

Wpływ dodatku nanosrebra na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego stosowanego do wykonywania łyżek indywidualnych

Effect of nanosilver addition on the mechanical features of acrylic material used in manufacture of customized impression trays

Zuzanna Mielnik¹, Agata Szczesio-Włodarczyk², Zofia Magdalena Kula¹

¹ Zakład Technik Dentystycznych, Uniwersytet Medyczny w Łodzi

Department of Dental Technology

Kierownik: prof. dr hab. inż. n. tech. Leszek Klimek

² Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych, Uniwersytet Medyczny w Łodzi

Materials Science University Laboratory

Kierownik: prof. dr hab. n.med. Jerzy Sokołowski

HASŁA INDEKSOWE:

nanosrebro, tworzywo akrylowe, łyżka indywidualna, właściwości mechaniczne

KEY WORDS:

nanosilver, acrylic resin, customized impression trays, mechanical properties

Streszczenie

Wprowadzenie. Rekonstrukcja uszkodzonej bądź brakującej części zęba głównie opiera się na wykonawstwie uzupełnień protetycznych. W protetyce stomatologicznej stosuje się różne polimery, głównie tworzywa akrylowe, takie jak polimetakrylan metylu (PMMA). Tworzywo to wyróżnia się wyjątkowo niską chłonnością wody, wysoką wytrzymałością mechaniczną. Wadą tego materiału jest podatność na kolonizację drobnoustrojów, co może powodować zakażenia miejscowe i ogólnoustrojowe. W warunkach laboratoryjnych do poprawy właściwości mechanicznych materiałów akrylowych są coraz częściej wykorzystywane nanocząsteczki, które wykazują korzystniejsze cechy fizyczne, chemiczne oraz biologiczne.

Cel pracy. Celem pracy była ocena wpływu dodatku nanosrebra na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego.

Materiał i metody. Badania przeprowadzono z użyciem tworzywa akrylowego chemoutwardzalnego Vertex Trayplast. Dla każdego z badań przygotowano pięć grup: grupę kontrolną oraz cztery grupy badane, które zostały poddane mo-

Summary

Introduction. Reconstruction of damaged or missing tooth parts primarily involves the use of prosthetic restorations. Various polymers are used in dental prosthetics, most frequently acrylate materials such as polymethyl methacrylate (PMMA). This material is characterized by exceptionally low water absorption and high mechanical strength. The disadvantage of this material is its susceptibility to microbial colonization, which can provoke local and systemic infections. In laboratory conditions, nanoparticles are increasingly being used to improve the mechanical properties of acrylate materials, which typically exhibit more favourable physical, chemical and biological properties.

Aim of the study. To evaluate the effect of nanosilver addition on the mechanical properties of acrylate material.

Material and methods. The study was conducted using Vertex Trayplast, a self-curing acrylate material. Five study groups were prepared for each test: a control group and four study groups modified with Sigma-Aldrich

dyfikacji nanocząsteczkami srebra firmy Sigma-Aldrich w stężeniach wagowych: 0,05%, 0,5%, 1,5% oraz 2,5%. Wykonano badanie twardości, uderności, wytrzymałości na trójpunktowe zginanie, kąta zwilżalności oraz wyznaczono swobodną energię powierzchniową. Do analizy statystycznej wykorzystano test Fishera w przypadku rozkładu normalnego z testem post-hoc Tukey'a. W przypadku braku założeń normalności rozkładu zastosowano test Kruskala-Wallisa.

Wyniki. Badania wykazały, że dodatek nanocząsteczek srebra do tworzywa akrylowego PMMA nie wpływa na jego właściwości mechaniczne. Twardość Vickersa nieznacznie zmieniała się w zależności od stężenia nanoAg. Uderność w większości przypadków nie odbiegała istotnie od grupy kontrolnej a wytrzymałość na zginanie wykazała jedynie niewielkie zmiany w wartościach, jednocześnie analiza statystyczna nie wykazała istotnych statystycznie różnic. Dodatek nanoAg wpływał natomiast na właściwości powierzchniowe: zaobserwowano wzrost kątów zwilżania oraz zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej, co wskazuje na podwyższoną hydrofobowość materiału.

Wnioski. W badanym zakresie stężeń nanosrebro nie zmienia niekorzystnie właściwości mechanicznych tworzywa akrylowego chemoutwardzalnego. Zastosowanie dodatku nanosrebra w wyższych stężeniach prowadzi do uzyskania wartości właściwości mechanicznych zbliżonych do właściwości mechanicznych niemodyfikowanego tworzywa akrylowego. Nanosrebro może być stosowane w wykonawstwie łyżek indywidualnych w związku ze swoimi właściwościami antybakteryjnymi i przeciwgrzybiczymi.

silver nanoparticles at concentrations of 0.05%, 0.5%, 1.5%, and 2.5% by weight. Hardness, impact strength, three-point bending strength and wettability angle were measured, and surface free energy was determined. The Fisher test for a normal distribution was used for statistical analysis, with a Tukey post-hoc test. When normality was not assumed, the Kruskal-Wallis test was used.

Results. The studies have shown that the addition of silver nanoparticles to PMMA acrylic material has no effect on its mechanical properties. Vickers hardness varied slightly depending on the nanoAg concentration. Impact strength in most cases did not differ significantly from the control group, and bending strength showed only minor changes, at the same time, statistical analysis did not show any statistically significant differences. The addition of nanoAg did, however, affect surface properties: an increase in wetting angles and a decrease in surface free energy were observed, indicating increased hydrophobicity of the material.

Conclusions. Within the tested concentration range, nanosilver does not adversely affect the mechanical properties of the self-cured acrylate material. Adding nanosilver at higher concentrations results in mechanical properties closer to those of the unmodified acrylate material. Nanosilver can be used in the production of customized trays due to its antibacterial and antifungal properties.

Wstęp

Stomatologia zachowawcza dąży do rekonstrukcji utraconych tkanek zęba lub całego uzębienia przy użyciu materiałów odtwarzających funkcję i estetykę naturalnych struktur.¹

W protetyce kluczowe znaczenie ma dokładne odwzorowanie struktur jamy ustnej poprzez

wykonanie precyzyjnego wycisku i modelu roboczego, co warunkuje prawidłowe dopasowanie uzupełnienia.² Uzyskanie wysokiej dokładności odwzorowania wymaga zastosowania łyżek indywidualnych zapewniających równomierną grubość i stabilność masy wyciskowej. Do ich wykonania wykorzystuje się materiały termoplastyczne, światłoutwardzalne czy

żywice polimetakrylanu metylu (PMMA), cechujące się odpowiednią sztywnością i odpornością na wilgoć. Wprowadzenie samopolimerizujących polimerów PMMA znacząco poprawiło właściwości mechaniczne łyżek wyciskowych.³ PMMA otrzymywany jest w wyniku polimeryzacji metakrylanu metylu, która pod wpływem odpowiednich substancji chemicznych może być inicjowana i przebiegać w warunkach temperatury pokojowej.⁴

Spośród szerokiej gamy polimerów polimetakrylan metylu (PMMA) jest polimerem najczęściej wykorzystywanym w laboratoriach dentystycznych, do wykonywania aparatów retencyjnych, protez i ich napraw. PMMA zyskał częste zastosowanie dzięki swoim unikalnym właściwościom, takim jak niska gęstość, dobra estetyka, łatwość obróbki oraz możliwość dostosowania właściwości fizycznych i chemicznych. W porównaniu do tworzywa termoutwardzalnego, główne zalety tworzywa akrylowego chemoutwardzalnego obejmują lepszą stabilność wymiarową i dopasowanie, co skutkuje mniejszym skurczem polimeryzacyjnym, ale niższym stopniem polimeryzacji.⁵ Jego wadą jest obecność monomeru resztkowego, który może powodować reakcje alergiczne, a którego ilość zależy od warunków polimeryzacji.⁶

PMMA charakteryzuje się podatnością na gromadzenie się płytki bakteryjnej ze względu na retencję resztek pokarmowych w tym materiale, na przykład na aparatach ortodontycznych. W przypadku stosowania uzupełnień protetycznych są one umieszczane w kontakcie z uzębieniem, w związku z tym gromadzenie się płytki nazębnej może zwiększać ryzyko próchnicy oraz problemów z dziąsłami. W przypadku żywic akrylowych utwardzanych na zimno problem jest jeszcze bardziej widoczny, ponieważ wykazują one większą porowatość powierzchni niż żywice utwardzane na gorąco.⁷ Porowata struktura polimetakrylanu metylu sprzyja osadzaniu się płytki bakteryjnej, wpływa na skład mikroflory

jamy ustnej i ułatwia rozwój infekcji. Jednym z kierunków badań nad modyfikacją tego materiału jest zatem nadanie mu właściwości przeciwdrobnoustrojowych.⁸ Rozwój nanotechnologii umożliwił dalsze udoskonalenie materiałów akrylowych. Nanocząstki, dzięki dużemu stosunkowi powierzchni do objętości, wykazują zwiększoną reaktywność i zdolność do wzmacniania struktury materiałów.⁹ Modyfikatorami stosowanymi w żywicach akrylowych są, m.in. nanocząstki srebra, które wykazują efektywniejsze uwalnianie jonów niż ich odpowiedniki mikrometryczne. Wpływają na właściwości mechaniczne materiałów akrylowych, w pewnym stopniu w zależności od rodzaju żywicy akrylowej oraz użytych nanocząsteczek srebra. Jak również oddziaływania polarne łatwiej tworzą się pomiędzy grupami C-O łańcuchów PMMA a nanocząsteczkami srebra, co może prowadzić do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej materiału.^{10,11} Ze względu na swoje właściwości antybakteryjne nanocząsteczki srebra są wprowadzane do PMMA, a badacze wskazują na ich aktywność przeciwdrobnoustrojową na wiele mikroorganizmów, takich jak *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Candida albicans* i *Streptococcus mutans*.¹¹ Współczesna nanotechnologia zyskuje na znaczeniu dzięki możliwości modyfikowania materiałów w skali nanometrycznej, co istotnie wpływa na ich właściwości chemiczne, fizyczne i optyczne. Jest to szczególnie ważne w obliczu narastającej oporności wielu patogenów bakterii na antybiotyki. Wśród wielu nanomateriałów o działaniu przeciwdrobnoustrojowym to właśnie nanocząsteczki srebra okazały się najskuteczniejsze.¹²

Cel pracy

Dotychczasowe badania nad nanosrebrem koncentrują się głównie na potwierdzeniu jego

działania antybakteryjnego. Ze względu na to, że właściwości mechaniczne decydują o przydatności klinicznej tworzyw, celem niniejszych badań była ocena wpływu dodatku nanosrebra na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego stosowanego do wykonywania łyżek indywidualnych.

Material i metody

W badaniach wykorzystano chemoutwardzalne tworzywo akrylowe Vertex Trayplast (Vertex-Dental B.V., Soesterberg, Holandia), z którego wykonano próbki badane. Modyfikację materiału przeprowadzono poprzez wprowadzenie nanosrebra firmy Sigma Aldrich (St. Louis, Stany Zjednoczone) w postaci proszku o średniej wielkości cząstek <100 nm. Jako środowisko dyspergujące zastosowano poli(winylopirolidon) (PVP), którego obecność umożliwiała równomierne rozproszanie nanocząstek w matrycy akrylowej oraz ograniczenie ich aglomeracji.

Do badań wytrzymałościowych oraz analizy kąta zwilżalności przygotowano pięć grup badanych, zróżnicowanych pod względem składu materiałowego. Masę poszczególnych składników odmierzano przy użyciu elektronicznej wagi laboratoryjnej Model AS 160/C/2 – Radwag (Radom, Polska). Materiał akrylowy przygotowano zgodnie z zaleceniami

producenta. Stosunek wagowy monomeru (pły-
nu) do polimeru (proszku) Vertex Trayplast wynosił 1 ml : 4,2 g.

Do odmierzonej ilości nanosrebra dodano odpowiednią objętość monomeru po czym mieszaninę umieszczono w myjce ultradźwiękowej EasyClean firmy Renfert (Niemcy), w celu uzyskania jednnorodnej dyspersji oraz ograniczenia aglomeracji nanocząstek srebra. Proces sonikacji prowadzono przez 5 minut przy częstotliwości 50/60 Hz.

Następnie monomer z dodatkiem nanosrebra połączono z proszkiem polimerowym, mieszając składniki przez 60 sekund do uzyskania jednnorodnej konsystencji. Powstałe ciasto akrylowe wprowadzono do form silikonowych. Polimeryzacja chemiczna zachodziła przez okres 10 minut. Zgodnie z zaleceniami producenta proces kontynuowano w urządzeniu do polimeryzacji w kąpeli wodnej Palamat®Premium firmy Kulzer (Niemcy). Polimeryzację prowadzono przez 10 minut w temperaturze 55°C, pod ciśnieniem 2,5 bara. Całkowity czas procesu polimeryzacji wyniósł 20 minut.

Otrzymane próbki poddano obróbce mechanicznej w celu usunięcia nadmiaru materiału akrylowego, a następnie wyrównano ich powierzchnię przy użyciu papieru ściernego o gradacji 600, uzyskując płasko-równoległą powierzchnię.

Tabela 1. Masa poszczególnych składników użytych do wytworzenia grup badanych. Masa podana w gramach

	Masa poszczególnych składników użytych do wytworzenia grup badanych [g]														
	Grupa kontrolna			0,05% nanoAg			0,5% nanoAg			1,5% nanoAg			2,5% nanoAg		
	M	P	D	M	P	D	M	P	D	M	P	D	M	P	D
1	4,22	16,87	–	4,068	16,865	0,0106	4,057	19,946	0,104	4,136	17,028	0,312	4,04	16,86	0,518
2	8,08	33,68	–	6,18	25,321	0,0159	6,12	25,414	0,161	6,091	25,337	0,469	6,1	25,55	0,782

Oznaczenia: 1 – badanie uderzenia, 2 – badanie wytrzymałości na trójpunktowe zginanie, M – monomer, P – polimer, D – nanocząsteczki srebra.

Łącznie przygotowano 110 próbek z chemicznie utwardzalnego tworzywa akrylowego, które następnie podzielono na grupy przeznaczone do poszczególnych badań. Dla każdego z badań wyodrębniono pięć grup: grupę kontrolną oraz cztery grupy eksperymentalne, w których materiał modyfikowano nanocząstkami srebra w stężeniach wagowych: 0,05%, 0,5%, 1,5% oraz 2,5%. W tabeli 1 przedstawiono masy poszczególnych składników: monomeru, polimeru oraz nanocząsteczek srebra, użytych do przygotowania mieszanin akrylowych w poszczególnych grupach badawczych. Podane wartości odnoszą się do całkowitej masy mieszaniny akrylowej wytworzonej na etapie przygotowania materiału. Część przygotowanej masy nie została wykorzystana i stanowiła nadmiar technologiczny.

Oceniono wpływ dodatku nanocząstek srebra na twardość, udurowość, wytrzymałość na trójpunktowe zginanie, kąt zwilżalności oraz swobodną energię powierzchniową.

Badanie twardości

Badanie twardości przeprowadzono metodą Vickers'a z wykorzystaniem półautomatycznego twardościomierza Zwick/Roell ZHV μ (Zwick Roell, Niemcy), w oparciu o normę PN-ES ISO 6507-1. Do testów użyto po trzy losowo wybrane próbki z każdej grupy badanej, wcześniej przygotowane do badania udurowości. Łącznie wykonano po 9 oznaczeń twardości w każdej grupie. Pomiaru wykonano przy obciążeniu 1 kG, utrzymywanym przez 10 s. Na podstawie poniższego wzoru zostały wyliczone wartości twardości:

$$HV = \frac{0,189F}{d^2}$$

gdzie:

- F – statyczne obciążenie [N],
- d – średnia arytmetyczna dwóch przekątnych odcisku o wartościach d_1 i d_2 [mm].

Badanie udurowości

Badanie udurowości przeprowadzono przy użyciu młota udurowościowego Zwick/Roell HIT5.5P (Zwick Roell, Niemcy), wyposażonego w wahadło do próby typu Dynstat, w oparciu o normę PN-68/C-89028. W każdej grupie badanej uwzględniono po 6 próbek bez karbu oraz 6 próbek z karbem – z nacięciem w kształcie litery „V”. Do badań zastosowano próbki prostopadłościennu o wymiarach 20 mm długości x 10 mm szerokości x 5 mm wysokości. Wartości udurowości dla próbek z karbem i bez karbu wyznaczono na podstawie poniższych wzorów:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \left[\frac{J}{cm^2} \right] \quad a_k = \frac{A_k}{b \cdot h} \left[\frac{J}{cm^2} \right]$$

gdzie:

- A_n, A_k – praca potrzebna do złamania próbki [J],
- b – szerokość próbki w miejscu złamania [cm] lub szerokość próbki w miejscu karbu [cm],
- h – pierwotna grubość próbki w miejscu złamania [cm] lub pierwotna grubość próbki w miejscu karbu [cm].

Badanie wytrzymałości na trójpunktowe zginanie

Badanie wytrzymałości na trójpunktowe zginanie wykonano z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z2020 (Zwick Roell, Niemcy), w oparciu o normę PN-ES ISO 1567:2002. W każdej grupie badanej poddano badaniu po 6 próbek. Zastosowano próbki w formie prostopadłościennu o wymiarach 64 mm długości x 10 mm szerokości x 4 mm wysokości. Obciążenie przykładano prostopadłe w środkowej części próbki, przy rozstawie podpór wynoszącym 50 mm. Prędkość przesuwu trawersy ustalono na 5 mm/min. Przy każdym pomiarze, przy użyciu suwmiarki elektronicznej, określano wymiary przekroju próbki – jej wysokość

oraz szerokość. Na podstawie raportu wygenerowanego przez maszynę wytrzymałościową odczytano wartości niezbędne do wyznaczenia wytrzymałości na zginanie. Uzyskane dane umożliwiły obliczenie wytrzymałości na zginanie σ_{fM} na podstawie wzoru:

$$\sigma_{fM} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [MPa]$$

gdzie:

- F – obciążenie [N],
- L – rozstaw podpór [mm],
- b – szerokość próbki [mm],
- h – wysokość próbki [mm].

Pomiar kąta zwilżalności i wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej (SEP)

Pomiar kąta zwilżalności przeprowadzono zgodnie z tzw. metodą “stojącej kropli” z zastosowaniem dwóch cieczy pomiarowych: polarnej – diiodometan oraz bipolarnej – woda destylowana. Do badań wykorzystano próbki w formie prostopadłościanu o wymiarach 20 mm długości x 10 mm szerokości x 5 mm wysokości. W każdej grupie użyto po 2 próbki, wykonując łącznie po 8 kropli dla każdej z cieczy pomiarowych. W celu usunięcia zanieczyszczeń oraz pozostałości materiału ściernego, powierzchnia próbek została oczyszczona w izopropanolu, korzystając z myjki ultradźwiękowej EasyClean firmy Renfert przez 60 s przy częstotliwości 50/60 Hz. Zdjęcia kropli cieczy pomiarowych poddano analizie graficznej w programie ImageJ. Uzyskane dane wykorzystano do wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej za pomocą równania Owens-Wendta:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

gdzie:

- γ_s – swobodna energia powierzchniowa (SEP),
- γ_s^d – składowa oddziaływań dyspersyjnych,
- γ_s^p – składowa oddziaływań niedyspersyjnych.

Analiza statystyczna

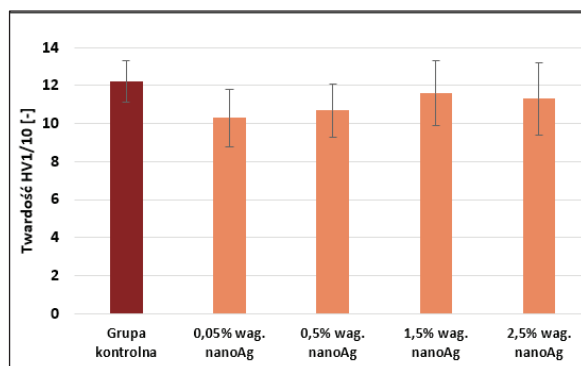
Analizę statystyczną przeprowadzono z wykorzystaniem programu Jamovi v. 2.6.26 (AGPL3 license). Dla wszystkich testów statystycznych przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Normalność rozkładu danych sprawdzono testem Shapiro-Wilk’a, jednorodność wariancji oceniono przy użyciu testu Levene’a. W zależności od wyniku testu normalności oraz jednorodności wariancji przeprowadzono analizę istotności różnic między średnimi niezależnych grup badanych, stosując jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA: test Fishera/F Welch lub test Kruskala-Wallisa. Uzyskanie wyniku istotnego statystycznie prowadziło do wykonania testów post-hoc.

Wyniki

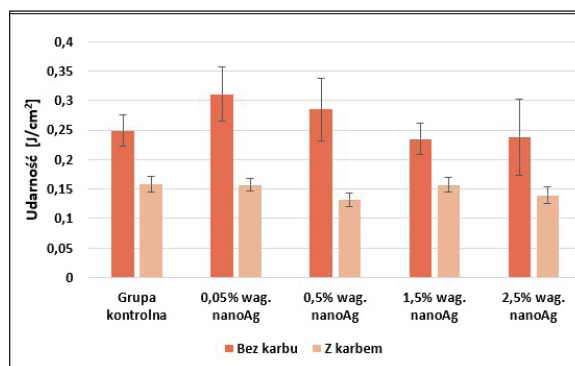
Wyniki pomiarów twardości wykazały, że największą wartość uzyskano dla tworzywa akrylowego niemodyfikowanego nanosrebrem – HV wyniosło 12. W przypadku próbek z dodatkiem nanoAg odnotowano obniżenie twardości w porównaniu z grupą kontrolną. Najmniejszą wartość osiągnęła grupa o stężeniu 0,05% – 10 HV. Próbki zawierające 1,5% oraz 2,5% nanosrebra charakteryzowały się wzrostem twardości w stosunku do próbek z mniejszą ilością nanododatku.

Na podstawie testu Fishera, w analizie twardości Vickersa nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między grupami badanymi, p-value = 0,1 (ryc. 1).

Na podstawie przeprowadzonego badania udarności bez karbu najwyższą wartość uzyskano dla tworzywa akrylowego z dodatkiem 0,05% nanosrebra, która wyniosła 0,311 J/cm². Najniższą wartość odnotowano w przypadku próbek z 1,5% nanoAg – 0,235 J/cm². Zarówno w grupie kontrolnej, jak i wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora zaobserwowano obniżenie udarności bez karbu w porównaniu z grupą o najwyższej wartości tego parametru. Biorąc



Ryc. 1. Twardość Vickers'a (HV, średnia $\pm$ odchylenie standardowe) tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra.



Ryc. 2. Udarność bez karbu oraz z karbem (średnia $\pm$ odchylenie standardowe) tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra.

pod uwagę wyniki badania udarności z karbem najwyższą wartość przyjęła grupa kontrolna – 0,158 J/cm². Najniższą wartość uzyskano dla próbek z dodatkiem 0,5% nanosrebra – 0,132 J/cm². Wraz ze wzrostem zawartości nanosrebra zaobserwowano spadek udarności w porównaniu z grupą o najwyższej wartości tego parametru.

Na podstawie testu Fishera, w analizie udarności bez karbu, stwierdzono istotne statystycznie różnice między grupami badanymi, p-value = 0,03. Test post-hoc Tukey'a nie wykazał istotnych statystycznie różnic pomiędzy grupami.

Na podstawie testu Kruskala-Wallisa, w analizie udarności z karbem, stwierdzono istotne statystycznie różnice między grupami badanymi, p-value = 0,01. Test post-hoc, porównanie parami metodą DSCF, nie wykazał istotnych statystycznie różnic pomiędzy grupami (ryc. 2).

Obliczono udarność względną KZ, której wartość dla grupy kontrolnej wyniosła 63%, najwyższą wartość (67%) wskazano dla grupy modyfikowanej 1,5% nanoAg. Pozostałe grupy charakteryzował spadek tego parametru w stosunku do materiału kontrolnego (tab. 2).

W badaniu wytrzymałości na trójpunktowe zginanie najwyższą wartość uzyskano dla tworzywa akrylowego bez dodatku nanocząstek srebra oraz dla próbek z dodatkiem 0,5%

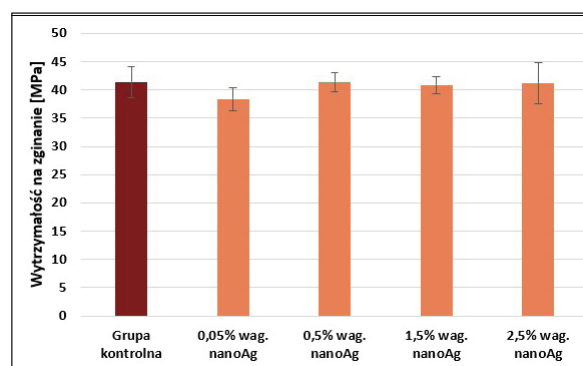
Tabela 2. Udarność względną KZ tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra

Udarność względną KZ [%]				
Zawartość wagowa nanoAg [%]				
0	0,05	0,5	1,5	2,5
63	50	46	67	58

nanoAg – obie wyniosły 41,4 MPa. Najniższą wartość stwierdzono dla grupy z 0,05% nanosrebra – 38,4 MPa. W przypadku próbek z dodatkiem 1,5% oraz 2,5% modyfikatora odnotowano nieznaczne obniżenie tego parametru w stosunku do grupy badanej o najwyższej wartości.

Na podstawie testu Fishera, w analizie wytrzymałości na trójpunktowe zginanie, nie wykazano istotnych statystycznie różnic między grupami badanymi, p-value = 0,2 (ryc. 3).

Pomiary kąta zwilżalności wody wykazały najwyższą średnią wartość dla próbek modyfikowanych 1,5% nanosrebra – 91,32°. Grupy modyfikowane nanosrebrem osiągnęły wartości wyższe tego parametru w porównaniu z grupą, która nie została zmodyfikowana nanododatkiem, wyjątkiem była grupa z dodatkiem 0,5%, dla której osiągnięto najniższą wartość średniego kąta zwilżalności wody (ryc. 4).



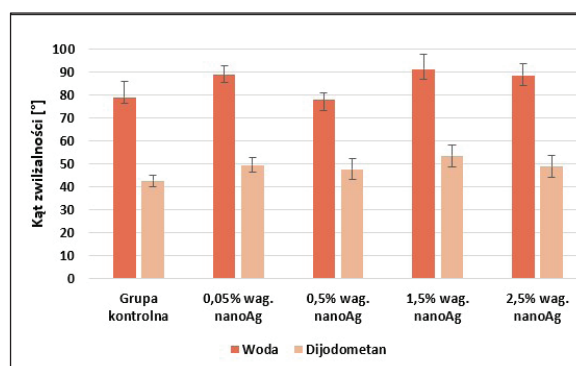
Ryc. 3. Wyrzymałość na trójpunktowe zginanie (średnia $\pm$ odchylenie standardowe) tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra.

Pomiary kąta zwilżalności dijdometanu wykazały najwyższą średnią wartość dla próbek modyfikowanych 1,5% nanocząsteczek srebra – 53,48°. Grupy modyfikowane nanosrebrem uzyskały wyższe wartości średniego kąta zwilżalności dijdometanu w porównaniu z grupą modyfikowaną, która osiągnęła najniższą wartość tego parametru – 42,60°.

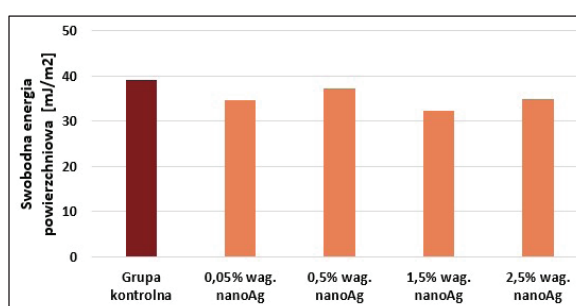
Na podstawie testu Fishera, w analizie kąta zwilżalności wody oraz dijdometanu, stwierdzono istotne statystycznie różnice między grupami badanymi, $p\text{-value}_{\text{woda}} = 0,00000006$, $p\text{-value}_{\text{dijodometan}} = 0,0000008$.

Test Gamesa-Howella, w analizie kąta zwilżalności wody, wykazał różnice pomiędzy:

- grupą kontrolną a 0,05% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,004$,
- grupą kontrolną a 1,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,001$,
- grupą kontrolną a 2,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,007$,
- grupą z dodatkiem 0,05% a 0,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,00001$,
- grupą z dodatkiem 0,5% a 1,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,00005$,
- grupą z dodatkiem 0,5% a 2,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,0001$.



Ryc. 4. Kąt zwilżalności (średnia $\pm$ odchylenie standardowe) tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra.



Ryc. 5. Swobodna energia powierzchniowa tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i modyfikowanego nanocząsteczkami srebra.

Test Tukey'a, w analizie kąta zwilżalności dijdometanu, wykazał różnice pomiędzy (ryc. 4):

- grupą kontrolną a 0,05% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,0008$,
- grupą kontrolną a 0,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,02$,
- grupą kontrolną a 1,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,0000001$,
- grupą kontrolną a 2,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,003$,
- grupą z dodatkiem 0,5% a 1,5% wag. nanoAg, $p\text{-value} = 0,009$.

Na podstawie wyników kąta zwilżalności dla poszczególnych grup badanych obliczono wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Najwyższą wartość osiągnięto dla

próbek niemodyfikowanych nanocząsteczkami srebra – 39,2 mJ/m². Najniższą wartość SEP odnotowano w grupie o stężeniu 1,5% nano-srebra – 32,3 mJ/m². Grupy modyfikowane nanosrebrem otrzymywały wartości swobodnej energii powierzchniowej niższe w porównaniu z grupą niemodyfikowaną (ryc. 5).

Dyskusja

W badaniu twardości Vickersa najwyższą wartość osiągnięto dla tworzywa akrylowego bez dodatku nanosrebra. Zaobserwowano niewielkie zmiany tego parametru w grupach modyfikowanych nanocząsteczkami srebra, jednak nie wykazano różnic istotnych statystycznie. Niewielkie odchylenia wartości między grupami mogły wynikać z niedokładnego wymieszania masy akrylowej, procesu polimeryzacji lub agregacji cząstek srebra. Wyniki przeprowadzonego badania przez *Strzelecką* i wsp., wskazują na spadek twardości próbek modyfikowanych w stosunku do grupy kontrolnej oraz wahania wartości między grupami wzbogaconymi nanoAg, jednak analiza statystyczna nie wykazała istotnych statystycznie różnic.¹³ *Pudżianowski* i wsp. zauważyli widoczny spadek wartości twardości próbek modyfikowanych nanocząsteczkami srebra, ale przy dużo niższych stężeniach nanododatku.¹⁴ *Souza Neto* i wsp. również wskazali na niewielkie obniżenie twardości, tłumacząc to słabymi oddziaływaniami pomiędzy nanocząstkami a łańcuchami PMMA.¹⁵ Mimo że zaobserwowany w badaniu kierunek zmian jest w pewnym stopniu zgodny z danymi przedstawionymi w piśmiennictwie, uzyskane wyniki nie osiągnęły istotności statystycznej.

Udarność bez karbu mieściła się w zakresie 0,235-0,311 J/cm², z najwyższą wartością 0,311 J/cm² dla 0,05% nanoAg i drugą wyższą od grupy kontrolnej – 0,249 J/cm² dla 0,5%. Wyniki *Mithrana* i wsp. wskazują na wzrost udarności dla stężeń 0,5-2% nanoAg, jednak w

badaniach użyto tworzywa akrylowego polimerizującego termicznie.¹⁶ *Oyar* i wsp. wykazali, że 0,05% nanoAg zwiększa udarność, potwierdza również, że stężenia, jak i odmienne rozmiary nanocząstek srebra wpływają na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego.¹⁷ Choć kierunek zmian obserwowanych w prezentowanym badaniu jest częściowo zbieżny z doniesieniami z piśmiennictwa, w przytoczonych wynikach nie stwierdzono istotności statystycznej.

Dla udarności z karbem wartości mieściły się w zakresie 0,132-0,158 J/cm². Zaobserwowano niewielkie różnice między grupą kontrolną a grupami wzbogaconymi nanocząsteczkami srebra. Podobne wyniki przedstawili *Omer* i wsp. obserwując spadek wartości parametru dla 1% i 5% stężenia nanocząstek srebra oraz wzrost wartości udarności dla stężenia 3%.¹⁸ *Köroğlu* i wsp., którzy wskazują najwyższe wartości udarności dla tworzywa akrylowego niemodyfikowanego i niewielki spadek dla tworzywa akrylowego modyfikowanego nanododatkiem. Jednak stwierdzono, że zastosowanie tak niskich stężeń nie miało negatywnego wpływu na właściwości mechaniczne żywic akrylowych.¹⁹ Zaobserwowane rozbieżności między wynikami innych autorów oraz brak istotnych statystycznie różnic w niniejszym badaniu nie wyklucza wpływu nanocząstek srebra na udarność materiału, lecz może być związany z ograniczoną liczebnością próby i różnicami w warunkach przygotowania próbek. Udarność względna KZ mieściła się w zakresie 46%–67%, można sądzić, że występowanie wad w materiale może mieć wpływ na reakcję materiału na obciążenia dynamiczne. Większość grup osiągnęła udarność zbliżoną do materiału odniesienia, rozbieżności mogą wynikać z różnic w homogeniczności mieszanki.

Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie osiągnęła najwyższą wartość dla grupy kontrolnej. Wartości tego parametru dla grup wzbogaconych nanocząsteczkami srebra nie różniły

się znacząco od wartości materiału kontrolnego, dla stężenia 0,5% nanoAg osiągnięto wartość równą wartości wytrzymałości na zginanie tworzywa niemodyfikowanego nanosrebrem, jednocześnie analiza statystyczna nie wykazała istotnych statystycznie różnic. *Sodagar* i wsp. odnotowali spadek tego parametru dla stężenia 0,05% i 0,2% nanoAg dodanego do tworzywa akrylowego samopolimeryzującego.¹⁰ A także nadmienią, że w celu uzyskania efektu antybakteryjnego dodatek nanocząsteczek srebra może przynieść korzyści, jednak wymaga ostrożnej oceny wpływu na cechy fizyczne i mechaniczne tworzywa akrylowego.¹⁰ *Omer* i wsp. wskazują, że mimo spadku wytrzymałości na zginanie, wartości nie spadają poniżej minimalnej normy 65 MPa (ISO 1567:1999).¹⁸ *Rashad* i wsp. zauważają, że dodatek wyższej koncentracji nanosrebra prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych, podczas gdy próbki z dodatkiem niższych stężeń charakteryzowały się większą wytrzymałością na zginanie. Wskazuje również, że dodatek nanocząsteczek srebra rozproszonych w monomerze osiąga lepsze rezultaty niż ich wprowadzenie bezpośrednio do proszku, zarówno jeśli chodzi o wytrzymałość na zginanie i różnicę w kolorze, przy czym stężenie 0,2% uzyskuje korzystniejsze efekty niż 0,4%.²⁰ W przypadku wytrzymałości na zginanie, otrzymane wyniki mogą wskazywać na zmniejszenie się wartości wytrzymałości na zginanie, jednak w analizie nie wykazano istotnych statystycznie różnic, co wskazuje na brak wpływu nanocząsteczek srebra na wytrzymałość na zginanie. Obserwując sam trend przedstawionych wartości, brak istotności statystycznej może być związany z niedostateczną liczbą wykonanych pomiarów.

Kąt zwilżalności dla wody wzrósł w grupach modyfikowanych stężeniem 0,05%, 1,5% i 2,5% nanoAg względem grupy kontrolnej, osiągając maksimum 91,32° dla 1,5%. Dla diiodometanu wartości również wzrosły – osiągając najwyższą wartość 53,48° dla stężenia

1,5%. Wskazując tendencję wzrostową zarówno dla kąta zwilżalności wody jak i kąta zwilżalności diiodometanu wykazując wzrost hydrofobowości powierzchni. *Dubiel* i wsp. podają podobne wartości kątów zwilżalności dla grupy kontrolnej i wskazuje, że według wielu autorów hydrofilowość, wysoka wartość swobodnej energii powierzchniowej oraz zwilżalności powierzchni sprzyjają odkładaniu się płytki bakteryjnej.²¹ *Abar* i wsp. twierdzą, że dodatek hydrofilowych nanocząsteczek srebra winien obniżyć kąt zwilżalności. W badaniach przedstawia spadek wartości tego parametru w porównaniu z grupą niemodyfikowaną nanododatkiem.²² Jednak w niniejszych badaniach odnotowano wzrost wartości kątów zwilżalności.

Swobodna energia powierzchniowa osiągnęła najwyższą wartość dla próby kontrolnej – 39,2 mJ/m² i najniższą dla 1,5% nanoAg – 32,3 mJ/m². *Liber-Kneć* i wsp. podkreślają, że materiały o wysokiej energii powierzchniowej sprzyjają odkładaniu płytki nazębnej.²³ Otrzymane wyniki potwierdzają związek między wartością kąta zwilżalności a swobodną energią powierzchniową. Różnice pomiarowe mogą wynikać z braku standaryzacji metodyki pomiaru.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań obserwuje się, że grupy modyfikowane wyższymi stężeniami nanocząsteczek srebra osiągały wartości właściwości mechanicznych zbliżone do wartości uzyskiwanych dla niemodyfikowanego tworzywa akrylowego, jednak analiza statystyczna nie wykazała istotnych statystycznie różnic pomiędzy badanymi grupami, co sugeruje, że dodatek nanosrebra nie miał istotnego wpływu na badane właściwości mechaniczne.

Można stwierdzić, że nanosrebro jako modyfikator tworzywa akrylowego chemoutwardzalnego w stosowanych stężeniach nie wywiera

negatywnego wpływu na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego. Obniżenie zwilżalności powierzchni oraz uzyskanie niższych wartości swobodnej energii powierzchniowej, może potencjalnie wpłynąć na mniejszą skłonność adhezji drobnoustrojów i tworzenia się biofilmu, co jest szczególnie korzystne w medycynie i stomatologii i co jest zgodne z doniesieniami w piśmiennictwie. W niniejszej pracy nie oceniano jednak bezpośrednio właściwości przeciwdrobnoustrojowych ani adhezji mikroorganizmów, dlatego wnioski w tym zakresie mają charakter pośredni i wymagają potwierdzenia w dalszych badaniach biologicznych.

W niniejszym badaniu, pomimo niewielkich zmian parametrów mechanicznych po dodaniu nanocząstek srebra, nie osiągnięto dla nich poziomu istotności statystycznej. W celu opartej na mocniejszych podstawach weryfikacji wpływu nanocząsteczek srebra na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego należy przeprowadzić badania z większą liczbą pomiarów.

Na podstawie uzyskanych wyników można przyjąć, że dodatek nanosrebra w badanych stężeniach może stanowić potencjalne zastosowanie w wykonawstwie łyżek indywidualnych. Konieczne są jednak dalsze badania, również biologiczne, w celu określenia optymalnego stężenia nanosrebra, które pozwoliłoby na uzyskanie działania przeciwdrobnoustrojowego przy jednoczesnym zachowaniu lub poprawie właściwości mechanicznych produktu końcowego.

Piśmiennictwo

1. *Craig RG, Powers JM, Wataha JC*: Materiały stomatologiczne. Wrocław, Urban&Partner 2000.
2. *Terry DA, Tric O, Blatz MB, Burgess JO*: The custom impression tray: fabrication and utilization. *International Dentistry SA* 2022; 12, 3: 20-28.
3. *Chidambaranathan AS et al.*: Modified Technique for Making Autopolymerized Polymethylmethacrylate Resin Custom Tray. *J Clinic Diag Res* 2016; 10, 11: 8-9.
4. *Majewski S*: Współczesna protetyka stomatologiczna. Wrocław, Edra Urban&Partner 2014.
5. *Muhammad SZ*: Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA): A Update. *Polymers* 2020; 12.
6. *Raszewski Z*: Nowe spojrzenie na tworzywa akrylowe. Katowice, Wydawnictwo Elamed 2009.
7. *Sodagar A et al.*: Antimicrobial properties of poly (methyl methacrylate) acrylic resins incorporated with silicon dioxide and titanium dioxide nanoparticles on cariogenic bacteria. *J Orthod Sci* 2016; 5, 1.
8. *Pourhajibagher M, Bahador A*: Effects of incorporation of nanoparticles into dental acrylic resins on antimicrobial and physico-mechanical properties: A meta-analysis of in vitro studies. *J Oral Biol Craniofac Res* 2022; 12: 557-568.
9. *Ealias AM, Saravanakumar MP*: A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Mater Sci Engin* 2017; 263, 3: 1-14.
10. *Sodagar AD et al.*: Effect of silver nanoparticles on flexural strength of acrylic resin. *J Prosth Res* 2012; 56:120-124.
11. *Ghaffari T, Hamed-rad F*: Effect of Silver Nano-particles on Tensile Strength of Acrylic Resins. *Journal of Dental Research, Dental Clinics, Dental Prospects* 2015; 9, 1: 40-43.
12. *Nowak M, Szczesna M, Malara P*: Zastosowanie nanosrebra w biomateriałach o własnościach bakteriobójczych. *Sokół. PSKN* 2014; 32: 53-60.
13. *Strzelecka K i wsp.*: Wpływ dodatku nanosrebra na właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego stosowanego do wykonywania protez dentystycznych. *Protet Stomatol* 2023; 73, 4: 350-358.

14. *Pudzianowski S* et al.: Change in the mechanical properties of nanosilvermodified acrylic resin. *Eur J Med Techn* 2018; 3, 20: 1-5.
 15. *Souza Neto FN* et al.: Effect of synthetic colloidal nanoparticles in acrylic resin of dental use. *Eur Polymer J* 2019; 112: 531-538.
 16. *Mithran A* et al.: Comparative evaluation of impact strength of mechanically modifies heat polymerized polymethyl methacrylate (PMMA) resin with addition of 0.5, 1, 2 wt% of silver nanoparticles (AgNPs): An in-vitro study. *J Orthodon Sci* 2023; 12: 64: 1-8.
 17. *Oyar P, Asghari Sana F, Durkan R*: Comparison of mechanical properties of heat-polymerized acrylic resin with silver nanoparticles added at different concentrations and sizes. *J App Polymer Sci* 2018; p. 1-6. doi: 10.1002/APP/45807
 18. *Omer R, Ikram FS*: Effect of addition of silver nanoparticles on flexural and impact strength of heat cure acrylic resin. *Erbil Dent J* 2019; 2, 2: 243-250.
 19. *Köroğlu A* et al.: Silver nanoparticle incorporation effect on mechanical and thermal properties of denture base acrylic resin. *J App Oral Sci* 2016; 24, 6: 590-596.
 20. *Rashad HA, Abutaleb FAS*: Effect of nano silver as additive by different ways to acrylic denture base and its role in menopausal woman management. *Egyp Dent J* 2018; 64, 2: 1513-1522.
 21. *Dubiel M, Łagan S*: Ocena kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej różnych typów materiałów stomatologicznych. *Aktualne Problemy Biomechaniki* 2013; 7: 1-4.
 22. *Abar ES* et al.: Enhancing antifungal and antibacterial properties of denture resins with nystatin-coated silver nanoparticles. *Sci Rep* 2014; 14, 1: 1-19.
 23. *Liber-Kneć A, Łagan S*: Surface testing of dental biomaterials – determination of contact angle and surface free energy. *Materials* 2021; 14, 11: 1-15.
- Zaakceptowano do druku: 19.03.2026 r.
Adres autorów: 92-213 Łódź, ul. Pomorska 251.
© Zarząd Główny PTS 2026.