vs Group 6:	Diff=-1.4000, 95%CI=-16.3146 to 13.5146, p=1.0000
Group 5 vs Group 7:	Diff=-26.1000, 95%CI=-41.0146 to -11.1854, p=0.0000

Group 5 vs Group 8:	Diff=-18.9000, 95%CI=-33.8146 to -3.9854, p=0.0040
Group 5 vs Group 9:	Diff=-29.4000, 95%CI=-44.3146 to -14.4854, p=0.0000
Group 6 vs Group 7:	Diff=-24.7000, 95%CI=-39.6146 to -9.7854, p=0.0000
Group 6 vs Group 8:	Diff=-17.5000, 95%CI=-32.4146 to -2.5854, p=0.0103
Group 6 vs Group 9:	Diff=-28.0000, 95%CI=-42.9146 to -13.0854, p=0.0000
Group 7 vs Group 8:	Diff=7.2000, 95%CI=-7.7146 to 22.1146, p=0.8270
Group 7 vs Group 9:	Diff=-3.3000, 95%CI=-18.2146 to 11.6146, p=0.9985

Tab. XXI. Wyniki badań na mikrotwardość Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
<u>Microhardness</u>		
Vertex Rapid Simplified		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Group 1 vs Group 2:	Diff=-1.8000, 95%CI=-16.0306 to 12.4306, p=1.0000	
Group 1 vs Group 3:	Diff=-8.5000, 95%CI=-22.7306 to 5.7306, p=0.6039	
Group 1 vs Group 4:	Diff=5.4000, 95%CI=-8.8306 to 19.6306, p=0.9494	
Group 1 vs Group 5:	Diff=-1.4000, 95%CI=-15.6306 to 12.8306, p=1.0000	
Group 1 vs Group 6:	Diff=34.7000, 95%CI=20.4694 to 48.9306, p=0.0000	
Group 1 vs Group 7:	Diff=-6.7000, 95%CI=-20.9306 to 7.5306, p=0.8457	
Group 1 vs Group 8:	Diff=-12.3000, 95%CI=-26.5306 to 1.9306, p=0.1433	
Group 1 vs Group 9:	Diff=-18.9000, 95%CI=-33.1306 to -4.6694, p=0.0021	
Group 2 vs Group 3:	Diff=-6.7000, 95%CI=-20.9306 to 7.5306, p=0.8457	
Group 2 vs Group 4:	Diff=7.2000, 95%CI=-7.0306 to 21.4306, p=0.7875	
Group 2 vs Group 5:	Diff=0.4000, 95%CI=-13.8306 to 14.6306, p=0.9999	
Group 2 vs Group 6:	Diff=36.5000, 95%CI=22.2694 to 50.7306, p=0.0000	
Group 2 vs Group 7:	Diff=-4.9000, 95%CI=-19.1306 to 9.3306, p=0.9713	
Group 2 vs Group 8:	Diff=-10.5000, 95%CI=-24.7306 to 3.7306, p=0.3183	
Group 2 vs Group 9:	Diff=-17.1000, 95%CI=-31.3306 to -2.8694, p=0.0078	
Group 3 vs Group 4:	Diff=13.9000, 95%CI=-0.3306 to 28.1306, p=0.0607	
Group 3 vs Group 5:	Diff=7.1000, 95%CI=-7.1306 to 21.3306, p=0.7999	
Group 3 vs Group 6:	Diff=43.2000, 95%CI=28.9694 to 57.4306, p=0.0000	
Group 3 vs Group 7:	Diff=1.8000, 95%CI=-12.4306 to 16.0306, p=1.0000	
Group 3 vs Group 8:	Diff=-3.8000, 95%CI=-18.0306 to 10.4306, p=0.9943	
Group 3 vs Group 9:	Diff=-10.4000, 95%CI=-24.6306 to 3.8306, p=0.3308	
Group 4 vs Group 5:	Diff=-6.8000, 95%CI=-21.0306 to 7.4306, p=0.8348	
Group 4 vs Group 6:	Diff=29.3000, 95%CI=15.0694 to 43.5306, p=0.0000	
Group 4 vs Group 7:	Diff=-12.1000, 95%CI=-26.3306 to 2.1306, p=0.1581	
Group 4 vs Group 8:	Diff=-17.7000, 95%CI=-31.9306 to -3.4694, p=0.0051	
Group 4 vs Group 9:	Diff=-24.3000, 95%CI=-38.5306 to -10.0694, p=0.0000	

Group 5 vs Group 6:	Diff=36.1000, 95%CI=21.8694 to 50.3306, p=0.0000
Group 5 vs Group 7:	Diff=-5.3000, 95%CI=-19.5306 to 8.9306, p=0.9545
Group 5 vs Group 8:	Diff=-10.9000, 95%CI=-25.1306 to 3.3306, p=0.2711
Group 5 vs Group 9:	Diff=-17.5000, 95%CI=-31.7306 to -3.2694, p=0.0059
Group 6 vs Group 7:	Diff=-41.4000, 95%CI=-55.6306 to -27.1694, p=0.0000
Group 6 vs Group 8:	Diff=-47.0000, 95%CI=-61.2306 to -32.7694, p=0.0000
Group 6 vs Group 9:	Diff=-53.6000, 95%CI=-67.8306 to -39.3694, p=0.0000
Group 7 vs Group 8:	Diff=-5.6000, 95%CI=-19.8306 to 8.6306, p=0.9380
Group 7 vs Group 9:	Diff=-12.2000, 95%CI=-26.4306 to 2.0306, p=0.1505

Tab. XXII. Wyniki badań na mikrotwardość Meliodent Rapid Repair w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
<u>Microhardness</u>		
Meliodent Rapid Repair		
Group 1 vs Group 2:	Diff=-6.9000, 95%CI=-15.8949 to 2.0949, p=0.2693	
Group 1 vs Group 3:	Diff=2.6000, 95%CI=-6.3949 to 11.5949, p=0.9904	
Group 1 vs Group 4:	Diff=7.2000, 95%CI=-1.7949 to 16.1949, p=0.2197	
Group 1 vs Group 5:	Diff=9.1000, 95%CI=0.1051 to 18.0949, p=0.0453	
Group 1 vs Group 6:	Diff=-4.3000, 95%CI=-13.2949 to 4.6949, p=0.8345	
Group 1 vs Group 7:	Diff=-11.2000, 95%CI=-20.1949 to -2.2051, p=0.0050	
Group 1 vs Group 8:	Diff=-16.9000, 95%CI=-25.8949 to -7.9051, p=0.0000	
Group 1 vs Group 9:	Diff=-14.0000, 95%CI=-22.9949 to -5.0051, p=0.0002	
Group 2 vs Group 3:	Diff=9.5000, 95%CI=0.5051 to 18.4949, p=0.0307	
Group 2 vs Group 4:	Diff=14.1000, 95%CI=5.1051 to 23.0949, p=0.0001	
Group 2 vs Group 5:	Diff=16.0000, 95%CI=7.0051 to 24.9949, p=0.0000	
Group 2 vs Group 6:	Diff=2.6000, 95%CI=-6.3949 to 11.5949, p=0.9904	
Group 2 vs Group 7:	Diff=-4.3000, 95%CI=-13.2949 to 4.6949, p=0.8345	
Group 2 vs Group 8:	Diff=-10.0000, 95%CI=-18.9949 to -1.0051, p=0.0185	
Group 2 vs Group 9:	Diff=-7.1000, 95%CI=-16.0949 to 1.8949, p=0.2355	
Group 3 vs Group 4:	Diff=4.6000, 95%CI=-4.3949 to 13.5949, p=0.7777	
Group 3 vs Group 5:	Diff=6.5000, 95%CI=-2.4949 to 15.4949, p=0.3457	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-6.9000, 95%CI=-15.8949 to 2.0949, p=0.2693	
Group 3 vs Group 7:	Diff=-13.8000, 95%CI=-22.7949 to -4.8051, p=0.0002	
Group 3 vs Group 8:	Diff=-19.5000, 95%CI=-28.4949 to -10.5051, p=0.0000	
Group 3 vs Group 9:	Diff=-16.6000, 95%CI=-25.5949 to -7.6051, p=0.0000	
Group 4 vs Group 5:	Diff=1.9000, 95%CI=-7.0949 to 10.8949, p=0.9989	
Group 4 vs Group 6:	Diff=-11.5000, 95%CI=-20.4949 to -2.5051, p=0.0035	
Group 4 vs Group 7:	Diff=-18.4000, 95%CI=-27.3949 to -9.4051, p=0.0000	
Group 4 vs Group 8:	Diff=-24.1000, 95%CI=-33.0949 to -15.1051, p=0.0000	
Group 4 vs Group 9:	Diff=-21.2000, 95%CI=-30.1949 to -12.2051, p=0.0000	

Group 5 vs Group 6:	Diff=-13.4000, 95%CI=-22.3949 to -4.4051, p=0.0003
Group 5 vs Group 7:	Diff=-20.3000, 95%CI=-29.2949 to -11.3051, p=0.0000
Group 5 vs Group 8:	Diff=-26.0000, 95%CI=-34.9949 to -17.0051, p=0.0000
Group 5 vs Group 9:	Diff=-23.1000, 95%CI=-32.0949 to -14.1051, p=0.0000
Group 6 vs Group 7:	Diff=-6.9000, 95%CI=-15.8949 to 2.0949, p=0.2693
Group 6 vs Group 8:	Diff=-12.6000, 95%CI=-21.5949 to -3.6051, p=0.0009
Group 6 vs Group 9:	Diff=-9.7000, 95%CI=-18.6949 to -0.7051, p=0.0252
Group 7 vs Group 8:	Diff=-5.7000, 95%CI=-14.6949 to 3.2949, p=0.5254
Group 7 vs Group 9:	Diff=-2.8000, 95%CI=-11.7949 to 6.1949, p=0.9846
Group 8 vs Group 9:	Diff=2.9000, 95%CI=-6.0949 to 11.8949, p=0.9808

Tab. XXIII. Wyniki badań na mikrotwardość Vertex Castapress w teście Anova.

P<0,05	
Kolumna1	
<u>Microhardness</u>	
Vertex Castapress	
Group 1 vs Group 2:	Diff=-3.4000, 95%CI=-11.6834 to 4.8834, p=0.9221
Group 1 vs Group 3:	Diff=-2.6000, 95%CI=-10.8834 to 5.6834, p=0.9837
Group 1 vs Group 4:	Diff=-11.2000, 95%CI=-19.4834 to -2.9166, p=0.0016
Group 1 vs Group 5:	Diff=-13.2000, 95%CI=-21.4834 to -4.9166, p=0.0001
Group 1 vs Group 6:	Diff=-13.8000, 95%CI=-22.0834 to -5.5166, p=0.0000
Group 1 vs Group 7:	Diff=-14.0000, 95%CI=-22.2834 to -5.7166, p=0.0000
Group 1 vs Group 8:	Diff=-13.8000, 95%CI=-22.0834 to -5.5166, p=0.0000
Group 1 vs Group 9:	Diff=-13.3000, 95%CI=-21.5834 to -5.0166, p=0.0001
Group 2 vs Group 3:	Diff=0.8000, 95%CI=-7.4834 to 9.0834, p=1.0000
Group 2 vs Group 4:	Diff=-7.8000, 95%CI=-16.0834 to 0.4834, p=0.0804
Group 2 vs Group 5:	Diff=-9.8000, 95%CI=-18.0834 to -1.5166, p=0.0093
Group 2 vs Group 6:	Diff=-10.4000, 95%CI=-18.6834 to -2.1166, p=0.0045
Group 2 vs Group 7:	Diff=-10.6000, 95%CI=-18.8834 to -2.3166, p=0.0035
Group 2 vs Group 8:	Diff=-10.4000, 95%CI=-18.6834 to -2.1166, p=0.0045
Group 2 vs Group 9:	Diff=-9.9000, 95%CI=-18.1834 to -1.6166, p=0.0083
Group 3 vs Group 4:	Diff=-8.6000, 95%CI=-16.8834 to -0.3166, p=0.0360
Group 3 vs Group 5:	Diff=-10.6000, 95%CI=-18.8834 to -2.3166, p=0.0035
Group 3 vs Group 6:	Diff=-11.2000, 95%CI=-19.4834 to -2.9166, p=0.0016
Group 3 vs Group 7:	Diff=-11.4000, 95%CI=-19.6834 to -3.1166, p=0.0012
Group 3 vs Group 8:	Diff=-11.2000, 95%CI=-19.4834 to -2.9166, p=0.0016
Group 3 vs Group 9:	Diff=-10.7000, 95%CI=-18.9834 to -2.4166, p=0.0031
Group 4 vs Group 5:	Diff=-2.0000, 95%CI=-10.2834 to 6.2834, p=0.9972
Group 4 vs Group 6:	Diff=-2.6000, 95%CI=-10.8834 to 5.6834, p=0.9837
Group 4 vs Group 7:	Diff=-2.8000, 95%CI=-11.0834 to 5.4834, p=0.9743
Group 4 vs Group 8:	Diff=-2.6000, 95%CI=-10.8834 to 5.6834, p=0.9837

Group 4 vs Group 9:	Diff=-2.1000, 95%CI=-10.3834 to 6.1834, p=0.9960
Group 5 vs Group 6:	Diff=-0.6000, 95%CI=-8.8834 to 7.6834, p=1.0000
Group 5 vs Group 7:	Diff=-0.8000, 95%CI=-9.0834 to 7.4834, p=1.0000
Group 5 vs Group 8:	Diff=-0.6000, 95%CI=-8.8834 to 7.6834, p=1.0000
Group 5 vs Group 9:	Diff=-0.1000, 95%CI=-8.3834 to 8.1834, p=0.9961
Group 6 vs Group 7:	Diff=-0.2000, 95%CI=-8.4834 to 8.0834, p=1.0004
Group 6 vs Group 8:	Diff=0.0000, 95%CI=-8.2834 to 8.2834, p=NaN
Group 6 vs Group 9:	Diff=0.5000, 95%CI=-7.7834 to 8.7834, p=1.0000
Group 7 vs Group 8:	Diff=0.2000, 95%CI=-8.0834 to 8.4834, p=1.0004
Group 7 vs Group 9:	Diff=0.7000, 95%CI=-7.5834 to 8.9834, p=1.0000
Group 8 vs Group 9:	Diff=0.5000, 95%CI=-7.7834 to 8.7834, p=1.0000

Tab. XXIV. Wyniki badań udarnościowych Meliodent Heat Cure w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
Impact Test		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Meliodent Heat Cure		
Group 1 vs Group 2:	Diff=1.1300, 95%CI=0.3606 to 1.8994, p=0.0004	
Group 1 vs Group 3:	Diff=1.3800, 95%CI=0.6106 to 2.1494, p=0.0000	
Group 1 vs Group 4:	Diff=0.1800, 95%CI=-0.5894 to 0.9494, p=0.9977	
Group 1 vs Group 5:	Diff=1.5800, 95%CI=0.8106 to 2.3494, p=0.0000	
Group 1 vs Group 6:	Diff=0.7900, 95%CI=0.0206 to 1.5594, p=0.0398	
Group 1 vs Group 7:	Diff=0.3600, 95%CI=-0.4094 to 1.1294, p=0.8501	
Group 1 vs Group 8:	Diff=0.3600, 95%CI=-0.4094 to 1.1294, p=0.8501	
Group 1 vs Group 9:	Diff=0.1700, 95%CI=-0.5994 to 0.9394, p=0.9985	
Group 2 vs Group 3:	Diff=0.2500, 95%CI=-0.5194 to 1.0194, p=0.9798	
Group 2 vs Group 4:	Diff=-0.9500, 95%CI=-1.7194 to -0.1806, p=0.0056	
Group 2 vs Group 5:	Diff=0.4500, 95%CI=-0.3194 to 1.2194, p=0.6305	
Group 2 vs Group 6:	Diff=-0.3400, 95%CI=-1.1094 to 0.4294, p=0.8862	
Group 2 vs Group 7:	Diff=-0.7700, 95%CI=-1.5394 to -0.0006, p=0.0497	
Group 2 vs Group 8:	Diff=-0.7700, 95%CI=-1.5394 to -0.0006, p=0.0497	
Group 2 vs Group 9:	Diff=-0.9600, 95%CI=-1.7294 to -0.1906, p=0.0049	
Group 3 vs Group 4:	Diff=-1.2000, 95%CI=-1.9694 to -0.4306, p=0.0002	
Group 3 vs Group 5:	Diff=0.2000, 95%CI=-0.5694 to 0.9694, p=0.9953	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-0.5900, 95%CI=-1.3594 to 0.1794, p=0.2698	
Group 3 vs Group 7:	Diff=-1.0200, 95%CI=-1.7894 to -0.2506, p=0.0022	
Group 3 vs Group 8:	Diff=-1.0200, 95%CI=-1.7894 to -0.2506, p=0.0022	
Group 3 vs Group 9:	Diff=-1.2100, 95%CI=-1.9794 to -0.4406, p=0.0001	
Group 4 vs Group 5:	Diff=1.4000, 95%CI=0.6306 to 2.1694, p=0.0000	
Group 4 vs Group 6:	Diff=0.6100, 95%CI=-0.1594 to 1.3794, p=0.2305	

Group 4 vs Group 7:	Diff=0.1800, 95%CI=-0.5894 to 0.9494, p=0.9977
Group 4 vs Group 8:	Diff=0.1800, 95%CI=-0.5894 to 0.9494, p=0.9977
Group 4 vs Group 9:	Diff=-0.0100, 95%CI=-0.7794 to 0.7594, p=1.0268
Group 5 vs Group 6:	Diff=-0.7900, 95%CI=-1.5594 to -0.0206, p=0.0398
Group 5 vs Group 7:	Diff=-1.2200, 95%CI=-1.9894 to -0.4506, p=0.0001
Group 5 vs Group 8:	Diff=-1.2200, 95%CI=-1.9894 to -0.4506, p=0.0001
Group 5 vs Group 9:	Diff=-1.4100, 95%CI=-2.1794 to -0.6406, p=0.0000
Group 6 vs Group 7:	Diff=-0.4300, 95%CI=-1.1994 to 0.3394, p=0.6851
Group 6 vs Group 8:	Diff=-0.4300, 95%CI=-1.1994 to 0.3394, p=0.6851
Group 6 vs Group 9:	Diff=-0.6200, 95%CI=-1.3894 to 0.1494, p=0.2124
Group 7 vs Group 8:	Diff=0.0000, 95%CI=-0.7694 to 0.7694, p=NaN
Group 7 vs Group 9:	Diff=-0.1900, 95%CI=-0.9594 to 0.5794, p=0.9967

Tab. XXV. Wyniki badań udarnościowych Vertex Rapid Simplified w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
Impact Test		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Vertex Rapid Simplified		
Group 1 vs Group 2:	Diff=-0.0500, 95%CI=-0.9994 to 0.8994, p=1.0000	
Group 1 vs Group 3:	Diff=1.0400, 95%CI=0.0906 to 1.9894, p=0.0215	
Group 1 vs Group 4:	Diff=-0.4700, 95%CI=-1.4194 to 0.4794, p=0.8065	
Group 1 vs Group 5:	Diff=0.8700, 95%CI=-0.0794 to 1.8194, p=0.0978	
Group 1 vs Group 6:	Diff=0.8400, 95%CI=-0.1094 to 1.7894, p=0.1237	
Group 1 vs Group 7:	Diff=-0.2400, 95%CI=-1.1894 to 0.7094, p=0.9961	
Group 1 vs Group 8:	Diff=-0.0400, 95%CI=-0.9894 to 0.9094, p=1.0000	
Group 1 vs Group 9:	Diff=-0.2700, 95%CI=-1.2194 to 0.6794, p=0.9914	
Group 2 vs Group 3:	Diff=1.0900, 95%CI=0.1406 to 2.0394, p=0.0131	
Group 2 vs Group 4:	Diff=-0.4200, 95%CI=-1.3694 to 0.5294, p=0.8856	
Group 2 vs Group 5:	Diff=0.9200, 95%CI=-0.0294 to 1.8694, p=0.0646	
Group 2 vs Group 6:	Diff=0.8900, 95%CI=-0.0594 to 1.8394, p=0.0831	
Group 2 vs Group 7:	Diff=-0.1900, 95%CI=-1.1394 to 0.7594, p=0.9993	
Group 2 vs Group 8:	Diff=0.0100, 95%CI=-0.9394 to 0.9594, p=0.9688	
Group 2 vs Group 9:	Diff=-0.2200, 95%CI=-1.1694 to 0.7294, p=0.9979	
Group 3 vs Group 4:	Diff=-1.5100, 95%CI=-2.4594 to -0.5606, p=0.0001	
Group 3 vs Group 5:	Diff=-0.1700, 95%CI=-1.1194 to 0.7794, p=0.9997	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-0.2000, 95%CI=-1.1494 to 0.7494, p=0.9989	
Group 3 vs Group 7:	Diff=-1.2800, 95%CI=-2.2294 to -0.3306, p=0.0017	
Group 3 vs Group 8:	Diff=-1.0800, 95%CI=-2.0294 to -0.1306, p=0.0145	
Group 3 vs Group 9:	Diff=-1.3100, 95%CI=-2.2594 to -0.3606, p=0.0012	
Group 4 vs Group 5:	Diff=1.3400, 95%CI=0.3906 to 2.2894, p=0.0008	

Group 4 vs Group 6:	Diff=1.3100, 95%CI=0.3606 to 2.2594, p=0.0012
Group 4 vs Group 7:	Diff=0.2300, 95%CI=-0.7194 to 1.1794, p=0.9971
Group 4 vs Group 8:	Diff=0.4300, 95%CI=-0.5194 to 1.3794, p=0.8716
Group 4 vs Group 9:	Diff=0.2000, 95%CI=-0.7494 to 1.1494, p=0.9989
Group 5 vs Group 6:	Diff=-0.0300, 95%CI=-0.9794 to 0.9194, p=1.0000
Group 5 vs Group 7:	Diff=-1.1100, 95%CI=-2.0594 to -0.1606, p=0.0107
Group 5 vs Group 8:	Diff=-0.9100, 95%CI=-1.8594 to 0.0394, p=0.0703
Group 5 vs Group 9:	Diff=-1.1400, 95%CI=-2.0894 to -0.1906, p=0.0078
Group 6 vs Group 7:	Diff=-1.0800, 95%CI=-2.0294 to -0.1306, p=0.0145
Group 6 vs Group 8:	Diff=-0.8800, 95%CI=-1.8294 to 0.0694, p=0.0902
Group 6 vs Group 9:	Diff=-1.1100, 95%CI=-2.0594 to -0.1606, p=0.0107
Group 7 vs Group 8:	Diff=0.2000, 95%CI=-0.7494 to 1.1494, p=0.9989
Group 7 vs Group 9:	Diff=-0.0300, 95%CI=-0.9794 to 0.9194, p=1.0000

Tab. XXVI. Wyniki badań udarnościowych Meliodent Heat Cure w teście Anova.

P<0,05	
Kolumna1	
Impact Test	
Tukey HSD Post-hoc Test...	
Meliodent Rapid Repair	
Group 1 vs Group 2:	Diff=0.3400, 95%CI=-0.3373 to 1.0173, p=0.7946
Group 1 vs Group 3:	Diff=0.9900, 95%CI=0.3127 to 1.6673, p=0.0005
Group 1 vs Group 4:	Diff=0.9500, 95%CI=0.2727 to 1.6273, p=0.0009
Group 1 vs Group 5:	Diff=0.2500, 95%CI=-0.4273 to 0.9273, p=0.9568
Group 1 vs Group 6:	Diff=0.6900, 95%CI=0.0127 to 1.3673, p=0.0427
Group 1 vs Group 7:	Diff=0.5200, 95%CI=-0.1573 to 1.1973, p=0.2684
Group 1 vs Group 8:	Diff=0.7800, 95%CI=0.1027 to 1.4573, p=0.0127
Group 1 vs Group 9:	Diff=0.6500, 95%CI=-0.0273 to 1.3273, p=0.0697
Group 2 vs Group 3:	Diff=0.6500, 95%CI=-0.0273 to 1.3273, p=0.0697
Group 2 vs Group 4:	Diff=0.6100, 95%CI=-0.0673 to 1.2873, p=0.1102
Group 2 vs Group 5:	Diff=-0.0900, 95%CI=-0.7673 to 0.5873, p=1.0000
Group 2 vs Group 6:	Diff=0.3500, 95%CI=-0.3273 to 1.0273, p=0.7679
Group 2 vs Group 7:	Diff=0.1800, 95%CI=-0.4973 to 0.8573, p=0.9945
Group 2 vs Group 8:	Diff=0.4400, 95%CI=-0.2373 to 1.1173, p=0.4915
Group 2 vs Group 9:	Diff=0.3100, 95%CI=-0.3673 to 0.9873, p=0.8650
Group 3 vs Group 4:	Diff=-0.0400, 95%CI=-0.7173 to 0.6373, p=1.0000
Group 3 vs Group 5:	Diff=-0.7400, 95%CI=-1.4173 to -0.0627, p=0.0221
Group 3 vs Group 6:	Diff=-0.3000, 95%CI=-0.9773 to 0.3773, p=0.8849
Group 3 vs Group 7:	Diff=-0.4700, 95%CI=-1.1473 to 0.2073, p=0.4005
Group 3 vs Group 8:	Diff=-0.2100, 95%CI=-0.8873 to 0.4673, p=0.9850
Group 3 vs Group 9:	Diff=-0.3400, 95%CI=-1.0173 to 0.3373, p=0.7946

Group 4 vs Group 5:	Diff=-0.7000, 95%CI=-1.3773 to -0.0227, p=0.0375
Group 4 vs Group 6:	Diff=-0.2600, 95%CI=-0.9373 to 0.4173, p=0.9460
Group 4 vs Group 7:	Diff=-0.4300, 95%CI=-1.1073 to 0.2473, p=0.5230
Group 4 vs Group 8:	Diff=-0.1700, 95%CI=-0.8473 to 0.5073, p=0.9963
Group 4 vs Group 9:	Diff=-0.3000, 95%CI=-0.9773 to 0.3773, p=0.8849
Group 5 vs Group 6:	Diff=0.4400, 95%CI=-0.2373 to 1.1173, p=0.4915
Group 5 vs Group 7:	Diff=0.2700, 95%CI=-0.4073 to 0.9473, p=0.9335
Group 5 vs Group 8:	Diff=0.5300, 95%CI=-0.1473 to 1.2073, p=0.2456
Group 5 vs Group 9:	Diff=0.4000, 95%CI=-0.2773 to 1.0773, p=0.6184
Group 6 vs Group 7:	Diff=-0.1700, 95%CI=-0.8473 to 0.5073, p=0.9963
Group 6 vs Group 8:	Diff=0.0900, 95%CI=-0.5873 to 0.7673, p=1.0000
Group 6 vs Group 9:	Diff=-0.0400, 95%CI=-0.7173 to 0.6373, p=1.0000
Group 7 vs Group 8:	Diff=0.2600, 95%CI=-0.4173 to 0.9373, p=0.9460
Group 7 vs Group 9:	Diff=0.1300, 95%CI=-0.5473 to 0.8073, p=0.9994

Tab. XXVII. Wyniki badań udarowościowych Vertex Castapress w teście Anova.

P<0,05		Kolumna1
Impact Test		
Tukey HSD Post-hoc Test...		
Vertex Castapress		
Group 1 vs Group 2:	Diff=0.7500, 95%CI=-0.1414 to 1.6414, p=0.1680	
Group 1 vs Group 3:	Diff=1.1800, 95%CI=0.2886 to 2.0714, p=0.0022	
Group 1 vs Group 4:	Diff=1.1800, 95%CI=0.2886 to 2.0714, p=0.0022	
Group 1 vs Group 5:	Diff=1.8800, 95%CI=0.9886 to 2.7714, p=0.0000	
Group 1 vs Group 6:	Diff=0.9000, 95%CI=0.0086 to 1.7914, p=0.0461	
Group 1 vs Group 7:	Diff=0.5100, 95%CI=-0.3814 to 1.4014, p=0.6575	
Group 1 vs Group 8:	Diff=0.5600, 95%CI=-0.3314 to 1.4514, p=0.5372	
Group 1 vs Group 9:	Diff=0.8700, 95%CI=-0.0214 to 1.7614, p=0.0610	
Group 2 vs Group 3:	Diff=0.4300, 95%CI=-0.4614 to 1.3214, p=0.8276	
Group 2 vs Group 4:	Diff=0.4300, 95%CI=-0.4614 to 1.3214, p=0.8276	
Group 2 vs Group 5:	Diff=1.1300, 95%CI=0.2386 to 2.0214, p=0.0040	
Group 2 vs Group 6:	Diff=0.1500, 95%CI=-0.7414 to 1.0414, p=0.9998	
Group 2 vs Group 7:	Diff=-0.2400, 95%CI=-1.1314 to 0.6514, p=0.9940	
Group 2 vs Group 8:	Diff=-0.1900, 95%CI=-1.0814 to 0.7014, p=0.9988	
Group 2 vs Group 9:	Diff=0.1200, 95%CI=-0.7714 to 1.0114, p=1.0000	
Group 3 vs Group 4:	Diff=0.0000, 95%CI=-0.8914 to 0.8914, p=NaN	
Group 3 vs Group 5:	Diff=0.7000, 95%CI=-0.1914 to 1.5914, p=0.2414	
Group 3 vs Group 6:	Diff=-0.2800, 95%CI=-1.1714 to 0.6114, p=0.9837	
Group 3 vs Group 7:	Diff=-0.6700, 95%CI=-1.5614 to 0.2214, p=0.2946	
Group 3 vs Group 8:	Diff=-0.6200, 95%CI=-1.5114 to 0.2714, p=0.3973	

Group 3 vs Group 9:	Diff=-0.3100, 95%CI=-1.2014 to 0.5814, p=0.9695
Group 4 vs Group 5:	Diff=0.7000, 95%CI=-0.1914 to 1.5914, p=0.2414
Group 4 vs Group 6:	Diff=-0.2800, 95%CI=-1.1714 to 0.6114, p=0.9837
Group 4 vs Group 7:	Diff=-0.6700, 95%CI=-1.5614 to 0.2214, p=0.2946
Group 4 vs Group 8:	Diff=-0.6200, 95%CI=-1.5114 to 0.2714, p=0.3973
Group 4 vs Group 9:	Diff=-0.3100, 95%CI=-1.2014 to 0.5814, p=0.9695
Group 5 vs Group 6:	Diff=-0.9800, 95%CI=-1.8714 to -0.0886, p=0.0208
Group 5 vs Group 7:	Diff=-1.3700, 95%CI=-2.2614 to -0.4786, p=0.0002
Group 5 vs Group 8:	Diff=-1.3200, 95%CI=-2.2114 to -0.4286, p=0.0004
Group 5 vs Group 9:	Diff=-1.0100, 95%CI=-1.9014 to -0.1186, p=0.0151
Group 6 vs Group 7:	Diff=-0.3900, 95%CI=-1.2814 to 0.5014, p=0.8917
Group 6 vs Group 8:	Diff=-0.3400, 95%CI=-1.2314 to 0.5514, p=0.9479
Group 6 vs Group 9:	Diff=-0.0300, 95%CI=-0.9214 to 0.8614, p=1.0000
Group 7 vs Group 8:	Diff=0.0500, 95%CI=-0.8414 to 0.9414, p=1.0000
Group 7 vs Group 9:	Diff=0.3600, 95%CI=-0.5314 to 1.2514, p=0.9286

2. Ryciny

2.1. Spis rycin

Ryc. 1. Metakrylanu metylu.

Ryc. 2. Reakcja polimeryzacji poli(metakrylanu metylu).

Ryc. 3. Dimetakrylan glikolu - przykład polimeru usieciowanego.

Ryc. 4. Metakrylan butylu oraz metakrylan hydroksyetylu.

Ryc. 5 Jama ustna.

Ryc. 6. Rysunek techniczny badanej próbki.

Ryc.7. Silikonowe formy do polimeryzacji próbek akrylanowych Ormaplus Lab 90.

Ryc. 8. Przykładowe próbki o obróbce mechanicznej.

Ryc. 9. Próbkę osuszane w eksykatorze.

Ryc. 10. Próbka w szczelnie zamkniętym pojemniku wypełnionym badanym roztworem substancji chemicznej.

Ryc.11 Waga elektroniczna AS 160/C/2 (Radwag).

Ryc. 12. Maszyna wytrzymałościowa INSTRON model 1115.

Ryc. 13. Schemat trójpunktowego zginania.

Ryc. 14. Wzór na naprężenie.

Ryc. 15. Mikrotwardościomierz SHIMADZU seria HMV-G20.

Ryc. 16 Wzór na twardość.

Ryc. 17. Młot wahadłowy typu Charpy'ego Ceast Resil 5.5J.

Ryc. 18 Wzór na udarność.

Ryc. 19. Spektrofotometr FTIR NICOLET 6700 firmy Thermo Scientific.

Ryc. 20. Zmiana masy m (g) próbek z materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, w zależności od czasu przechowywania w roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 21. Zmiana masy m (g) próbek z materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, w zależności od czasu przechowywania w roztworach wybranych związków chemicznych.

Rycina. 22. Zmiana masy m (g) próbek z materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, w zależności od czasu przechowywan w roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 23. Zmiana masy m (g) próbek z materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 24. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.

Ryc. 25. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.

Ryc. 26. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.

Ryc. 27. Wyniki wytrzymałości na trzypunktowe zginanie σ (MPa) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w roztworach wybranych środków chemicznych.

Ryc. 28. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 29. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 30. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 31. Wyniki mikrotwardości (HV) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 32. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału wolnopolimeryzującego Meliodent Heat Cure, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 33. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału wolnopolimeryzującego Vertex Rapid Simplified, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 34. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału szybkopolimeryzującego Meliodent Rapid Repair, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 35. Wyniki udarności Charpy'ego (J/cm^2) materiału szybkopolimeryzującego Vertex Castapress, przechowywanego w wodnych roztworach wybranych związków chemicznych.

Ryc. 36. Wykres widma FTIR dla materiału Meliodent Heat Cure.

Ryc. 37. Wykres widma FTIR dla materiału Vertex Rapid Simplified.

Ryc. 38. Wykres widma FTIR dla materiału Vertex Castapress.

Ryc. 39. Wykres widma FTIR dla materiału Meliodent Rapid Repair.

IX. STRESZCZENIE

Wstęp i cele

Ruchome uzupełnienia protetyczne odtwarzające brakujące tkanki jamy ustnej pacjenta są najczęściej wykonywane z poli(metakrylanu metylu). Podczas użytkowania protezy może wpływać na nią wiele substancji chemicznych występujących w diecie jak i w środkach do higieny jamy ustnej oraz protez.

Celem rozprawy jest ocena wpływu wybranych substancji chemicznych, służących jako środki do higieny jamy ustnej i protez oraz znajdujących się w artykułach spożywczych, na strukturę i wybrane właściwości fizykomechaniczne poli(metakrylanu metylu) przeznaczonego do wykonywania uzupełnień protetycznych i ich napraw.

Material i metody

Do badań zastosowano dostępne na polskim rynku materiały akrylanowe stosowane do wykonywania protez zębowych. Wybrano następujące produkty komercyjne: poli(metakrylany) polimeryzujące długoczasowo, na gorąco (wolnopolimeryzujące): Meliodent Heat Cure (Heraeus Kulzer GmbH) i Vertex Rapid Simplified (Vertex-Dental B.V.) oraz poli(metakrylany) polimeryzujące krótkoczasowo, na zimno (szybkopolimeryzujące): Meliodent Rapid Repair (Heraeus Kulzer GmbH) i Vertex Castapress (Vertex-Dental B.V.). W grupie kontrolnej próbki przechowywane były w indywidualnych, szczelnych plastikowych pojemnikach w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, w temperaturze pokojowej 22°C. W grupie badanej próbki również były przechowywane w indywidualnych w szczelnych plastikowych pojemnikach, i poddane zostały działaniu ośmiu roztworów (Meridol, Protefix Higiena, Eludril Classic, 3% woda utleniona, 6% roztwór kwasu octowego, 1 % wodny roztwór kwasu cytrynowego, 2,6 % wodny roztwór kwasu mlekowego oraz 40 % wodny roztwór alkoholu etylowego). Wszystkie materiały poddane zostały działaniu wybranych roztworów przez 4 miesiące, po upływie których wykonano następujące badania: ocena zmiany masy (dodatkowo po 1, 2 i 3 miesiącach), test wytrzymałości na trzypunktowe zginanie, test mikrotwardości oraz test udarności. Zmiany struktury chemicznej badanych poli(metakrylanów metylu) oceniono metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR.

Analiza statystyczna została wykonana testami ANOVA i Friedmann. Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne dla poziomu $p < 0,05$.

Material i metody

Do badań zastosowano dostępne na polskim rynku materiały akrylanowe stosowane do wykonywania protez zębowych. Wybrano następujące produkty komercyjne: poli(metakrylany) polimeryzujące długoczasowo, na gorąco (wolnopolimeryzujące): Meliodent Heat Cure (Heraeus Kulzer GmbH) i Vertex Rapid Simplified (Vertex-Dental B.V.) oraz poli(metakrylany) polimeryzujące krótkoczasowo, na zimno (szybkopolimeryzujące): Meliodent Rapid Repair (Heraeus Kulzer GmbH) i Vertex Castapress (Vertex-Dental B.V.). W grupie kontrolnej próbki przechowywane były w indywidualnych, szczelnych plastikowych pojemnikach w atmosferze powietrza, bez dostępu wilgoci, w temperaturze pokojowej 22°C. W grupie badanej próbki również były przechowywane w indywidualnych w szczelnych plastikowych pojemnikach, i poddane zostały działaniu ośmiu roztworów (Meridol, Protefix Higiena, Eludril Classic, 3% woda utleniona, 6% roztwór kwasu octowego, 1 % wodny roztwór kwasu cytrynowego, 2,6 % wodny roztwór kwasu mlekowego oraz 40 % wodny roztwór alkoholu etylowego). Wszystkie materiały poddane zostały działaniu wybranych roztworów przez 4 miesiące, po upływie których wykonano następujące badania: ocena zmiany masy (dodatkowo po 1, 2 i 3 miesiącach), test wytrzymałości na trzypunktowe zginanie, test mikrotwardości oraz test udarności. Zmiany struktury chemicznej badanych poli(metakrylanów metylu) oceniono metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR.

Analiza statystyczna została wykonana testami ANOVA i Friedmann. Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne dla poziomu $p < 0,05$.

Wyniki

Najistotniejsze zmiany masy dotyczyły próbek przechowywanych w roztworze 40% etanolu i Eludrilu Classic, zawierającego 15% etanolu. Materiały polimeryzujące na zimno zwiększyły masę w mocnym alkoholu (40%) bardziej niż w słabym (15%) i różnice te były statystycznie istotne. W przypadku materiałów polimeryzujących na ciepło odnotowano również wzrost masy w tych warunkach, ale nie był on statystycznie istotny. Właściwością, która ulegała największej, statystycznie istotnej zmianie w przeprowadzonych badaniach, była udarność. Udarność wszystkich materiałów (wolno i szybkopolimerów) przechowywanych w wybranych roztworach wodnych zawsze znacząco rosła, jednak ten wzrost nie zawsze był istotny statystycznie. Zmiany pozostałych właściwości mechanicznych różniły się w zależności

od rodzaju polimeryzacji materiałów. W przypadku materiałów polimeryzowanych na gorąco zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegały zmianie lub rosły, nie zawsze wzrost ten był istotnie statystycznie. Obserwowany wzrost był niewielki, ale występował regularnie we wszystkich systemach (parach) materiał/roztwór. Odwrotnie w przypadku materiałów polimeryzowanych na zimno - zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegały zmianie lub malały, z wyjątkiem Meliodentu Rapid Repair przechowywanego w Eludrilu Classic.

Wnioski

1. Wodne roztwory alkoholu etylowego, kwasu octowego, kwasu cytrynowego, kwasu mlekowego oraz środków do higieny jamy ustnej i protez, w tym wody utlenionej, wpływają na zmianę masy materiałów na bazie poli(metakrylanu metylu) powodując jej wzrost. W porównaniu z innymi roztworami wzrost masy jest największy w 40% alkoholu etylowego.
2. Większość badanych roztworów wpływa nieznacznie na zmianę wytrzymałości na zginanie i mikrotwardość materiałów poli(metakrylanu metylu). Charakter wpływu zależy od rodzaju materiału; w przypadku materiałów polimeryzowanych na gorąco zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegają zmianie lub rosną, ten wzrost jest niewielki, ale występuje regularnie we wszystkich systemach materiał/roztwór. Odwrotnie wpływ zaobserwowano w przypadku materiałów polimeryzowanych na zimno - zarówno wytrzymałość na zginanie jak i mikrotwardość nie ulegają zmianie lub maleją. Jedyne środki do czyszczenia protez Protefix Higiena nie wywierają wpływu na mikrotwardość żadnego z ocenianych poli(metakrylanów metylu).
3. Zastosowane roztwory powodują wzrost wytrzymałości na obciążenie dynamiczne (udarność) badanych materiałów na bazie poli(metakrylanu metylu). Stopień wpływu zależy od rodzaju materiału (szybko- lub wolnopolimeryzujące) oraz od rodzaju roztworu, przy czym poli(metakrylan metylu) szybkopolimeryzujące są bardziej podatne na zwiększenie udarności.
4. Zjawisku chłonięcia rozpuszczalnika z wodnych roztworów alkoholu etylowego, kwasu octowego, kwasu mlekowego oraz środków do higieny jamy ustnej i protez przez poli(metakrylan metylu) w obserwowanym czasie nie towarzyszy tworzenie się nowych ani zerwanie istniejących wiązań chemicznych.
5. Komercyjne materiały stosowane do wykonywania ruchomych protez dentystycznych lub ich napraw, zarówno polimeryzujące na ciepło jak i na zimno, w czasie użytkowania przez

pacjenta, są zasadniczo odporne na wpływ cząsteczek o potencjalnej wysokiej reaktywności, takich jak woda, kwasy organiczne czy nadtlenek wodoru, będących składnikami diety i środków do higieny. Z badanych substancji jedynie 40% alkohol etylowy wywiera negatywny wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne wszystkich ocenianych poli(metakrylanów metylu) i wskazane byłoby ograniczenie ekspozycji protez na jego działanie. Zalecane jest stosowanie do higieny i przechowywania protez, wyłącznie profesjonalnych preparatów, przeznaczonych do tego celu.

X. ABSTRACT

Introduction and Aim

Removable prosthetic appliances restoring the patient's missing oral tissues are most often made of poly (methyl methacrylate), which can be affected by many chemicals found in the diet as well as products used for oral hygiene and hygiene of prosthesis.

The aim of the study is to assess the influence of selected chemicals that serve as products for oral hygiene and hygiene of prostheses and are contained in foodstuffs, on the structure and selected physico-mechanical properties of poly (methyl methacrylate) intended for prosthetic appliances and their repair.

Materials and Methods

The research employed commercially available acrylic materials designed for making dental prostheses. The following products were used: long-term polymerizable poly (methyl methacrylates) – heat-cured: Meliodent Heat Cure (Heraeus Kulzer GmbH) and Vertex Rapid Simplified (Vertex-Dental BV) and short-term polymerizable poly (methyl methacrylates) – cold-cured: Meliodent Rapid Repair (Heraeus Kulzer GmbH) and Vertex Castapress (Vertex-Dental BV). In the control group, the samples were stored in individual, sealed plastic containers in an atmosphere of air, without moisture, at room temperature 22°C. In the test group, the samples were also stored in individual sealed plastic containers, and were exposed to eight solutions (Meridol, Protefix Higierna, Eludril Classic, 3% hydrogen peroxide, 6% acetic acid solution, 1% aqueous citric acid solution, 2.6% aqueous lactic acid solution and 40% aqueous ethyl alcohol). All materials were exposed to selected solutions for 4 months, followed by: mass change assessment (additionally after 1, 2 and 3 month), three-point bending strength test, microhardness test and impact test. Changes in the chemical structure of the tested poly (methyl methacrylates) were assessed by FTIR infrared spectroscopy.

Statistical analysis was performed with ANOVA and Friedmann tests. The results of statistical analyzes were adopted as statistically significant for the level of $p < 0.05$.

Results

The most significant weight changes concerned samples stored in a solution of 40% ethanol and Eludril Classic containing 15% ethanol. Cold polymerizing materials (slow polymers)

increased mass in strong alcohol (40%) more than in weak alcohol (15%) and these differences were statistically significant. In the case of heat polymerizing materials (fast polymers), an increase in mass under these conditions was also noted, but it was not statistically significant. The property that underwent the largest, statistically significant change in the tests was impact strength. The impact strength of all materials (slow- and fast-polymers) stored in selected aqueous solutions has always increased largely, but this increase has not always been statistically significant. Changes in other mechanical properties differed for cold or heat polymerizable materials. In the case of hot polymerized materials, both flexural strength and microhardness did not change or increased, but this was not always statistically significant. The observed increase was small but was regularly present in all material / solution systems (pairs). Conversely, in the case of cold polymerized materials - both bending strength and microhardness did not change or decreased, except for Meliodent Rapid Repair stored in Eludril Classic.

Conclusions

1. Aqueous solutions of ethyl alcohol, acetic acid, citric acid, lactic acid as well as oral hygiene products including hydrogen peroxide, change mass of poly (methyl methacrylate) based materials causing its increase. Compared to other solutions, the mass increase is the largest in 40% ethyl alcohol.
2. Most of the tested solutions slightly change the flexural strength and microhardness of poly (methyl methacrylate) materials. The nature of this influence depends on the type of material; for hot polymerized materials, both flexural strength and microhardness either do not change or increase, this increase is small but occurs regularly in all material / solution systems. The opposite effect was observed in the case of cold polymerized materials - both flexural strength and microhardness either do not change or decrease. Only Protefix Higiene denture cleaner does not affect the microhardness of any of the poly (methyl methacrylates) evaluated.
3. The solutions used increase the dynamic load resistance (impact strength) of the tested poly (methyl methacrylate) materials. The degree of influence depends on the type of material (fast- or slow-polymerizing) and the type of solution, whereby fast-polymerizing poly (methyl methacrylates) are more likely to increase impact strength in tested conditions.

4. The phenomenon of solvent absorption from aqueous solutions of ethyl alcohol, acetic acid, lactic acid as well as oral hygiene products and dentures by poly (methyl methacrylate) at the observed time is not accompanied by the formation of new or breaking of existing chemical bonds.

5. Commercial materials used to make or to repair removable dentures, both heat and cold polymerizable, when used by the patient, are essentially resistant to the effects of potentially high reactivity molecules such as water, organic acids or hydrogen peroxide, which are components diet and hygiene products. Of the tested substances, only 40% ethyl alcohol has a negative impact on the physical and mechanical properties of all assessed poly (methyl methacrylates) and it would be advisable to limit the denture's exposure to this substance. For hygiene and storage of dentures only professional products intended for this purpose should be recommended.

XI. OGRANICZENIA PRACY

W ocenie wpływu wybranych substancji chemicznych na właściwości fizykomechaniczne materiałów polimetakrylanowych, stosowanych do produkcji protez zębowych nie uwzględniono następujących czynników, które również mogą mieć wpływ na badane właściwości:

- fizjologiczne środowisko jamy ustnej – ślina,
- temperatura,
- inne składniki diety: węglowodany, tłuszcze,
- czas trwania eksperymentu porównywanego z faktycznym czasem użytkowania protez zębowych.

Nie badano również następujących parametrów materiałów, które mogą ulegać zmianie pod wpływem zastosowanych substancji chemicznych:

- chropowatość powierzchni,
- zmiana barwy,
- wydzielanie cząsteczek niespolimeryzowanych i powstałych na skutek degradacji polimerów.