

**POMORSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY
W SZCZECINIE**



Lek. dent. Robert Kowalski

**ANALIZA PORÓWNAWCZA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH
MATERIAŁÓW TERMOPLASTYCZNYCH STOSOWANYCH W
WYKONAWSTWIE PROTEZ STOMATOLOGICZNYCH**

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PERFORMANCE PROPERTIES OF
THERMOPLASTIC MATERIALS USED IN THE MANUFACTURE OF DENTAL
DENTURES

Rozprawa doktorska w dziedzinie nauk medycznych i nauk o zdrowiu

Dyscyplina nauki medyczne

Promotor: *prof. dr hab. n. med. Ewa Sobolewska*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Magdalena Kwiatkowska*

Szczecin 2024 r.

Podziękowania:

Serdecznie dziękuję Mojej Promotor, Pani prof. dr hab. n. med. Ewie Sobolewskiej oraz Promotor Pomocniczej, Pani dr inż. Magdalenie Kwiatkowskiej za poświęcony mi czas i cenne wskazówki podczas pisania pracy doktorskiej.

Szanownym Paniom dr hab. inż. Agnieszce Kochmańskiej i dr inż. Agacie Niemczyk dziękuję za swobodny dostęp do laboratoriów oraz aparatury badawczej ZUT co umożliwiło samodzielną realizację wielu badań oraz pomiarów w tej pracy.

Mojej Żonie Natalii oraz Rodzicom za poświęcenie, nieustające wsparcie oraz wiarę we mnie.

I. SPIS SKRÓTÓW.....	5
II. WSTĘP	6
1. Wprowadzenie	6
2. Tworzywo acetalowe.....	6
2.1. Zastosowanie kliniczne.....	6
2.2. Charakterystyka tworzywa	9
3. BioHPP.....	10
3.1. Wprowadzenie – PEEK.....	10
3.2. Reakcja powstawania PEEK.....	12
3.3. Właściwości fizykochemiczne	12
3.4. Ogólne zastosowanie PEEK.....	13
3.5. Biokompatybilność.....	13
3.6. PEEK jako materiał do zastosowania w implantologii	14
3.7. Modyfikacje tworzywa PEEK.....	15
3.8. PEEK i BioHPP w stomatologii.....	16
3.9. Obróbka i przetwarzanie PEEK i BioHPP	18
III. CEL PRACY	19
IV. MATERIAŁY I METODY.....	19
1. Materiały zastosowanie do badań	19
2. Przygotowanie próbek do badań	21
2.1. Wtryskarka ślimakowa	23
2.1.1. Budowa wtryskarki	24
2.1.2. Etapy procesu wtrysku tradycyjnego.....	25
2.1.3. Podstawowe parametry procesu wtrysku.....	27
2.2. Parametry wtrysku tworzywa acetalowego.....	28
2.3. Parametry wtrysku BioHPP	28
3. Metody badawcze	29

3.1. Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym	29
3.2. Badanie właściwości fizykochemicznych	32
3.2.1. Oznaczenie gęstości	32
3.2.2. Oznaczenie nasiąkliwości	33
3.2.3. Oznaczenie kąta zwilżania	36
3.2.4. Badanie chropowatości powierzchni	41
3.3. Badanie właściwości mechanicznych.....	43
3.3.1. Oznaczenie twardości	43
3.3.2. Oznaczenie udarności	45
3.3.3. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie	47
3.3.4. Oznaczenie wytrzymałości na zginanie	49
3.3.5. Badanie zużycia ściernego.....	51
3.4. Badanie mikrobiologiczne	54
4. Metody analizy statystycznej.....	56
V. WYNIKI	57
1. Analiza struktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego	57
2. Analiza właściwości fizykochemicznych materiałów	59
2.1. Wyniki badań gęstości.....	59
2.2. Wyniki badań nasiąkliwości we wrzącej wodzie.....	60
2.3. Wyniki badań nasiąkliwości w zimnej wodzie	61
2.4. Wyniki badań kąta zwilżania materiałów	63
3. Analiza chropowatości i topografii powierzchni materiałów.....	64
4. Analiza właściwości mechanicznych materiałów	70
4.1. Wyniki badań twardości i udarności.....	70
4.2. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej materiałów w próbie statycznego jednoosiowego rozciągania	72

4.3. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej materiałów w próbie trzypunktowego zginania.....	78
5. Analiza zużycia ściernego	81
6. Wyniki badania mikrobiologicznego	88
VI. Dyskusja	90
VII. Wnioski	103
VIII. Streszczenie	104
IX. Summary.....	108
X. Bibliografia	111
XI. Aneks	122
1. Spis tabel.....	122
2. Spis rycin	123

I. SPIS SKRÓTÓW

POM	-	Polioksymetylen
POM_H	-	Homopolimer polioksymetylenu
POM_C	-	Kopolimer polioksymetylenu
PMMA	-	Polimetakrylan metylu
PEEK	-	Polieteroeteroketon
PAEK	-	Poliaryloeteroketon
PEKK	-	Polieteroketonoketon
BioHPP	-	z ang. <i>Bio High Performance Polymer</i> – biopolimer o wysokich parametrach użytkowych
MFI	-	z ang. <i>Melt Flow Index</i> – wskaźnik szybkości płynięcia
DSC	-	z ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> Skaningowa kalorymetria różnicowa
Mn	-	Masa cząsteczkowa
SD	-	Wartości odchylenia standardowego (ang. Standard Deviation)
SE	-	Wartości błędu standardowego (ang. Standard Error)
CFP	-	z ang. <i>ceramic filled PEEK</i> – PEEK z wypełniaczem ceramicznym
UFP	-	z ang. <i>unfilled PEEK</i> – PEEK bez wypełniacza

II. WSTĘP

1. WPROWADZENIE

W procesie starzenia się organizmu dochodzi do zmian fizjologicznych i patologicznych w obszarze jamy ustnej oraz całego układu stomatognatycznego. W konsekwencji prowadzi to do utraty zębów, co nie tylko wpływa na poczucie estetyki u pacjenta, ale także na zaburzenie funkcji żucia i mowy. Przywrócenie tych funkcji jest możliwe dzięki zastosowaniu protez stomatologicznych odbudowujących pojedyncze braki, jak i całe łuki zębowe. Badacze wciąż poszukują coraz to lepszych materiałów do wykonania protez pod kątem wytrzymałości, estetyki, biogodności i wygody dla pacjenta. Ze względu na cenę i łatwość wykonania, protezy z polimetakrylanu metylu (PMMA) są najczęściej wykonywanymi uzupełnieniami, jednak to protezy wykonane z tworzyw termoplastycznych takich jak poli(oksymetylen) lub polieteroeteroketon cechują się lepszą estetyką i wytrzymałością, czym wypierają w niektórych przypadkach klinicznych konwencjonalne protezy akrylowe.

W pracy opisano dwa termoplastyczne materiały- tworzywo polioksymetylenowe (Biocetal; ROKO Dental Systems, Polska) oraz nowej generacji materiał BioHPP (BioHPP; BredentGmbH, Niemcy), który jest wysokousieciowanym polimerem na bazie PEEK (polieteroeteroketonu) zawierającym 20% mikrocząstek ceramicznych.

2. TWORZYWO ACETALOWE

2.1. Zastosowanie kliniczne

Tworzywa acetalowe wykazują bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną, przez co znalazły one zastosowanie w przemyśle m.in. w wykonawstwie elementów napędów (takich jak koła zębate, rolki, wałki) i elementów konstrukcyjnych (uchwyty, zawieszki). Ponadto są często spotykane np. w urządzeniach AGD, pojazdach i elektronicznych urządzeniach biurowych. Biokompatybilność tworzywa acetalowego została zbadana na materiale Delrin® firmy DuPont^[1,2], który został skomercjalizowany

w 1960 roku. Ze względu na tę cechę acetal znalazł zastosowanie w takich dziedzinach medycyny jak kardiochirurgia czy ortopedia, gdzie z powodzeniem może pełnić rolę sztucznej zastawki serca i kości takich jak obojczyk czy biodro^[1-3].

W stomatologii tworzywa acetalowe wykorzystywane są w chirurgii, ortodoncji (jako retainery) i implantoprotetyce^[4]. Również w samej protetyce stomatologicznej coraz częściej wykorzystywane są w wytwarzaniu protez osiadających, jako podbudowy w protezach szkieletowych, a także jako klamry, które w zależności od potrzeby optycznego skrócenia lub wydłużenia korony klinicznej zęba, wykonywane są z acetalu w kolorze różowym lub w naturalnym dla uzębienia^[5-8]. Bez wątpienia materiał ten przewyższa stopy metali pod względem estetyki (ryc. 1,2).



Rycina 1. Biocetal (biogodne tworzywo acetalowi) firmy ROKO Dental Systems. Dostępne w różnych kolorach, w formie granulatu jak i nabojów o rozmiarach small, medium, large



Rycina 2. Kolornik Biocetalu - 12 odcieni według standardu VITA oraz 3 odcienie różowe

Żywica acetalowa w przeciwieństwie do powszechnie stosowanych żywic akrylowych nie zawiera nieprzereagowanych monomerów, które mogą powodować reakcje alergiczne i stany zapalne błony śluzowej jamy ustnej^[9-11], a w dodatku stosowana w protezach szkieletowych jest rozwiązaniem dla osób uczulonych na metale zawarte w tradycyjnych stopach dentystycznych, tj. chrom, kobalt i nikiel. Dodatkowo brak metalowych stopów w jamie ustnej wyklucza powstanie ogniwa galwanicznego między stopem jednego rodzaju a np. wypełnieniem amalgamatowym^[12,13].

Arikan i wsp.^[14] w swoich badaniach dowiedli, że tworzywo acetalowe w porównaniu z PMMA ma mniejszą rozpuszczalność oraz sorpcję wody. To ma szczególne znaczenie w przypadku zastosowania acetalu do konstrukcji protez stosowanych w jamie ustnej przez długi czas, gdyż sorpcja płynów może powodować zmiany na powierzchni tych uzupełnień. Zabarwienie pokarmu, jego pH, a co za tym idzie pH śliny może wpływać na dyskoloryzację materiału użytego do konstrukcji. Ten aspekt został przebadany przez Frączak i wsp.^[15]. Za pomocą sztucznej śliny zbadali, że kwaśne pH powoduje rozjaśnienie tworzywa acetalowego, natomiast zasadowe pH powoduje powstanie ciemniejszego zabarwienia w porównaniu z pierwotnym kolorem.

Podatność protez na gromadzenie się na ich powierzchni mikroorganizmów również jest wadą, na którą pacjenci i lekarze zwracają szczególną uwagę. Ze względu na wzmożone osadzanie się bakterii i grzybów na protezach ruchomych, błona śluzowa jamy ustnej jest narażona na występowanie stomatopatii protetycznych. Występujące w jamie ustnej drobnoustroje: *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa*,

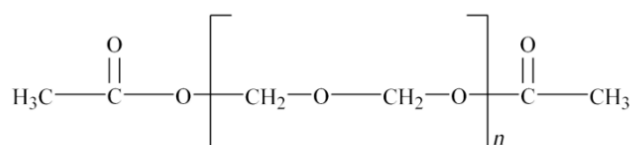
Staphylococcus aureus, *Enterococcus hirae* i bakterie *E. coli* w najmniejszym stopniu kolonizują i osadzają się na tworzywie acetalowym w porównaniu z żywicą akrylową i stopem chromowo-kobaltowym, co zostało przebadane i stwierdzone przez Sobolewską i wsp.^[16,17].

Sobolewska i wsp.^[18-21] przeprowadzili badania na szczurach szczepu Wistar dotyczące zgodności biologicznej tworzywa acetalowego. W tym celu, wszczepiano im acetalowe płytki pod błonę śluzową policzków. Po sześciu tygodniach podczas analizy histopatologicznej zaobserwowano nieznaczne odczyny zapalne w miejscach kontaktujących się z płytkami. Jednakże, wciąż wymagane są kolejne, dokładniejsze badania kliniczne i laboratoryjne w celu potwierdzenia obojętności tworzywa acetalowego.

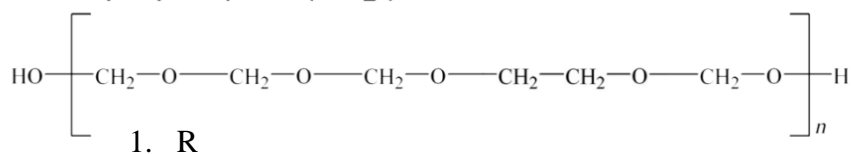
2.2. Charakterystyka tworzywa

W wyniku polimeryzacji aldehydów powstają polimery zwane poliactalami. Najpopularniejszym z nich jest polioksymetylen (POM) (ryc. 3), który można otrzymać na dwa sposoby. Pierwszy z nich – kopolimer (POM_C), powstaje z trioksanu, natomiast drugi z nich – homopolimer (POM_H), tak jak żywica acetalowa stosowana w wykonawstwie protez stomatologicznych, powstaje w wyniku anionowej polimeryzacji formaldehydu znanego również jako aldehyd mrówkowy. Homopolimer jest zbudowany z łańcuchów składających się z naprzemiennych grup metylowych połączonych za pomocą atomu tlenu O^[22-27].

A. Polioksymetylen homopolimer (POM_H)



B. Polioksymetylen kopolimer (POM_C)



Rycina 3. Budowa chemiczna homopolimeru i kopolimeru polioksymetylenu

Wysoki stopień krystaliczności utrudnia przetwarzanie POM. Ponadto, ze względu na różne gęstości i współczynniki rozszerzalności cieplnej pomiędzy fazą amorficzną i krystaliczną, dochodzi do znacznego skurczu i tworzenia pustych przestrzeni^[28], które pogarszają właściwości mechaniczne materiału. Aby temu zapobiec, stosuje się technikę zagęszczania materiału z dużą prędkością, technikę spiekania powstających proszków POM lub poprzez dodanie kauczuków.

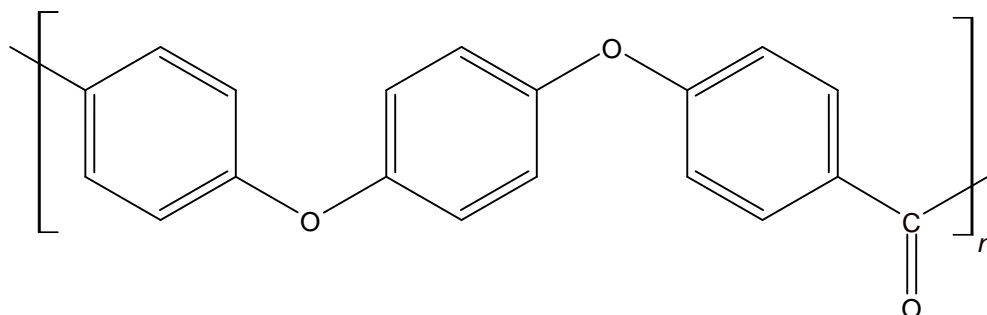
Problemem w przetwórstwie tworzyw acetalowych jest to, że nie są one wystarczająco odporne na działanie wysokich temperatur, przekraczających temperaturę topnienia bądź temperaturę stabilności termicznej. Przetwarzane są one metodami wtrysku pod ciśnieniem, wytłaczania lub prasowania na gorąco. Przy zbyt długiej ekspozycji na wysoką temperaturę, dochodzi do degradacji polioksymetyleny, czemu towarzyszy wydzielenie się szkodliwych oparów formaldehydu, ale również powstały w wyniku degradacji materiał wykazuje gorsze właściwości fizykochemiczne i użytkowe. Dodatkowo ze względu na autokatalityczne działanie formaldehydu, przebieg rozpadu POM zostaje przyspieszony, a resztki cząsteczek formaldehydu odkładają się w finalnych produktach przetwórstwa tworzyw acetalowych tj. w implantach, protezach, działając cytotoksycznie na organizm. Ze względu na skłonność do degradacji, homopolimer jest rzadko stosowany. Zamiast niego wytwarza się bardziej stabilne kopolimery.

3. BIOHPP

3.1. Wprowadzenie – PEEK

BioHPP jest semikrystalicznym i wysokogatunkowym kompozytem na bazie polieteroeteroketonu (PEEK) zawierającym 20% specjalnych wypełniaczy ceramicznych (BioHPP;Bredent GmbH, Niemcy). Wielkość ziaren mikrowypełniaczy mieści się w przedziale od 0,3 do 0,5 μ m, dzięki czemu uzyskano stałą homogenność struktury materiału, istotną w celu uzyskania najwyższej jakości połączenia chemicznego podbudowy z BioHPP z materiałem licującym. Wraz z drobnoziarnistością wypełniacza, skuteczniejszy jest proces późniejszego polerowania materiału, co zapobiega osadzaniu się płytki bakteryjnej, a także gwarantuje stabilność koloru przy zachowaniu wysokiego połysku. Dodatkowo, wzbogacenie materiału mikroceramiką,

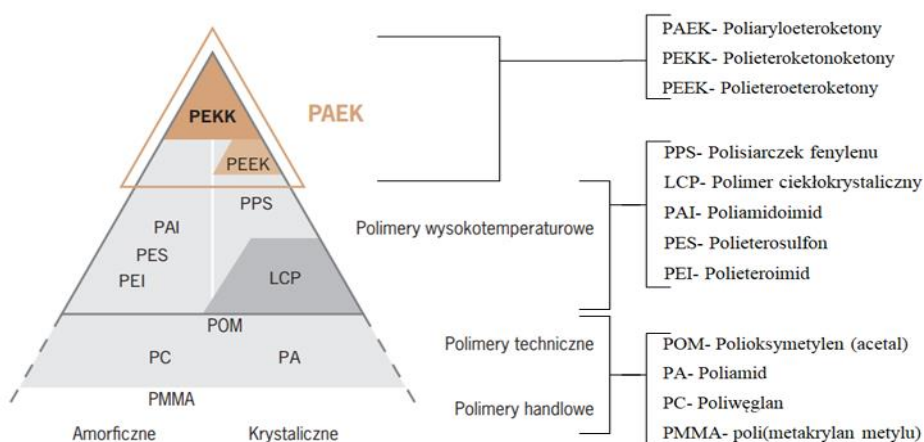
znacznie polepsza takie właściwości materiału jak wytrzymałość mechaniczną i odporność na zużycie ścierne. Wzór strukturalny PEEK przedstawiono na rycinie 4.



Rycina 4. Wzór strukturalny poli-etero-etero-ketonu

PEEK opracowany został przez grupę angielskich naukowców w 1978 roku, później został skomercjalizowany do zastosowań przemysłowych w 1981 roku^[29], a w 1998 został zarekomendowany jako materiał do zastosowań biomedycznych przez Invibio Ltd. (Thornton-Cleveleys, Wielka Brytania). W tym samym roku firma Victrex PEEK (Londyn, Wielka Brytania) wprowadziła PEEK-OPTIMA do długotrwałych zastosowań implantacyjnych^[30,31].

PEEK wraz z polieteroetonoketonem (PEKK) należy do bardzo licznej rodziny poliaryloeteroketonów (PAEK) (ryc. 5), czyli wysokotemperaturowych termoplastów, które dzięki swojemu szerokiemu zakresowi temperatur pracy, charakteryzują się sztywnością, wysoką wytrzymałością i odpornością na hydrolizę. Dzięki tym cechom znalazły zastosowanie w przemyśle lotniczym, samochodowym, w technologii półprzewodników i w medycynie.



Rycina 5. Podział polimerów z wyszczególnieniem rodziny poliaryloeteroketonów

3.2. Reakcja powstawania PEEK

Stopniowa reakcja dialkilogowania bis-fenolanów z monomerowej jednostki eteroeteroketonomonomeru powoduje jego polimeryzację do polieteroeteroketonu. Reakcja pomiędzy 4,40-difluorobenzofenonem i solą disodową hydrochinonu w polarnym rozpuszczalniku jakim jest difenylosulfon, jest powszechną drogą syntezy PEEK. Reakcja ta zachodzi w temperaturze 300°C, a sam PEEK ma temperaturę topnienia 335°C. Modyfikacja PEEK może zachodzić poprzez dodanie funkcyjnych monomerów (prepolimeryzacja) lub po polimeryzacji za pomocą np. sulfonowania, nitrowania, aminowania^[29]. Jego specyficzna budowa chemiczna (ryc. 4) wykazuje stabilne właściwości fizyczne i chemiczne jakimi są stabilność w wysokich temperaturach (występującymi podczas sterylizacji), odporność na większość substancji chemicznych oprócz stężonego kwasu siarkowego oraz odporność na zużycie ścierne^[30,32-34]. Badania *in vitro* porównujące PEEK, PMMA oraz kompozyt wykazały, że pierwszy z nich ma najniższą wartość rozpuszczalności i absorpcji wody^[35].

3.3. Właściwości fizykochemiczne

PEEK jest nieprzepuszczającym promieni rentgenowskich, sztywnym materiałem o doskonałej stabilności termicznej do 335°C^[36]. Rozpuszczalność w wodzie w temperaturze pokojowej wynosi 0,5% wagowych^[30,37-39]. Moduł sprężystości Younga (przy ściskaniu i rozciąganiu) wynosi 3-4 GPa^[40,41], co jest zbliżone, ale nie identyczne z modułem ludzkiej kości korowej wynoszącej 7-30 GPa^[42,43]. Moduł sprężystości na zginanie wynosi 140-170 MPa. Przewodnictwo cieplne materiału wynosi 0,29 W/mK, a jego gęstość 1,3-1,5g/cm³^[40,44,45]. Temperatura topnienia PEEK wyznaczona metodą DSC wynosi 334°C, proces krystalizacji zachodzi w temperaturze 343°C, a temperatura zeszklenia 145°C. Dzięki takim właściwościom termicznym, materiał ten jest stabilny w organizmie człowieka^[46].

W zależności od szybkości płynięcia (MFI) oraz masy cząsteczkowej (Mn), materiały PEEK-optima (firmy Invibio, Lancashire, Wielka Brytania) możemy podzielić na trzy klasy: Gatunek standardowy LT1 (MFI-3,4; Mn=115 000), gatunek zoptymalizowany pod kątem wytrzymałości i lepkości stopu LT2 (MFI-4,5; Mn=108 000) i klasa LT3 o wysokim przepływie- stosowany do formowania

wtryskowego elementów cienkościennych. Im większa masa cząsteczkowa, tym bardziej wytrzymały materiał, ale gorsze płynięcie materiału. LT 1 ma najbardziej optymalne właściwości, dlatego kompozyty jakie wytwarza się na potrzeby medycyny wykorzystują właśnie ten gatunek PEEK jako osnowę polimerową^[31].

Osnowa polieteroeteroketonu pozwala na zdyspergowanie włókien szklanych^[47] i węglowych (CFR-PEEK)^[48,49] w celu stworzenia kompozytów i podniesienia parametrów użytkowych materiału. Dodatek włókien węglowych do PEEK zwiększa jego wytrzymałość, stabilność wymiarową, twardość, odporność i wytrzymałość na zginanie^[48].

3.4. Ogólne zastosowanie PEEK

Ze względu na wysokie parametry wytrzymałościowe, PEEK stosowany jest w budownictwie, lotnictwie i motoryzacji, a także w przemyśle chemicznym^[50]. Wykonywane są z niego różne elementy konstrukcyjne, takie jak koła zębate, pierścienie tłokowe, elementy pomp i zaworów. Dodatkowe cechy jakimi są biokompatybilność z hydroksyapatytem i giętkość, umożliwia stosowanie PEEK w medycynie jako implanty ortopedyczne u pacjentów cierpiących na problemy z kręgosłupem^[30,44,51].

3.5. Biokompatybilność

Materiał ten wywołuje nieznaczną odpowiedź immunologiczną w żywym organizmie, co zostało zbadane przez Williamsa i wsp.^[52], natomiast Katzer i wsp.^[32] w swoich badaniach wykluczyli to, że PEEK wykazuje działanie mutagenne i cytotoksyczne. Pomimo tego, że PEEK jest biokompatybilny, posiada moduł sprężystości podobny do modułu kości ludzkiej i jest stabilny chemicznie, to jest to materiał obojętny biologicznie o ograniczonych właściwościach osteokondukcyjnych, co utrudnia integrację z tkankami kostnymi po implantacji^[48,53]. Osteointegracja implantów zależy od wielu czynników, m.in.: od ogólnoustrojowego stanu zdrowia pacjenta, geometrii implantu i topografii powierzchni, oraz miejscowo- od objętości kości^[54]. W celu poprawy osteointegracji PEEK zaproponowano szereg możliwości takich jak powlekanie implantów syntetycznym hydroksyapatytem^[55], wprowadzanie

w strukturę polieteroeteroketonu nanocząsteczek fluorohydroksyapatytu^[56], zwiększanie chropowatości powierzchni PEEK poprzez nanotrąwienie i modyfikacje chemiczne za pomocą plazmy tlenowej^[57-59], pary wodnej^[60] oraz amoniaku^[61,62]. Sugerowano, że po zastosowaniu obróbki plazmowej, zwiększy się hydrofilność powierzchni PEEK poprzez wprowadzenie na jego powierzchnię różnych grup funkcyjnych^[63]. Badania wykazały, że wytrawienie plazmowe implantów z PEEK powoduje przyspieszoną proliferację ludzkich komórek mezenchymalnych^[61]. Rochford i wsp. stwierdzili, że implanty PEEK, które zostały poddane obróbce za pomocą plazmy tlenowej, sprzyjają przyleganiu osteoblastów nawet w obecności szczepu *Staphylococcus epidermidis*. Wciąż nie wiadomo jednak jaka będzie interakcja tak opracowanych powierzchni implantu w obecności patogenów przyzębia^[64].

Podjęto również próbę zwiększenia bioaktywności PEEK poprzez wytworzenie na powierzchni materiału cienkiej powłoki nanohydroksyapatytu wytrąconego w rozpuszczalnikach organicznych i wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i H_3PO_4 z wykorzystaniem metody *Spin Coating'u*^[65]. Zaobserwowano, że gwintowana, cylindryczna konstrukcja implantu oraz odpowiednia bioaktywna powłoka ma znaczący wpływ na powodzenie implantów poddżąsłowych wykonanych z PEEK^[66,67].

3.6. PEEK jako materiał do zastosowania w implantologii

Dotychczas bardzo popularnymi materiałami ortopedycznymi i dentystycznymi były metale takie jak tytan i jego stopy, które mają doskonałą odporność na korozję, wysoką wytrzymałość mechaniczną i cytokompatybilność^[68]. Istnieją jednak obawy dotyczące uwalniania szkodliwych jonów metali jak i to, że moduły sprężystości stopów metali różnią od modułu sprężystości kości ludzkich mogą powodować resorpcje^[69]. Z tego powodu intensywnie poszukuje się substytutów metali, ponieważ pozwoli to ograniczyć negatywne reakcje biologiczne po zabiegu implantacji, takie jak alergja, osteoliza, obluzowanie i w konsekwencji nawet odrzucenie implantu zwane niepowodzeniem implantacji^[70].

To właśnie materiał PEEK stanowi alternatywę dla metali takich jak tytan. Jest wytrzymały, sztywny, lekki, nietoksyczny i ma niższy moduł sprężystości (3-4 GPa)^[40,41] w porównaniu z tytanem i innymi stopami metali, co zmniejsza zakres ekranowania naprężeń, który jest często obserwowany w metalowych implantach na

bazie tytanu^[71,72]. Wyniki badań eksperymentalnych na prototypach implantów z PEEK, wykazały ich lepszy rozkład sił zgryzowych wokół implantu w porównaniu z implantami tytanowymi^[72,73]. Dodatkowymi zaletami materiału PEEK w porównaniu z tytanem w wykonawstwie implantów są jeszcze: mniejszy współczynnik tarcia, lepsza odporność na zużycie ściernie, zdolność do absorpcji wstrząsów, oraz brak metalicznego koloru, co zdecydowanie poprawia estetykę implantów z PEEK^[34].

Dodatkowym atutem implantów z PEEK jest to, że materiał ten jest widoczny w promieniach RTG, co pozwala na kontrolę szczelności odbudowy protetycznej. Nie jest natomiast ferromagnetykiem, dzięki czemu można przeprowadzać pełną diagnostykę obrazową, w tym rezonans magnetyczny, bez ryzyka nagrzewania się tych komponentów u pacjentów użytkujących uzupełnienia protetyczne z PEEK^[30,41,51,73-75].

3.7. Modyfikacje tworzywa PEEK

Powszechnie wiadomo, że jedną z głównych przyczyn niepowodzenia implantacji jest infekcja mikrobiologiczna^[76,77]. Brak przeciwbakteryjnego działania pomiędzy implantem a łącznikiem często prowadzi do infekcji jamy ustnej, reakcji zapalnych, zniszczenia sąsiednich tkanek, obluzowania implantu a nawet jego wypadnięcia^[78]. Sanpo i wsp.^[79] zbadali, że wzmocnienie przeciwbakteryjnych właściwości PEEK można z sukcesem osiągnąć za pomocą powlekania powierzchni implantu hydroksyapatytem z domieszką jonów srebra. Niestety nadmierne wydzielanie się nanocząsteczek srebra ogranicza wzrost osteoblastów^[80], powoduje cytotoksyczność i prowadzi do uszkodzenia narządów wewnętrznych^[81,82]. Wspomniany wcześniej dodatek nanocząstek fluorohydroksyapatytu do osnowy PEEK wydaje się być lepszym sposobem na osiągnięcie działania przeciwbakteryjnego, przy braku negatywnych skutków na osteointegrację. Cytokompatybilny biokompozyt PEEK/Nano-FHA po obróbce powierzchniowej w celu zwiększenia chropowatości materiału, wykazuje lepszą bioaktywność, osteointegrację i kontakt pomiędzy kością a implantem w porównaniu z czystym materiałem PEEK, co zostało udowodnione przez Wanga i wsp.^[56].

Pomimo wielu modyfikacji implantów z PEEK opisanych w literaturze^[44,83], bardzo niewiele badań porównywało osteointegrację i bioaktywność implantów PEEK z tytanem. Sagomonyants i wsp.^[69] w swoim badaniu pobrali od pacjentów

chirurgicznych komórki osteoblastów, a następnie hodowali je na powierzchni implantów z PEEK i tytanu. W ten sposób porównali proliferację komórkową i aktywność na obu materiałach. Zaobserwowali, że PEEK porównywalnie do gładkiej i chropowatej powierzchni tytanu, stymuluje proliferację osteoblastów, syntezę mRNA i obrót kolagenu I.

W przeciwieństwie do powyższego badania Sagomyants i wsp., późniejsze badania *in vitro* nie wykazały podobieństwa między bioaktywnością PEEK i tytanu. W wielu badaniach Olivares-Navarrete i wsp.^[84-86], wyniki wskazywały, że pomimo stymulacji proliferacji komórek przez PEEK, te komórki są mniej osteokonduktywne niż te na tytanie^[84]. Zaobserwowano również zwiększoną ekspresję śródbłonkowego czynnika wzrostu A (VEGF-A), czynnika wzrostu fibroblastów 2 (FGF-2) i angiopoetyny-1 (ANG-1) z komórek hodowanych na tytanie w porównaniu z hodowanymi na PEEK^[86]. Pogląd, że PEEK jest mniej osteokonduktywny niż tytan, został dodatkowo wzmocniony badaniami Zhao i wsp., którzy w swojej analizie proteomicznej wykazali, że PEEK sprzyja mniejszej produkcji białek pro-osteoblastycznych niż tytan^[87].

Wu i wsp. zaproponowali, by wprowadzić nanocząsteczki TiO₂ do PEEK w celu zwiększenia osteointegracji. W badaniu tomografii komputerowej zauważyli większą ilość wytworzonej kości wokół implantów z PEEK/nano-TiO₂ i ich lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z czystym PEEK^[88].

3.8. PEEK i BioHPP w stomatologii

Zastosowanie PEEK nie ogranicza się jedynie do implantów kostnych, ale może być również wykorzystany w protetyce stomatologicznej jako podbudowy zarówno pod uzupełnienia protetyczne stałe (pojedyncze korony, mosty konwencjonalne, mosty adhezyjne Maryland) jak i ruchome (protezy szkieletowe, podbudowy pod protezy typu overdenture oparte na belce lub koronach teleskopowych)^[89] (ryc. 6). W stomatologii zachowawczej stosowany może być też jako wkłady koronowe (inlay/onlay)^[90]. W porównaniu z metalami stosowanymi w stomatologii cechuje go mniejsza gęstość, większa estetyka, biokompatybilność i brak właściwości ferromagnetycznych^[91]. Preferowany jest on przez pacjentów o wysokich wymaganiach estetycznych, jednak ze względu na swój szarobrazowy kolor nie nadaje się do monolitycznych odbudów

estetycznych w odcinku przednim. Należałoby pokryć powierzchnię licową podbudowy z PEEK bardziej estetycznym materiałem takim jak np. kompozyt stomatologiczny by uzyskać estetyczny efekt^[92]. PEEK jest materiałem rekomendowanym dla pacjentów uczulonych na tytan^[30,51,73-75,93]. Costa-Palau i wsp.^[94] opublikowali również kliniczny raport wykorzystania obturatora wykonanego z PEEK w celu zamknięcia połączenia jamy ustnej z jamą nosową. Na podstawie dostępnej literaturze i porównując różne materiały i ich moduły sprężystości, Jovanovic i wsp.^[95] doszli do wniosku, że najlepszym wskazaniem dla BioHPP jest stosowanie go jako podbudowy pod prace oparte na filarach implantowanych.

Jakkolwiek materiał PEEK wykazuje rozliczne zalety w kontekście stomatologii odtwórczej, to z powodu wysokich kosztów i ograniczeń w zakresie pewnych właściwości fizycznych, materiał ten ciągle jest poddawany badaniom. PEEK może być dobrą alternatywą dla różnych uzupełnień stomatologicznych, lecz wciąż potrzeba więcej eksperymentów klinicznych i dostatecznej liczby badań^[59,74].

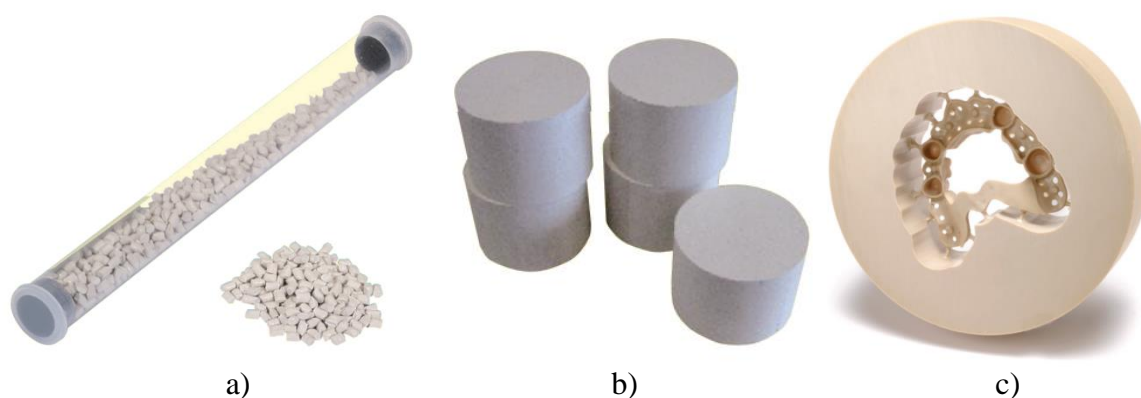


Rycina 6. Proteza szkieletowa na podbudowie z BioHPP

3.9. Obróbka i przetwarzanie PEEK i BioHPP

PEEK można przetwarzać za pomocą tradycyjnych metod przetwarzania tworzyw sztucznych, tj. za pomocą formowania wtryskowego, wytłaczania, prasowania i spiekania proszków. PEEK może być również projektowany i obrabiany mechanicznie np. z wykorzystaniem systemu CAD/CAM^[30]. PEEK stał się tworzywem wykorzystywanym w technologii druku 3D metodą osadzania topionego materiału (FDM, *ang. fused deposition modelling*)^[96,97]. Jednak do tej techniki wymagana jest specjalna drukarka, która miałaby możliwość nagrzewania głowicy do bardzo wysokiej temperatury, jaką jest ok. 420°C. Podjęto również próbę wytworzenia PEEK techniką przyrostową wspomaganą techniką laserową. Nanoszono kolejne warstwy stopionego w 350°C filamentu, spajając go z poprzednimi warstwami. Następnie próbki poddano działaniu wiązki lasera w celu modyfikacji struktury geometrycznej powierzchni tych próbek^[98].

BioHPP, polimer na bazie PEEKu jest dostępny w postaci granulatu (20g/100g) (ryc. 7a, ryc. 8), pastylek do przetwarzania metodą formowania wtryskowego (75g/150g) (ryc. 7b), oraz w postaci okrągłych bloczków w rozmiarze, który pozwala na użycie ich w każdej ustandaryzowanej obrabiarce CAD/CAM przy zastosowaniu specjalnie opracowanych w tym celu frezów (ryc. 7c).



Rycina 7. Różne dostępne formy BioHPP: a) granulaty; b) pastylki; c) bloczki do systemu CAD/CAM

Jedną z zalet podbudów protetycznych z BioHPP wykonywanych w technologii CAD/CAM jest to, że frezowanie nie wpływa na właściwości mechaniczne materiału, tak jak w przypadku niektórych innych materiałów. Materiał BioHPP może być bardzo łatwo frezowany.



Rycina 8. Granulat BioHPP (BredentGmbH, Niemcy)

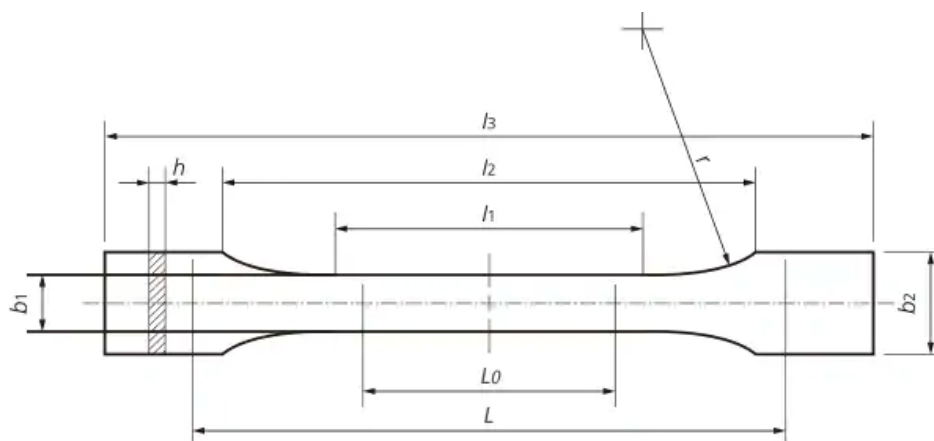
III. CEL PRACY

Celem pracy było porównanie właściwości użytkowych Biocetalu i BioHPP. Postawiono również hipotezę badawczą: BioHPP, ze względu na wzmocnienie mikrowypełniaczem ceramicznym, jest materiałem o korzystniejszych parametrach fizycznych i mechanicznych.

IV. MATERIAŁY I METODY.

1. MATERIAŁY ZASTOSOWANIE DO BADAŃ

Do badań przygotowano 220 próbek (ryc. 9), w tym 130 próbek z acetalu (Biocetal;ROKO Dental Systems, Polska) oraz 90 próbek z BioHPP (BredentGmbH, Niemcy). Próbkę przeznaczoną do charakterystyki materiałów miały kształt uniwersalnych kształtek (wiosełek) do badań tworzyw polimerowych zgodnie z normą PN-ISO 37:2005, typ 3. Wymiary tych próbek przedstawiono w tabeli 1.



Rycina 9. Schemat próbki

Tabela 1. Wymiary próbek użytych w pracy

Symbol	Wyjaśnienie symbolu	Wymiary [mm]
l_3	Długość całkowita	$58 \pm 0,5$
l_2	Odległość między szerokimi równoległymi usytuowanymi częściami	$32 \pm 0,5$
l_1	Długość części ograniczonej liniami równoległymi	$19 \pm 0,5$
r	Promień	≥ 8
b_1	Szerokość wąskiej części	$4 \pm 0,5$
b_2	Szerokość na końcach	$10 \pm 0,5$
h	Grubość	2
L_0	Długość pomiarowa	$15 \pm 0,5$
L	Początkowa odległość między uchwytami	$38 \pm 0,5$

Modyfikacja próbek w badaniu własnym polegała na wydłużeniu części chwytnej w celu zamontowania ich w szczękach w maszynie wytrzymałościowej.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Próbki zostały wykonane metodą formowania wtryskowego z wykorzystaniem wtryskarki laboratoryjnej Boy 150 (Dr Boy, Niemcy) (ryc. 10) wyposażonej w formę 10-gniazdową do wtrysku uniwersalnych kształtek do badań. Tworzywo acetalowe (500 gramów) (ryc. 11a) oraz BioHPP (300 gramów) (ryc. 11b), oba materiały w formie granulatu, zostały najpierw osuszone w suszarce (ryc. 12) przez min. 12 godzin w celu usunięcia wilgoci, a następnie zasypane do leja zasypowego wtryskarki. Po ustawieniu wymaganych parametrów procesu, przeprowadzono proces wtrysku wysokociśnieniowego do formy, w wyniku którego otrzymano wypraski (kształtkę) w kształcie rozety z 10 wiosełkami połączonymi kanałami odprowadzającymi (ryc. 13).



Rycina 10. Wtryskarka ślimakowa Boy 150 (Dr Boy, Niemcy)



a)

b)

Rycina 11. Rozdrobniony i przygotowany materiał: a) acetal; b) BioHPP



Rycina 12. Suszarka, w której materiały są przygotowywane do wtrysku

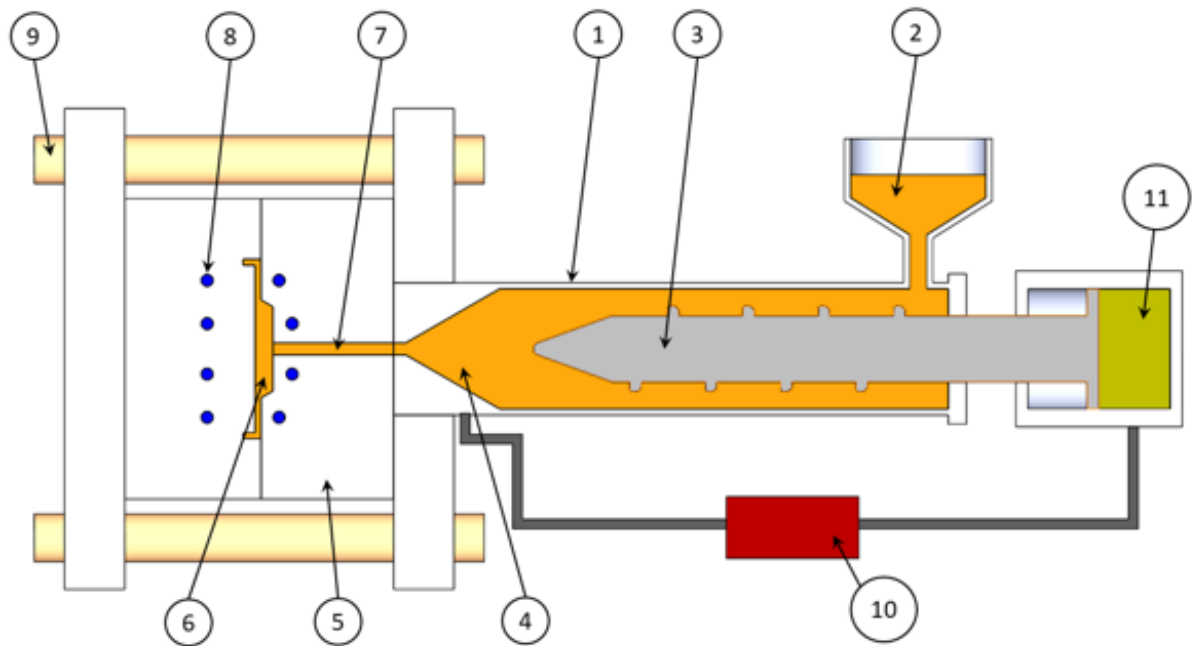


Rycina 13. Wypraski w kształcie rozety połączone kanałem odlewniczym

2.1. Wtryskarka ślimakowa

Najczęściej wymienia się trzy główne typy wtryskarek, tj. tłokowe, ze wstępnym uplastycznieniem oraz wtryskarki ślimakowe. Próbki z obu materiałów zostały przygotowane we wtryskarce ślimakowej (ryc. 10,14). Jej działanie polega na uplastycznieniu tworzywa i osiągnięciu przez niego stanu płynnego w układzie uplastyczniającym oraz homogenizację i transport tworzywa w wyniku ruchu obrotowego ślimaka, a sam proces wtrysku jest regulowany z użyciem siłownika hydraulicznego. Pod wpływem temperatury, naprężeń ścinających i ciśnienia, tworzywo przekształca się w plastyczną masę^[99]. Budowa wtryskarki oraz funkcje poszczególnych komponentów przedstawione zostały w tabeli 2.

2.1.1. Budowa wtryskarki



Rycina 14. Schemat budowy wtryskarki przemysłowej. [Dassault Systemes]^[100]

Tabela 2. Komponenty wtryskarki laboratoryjnej oraz ich funkcje

Komponenty wtryskarki		Funkcja
1.	Cylinder	Odbiera granulaty tworzywa sztucznego w leju zasypowym (2) i przenosi je do podgrzewanego cylindra z ślimakiem obrotowym i nawrotnym (3) oraz dyszą wtryskową (4).
2.	Lej zasypowy	Przechowuje i dozuje granulaty tworzywa sztucznego do procesu formowania wtryskowego.
3.	Ślimak	Za pomocą ruchu obrotowego przesuwają granulaty tworzywa sztucznego przez cylinder, podgrzewając je w celu uzyskania jednorodnego stopionego materiału. Proces ten nosi nazwę uplastyczniania.

4.	Dysza wtryskowa	Gdy cylinder (1) wytwarza odpowiednią ilość stopionego tworzywa sztucznego, ślimak wykonuje ruch posuwisto-zwrotny (3) i wtryskuje stopione tworzywo przez dyszę do modułu formy.
5.	Moduł formy	Utrzymuje gniazdo formujące (6) w płytach formy, z układem kanałów wlewowych (7), kanałów chłodzących (8), kołków wyrzutnika oraz płyt ruchomych i nieruchomych (granice zewnętrzne).
6.	Gniazdo formujące (forma)	Forma jest wypełniana stopionym polimerem, który następnie stygnie, tworząc tzw. wypraskę.
7.	Układ wlewu	Stanowi ścieżkę przepływu stopionego polimeru do formy. Układ wlewu składa się z kanałów wlewowych, wlewów i przewężek.
8.	Kanały chłodzące	Kanały chłodzące usuwają ciepło z formy.
9.	Moduł zaciskowy	Wykorzystuje napęd silnika i cięgna do otwierania i zamykania formy oraz zapobiega jej otwieraniu podczas procesu wtrysku.
10.	Moduł kontroli	Monitoruje i kontroluje parametry procesu, takie jak temperatura, ciśnienie, położenie ślimaka i prędkość.
11.	Moduł hydrauliczny	Reguluje i utrzymuje właściwe ciśnienie hydrauliczne, aby kontrolować ciśnienie mechaniczne.

2.1.2. Etapy procesu wtrysku tradycyjnego.

A) Ogrzewanie i uplastycznienie

Tworzywo jest dozowane przez lej zasypowy do układu uplastyczniającego, a następnie jest transportowane za pomocą obracającego się ślimaka wewnątrz cylindra. Tworzywo podgrzewa się na skutek ogrzewania cylindra oraz w wyniku tarcia wewnętrznego. Ruch obrotowy ślimaka powoduje silne mieszanie się tworzywa, co sprzyja równomiernemu ogrzaniu materiału. Połączenie temperatury i wysokiego ciśnienia wytworzonego przez ślimak powoduje stopienie i upłynnienie tworzywa^[99].

B) Wtrysk właściwy

Ślimak, spełniający rolę tłoka wykonuje ruch posuwisto-zwrotny, a czoło ślimaka przetłacza upłynniony materiał do formy za pomocą wydrążonego w niej systemu kanałów. Forma jest wykonana zwykle ze stali^[99].

C) Chłodzenie

Forma, po wypełnieniu jej uplastycznionym materiałem, jest w odpowiednim tempie chłodzona lub ogrzewana, w zależności czym została wypełniona. Termoutwardzalne tworzywa wymagają ogrzewanej formy, natomiast w przypadku badanych materiałów, gdzie oba materiały to tworzywa termoplastyczne, zastosowana została chłodzona forma. Dzięki temu, materiały zestalają się w pożądanym kształcie wypraski („wioselka”) (ryc. 9,13)^[99].

D) Odformowywanie wypraski

Układ uplastyczniający odsuwa się od formy, a ślimak zostaje ponownie wprawiony w ruch obrotowy, co powoduje pobranie kolejnej dawki tworzywa z leja zasypowego i rozpoczęcie jego uplastyczniania. Formy składające się zwykle z dwóch połówek, są po zestaleniu się tworzywa otwierane, a uzyskana kształtka (wypraska) jest uwalniana z formy. Najczęściej odbywa się to za pomocą specjalnego układu wypychania^[99].

E) Zamknięcie formy

Po uwolnieniu kształtki, forma jest szczelnie zamykana ręcznie lub mechanicznie, a cykl wtrysku może rozpocząć się ponownie^[99].

2.1.3. Podstawowe parametry procesu wtrysku.

A) Temperatura wtrysku

Temperatura uplastycznionego i płynnego tworzywa, które pod wpływem zewnętrznej siły działającej z określoną szybkością, jest w stanie pokonać opór przepływu i wypełnić formę. Temperatura wtrysku jest dobierana zależnie od rodzaju tworzywa, jego temperatury topnienia lub płynięcia, temperatury degradacji oraz od ciśnienia wtrysku. Wpływa również na lepkość stopionego tworzywa^[99].

B) Ciśnienie wtrysku

Jest to ciśnienie, jakie wytwarza czoło ślimaka podczas ruchu posuwisto-zwrotnego powodując wtrysnięcie uplastycznionego tworzywa. Maksymalne wartości ciśnienia jakie może osiągnąć urządzenie są podawane w danych technicznych wtryskarki. To ciśnienie jest również nazywane ciśnieniem zewnętrznym, w odróżnieniu od ciśnienia wewnętrznego, występującego w formie. Ciśnienie w formie jest niższe i wynosi około 35-70% wartości ciśnienia zewnętrznego^[99].

C) Ciśnienie docisku

Jest to ciśnienie, jakie podawane jest na ślimak po zakończeniu wtrysku, po optymalnym wypełnieniu formy wtryskiwanym materiałem. Zapobiega cofnięciu się tworzywa z formy oraz przeciwdziała wadom wyprasek na skutek zjawisk skurczu przetwórczego^[99].

D) Całkowity czas cyklu

Czas dzielący się na czas ogrzania, wtrysnięcia, formowania i chłodzenia. Czas niezbędny do wtrysnięcia, zestalenia się tworzywa w zamkniętej formie oraz jego ochłodzenia. Ustalany jest doświadczalnie w zależności od użytego tworzywa oraz konstrukcji formy. Jest to łączny czas wszystkich etapów (A-E, podpunkt 2.1.2). Zależy od kształtu i wielkości wyrobu. Zwykle wynosi od kilku sekund do kilku minut^[99].

2.2. Parametry wtrysku tworzywa acetalowego

Tabela 3. Parametry wtrysku tworzywa acetalowego

Tworzywo	Temperatura [°C]				Ciśnienie [MPa]		Całkowity czas wtrysku [s]
	Lej zasypowy	Cylinder grzewczy	Dysza	Forma	Wtrysku	Docisku	
Acetal	180	200	210	40	90	35	42

2.3. Parametry wtrysku BioHPP

Tabela 4. Parametry wtrysku BioHPP

Tworzywo	Temperatura [°C]				Ciśnienie [MPa]		Całkowity czas wtrysku [s]
	Lej zasypowy	Cylinder grzewczy	Dysza	Forma	Wtrysku	Docisku	
BioHPP	300	390	400	120	150	100	56

Parametry wtrysku badanych tworzyw przedstawiono w tabelach 3 i 4. Jak wynika z powyższych danych BioHPP wymaga wyższych temperatur podczas procesu wtrysku niż żywica acetalowa, co wydłuża również całkowity czas wtrysku tego materiału.

3. METODY BADAWCZE

3.1. Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym

SEM (ang. Scanning Elektron Microscope) (ryc. 15) jest to rodzaj zaawansowanego mikroskopu, w którym wiązka elektronów przyspieszana w polu elektrycznym o potencjale 1-30 kV, a następnie skupiana przez soczewki elektromagnetyczne, skanuje powierzchnię próbki, odbijając się od jej powierzchni i generując sygnał, który jest przetwarzany w obraz przez detektor. Soczewki skupiają wiązkę, a cewki odchylają wiązkę nadając jej ruch skokowy. Uzyskane powiększenie obrazu możemy regulować odchyleniem wiązki elektronów. Obrazy generowane przez SEM są bardzo szczegółowe, co pozwala na badanie struktury powierzchni próbki na poziomie mikroskopowym.



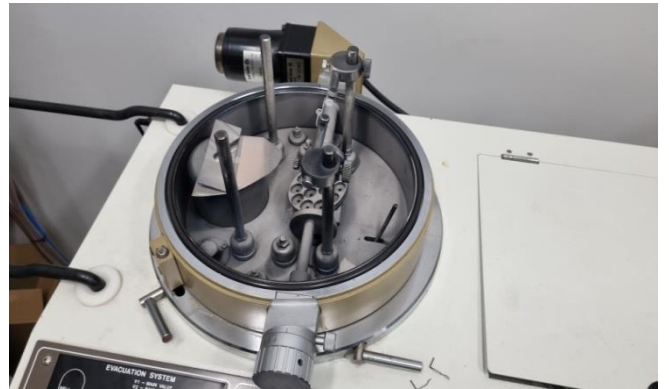
Rycina 15. Skaningowy mikroskop elektronowy SEM (JEOL JSM 6100 SEM ULTRA 55)

Skanowanie próbki generuje ładunek elektryczny na jej powierzchni, dlatego do prawidłowej detekcji obrazu SEM próbki muszą mieć odpowiednie przewodnictwo. W przeciwnym wypadku nie tylko nie uda się uzyskać prawidłowego pomiaru, ale może również dojść do uszkodzenia próbki. Standardowo, próbki pokrywa się cienką warstwą m.in. złota lub węgla. Najprostszą metodą pokrycia jest napylenie oporowe, które polega na osadzaniu cienkich warstw, których źródłem jest ogrzewany, trudno topliwy materiał.

Technologię napylenia stosuje się w celu uzyskania zabezpieczenia lub uszlachetnienia oryginalnej powierzchni. Pokrycia próżniowe są bardzo powszechne w przemyśle chemicznym, medycynie czy inżynierii materiałowej. Pozwalają na uzyskanie próbki spełniającej różne wymagania dotyczące właściwości fizycznych, optycznych lub elektrycznych.

Ważne, aby proces napylenia odbywał się w próżni. Odbywa się to w specjalnych napyłarkach (ryc. 16, 17), czyli urządzeniach laboratoryjnych służących do nanoszenia cienkich warstw przewodnika na obiekty, które charakteryzują się słabym przewodnictwem elektrycznym. Najczęściej w napyłarkach stosuje się napylenie magnetronowe. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie napyłonej warstwy na całej powierzchni badanego obiektu (ryc. 17).

Do analizy struktury materiału konieczne było wykonanie kruchego przełomu. Próba złamania czy przecięcia próbek bez wstępnego przygotowania skutkowałą by rozciągnięciem, bądź zniszczeniem materiałów co uniemożliwiło by dokładną obserwację. Dlatego próbki zostały schłodzone w ciekłym azocie, a następnie wykonano kruchy przełom, który następuje bez makroskopowych odkształceń plastycznych. Jest on spowodowany obciążeniem, które przekracza spójność materiału. Do analizy powierzchni przełomów badanych materiałów wykorzystano mikroskop SEM (JEOL JSM 6100 SEM ULTRA 55) (ryc. 15).



Rycina 16. Napyłarka



Rycina 17. Po 2 próbki z tworzywa acetalowego i BioHPP pokryte cienką warstwą napyłonego złota w celu zwiększenia przewodzenia

3.2. Badanie właściwości fizykochemicznych

3.2.1. Oznaczenie gęstości

Gęstość (ρ) jest jedną z podstawowych właściwości fizycznych, która charakteryzuje tworzywa sztuczne. Definiuje się ją jako stosunek masy próbki tworzywa (m) do jej objętości (V) w danej temperaturze:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Gęstość tworzyw sztucznych zależy od składu chemicznego i struktury polimeru, oraz składu chemicznego, struktury i zawartości składników dodatkowych.

Istnieje wiele metod pomiarowych gęstości, które można zastosować, w zależności od tego jakiego kształtu jest badany przedmiot. Do metod pomiarowych należy metoda piknometryczna, flotacyjna, metoda pomiaru objętości i masy. W przypadku pomiaru gęstości granulatu, stosowana jest metoda kolby Le Chatéiera, natomiast w przypadku obiektów i próbek większych niż granulaty, stosuje się metodę hydrostatyczną^[101].

Gęstość badanych materiałów została wyznaczona za pomocą wagi hydrostatycznej (RADWAG, Polska) (ryc. 18). Umożliwia ona szczególnie pomiar gęstości próbek o zwartych, nieregularnych kształtach. Metoda ważenia hydrostatycznego polega na tym, że badane ciało stałe ważymy w powietrzu (górna szalka wagi) a następnie w cieczy immersyjnej o znanej gęstości, np. H₂O (dolna szalka wagi).



Rycina 18. Waga hydrostatyczna firmy RADWAG^[102]

Gęstość próbki została wyliczona automatycznie przez urządzenie. Podstawą do obliczenia gęstości jest wzór:

$$\rho_o = \frac{m_p \cdot \rho_{ci}}{m_p - m_{ci}} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

gdzie:

m_p - masa próbki w powietrzu

m_{ci} - masa próbki w cieczy immersyjnej

ρ_{ci} - gęstość cieczy immersyjnej

W badaniu wykorzystana została woda o temperaturze 23°C, mająca gęstość 0,99756 g/cm³. Zmierzono gęstość 5 próbek z tworzywa acetalowego i 5 próbek z BioHPP.

3.2.2. Oznaczenie nasiąkliwości

Materiały z tworzyw sztucznych stosowane w protetyce stomatologicznej, eksponowane są na wilgotne środowisko jamy ustnej. Ciecze w kontakcie z tworzywem

sztucznym mogą wnikać w głąb materiału i wiązać się z polimerem za pomocą wiązań chemicznych lub fizykochemicznych i mechanicznych, powodując zmniejszenie siły oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zwiększenie ruchliwości makrocząsteczek. Następstwem tego może być spadek modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie i twardości materiału.

Absorpcja wilgoci ma charakter dyfuzyjny. Cząsteczki wody z otoczenia (powietrza) przemieszczają się do i przez element z tworzywa. Stopień przepuszczalności zależy od ilości wody w powietrzu i natury samego materiału. Pod względem skłonności do wchłaniania wody tworzywa sztuczne, jak i inne materiały, można podzielić na higroskopijne i niehigroskopijne. Tworzywa takie jak np. polistyren i polipropylen należą do materiałów niehigroskopijnych, w przypadku których wilgoć przywiera tylko na ich powierzchni. Natomiast tworzywa higroskopijne takie jak poli(metakrylanmetylu) lub poliamidy absorbują wilgoć w głąb materiału.

Obecność cieczy w tworzywie polimerowym ma istotne znaczenie już na poziomie procesu przetwórstwa. Wiele polimerów wykazuje wrażliwość na obecną w nich wilgoć, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury podczas procesu wtrysku czy wytłaczania. Już niewielkie ilości wody w granulacie w przypadku poliestrów termoplastycznych powodują proces hydrolizy, w wyniku którego następuje degradacja łańcuchów polimerowych. To w konsekwencji prowadzi do obniżenia wytrzymałości mechanicznej wyrobu, powstawanie smug i pęcherzy.

Inny wpływ może mieć zawartość wilgoci w gotowym materiale. Przykładem są poliamidy, które chłoną wodę lub wilgoć z powietrza. Wyszuszony poliamid jest materiałem kruchym o niskiej udarności i dużej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Wzrost zawartości wody w tworzywie powoduje wzrost udarności i giętkość, ale obniża wytrzymałość na rozciąganie. Obecność wody lub jej brak w materiale daje możliwość sterowania właściwościami materiału w zależności od pożądanych cech.

Chłonność (nasiąkliwość) wyrażana jest w procentach i jest definiowana jako stosunek masy wody pochłoniętej przez próbkę do masy próbki w stanie suchym^[101]. Określa ją wzór:

$$N_w = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

N_w – nasiąkliwość wagowa

m_n – masa próbki w stanie nasyconym wodą

m_s – masa próbki w stanie suchym

Do badania nasiąkliwości użyto 10 próbek z acetalu i 10 z BioHPP. Wszystkie próbki suszone były najpierw w 80°C przez godzinę. Po suszeniu próbki zostały zważone z dokładnością do 0,1 mg na wadze analitycznej firmy Radwag AS 160/C/2 (ryc. 19). Następnie wykonano pomiar nasiąkliwości dwiema metodami. Pierwsza z nich to oznaczenie chłonności we wrzącej wodzie, w której to po 5 próbek z obu materiałów gotowano w 100°C przez 30 minut, a następnie umieszczono je w naczyniu z wodą o temperaturze pokojowej na 15 minut. Po osuszeniu, próbki zważono ponownie.

Druga metoda to pomiar nasiąkliwości w zimnej wodzie destylowanej, w której po 5 próbek obu materiałów zanurzono w wodzie na 24 godziny. Po tym czasie próbki osuszono i zważono.



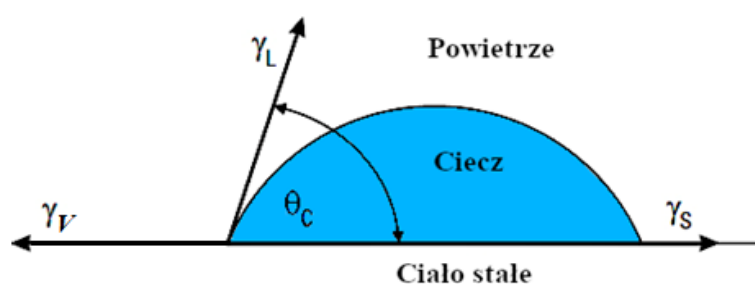
Rycina 19. Waga analityczna firmy Radwag AS 160/C/2

3.2.3. Oznaczenie kąta zwilżania

Kąt zwilżania (θ), jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz- stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V). Im mniejszy kąt zwilżania, tym większa zwilżalność materiału zadaną cieczą.

Kąt zwilżania zależy od napięcia powierzchniowego zarówno cieczy, jak i powierzchni ciała stałego. W przypadku, gdy napięcie powierzchniowe cieczy jest mniejsze od napięcia powierzchniowego powierzchni ciała stałego, kropla cieczy nie będzie rozplýwać się na powierzchni ciała stałego i kąt zwilżania będzie większy od 90 stopni (ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego). Natomiast gdy napięcie powierzchniowe cieczy jest większe od napięcia powierzchniowego powierzchni ciała stałego, kropla cieczy będzie rozlewać się na powierzchni ciała stałego i kąt zwilżania będzie mniejszy niż 90 stopni (ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego).

Na atomy znajdujące się w obszarze międzyfazowym lub na granicy faz (ciekłej, stałej, gazowej) działa inny układ sił niż na atomy znajdujące się w głębi fazy. Z jednej strony przyciągają je atomy swojej fazy, a z drugiej strony atomy fazy sąsiedniej. Napięcie powierzchniowe (σ) i swobodna energia powierzchniowa (γ) są parametrami opisującymi stan równowagi atomów na granicy faz (ryc. 20).



Rycina 20. Schemat przedstawiający granicę trzech faz, gdzie

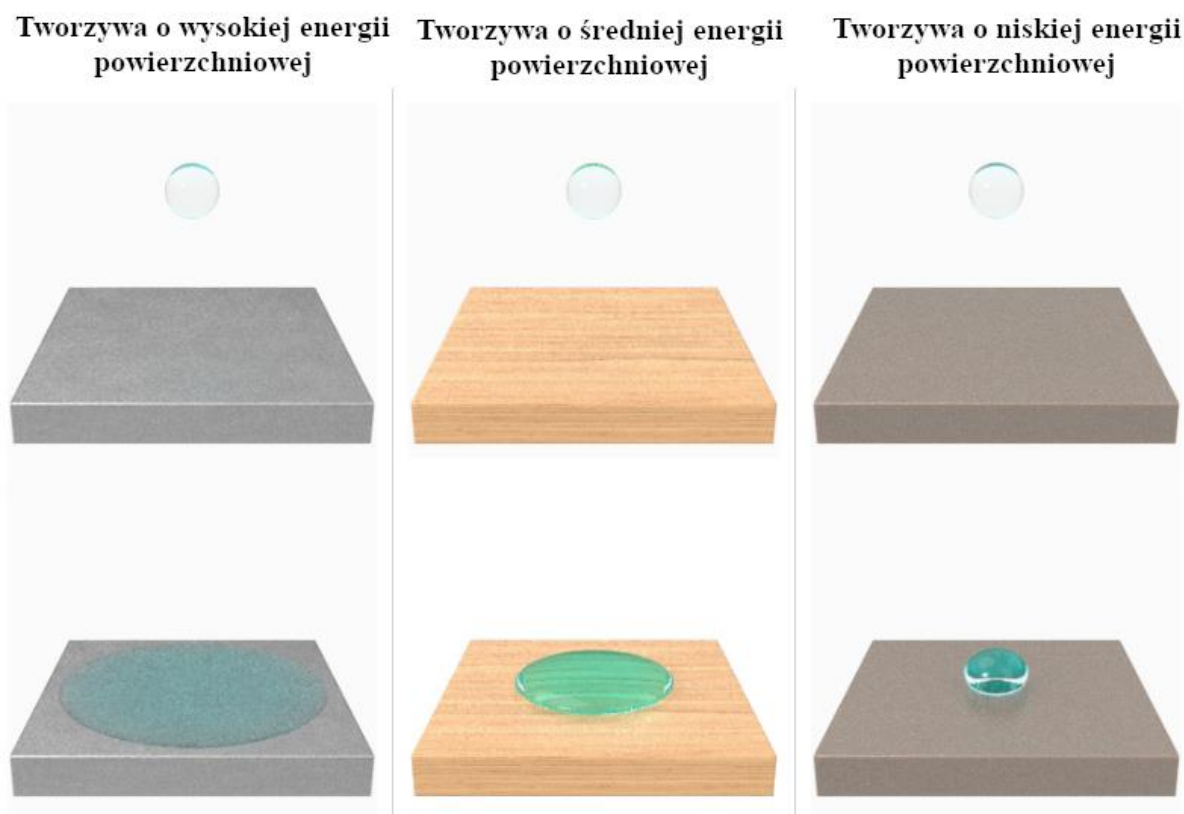
θ_c oznacza kąt zwilżania cieczy,

γ_L – swobodną energię powierzchniową cieczy,

γ_S – swobodną energię powierzchniową ciała stałego,

γ_V – swobodną energię powierzchniową powietrza

Zwilżalność jest procesem polegającym na pokrywaniu się warstwą cieczy powierzchni w danej atmosferze. Warstwa taka tworzy się na skutek oddziaływania powierzchni preferujących kontakt z fazą ciekłą. Jeśli dana powierzchnia jest dobrze zwilżalna daną cieczą, to mówimy, że jest ona hydrofilowa, natomiast powierzchnie niezwilżalne danymi cieczami nazywamy hydrofobowymi. Im wyższa swobodna energia powierzchniowa materiału, tym lepiej ciecz zwilża powierzchnię (ryc. 21).



Rycina 21. Schemat przedstawiający wpływ Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) materiału na zwilżalność powierzchni^[103]

W celu określenia zwilżalności powierzchni badanych próbek, przeprowadzono pomiary kąta zwilżania (Θ) metodą siedzącej kropli (statyczną), tj. w 5 sekundzie od naniesienia kropli na próbkę, oraz metodą dynamiczną, polegającą na zmierzeniu postępującego (rosnącego) kąta zwilżania w trakcie dozowania kropli, a następnie kąta

cofającego (malejącego) w trakcie cofania tłoka i zasysania kropli z powrotem do strzykawki. Dodatkowo określono w ten sposób histerezę kąta, tj. różnicę między rosnącym a malejącym kątem zwilżania.

W celu zmierzenia kąta metodą statyczną, zastosowano układ pomiarowy składający się z goniometru Surfens Universal (OEG, Niemcy) (ryc. 22) oraz komputera z oprogramowaniem Surfens 4.5.



Rycina 22. Goniometr Surfens Universal (OEG, Niemcy)

Krople pomiarowe o objętości 1,5 μl cieczy osadzano na powierzchni badanych próbek, przy zachowaniu każdorazowo minimalnej (tej samej) wysokości igły nad powierzchnią. Automatyczne pomiary kąta zwilżania w serii 10 pomiarów dla każdej próbki, dokonywano po upływie 5 s od momentu osadzenia kropli cieczy na powierzchni. Pomiary realizowano w temperaturze standardowej 289K (25°C).

Do obliczeń Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) i jej składowych, tj. polarnej i dyspersyjnej wykorzystano metodę Owens-Wendta, która polega na przeprowadzeniu pomiarów kąta zwilżania za pomocą dwóch cieczy, jednej polarnej a

drugiej niepolarnej. Metoda zakłada, że Swobodna Energia Powierzchniowa (γ_S) ciała stałego jest sumą składowej dyspersyjnej (γ_S^d) i polanej (γ_S^p) zgodnie z poniższymi równaniami:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}$$

gdzie:

$\gamma_{S/L}^d$ - składowa dyspersyjna ciała stałego/cieczy,

$\gamma_{S/L}^p$ - składowa polarna ciała stałego/cieczy,

θ - kąt zwilżania.

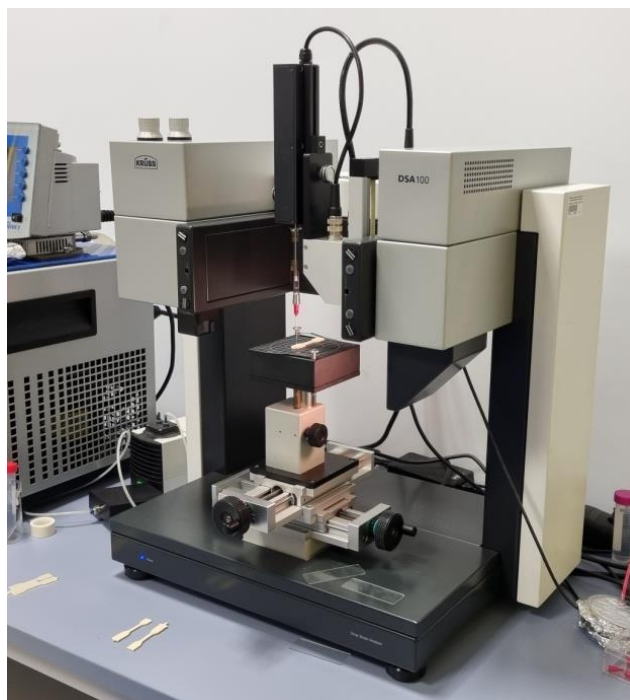
W metodzie należy tak dobrać ciecze aby jedna miała dużą wartość γ_L^d i małą γ_L^p . Dlatego w badaniach użyto wody destylowanej (ciecz polarna) i diiodometanu (ciecz dyspersyjna) jako cieczy pomiarowych (tab. 5).

Tabela 5. Wartości SEP poszczególnych składowych dla cieczy pomiarowych dla metody Owensa-Wendta

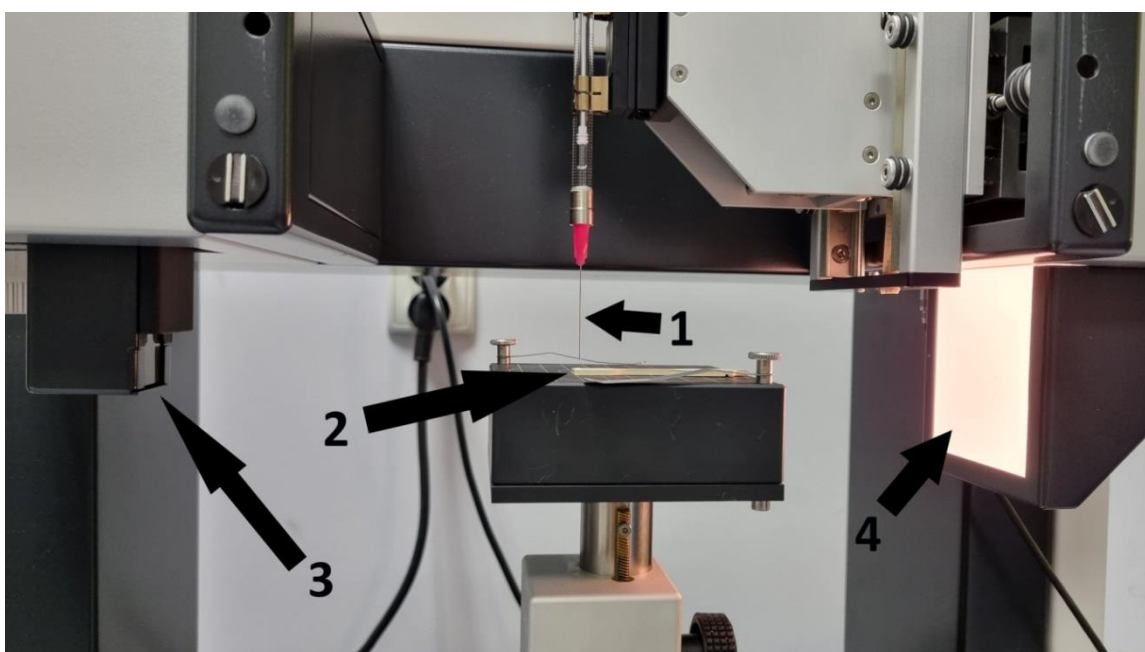
Ciecz pomiarowa	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^d [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
Dijodometan	50,8	50,8	0

W ten sposób wykonano pomiar kąta zwilżania metodą statyczną 10x krotnie na 5 próbkach z Biocetalu i 10x krotnie na 5 próbkach z BioHPP, po uprzednim odtłuszczeniu próbek alkoholem izopropylowym.

W celu określenia zwilżalności powierzchni badanych próbek, przeprowadzono również pomiary kąta zwilżania (θ) metodą dynamiczną. W tym celu zastosowano goniometr DSA 100 (Krüss, Niemcy) (ryc. 23, 24).



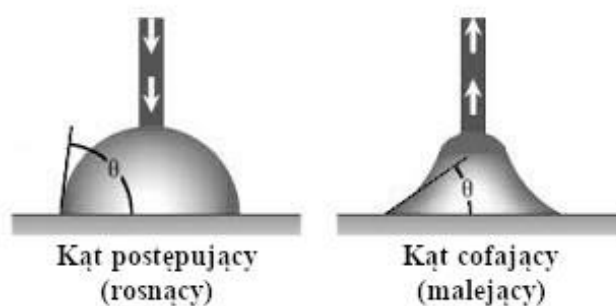
Rycina 23. Goniometr DSA 100 (Krüss, Niemcy)



Rycina 24. Schemat budowy goniometru DSA 100 (Krüss, Niemcy)

1. Mikroigła; 2. Próbkę materiału; 3. Kamera; 4. Źródło światła

Kroplę wody ultraczystej o objętości 1,5 μl osadzano na powierzchni badanych próbek, po czym zwiększano jej objętość do 10 μl . W tym czasie kamera rejestrowała obraz i mierzony był postępujący kąt zwilżania. Po osiągnięciu 10 μl objętości, strzykawka zaczęła cofać tłok i wsysać z powrotem kroplę do 2 μl cieczy, mierząc cofający kąt zwilżania (ryc. 25). Następnie wyliczona została różnica między kątem postępującym a cofającym (histereza kąta zwilżania).



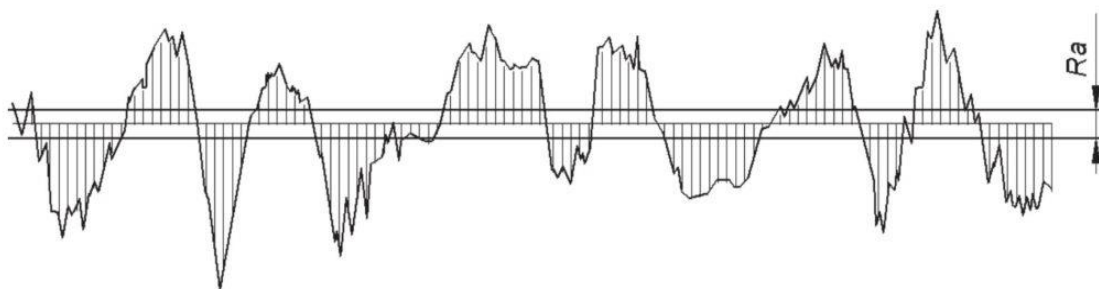
Rycina 25. Schemat przedstawiający kąt postępujący i cofający

W ten sposób wykonano pomiar kąta zwilżalności 6x krotnie na 3 próbkach z Biocetalu i 6x krotnie na 3 próbkach z BioHPP, po uprzednim odtłuszczeniu próbek alkoholem izopropylowym.

3.2.4. Badanie chropowatości powierzchni

Chropowatość jest to cecha powierzchni ciała stałego, oznaczająca rozpoznawalne optyczne lub wyczuwalne mechanicznie nierówności powierzchni, niewynikające z jej kształtu, a charakteru obróbki i użytego narzędzia. Ocena chropowatości powierzchni, w odróżnieniu od oceny falistości, wykonywana jest na krótkich odcinkach elementarnych o długości od 0,08mm do 8mm. Chropowatość wyrażana jest najczęściej za pomocą dwóch parametrów: R_a oraz R_z .

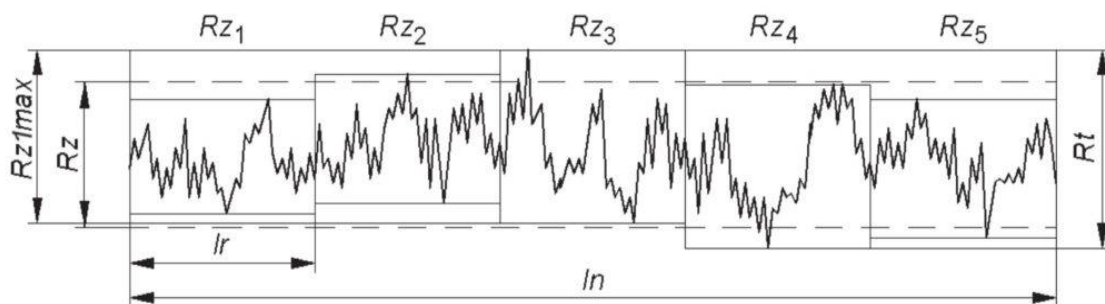
R_a – jest to średnia arytmetyczna bezwzględnych wartości rzędnych odcinka elementarnego (ryc. 26). Parametr ten słabo reaguje na miejscowe zmiany i nie daje jasnego obrazu stanu powierzchni.



Rycina 26. Schematyczne przedstawienie parametru Ra

Rz – jest to największa wysokość profilu chropowatości. Jest to suma średniej arytmetycznej wysokości pięciu najwyższych wzniesień ponad linię średnią i średniej głębokości pięciu najniższych wgłębień poniżej linii średniej (ryc. 27).

Rt – przy opisie chropowatości, podaje się również całkowitą wysokość profilu, która jest sumą wysokości najwyższego wzniesienia i głębokości najniższego wgłębienia w ramach odcinka pomiarowego (ryc. 27). Ten parametr jako jedyny jest liczony na całym odcinku pomiarowym, a nie na elementarnym.



Rycina 27. Schematyczne przedstawienie parametrów Rz i Rt.

- Rt - oznacza całkowitą wysokość profilu,
- $Rz1\ max$ - największą wysokość chropowatości,
- lr - odcinek elementarny,
- ln - odcinek pomiarowy

Wraz z pomiarem chropowatości, wykonano również obserwację topografii powierzchni próbek przy użyciu mikroskopu cyfrowego Leica DVM6 (Leica Microsystems, Niemcy). Dodatkowo, wykonano skan powierzchni próbki w celu uzyskania mapy topografii powierzchni. Pomiary chropowatości dokonano na 5 próbkach Biocetalu oraz 5 próbkach BioHPP. Przeprowadzono je przy użyciu Profilometru Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Wielka Brytania)(ryc. 28) dla odcinka pomiarowego 2,5 mm. Analizę profili chropowatości wykonano wykorzystując program TaylorProfile.



Rycina 28. Profilometr Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Wielka Brytania)

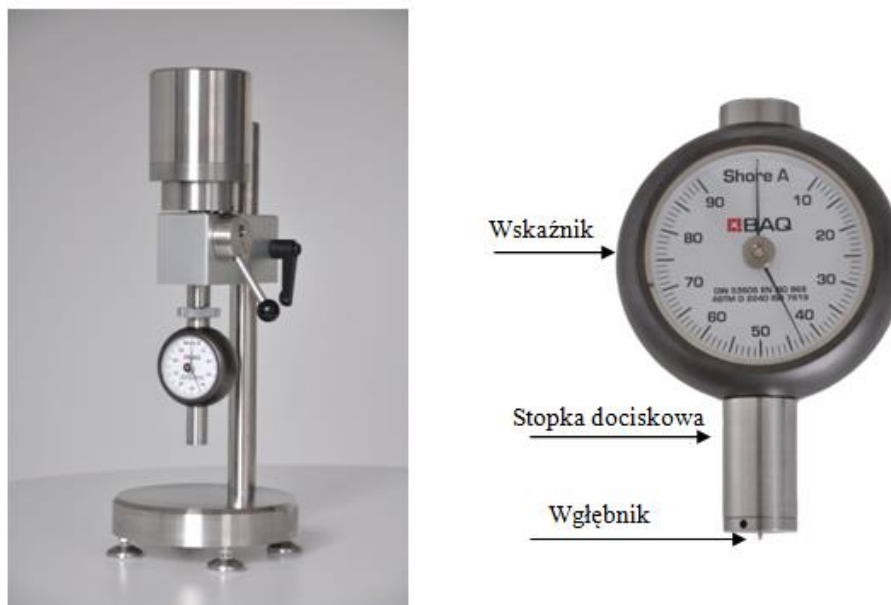
3.3. Badanie właściwości mechanicznych

3.3.1. Oznaczenie twardości

Pomiar twardości materiałów niemetalowych odbywa się metodą durometrową Shore'a zgodnie z normą PN-ISO 868, za pomocą wgłębnika według normy PN-93/C-04206. Twardościomierz Shore'a (Matbor, Polska) (ryc. 29) składa się z wgłębnika, stopki dociskowej w której znajduje się kalibrowana sprężyna oraz z wskaźnika analogowego lub cyfrowego. Wgłębnik, który w przypadku miękkich materiałów takich jak np. guma, jest zatępiony, w przypadku twardych materiałów termoplastycznych ma postać igły. Igła wypychana sprężyną podstawy wgniata się w materiał, przy czym

ustala się równowaga między naciskiem sprężyny a reakcją tworzywa. Po ustaleniu równowagi wskazówka zatrzymuje się na odpowiednim zakresie skali Shore'a (0-100)^[104,105].

Ze względu na brak uniwersalności durometrów, należy do odpowiedniej twardości materiału dobrać odpowiedni typ durometru, tj. A – do miękkich materiałów, natomiast typy C i D do materiałów o średniej twardości. Typ durometru trzeba również uwzględnić zapisując wartości zmierzonej twardości. Należy koniecznie podać typ użytego do pomiaru twardościomierza, np. ShA, ShD. Mimo, że zakres wskazań dla każdego typu wynosi 0-100 Sh, to zakres pomiarowy dla każdego typu wynosi 20-90 Sh, ponieważ wskazania w tym przedziale uznawane są za wiarygodne^[104,105].



Rycina 29. Analogowy twardościomierz Shore'a (Matbor, Polska)^[105]

Do badania użyto 10 próbek z tworzywa acetalowego oraz 10 próbek z BioHPP. W przypadku obu materiałów, użyto twardościomierza typu D. Po skalibrowaniu urządzenia i wyzerowaniu go, badano próbki dociskając wgłębnik w punkt oddalony o 5mm od każdej krawędzi uchwytu. Dociskano do momentu uniesienia stopki dociskowej wraz z obciążnikiem 5kg. Według zaleceń zastosowanej normy, wskazanie odczytano po 15 sekundach.

3.3.2. Oznaczenie udarności

Udarność to właściwość materiału, która określa jego zdolność do absorbowania energii uderzeniowej bez pęknięcia lub złamania. Materiały o wysokiej udarności są w stanie zabsorbować dużą ilość energii uderzeniowej i są często stosowane w przemyśle, gdzie są narażone na duże obciążenia uderzeniowe, takie jak elementy zawieszenia samochodów, sprężyny i inne. Udarność materiału jest określana jako energia złamania, czyli ilość energii, którą trzeba włożyć, aby złamać próbkę, odniesioną do przekroju badanej próbki. Inaczej, jest to wyrażany w kJ/m^2 iloraz pracy potrzebnej na złamanie próbki i pola przekroju poprzecznego w miejscu złamania próbki. Udarność jest również określana miarą kruchości materiału, na którą duży wpływ mają różnego rodzaju nieciągłości w materiale (np. rysy)^[106]. Badając udarność, rysy symulowane są przez wykonanie odpowiedniego dla każdej metody znormalizowanego nacięcia zwanego karbem. W badaniach własnych zbadane zostały próbki bez karbu, gdyż wykonanie takiego karbu wiązałoby się z nacięciem próbki do połowy szerokości, tj. 2mm, gdzie średnia szerokość badanych próbek wynosiła w przybliżeniu 4mm. Wykonanie karbu znacznie osłabiło by próbkę, a to spowodowałoby uzyskanie niezetelnego wyniku.

Do zbadania udarności próbek z tworzyw termoplastycznych, jak i duroplastycznych, wykorzystuje się metodę Charpy'ego. Specjalny młot typu Charpy (ryc. 30) zbudowany jest z podstawy i dwóch słupów, w których łożyskowane jest wahadło z młotem. Do słupów przymocowane są podpory, na których umieszcza się próbkę. Po zwolnieniu blokady, wahadło z młotem o określonej masie, usytuowane pierwotnie w swoim najwyższym położeniu, zamienia swą początkową energię potencjalną na energię kinetyczną. Uderzając w próbkę w najniższym swym położeniu, ostrze młota osiąga prędkość 2,9 m/s. Spadający młot łamie beleczkę z tworzywa, która pochłania odpowiednią ilość energii, a wskazówka pokazuje pracę zużytą na złamanie próbki.



Rycina 30. Młot Charpy'ego

Udarność próbek bez karbu (a_n) opisuje wzór:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \text{ [kJ/m}^2\text{]}$$

gdzie:

A_n – praca zużyta na dynamiczne złamanie próbki bez karbu, odniesiona do 1m^2 przekroju poprzecznego w miejscu złamania,

b – szerokość próbki [m],

h – wysokość próbki [m].

Według normy, stosuje się beleczki o szerokości 10 mm. Jednak ze względu na zastosowanie własnych, uniwersalnych kształtek do badań, szerokość próbki wynosiła 4mm, zaś grubość 2 mm. Oznaczenia były wykonywane na części pomiarowej kształtek, co jest dopuszczalne, gdyż pracę złamania odnosi się do rzeczywistego przekroju próbki. Do badania użyto młota o energii 5 J. W ten sposób zbadano po 10 próbek z tworzywa acetalowego i 10 próbek z BioHPP.

3.3.3. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie

Próba rozciągania materiałów jest podstawowym i najczęściej wykonywanym badaniem ich wytrzymałości mechanicznej. Polega na jednoosiowym rozciąganiu znormalizowanej próbki w przeciwnych kierunkach, przy stałej prędkości, aż do jej zerwania. W trakcie takiej próby wyznaczanymi parametrami są między innymi: wytrzymałość na rozciąganie, wyraźna lub umowna granica plastyczności, moduł sprężystości, oraz wartości wydłużeń względnych.

Wytrzymałość na rozciąganie (σ_m) jest to naprężenie odpowiadające największej sile rozciągającej F_m odniesionej do pierwotnego pola przekroju poprzecznego próbki. Opisuje to wzór:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} [MPa]$$

gdzie:

F_m – wartość największej (maksymalnej) siły [N],

S_0 – wartość początkowego pola powierzchni przekroju poprzecznego próbki [mm²].

Istotnym parametrem jest naprężenie, jakie działa na próbkę przy granicy plastyczności (σ_y), ale również określa się naprężenie przy zerwaniu (σ_B).

Granica plastyczności (σ_y) jest to takie naprężenie, przy którym materiał zostaje trwale odkształcony, tj. zaczynają powstawać nieodwracalne, mikroskopijne odkształcenia plastyczne. Za umowne kryterium do określenia tej granicy przyjmuje się trwałe odkształcenie względne równe 0,002. Granica plastyczności opisywana jest również jako pierwsze naprężenie, przy którym wzrost wydłużenia nie powoduje wzrostu naprężenia. Opisując parametr granicy plastyczności, istotne jest przy jakim naprężeniu i wydłużeniu względnym występuje. Granicą sprężystości jest natomiast takie naprężenie, po przekroczeniu którego materiał nie powraca do pierwotnego kształtu po usunięciu naprężenia. Granicę plastyczności opisuje wzór:

$$\sigma_y = \frac{F_y}{S_0} [MPa]$$

gdzie:

F_y – wartość siły odpowiadającej umownej granicy plastyczności [N]

S_0 – wartość początkowego pola powierzchni przekroju poprzecznego próbki [mm^2]

Wydłużenie względne (ε) jest to wyrażony w procentach (%) stosunek wzrostu długości do długości początkowej odcinka pomiarowego. Wyrażony jest wzorem:

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta l_x}{l_0} * 100\%$$

gdzie:

ε_x – wydłużenie względne,

Δl_x – odkształcenie bezwzględne [m],

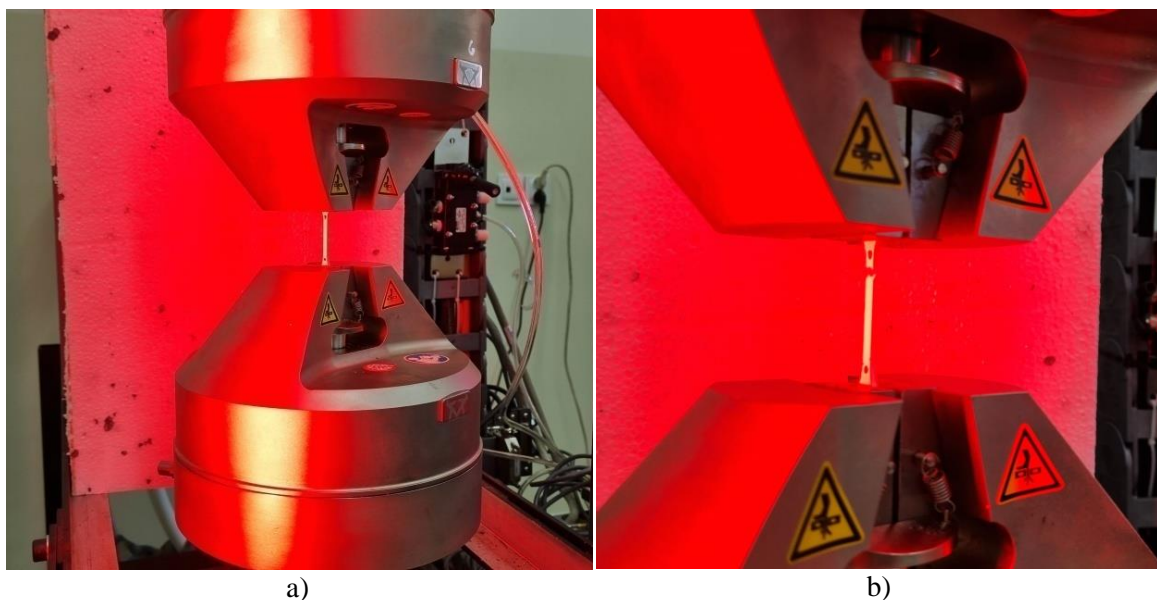
l_0 – początkowa długość odcinka pomiarowego [m].

Wydłużenie względne może być zmierzone przy granicy plastyczności (ε_y), przy zerwaniu (ε_B) oraz przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym (ε_M) co odpowiada wydłużeniu w punkcie odpowiadającym wytrzymałości na rozciąganie.

Moduł sprężystości zwany jest inaczej modułem odkształcalności liniowej lub współczynnikiem sprężystości podłużnej. Wielkość ta określa sprężystość materiału przy jego rozciąganiu i ściskaniu. Wyraża zależność względnego odkształcenia liniowego (ε) materiału od naprężenia (σ) jakie w nim występuje.

Wydłużenie względne przy zerwaniu (ε_B) jest to maksymalna wartość odkształcenia liniowego jakie osiąga próbka w momencie zerwania.

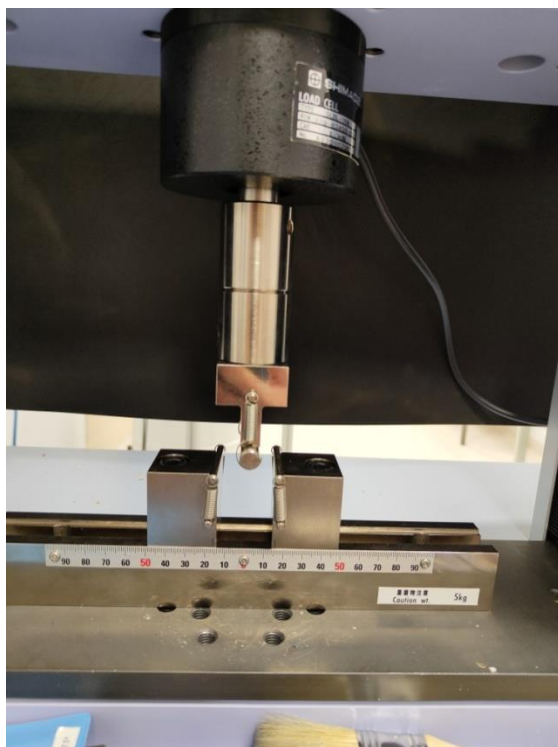
Badanie wytrzymałości na rozciąganie wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej ElectroPuls E10000 firmy Instron (Niemcy) (ryc. 31). Do badania użyto 8 próbek z Biocetalu oraz 8 z BioHPP. Prędkość rozciągania wynosiła 5mm/min.



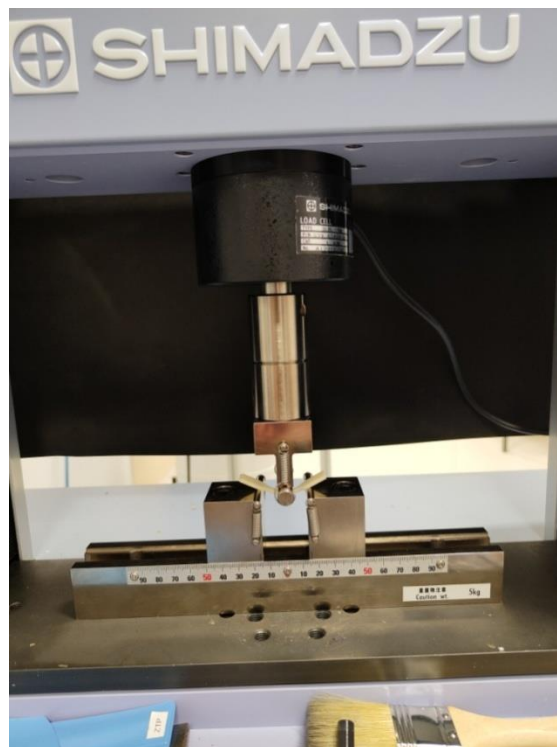
Rycina 31. Maszyna wytrzymałościowa ElectroPuls E10000 (Instron, Niemcy): a) w trakcie pracy; b) po pęknięciu próbki

3.3.4. Oznaczenie wytrzymałości na zginanie

Próbę zginania stosuje się do określenia właściwości mechanicznych materiału lub do określenia podatności do odkształceń plastycznych pod wpływem siły gnącej. Badaną próbkę leżącą na podporach poddaje się trzypunktowemu zginaniu do momentu pęknięcia kształtki lub do osiągnięcia maksimum naprężenia. Podczas badania mierzy się siłę przyłożoną do kształtki. Badanie wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Autograph AG-Xplus firmy Shimadzu (Japonia)(ryc. 32).



a)



b)

Rycina 32. Maszyna wytrzymałościowa firmy Shimadzu: a) bez próbki; b) w trakcie pracy

Naprężenie zginające wyrażane symbolem σ_f jest to naprężenie nominalne na zewnętrznej powierzchni próbki w środku między podporami. Obliczane jest według wzoru:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \text{ [MPa]}$$

gdzie:

F – jest przyłożoną siłą [N],

L – jest rozstawem podpór [mm],

b – jest szerokością kształtki [mm],

h – jest grubością kształtki [mm].

Odształcenie zginające przy wytrzymałości podczas zginania (\mathcal{E}_{fM}), jest to cząstkowa zmiana długości elementu górnej powierzchni kształtki między podporami,

mierzona przy maksymalnym naprężeniu zginającym. Wyrażany jest jako stosunek bezwymiarowy, lub w procentach.

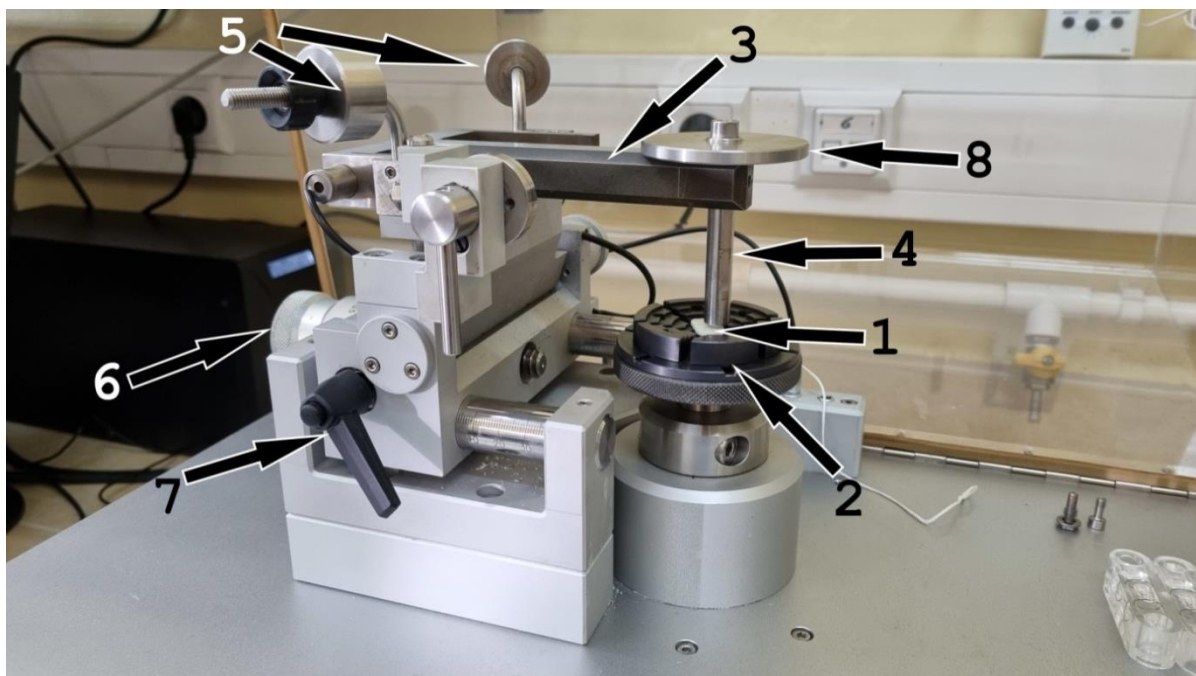
Podczas badania na zginanie materiałów, określane jest maksymalne naprężenie zginające i odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu.

Do badania wytrzymałości użyto 5 próbek z Biocetalu oraz 5 z BioHPP. Rozciągano je z prędkością 1mm/min przy rozstawie podpór 32mm. Badanie zostało przerwane po osiągnięciu naprężenia maksymalnego. Próbki nie uległy zniszczeniu, natomiast uległy trwałemu odkształceniu.

3.3.5. Badanie zużycia ściernego

W jamie ustnej, w trakcie żucia dochodzi do tarcia materiałów protetycznych o resztkowe użębienie oraz o pokarm. Dochodzi do zużywania się materiałów, a w konsekwencji nawet do niszczenia się protez stomatologicznych.

Celem badania tribologicznego była analiza podatności na zużycie ściernie Biocetalu oraz BioHPP w warunkach tarcia suchego oraz w obecności cieczy imitującej ludzką ślinę („na mokro”) uwzględniając czynniki wpływające na podatność na zużycie materiału. Porównano prędkość zużycia powierzchni. Badanie wykonane zostało na tribometrze firmy CSM Instruments SA (ryc. 33). W badaniu sferyczna, ceramiczna przeciwpróbka dociskana była do próbki z dokładnie znaną siłą 2N. Przeciwpróbka zamontowana była na sztywnym uchwycie, który stanowi beztarciowy przekaźnik siły. Współczynnik tarcia jest określany poprzez pomiar odkształcenia elastycznego ramienia. Współczynnik zużycia ściernego (*ang. wear rate*) próbki obliczony jest z objętości materiału, który podczas testu uległ wytarciu (*ang. wear volume*).



Rycina 33. Schemat przedstawia budowę tribometru CSM Instruments (Stany Zjednoczone). Po uruchomieniu komputera i programu sterującego urządzeniem, umieszcza się badaną próbkę (1) w uchwycie (2), a w ramieniu (3) mocuje się uchwyt do trzymania ceramicznej kulki (4), która została przed badaniem oczyszczona za pomocą alkoholu izopropylowego. Przed rozpoczęciem pomiaru, należy wypoziomować i zrównoważyć ramię (3) tribometru za pomocą odważników (5). Po ustawieniu odpowiedniego promienia po jakim będzie poruszała się przeciwpróbka (kulka ceramiczna) należy odpowiednio ustawić pokrętko śruby mikrometrycznej (6), a następnie zablokować je zaciskiem (7). Następnie mocuje się odpowiednie obciążenie (8) oraz rozpoczyna badanie

W efekcie przeprowadzonego badania wyznaczano prędkość zużycia. Jednym ze sposobów jej określenia jest obliczenie właściwej szybkości zużycia K , na podstawie wzoru:

$$K = V / (F_n * s) \text{ [m}^3\text{/N*m]}$$

gdzie:

K – szybkość zużycia [$\text{m}^3\text{/N*m}$],

V – objętość śladu zużycia [m^3],

F_n – obciążenie normalne [N],

s – całkowita droga tarcia [m].

Wartość obciążenia normalnego została dobrana w oparciu o właściwości mechaniczne dwóch materiałów trących przy założeniu kontaktu punktowego (kulka jako przeciwpróbka), w oparciu o równanie Hertza (tab. 6):

Tabela 6. Parametry badania zużycia ściernego

Próbka: Biocetal	Przeciwpróbka: Al₂O₃
Moduł E ~ 3 GPa; Współczynnik Poissona 0,35; Promień krzywizny: 0 dla płaskiej próbki	Moduł E ~ 370 GPa; Współczynnik Poissona 0,22; Promień krzywizny: 3 mm (0,003 m) dla średnicy kulki 6 mm
Dla obciążenia 1N – średni nacisk kontaktowy: 0,04 GPa (40 MPa), max nacisk kontaktowy 0,06 GPa (60 MPa) Dla obciążenia 2N – średni nacisk kontaktowy: 0,05 GPa (50 MPa), max nacisk kontaktowy 0,08 GPa (80 MPa) Maksimum naprężenia przy rozciąganiu 67 – 70 MPa	
Próbka: BoHPP	Przeciwpróbka: Al₂O₃
Moduł E ~ 5,5 GPa; Współczynnik Poissona 0,37; Promień krzywizny: 0 dla płaskiej próbki	Moduł E ~ 370 GPa; Współczynnik Poissona 0,22; Promień krzywizny: 3 mm (0,003 m) dla średnicy kulki 6 mm
Dla obciążenia 1N – średni nacisk kontaktowy: 0,06 GPa (60 MPa), max nacisk kontaktowy 0,09 GPa (90 MPa) Dla obciążenia 2N – średni nacisk kontaktowy: 0,08 GPa (80 MPa), max nacisk kontaktowy 0,12 GPa (120 MPa) Naprężenia przy granicy plastyczności 85 – 87 MPa; Naprężenia maksymalne nie większe niż 90 MPa	

Parametry procesu:

Prędkość obrotowa próbki pomiarowej: 60 rpm;

Obciążenie normalne: 2N;

Całkowita droga tarcia (*total sliding distance*): 5000m;

Promień przeciwpróbki: 2,997mm.

Objętość śladu zużycia wyliczona została ze wzoru:

$$V = P_p * \pi * D_{\text{sr}}$$

gdzie:

P_p – pole powierzchni przekroju [μm^2],

π – liczba Pi (~3,1415),

D_{sr} – średnica wytartego okręgu [mm].

Średnice zewnętrzne i wewnętrzne wszystkich próbek zostały zmierzone za pomocą aparatu cyfrowego KEYENCE (Osaka, Japonia). Przekroje śladów zużycia zmierzone zostały przy pomocy mikroskopu cyfrowego tej samej firmy. Zostały również wykonane pomiary na optycznej maszynie współrzędnościowej STRATO-Apex 574 CNC CMM (firmy Mitutoyo, Kawasaki, Japonia) z możliwością pomiaru topografii metodą interferencyjną.

W badaniu użyto po trzy próbki BioHPP i Biocetalu w warunkach „na sucho” oraz po dwie próbki każdego materiału w warunkach „na mokro”, przy zastosowaniu preparatu sztucznej śliny Kserostemin (Aflofarm).

3.4. Badanie mikrobiologiczne

Celem badania była ocena adhezji bakterii i grzybów z rodzaju *Candida albicans* do powierzchni badanych materiałów stosowanych w wykonawstwie protez stomatologicznych.

Przeprowadzono badania na 5 gatunkach mikroorganizmów testowych: *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *E.coli*, *Pseudomonas aeruginosa* oraz *Candida albicans*. Szczepy wysiewano na odpowiednie podłoża, a po 18 godzinnej

hodowli szczepy zawieszano w roztworze fizjologicznym soli. W każdej zawieszynie z mikroorganizmami umieszczano po jednej, wyjąłowanej próbce z materiału protetycznego. Próbę kontrolną stanowiły próbki zawieszane w soli fizjologicznej. Płytki z zawiesiną bakteryjną i drożdżami oraz kontrolne inkubowano przez 60 minut w 37°C, wstrząsając zawieszinę co 15 minut (ryc. 34). Po inkubacji próbki przemywano trzykrotnie w roztworze NaCl. Wyjęte i osuszone płytki przekładano na 1 minutę do podłoża bakteriologicznych (ryc. 35). Hodowle inkubowano przez 24 godziny w 37°C, po czym zliczono kolonie wyrosłe w miejscu odcisku. Badanie wykonano w 3 powtórzeniach, na 6 próbkach każdego materiału, w tym jednej próbce kontrolnej. Oceniano przyleganie oraz liczbę koloni na poszczególnych materiałach.



Rycina 34. Przykładowa próbka Biocetalu po etapie inkubacji przez 60 minut w 37°C



Rycina 35. Wyjęte i osuszone próbki przełożone na 1 minutę do podłoża bakteriologicznych

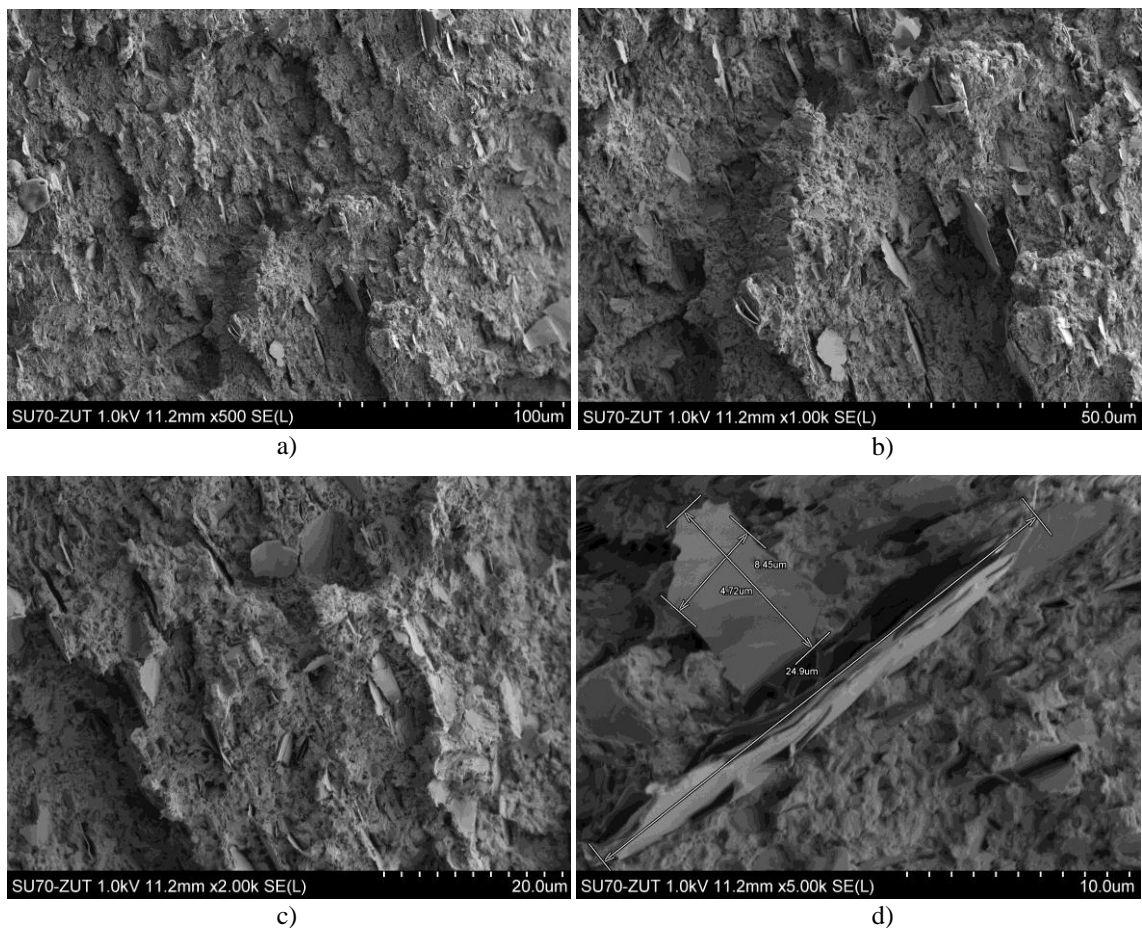
4. METODY ANALIZY STATYSTYCZNEJ

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach oraz wykresach, dla każdego eksperymentu i materiału. Dla każdej zmiennej przedstawiono użytą ilość próbek, wartość minimalną i maksymalną z pomiarów, medianę, pierwszy i trzeci kwartyl, średnią, odchylenie standardowe i błąd standardowy. Celem oceny normalności rozkładu badanych zmiennych zastosowano test Shapiro Wilka. W przypadku stwierdzenia odstępstw od rozkładu normalnego dokonano oceny zmiennej pod kątem występowania wartości odstających z pomocą analizy wykresu Q-Q oraz testu Grubbsa. W przypadku braku istotnego odstępstwa rozkładu zmiennych od rozkładu normalnego w obu grupach do porównań między grupami zastosowano test T-studenta. Założenie o jednorodności wariancji weryfikowano przy pomocy testu Levene'a, w razie braku jego spełnienia zastosowano test T-studenta z poprawką Welcha. Analizę wykonano w języku R w środowisku RStudio z użyciem pakietu tidyverse. Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne statystycznie przy wartości $p < 0,05$.

V. WYNIKI

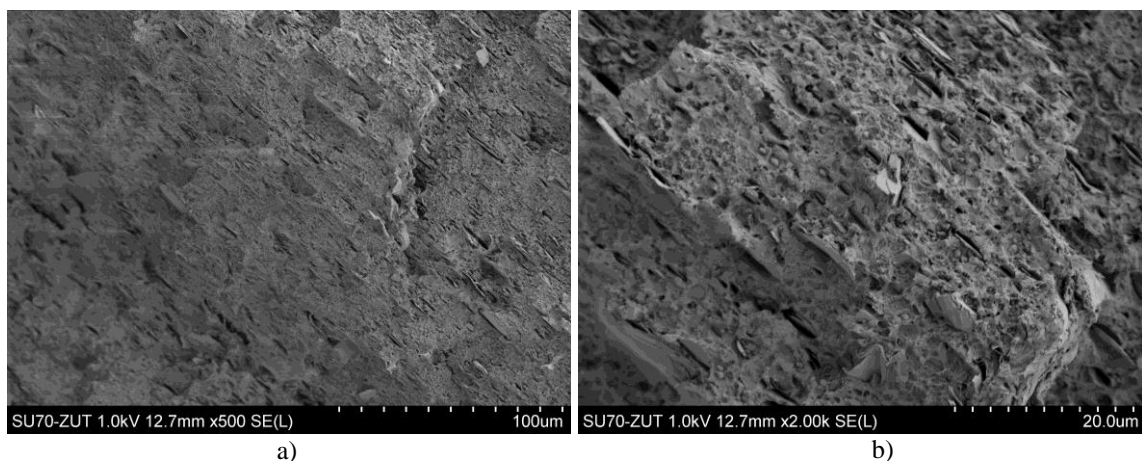
1. ANALIZA STRUKTURY ZA POMOCĄ SKANINGOWEGO MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO

Podczas obserwacji próbki BioHPP pod mikroskopem, można zauważyć skupiska mikrowypełniacza ceramicznego (ryc. 36, 37). Występują one w postaci „klastrow”, czyli posklejanych płytek o rozmiarze kilku do kilkunastu mikrometrów. W przypadku Biocetalu widoczna jest bardziej homogenna struktura (ryc. 38).

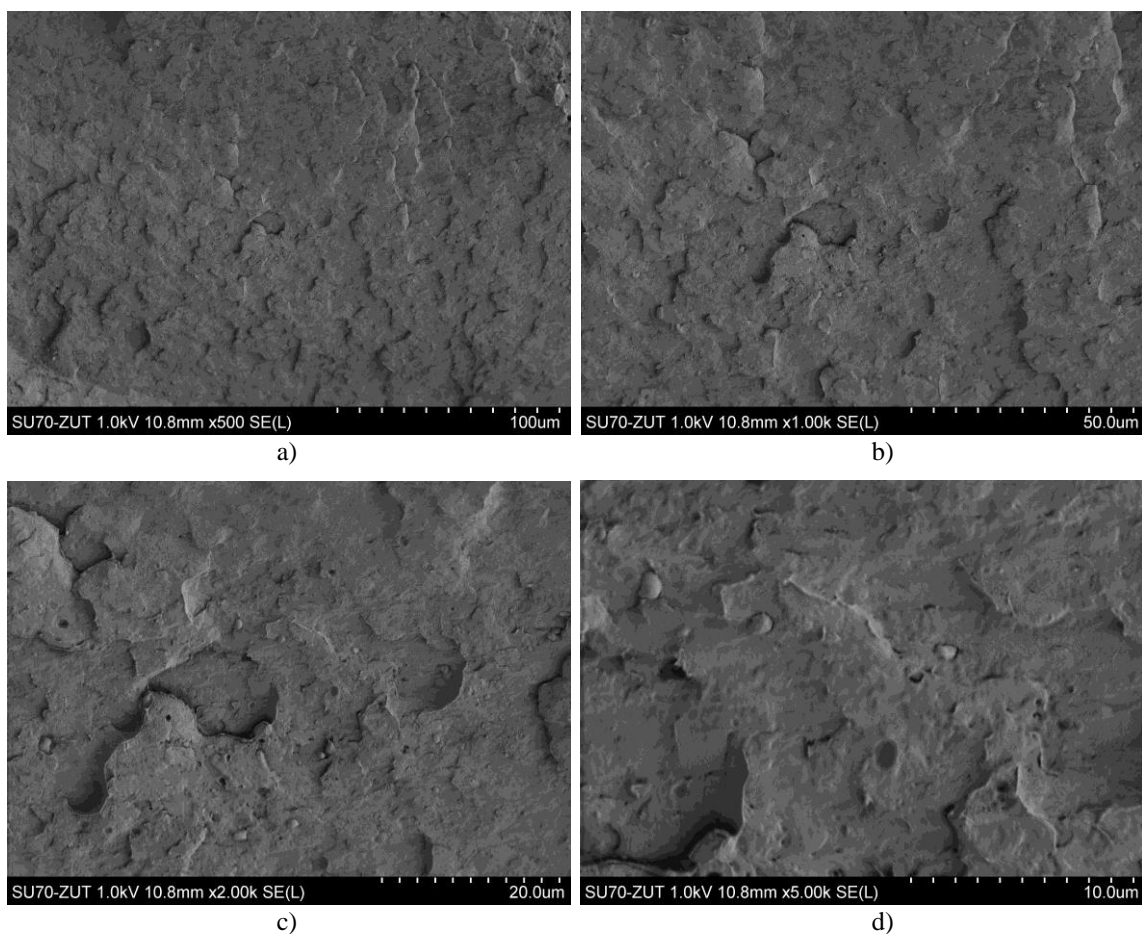


Rycina 36. Próbką BioHPP. Widoczne są skupiska mikrowypełniaczy ceramicznych.

- a) Przybliżenie x500; b) przybliżenie x1000; c) przybliżenie x2000;
d) przybliżenie x5000



Rycina 37. Mikroskopowy obraz przeciwnej części kruchego przełomu BioHPP. Widoczne są wgnęki po odłamanych klastrach mikrowypełniacza ceramicznego.
 a) Przybliżenie x500; b) przybliżenie x2000



Rycina 38. Mikroskopowy obraz próbki Biocetalu. Widoczna jest bardziej homogenna powierzchnia materiału w porównaniu z BioHPP.
 a) Przybliżenie x500; b) przybliżenie x1000;
 c) przybliżenie x2000; d) przybliżenie x5000

Różnica między badanymi materiałami polega na tym, że POM jest homopolimerem a BioHPP kompozytem, dlatego różnią się strukturą przełamów. Cząstki napelnacza mają strukturę płytkową, różnią się rozmiarami powierzchni i rozłożone są dość jednorodnie, choć obserwowane są też większe skupiska. Natomiast topografia przekroju POM wynika z natury pękania. W przypadku tego materiału nie ma cząstek, a obserwowane wtrącenia sferyczne mogą być cząstkami katalizatorów lub innych dodatków uszlachetniających.

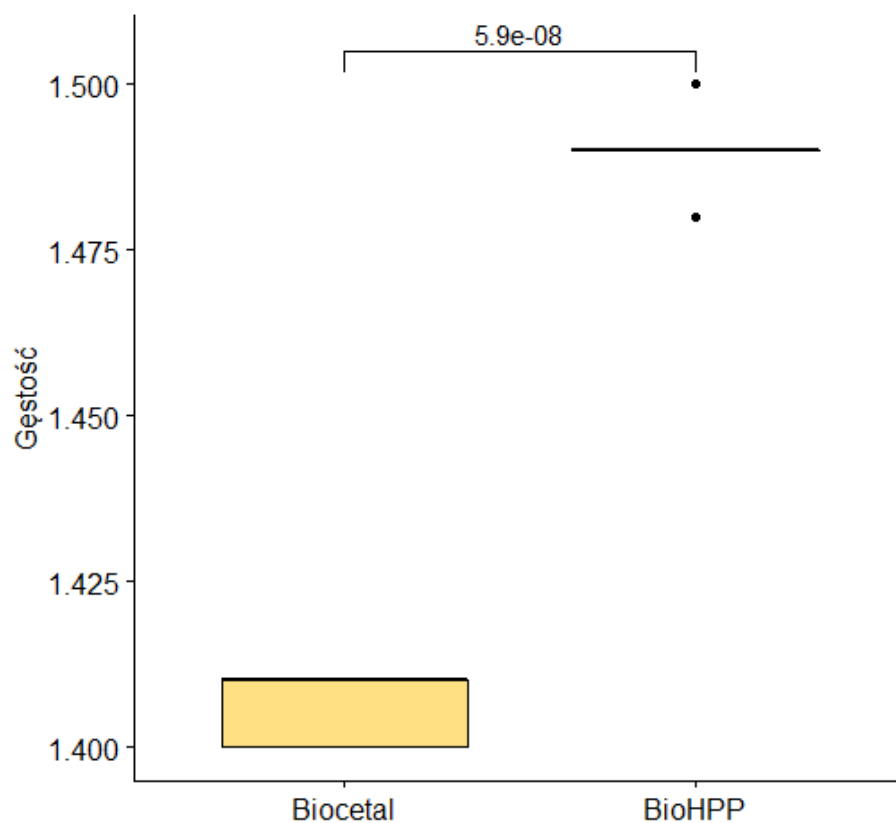
2. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MATERIAŁÓW

2.1. Wyniki badań gęstości

Tabela 7. Analiza statystyczna wyników oznaczenia gęstości

Gęstość										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	1,40	1,41	1,41	1,40	1,41	1,41	0,01	0,002	t=-21
BioHPP	5	1,48	1,50	1,49	1,49	1,49	1,49	0,01	0,003	p<0,0001

Zaobserwowano istotnie wyższą gęstość materiału BioHPP w porównaniu do Biocetalu. Średnia gęstość BioHPP wynosiła $1,49 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$, podczas gdy średnia gęstość Biocetalu wynosiła $1,41 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$ (tab. 7, ryc. 39). Wyższa gęstość BioHPP może wynikać również z obecności napelnacza ceramicznego.

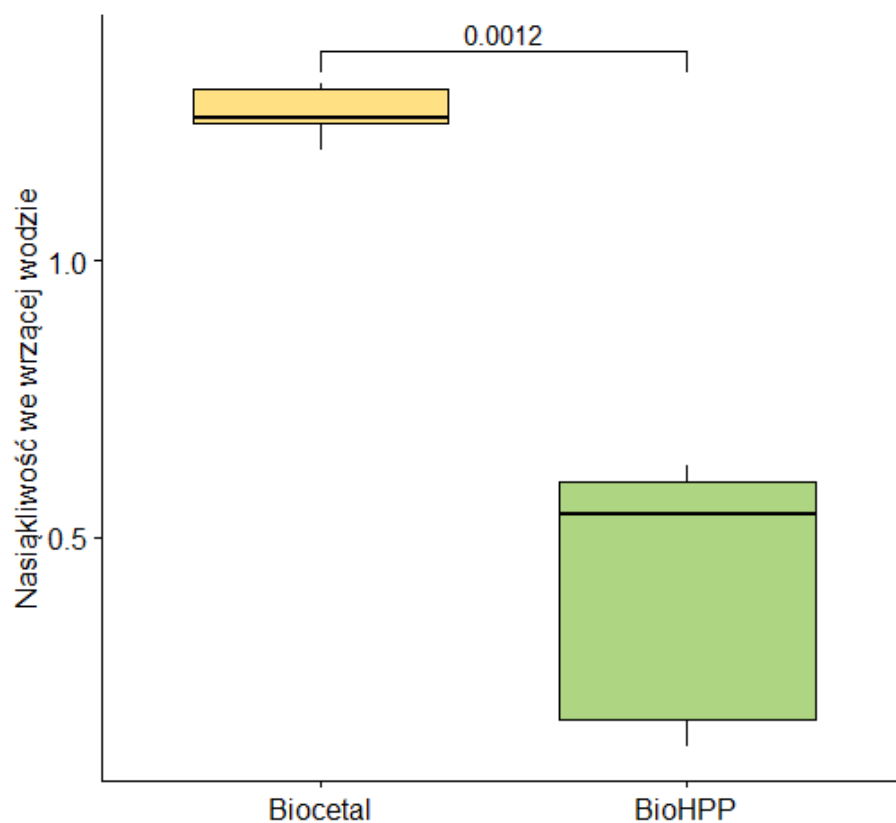


Rycina 39. Wykres przedstawiający porównanie gęstości materiałów

2.2. Wyniki badań nasiąkliwości we wrzącej wodzie

Tabela 8. Analiza statystyczna wyników oznaczenia nasiąkliwości we wrzącej wodzie

Nasiąkliwość we wrzącej wodzie										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	1,20	1,32	1,26	1,25	1,31	1,27	0,05	0,02	t=7,62
BioHPP	5	0,12	0,63	0,54	0,17	0,60	0,41	0,25	0,11	p=0,002

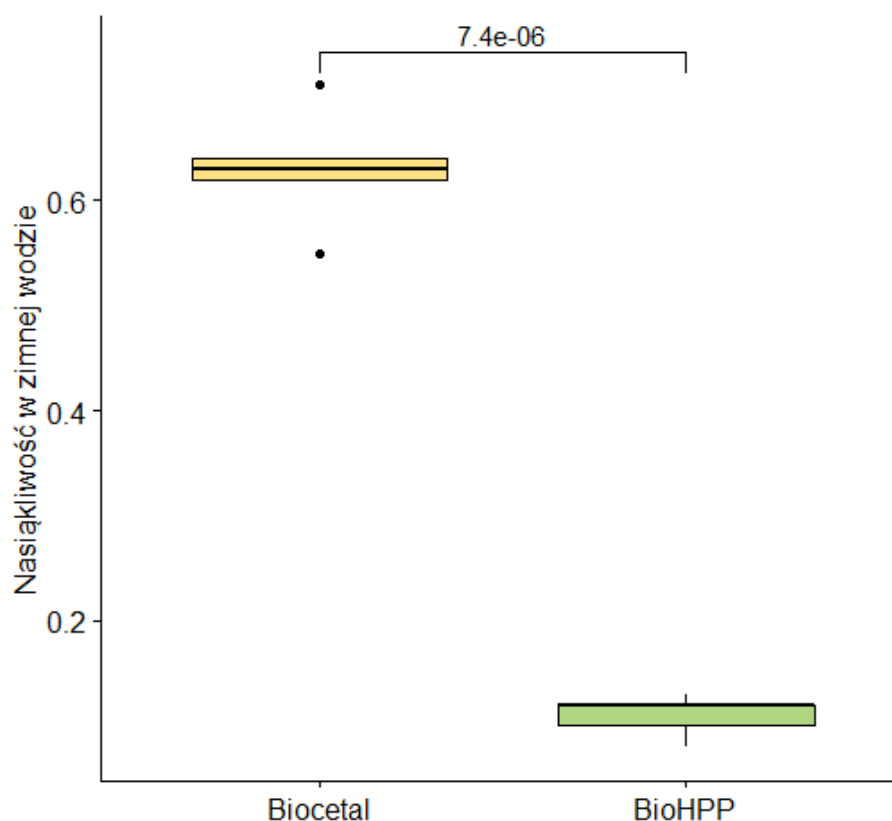


Rycina 40. Wykres przedstawiający porównanie nasiąkliwości materiałów we wrzącej wodzie [% przyrost wagi]

2.3. Wyniki badań nasiąkliwości w zimnej wodzie

Tabela 9. Analiza statystyczna wyników oznaczenia nasiąkliwości w zimnej wodzie

Nasiąkliwość w zimnej wodzie										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	0,55	0,71	0,63	0,62	0,64	0,63	0,06	0,03	t=19,2
BioHPP	5	0,08	0,13	0,12	0,10	0,12	0,11	0,02	0,01	p<0,0001



Rycina 41. Wykres przedstawiający porównanie nasiąkliwości materiałów w zimnej wodzie [% przyrost wagi]

Zarówno w zimnej, jak i gorącej wodzie Biocetal cechował się istotnie wyższymi wartościami nasiąkliwości niż BioHPP. Średni procentowy przyrost masy we wrzącej wodzie wynosił odpowiednio $1,27 \pm 0,05\%$ oraz $0,41 \pm 0,25\%$ dla Biocetalu i BioHPP (tab. 8,10, ryc. 40), natomiast w zimnej wodzie wartość procentowa przyrostu masy wynosiła odpowiednio $0,63 \pm 0,05\%$ oraz $0,11 \pm 0,02\%$ dla Biocetalu i BioHPP (tab. 9,10, ryc. 41).

Tabela 10. Podsumowanie uzyskanych wyników badań fizykochemicznych

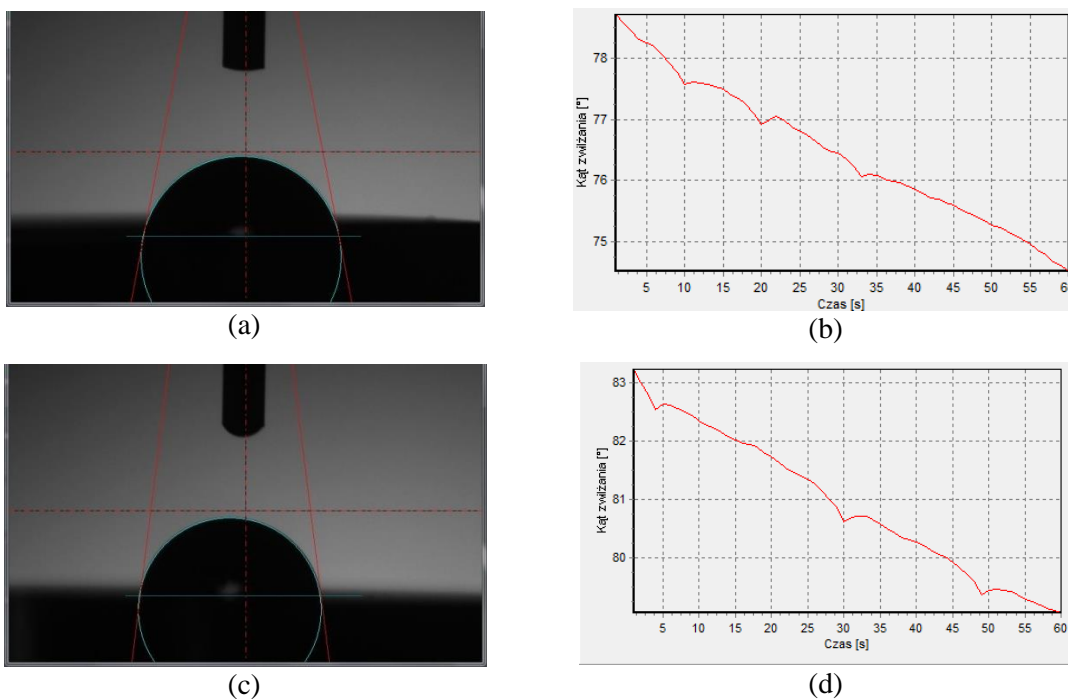
	Średnia gęstość [g/cm ³]	Nasiąkliwość we wrzącej wodzie [%]	Nasiąkliwość w zimnej wodzie [%]
Biocetal	$1,41 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,06$
BioHPP	$1,49 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,25$	$0,11 \pm 0,02$

2.4. Wyniki badań kąta zwilżania materiałów

Wyznaczone średnie wartości kąta zwilżania wodą destylowaną są mniejsze niż 90° (tab. 11, ryc. 42). Na podstawie obliczeń swobodnej energii powierzchniowej wykazano, że średnie wartości dla obu grup testowych Biocetalu oraz BioHPP mieszczą się w zakresie od 40 do 42 mJ/m^2 oraz wykazują zwiększone powinowactwo do grup dyspersyjnych SEP (tab. 11).

Statyczny kąt zwilżania dla Biocetalu i BioHPP był wykonany przy użyciu dwóch cieczy - wody i diiodometanu. Uzyskane wartości wynosiły odpowiednio 85° i 84° w przypadku wody dla Biocetalu i BioHPP, oraz 40° i 37° w przypadku diiodometanu dla Biocetalu i BioHPP.

Dodatkowo w ramach potwierdzenia prawidłowości pomiaru wykonano pomiar kąta zwilżania w czasie 60 sekund wodą destylowaną (ryc. 42 b,d). W czasie 60 sekund nie zanotowano znaczącej zmiany wartości kąta zwilżania, co świadczy o prawidłowości wykonanego pomiaru i stabilności postawionej kropli.



Rycina 42. Przykładowe wyniki pomiarów kąta zwilżania wodą destylowaną: (a) Biocetal – kropla pomiarowa, (b) Biocetal – wykres zmian kąta zwilżania w funkcji czasu, (c) BioHPP – kropla pomiarowa, (d) BioHPP – wykres zmian kąta zwilżania w funkcji czasu

Tabela 11. Zestawienie uzyskanych wyników statycznego kąta zwilżania i Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) w 5 sekundzie badania

	Kąt zwilżania [°]		Swobodna Energia Powierzchniowa [mJ/m ²]		
	Woda destylowana	Dijodometan	γ	γ_s^p	γ_s^d
Biocetal	85±2	40±1	40±0,3	2±0,7	38±0,6
BioHPP	84±3	37±1	42±0,7	2±1	40±1,7

W tabeli 12 zawarto wyniki badania dynamicznego kąta zwilżania, w którym określono postępujący (rosnący) i cofający (malejący) kąt zwilżania oraz wyznaczano histerezę kąta.

Tabela 12. Zestawienie wyników dynamicznego kąta zwilżania

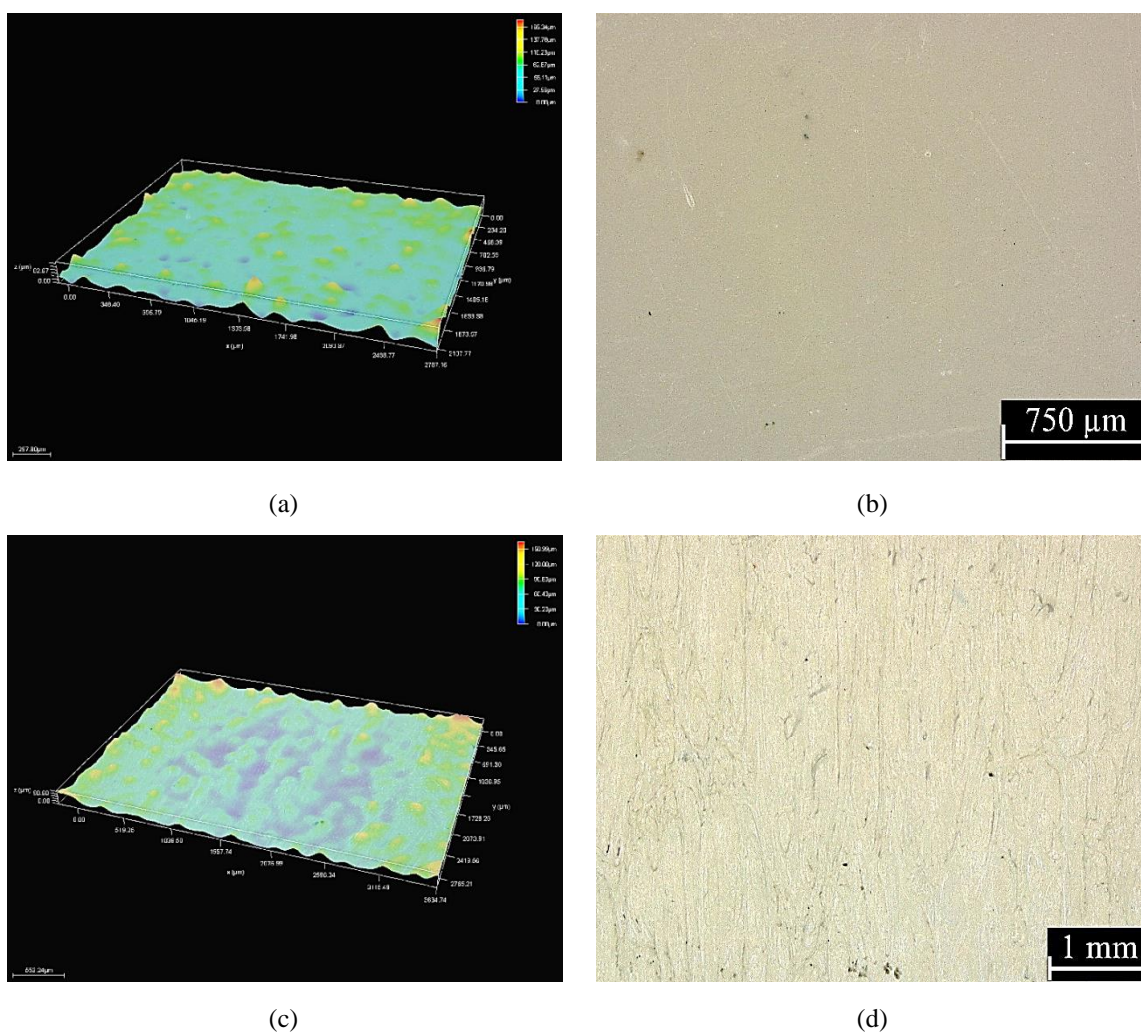
Material	Postępujący kąt [°]	Cofający kąt [°]	Histereza kąta [°]
Biocetal	85±3	52±3	33
BioHPP	91±3	47±4	44

Zaobserwowano różnicę pomiędzy statycznym (tab. 11) a dynamicznym (tab. 12) kątem zwilżania materiałów. Wpływ na tę różnicę może mieć swobodna energia powierzchniowa (SEP) materiałów oraz chropowatość materiałów.

3. ANALIZA CHROPOWATOŚCI I TOPOGRAFII POWIERZCHNI MATERIAŁÓW

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji i analiz mikroskopowych przy użyciu mikroskopu cyfrowego Leica DVM6 (Leica Microsystems, Niemcy), wykazano, że powierzchnia próbki Biocetalu była równomierna oraz pozbawiona wad.

W przypadku próbek materiału BioHPP uwidoczniono obecność większej niejednorodności powierzchni badanej, co wynika ze struktury materiału: jest on kompozytem, zawiera cząstki o geometrii płytkowej i wymiarach mikrometrycznych (ryc. 43).



Rycina 43. Powierzchnia próbek Biocetalu x100 (a i b) oraz BioHPP x75 (c i d)

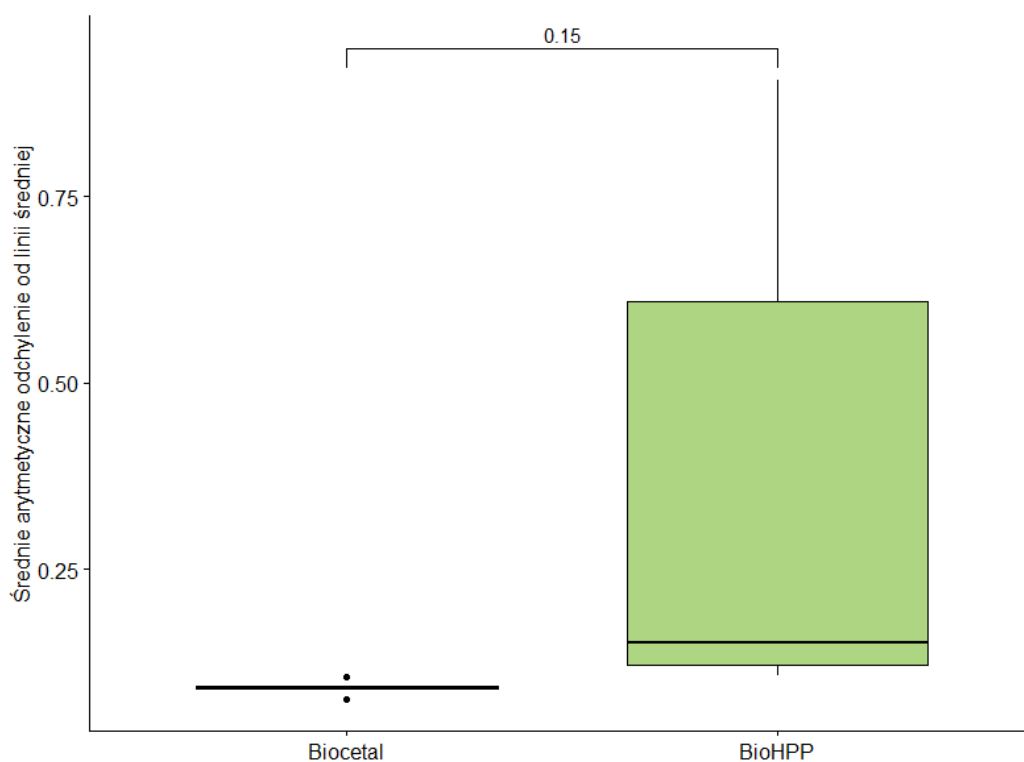
Tabela 13. Wyniki pomiarów chropowatości

Material	R_a [μm]	R_z [μm]	R_t [μm]
Biocetal	$0,09 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,09$	$1,07 \pm 0,22$
BioHPP	$0,38 \pm 0,19$	$2,03 \pm 1,46$	$2,76 \pm 2,20$

Tabela 14. Wyniki oznaczenia średniej arytmetycznej odchylenia od linii średniej chropowatości (R_a)

Oznaczenie średniej arytmetycznej odchylenia od linii średniej chropowatości										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	0,08	0,11	0,09	0,09	0,09	0,09	0,01	0,01	t=-1,78
BioHPP	5	0,11	0,91	0,15	0,12	0,61	0,38	0,19	0,16	p=0,150

Nie zaobserwowano istotnej różnicy między Biocetalem a BioHPP ze względu na średnią arytmetyczną odchylenia od linii średniej chropowatości (R_a) (tab. 14, ryc. 44).

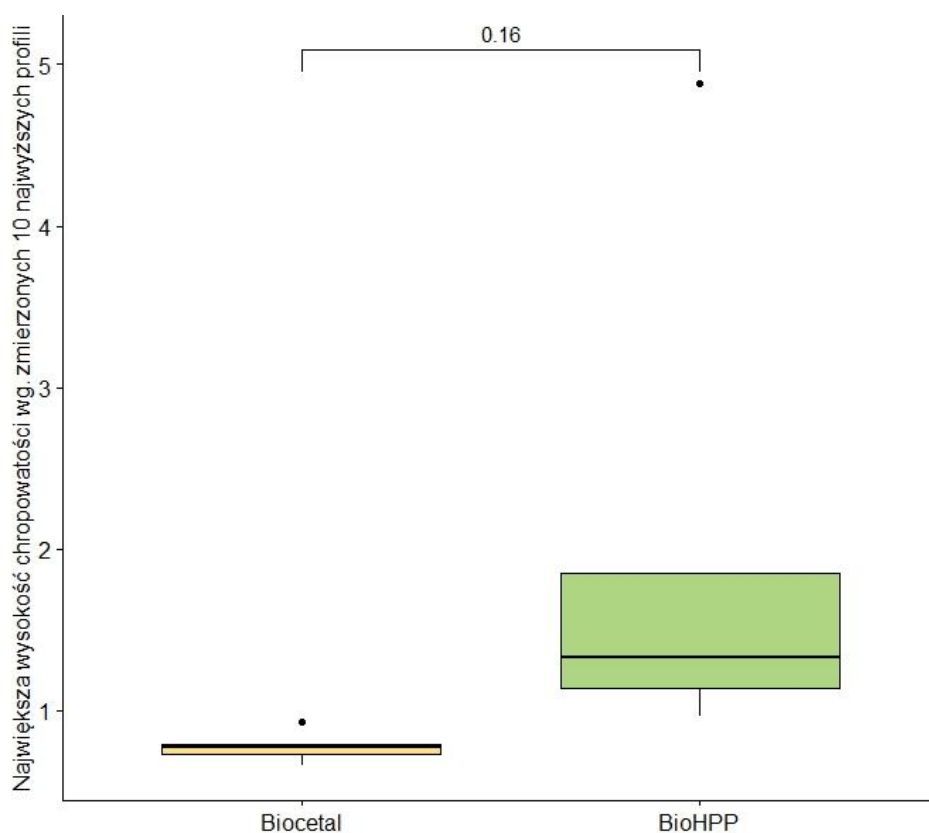


Rycina 44. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na średnie arytmetyczne odchylenie od linii średniej chropowatości

Tabela 15. Wyniki oznaczenia największej wysokości chropowatości według zmierzonych 10 najwyższych profili (R_z)

Oznaczenie największej wysokości chropowatości według zmierzonych 10 najwyższych profili										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	0,66	0,93	0,77	0,73	0,79	0,78	0,09	0,04	t=-1,72
BioHPP	5	0,96	4,88	1,33	1,14	1,85	2,03	1,46	0,73	p=0,159

Nie zaobserwowano istotnej różnicy między Biocetalem a BioHPP ze względu na największą wysokość chropowatości według zmierzonych 10 najwyższych profili (R_z) (tab. 15, ryc. 45).

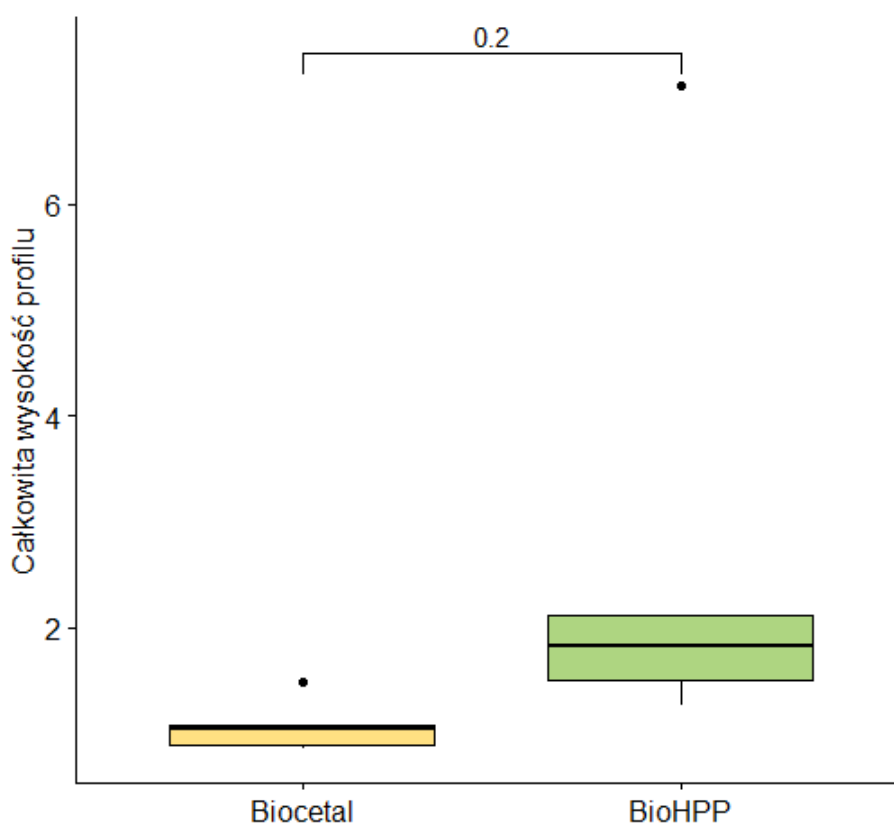


Rycina 45. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na największą wysokość chropowatości wg. zmierzonych 10 najwyższych profili (R_z)

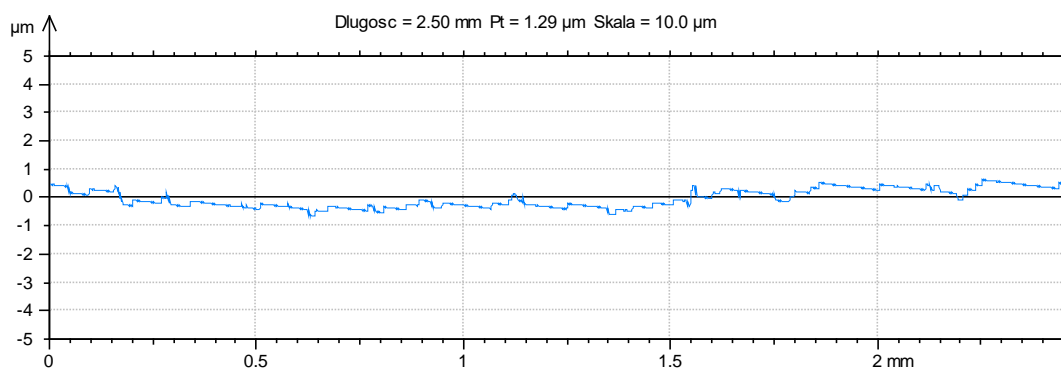
Tabela 16. Wyniki oznaczenia całkowitej wysokości profilu chropowatości (R_t)

Oznaczenie całkowitej wysokości profilu										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	0,85	1,48	1,04	0,89	1,07	1,07	0,22	0,11	t=-1,54
BioHPP	5	1,26	7,12	1,82	1,50	2,11	2,76	2,20	1,10	p=0,198

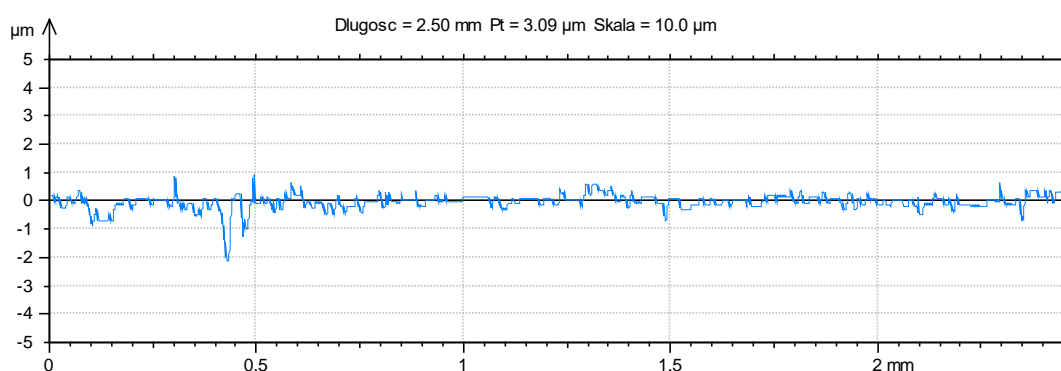
Biocetal oraz BioHPP nie różniły się istotnie całkowitą wysokością profilu chropowatości (R_t) (tab. 16, ryc. 46).



Rycina 46. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na całkowitą wysokość profilu chropowatości (R_t)



(a)



(b)

Rycina 47. Profile chropowatości powierzchni (a) Biocetalu i (b) BioHPP

Na podstawie przeprowadzonych analiz i pomiarów, wykazano że próbki BioHPP charakteryzują się większą chropowatością powierzchni w porównaniu do próbek Biocetalu. Pomiary profili chropowatości (ryc. 47) wskazują na rozwinięcie powierzchni (obecność nierówności) co koresponduje z obrazami zarejestrowanymi technikami mikroskopowymi.

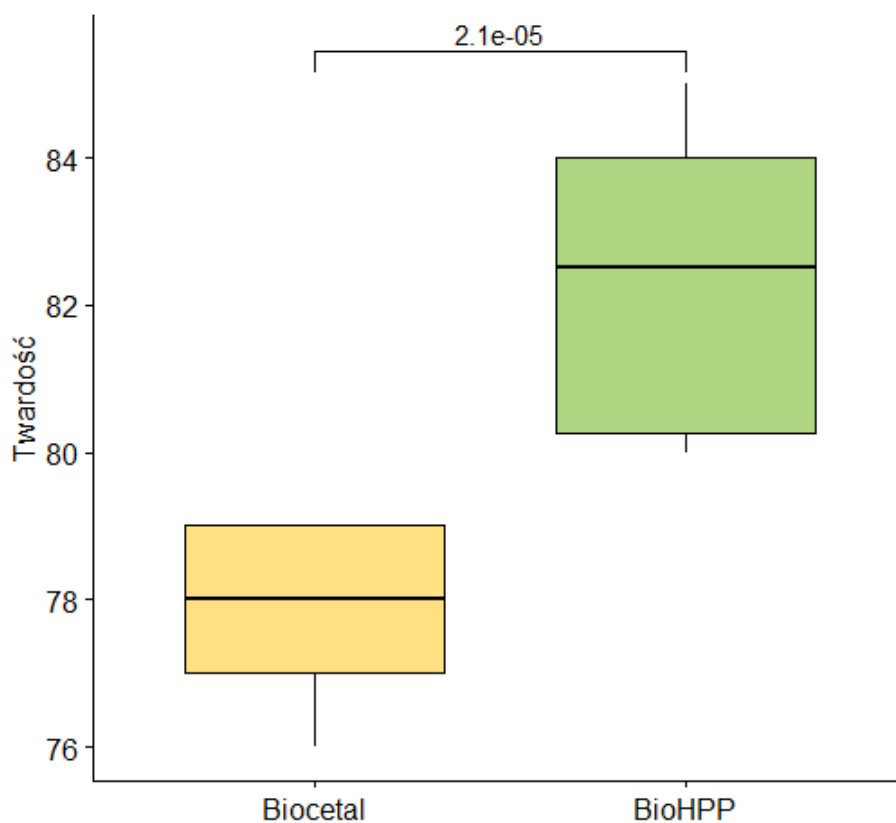
4. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH MATERIAŁÓW

4.1. Wyniki badań twardości i udarności

Tabela 17. Analiza statystyczna wyników oznaczenia twardości

Oznaczenie twardości										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	10	76,00	79,00	78,00	77,00	79,00	77,90	1,10	0,35	t=-6,22
BioHPP	10	80,00	85,00	82,50	80,20	84,00	82,30	1,95	0,62	p<0,0001

Zaobserwowano istotnie większą twardość materiału BioHPP w porównaniu do Biocetalu. Średnia twardość biocetalu wynosiła 78 ± 1 ShD, natomiast średnia twardość BioHPP wynosiła 82 ± 2 ShD (tab. 17, ryc. 48).



Rycina 48. Wykres przedstawiający porównanie twardości materiałów

W badaniu udarności BioHPP nie ulegał złamaniu w żadnej z 10 prób, mimo zastosowania młota o największej energii (5J)(ryc. 49b). Średnia udarność Biocetalu – czyli energia uderzenia pochłonięta podczas złamania kształtki w stosunku do początkowej powierzchni przekroju kształtki wyniosła średnio $147 \pm 14,6 \text{ kJ/m}^2$ (tab. 18).



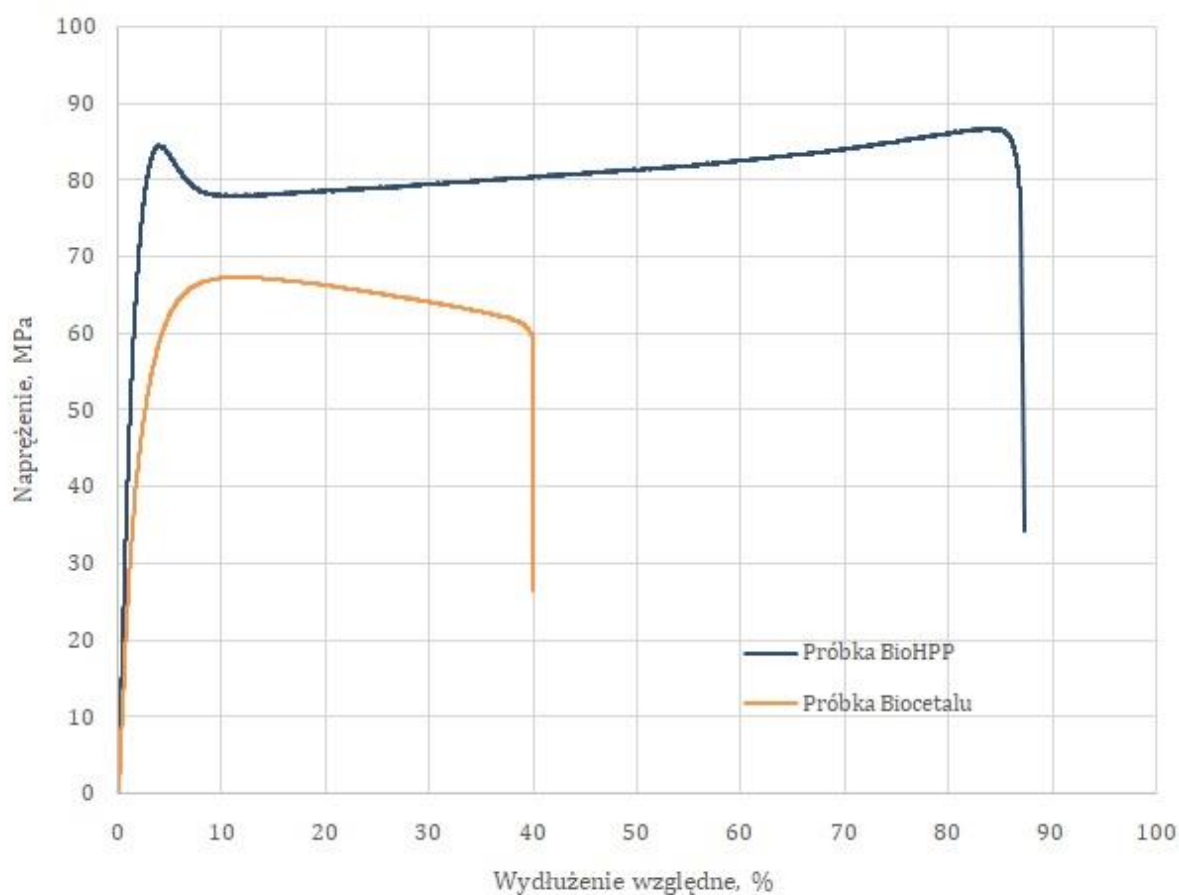
Rycina 49. Próbki obu materiałów po badaniu udarności: Biocetal (a) oraz BioHPP (b)

Tabela 18. Podsumowanie uzyskanych wyników badań mechanicznych

Material	Średnia twardość [ShD]	Średnia udarność [kJ/m^2]
Biocetal	78 ± 1	$147 \pm 14,6$
BioHPP	82 ± 2	Nie pęka

4.2. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej materiałów w próbie statycznego jednoosiowego rozciągania

Po charakterystykach naprężeniowo- odkształceniowych widać, że oba materiały mają zupełnie inny sposób odkształcania. BioHPP dłużej ulega deformacji przed zerwaniem, dłużej „płyynie” – czyli wzrasta jego wydłużenie bez wzrostu naprężenia. To może być efektem obecności cząstek napelnacza. Energia niszczenia materiału BioHPP jest znacznie większa niż Biocetalu (ryc. 50).

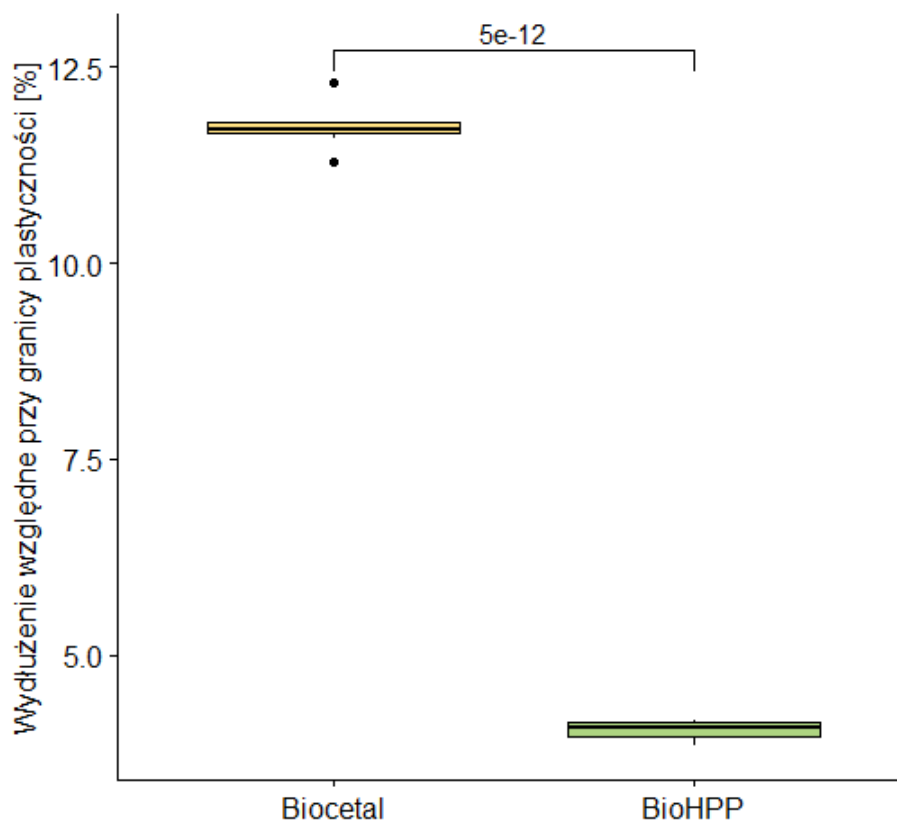


Rycina 50. Reprezentacyjne charakterystyki naprężeniowo - odkształceniowe podczas statycznego rozciągania jednoosiowego

Tabela 19. Analiza statystyczna wyników oznaczenia wydłużenia przy granicy plastyczności

Test rozciągania- wydłużenie przy granicy plastyczności										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	7	11,30	12,30	11,70	11,60	11,80	11,70	0,30	0,11	t=63,52
BioHPP	8	3,84	4,17	4,08	3,96	4,13	4,04	0,13	0,05	p<0,0001

Wydłużenie BioHPP przy granicy plastyczności było istotnie niższe od wydłużenia Biocetalu. Średnie wynosiły $4,04 \pm 0,13\%$ dla BioHPP oraz $11,7 \pm 0,3\%$ w przypadku Biocetalu (tab. 19, ryc. 51).

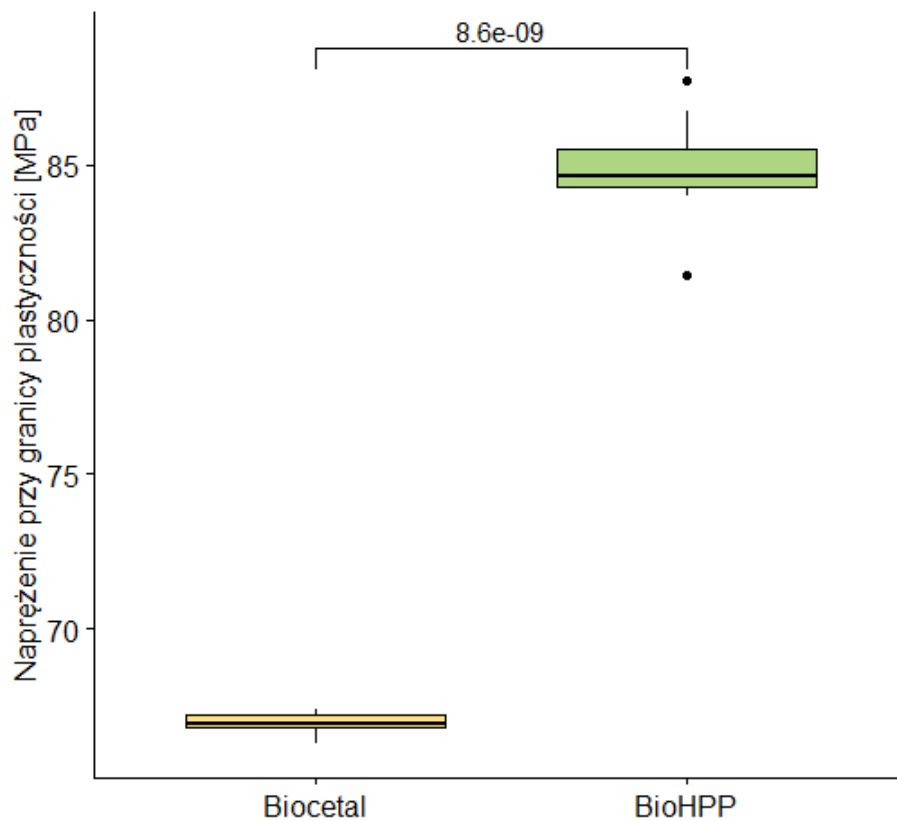


Rycina 51. Porównanie materiałów ze względu na wartość wydłużenia względnego przy granicy plastyczności [%]

Tabela 20. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia przy granicy plastyczności

Test rozciągania- naprężenie przy granicy plastyczności										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	7	66,30	67,40	67,00	66,80	67,20	67,00	0,38	0,14	t=-26,3
BioHPP	8	81,40	87,70	84,60	84,30	85,50	84,80	1,87	0,66	p<0,0001

Wartość naprężenia BioHPP przy granicy plastyczności była istotnie wyższa od wartości naprężenia Biocetalu. Średnie wynosiły $84,8 \pm 1,9$ MPa dla BioHPP oraz $67,0 \pm 0,4$ MPa w przypadku Biocetalu (tab. 20, ryc. 52).

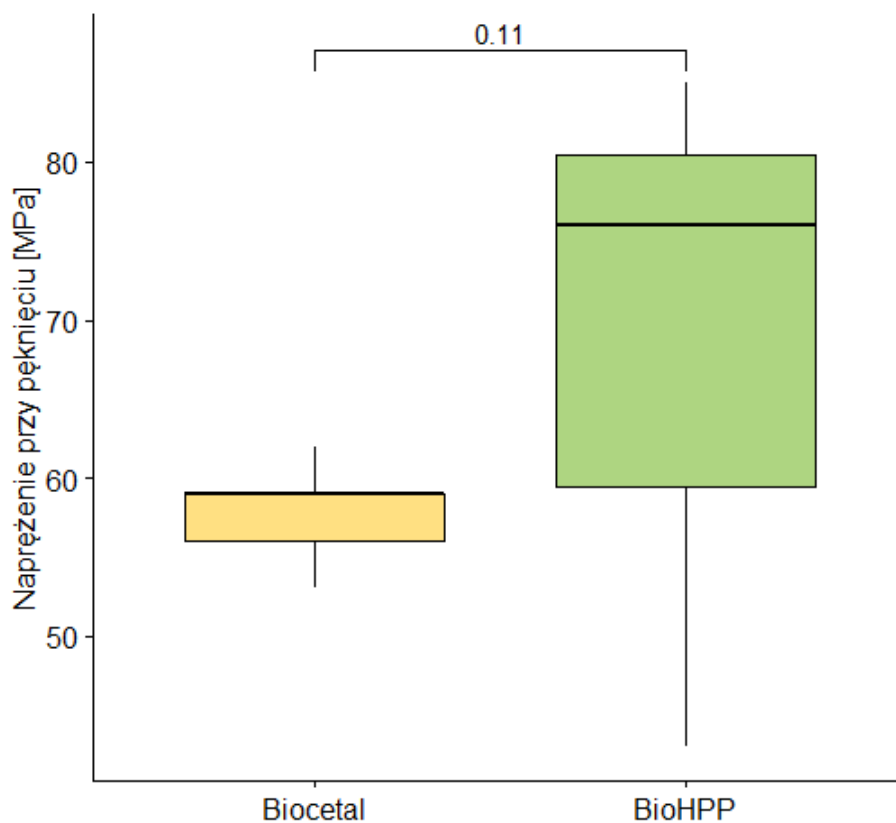


Rycina 52. Porównanie materiałów ze względu na wartość naprężenia przy granicy plastyczności [MPa]

Tabela 21. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia przy pęknięciu

Test rozciągania- naprężenie przy pęknięciu										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	7	53,00	62,00	59,00	56,00	59,00	57,70	2,98	1,13	t=-1,85
BioHPP	7	43,00	85,00	76,00	59,50	80,50	69,10	16,00	6,06	p=0,11

Średnie naprężenie przy pęknięciu BioHPP było wyższe niż Biocetalu i wyniosło $69,1 \pm 16$ MPa, natomiast Biocetalu wyniosło $57,7 \pm 3$ MPa. Z punktu widzenia materiałowego ta różnica jest istotna, natomiast z analizy statystycznej, różnica tych wartości nie jest istotna statystycznie (tab. 21, ryc. 53).

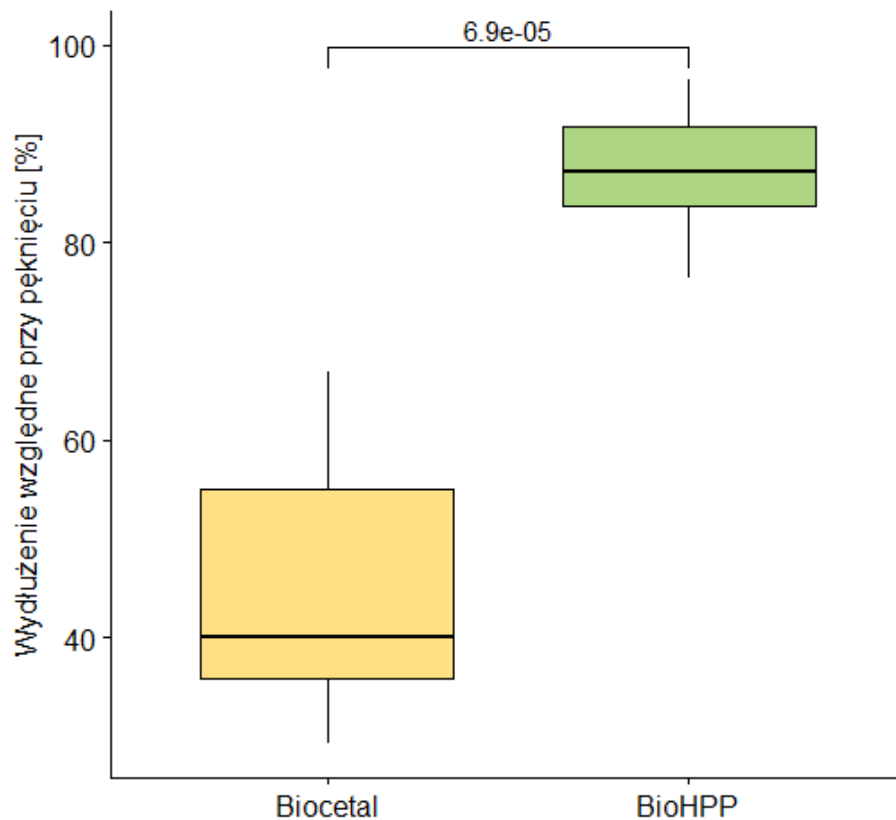


Rycina 53. Porównanie materiałów ze względu na wartość naprężenia przy pęknięciu [MPa]

Tabela 22. Analiza statystyczna wyników oznaczenia wydłużenia względnego przy pęknięciu

Test rozciągania- wydłużenie względne przy pęknięciu										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	7	29,30	67,00	40,00	35,80	55,10	45,40	14,10	5,34	t=-7,00
BioHPP	7	76,30	96,40	87,20	83,70	91,80	87,30	7,09	2,68	p<0,0001

Wydłużenie względne BioHPP przy pęknięciu było istotnie wyższe od wydłużenia Biocetalu. Średnie wynosiły $87,3 \pm 7,09\%$ w dla BioHPP oraz $45,4 \pm 14,1\%$ w przypadku Biocetalu (tab. 22, ryc. 54).

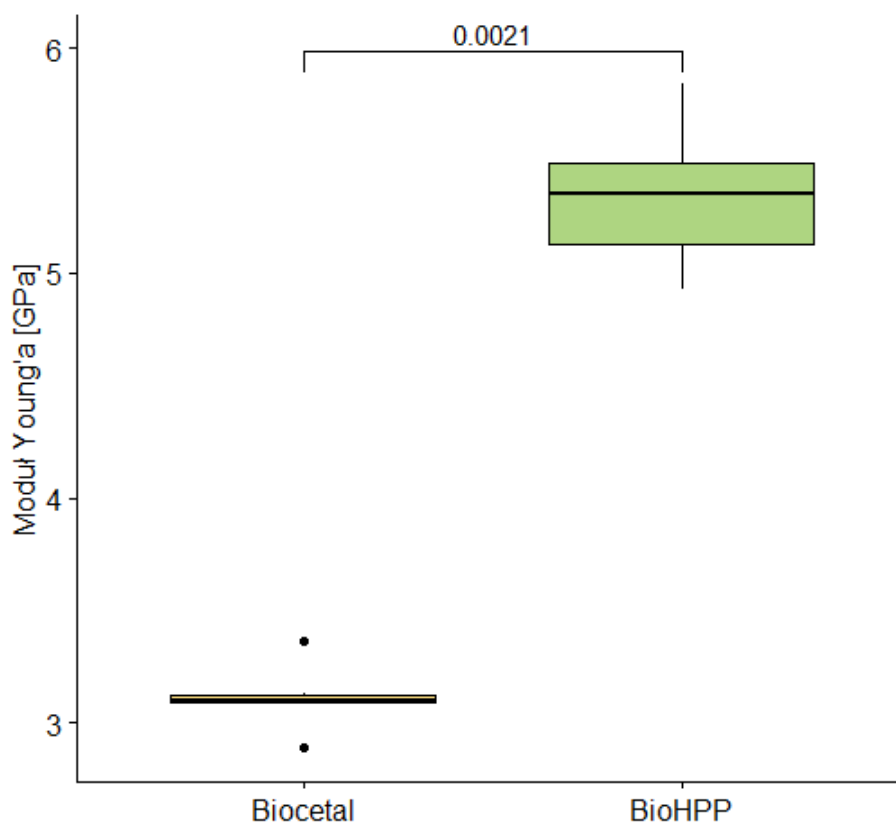


Rycina 54. Porównanie materiałów ze względu na wartość wydłużenia względnego przy pęknięciu [%]

Tabela 23. Analiza statystyczna wyników oznaczenia modułu Younga

Test rozciągania- moduł Younga										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	7	2,89	3,36	3,10	3,09	3,12	3,11	0,14	0,05	t=-16,70
BioHPP	7	4,93	5,84	5,35	5,13	5,48	5,34	0,32	0,12	p<0,0001

Moduł Younga BioHPP był istotnie wyższy w porównaniu do Biocetalu. Wynosił średnio $5,34 \pm 0,32$ GPa dla BioHPP oraz $3,11 \pm 0,14$ GPa dla Biocetalu (tab. 23, ryc. 55).



Rycina 55. Porównanie materiałów ze względu na wartość modułu Younga [GPa]

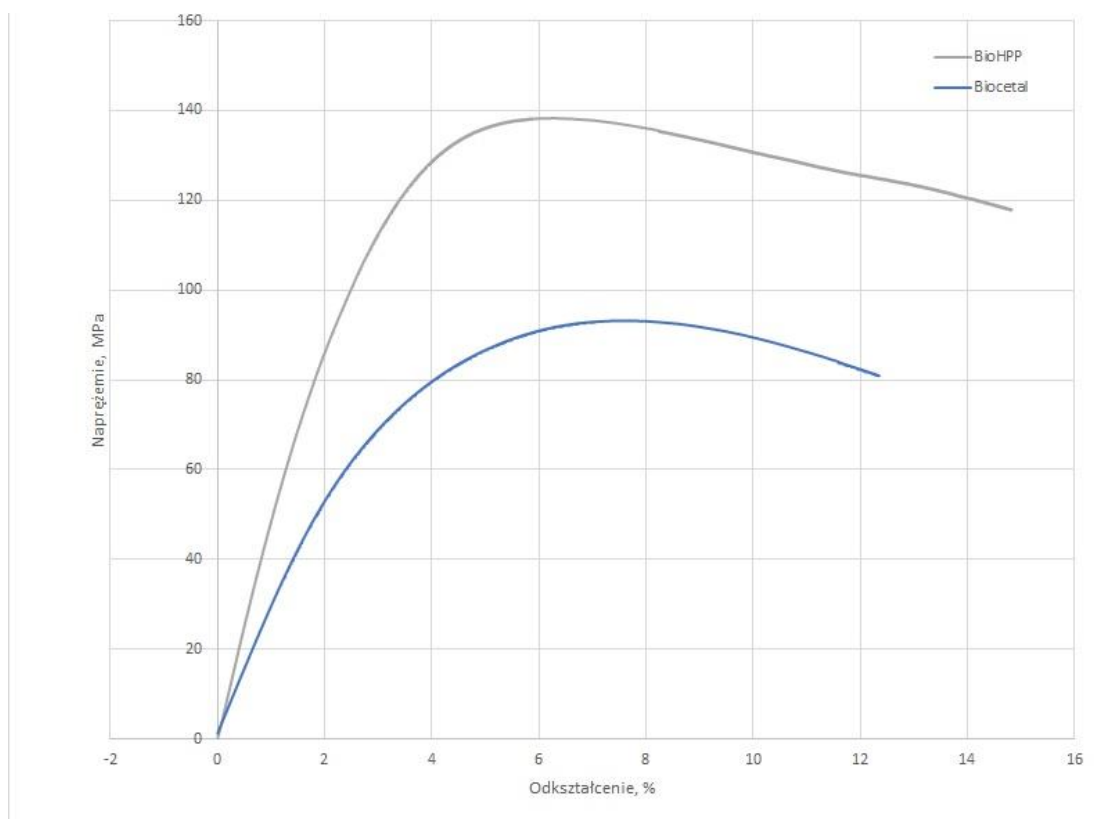
Wyniki badań materiałów w teście na rozciąganie zawarto w tabeli 24.

Tabela 24. Zestawienie uzyskanych wyników badań w teście na rozciąganie materiałów

Material	Wydłużenie względne przy granicy plastyczności [%]	Naprężenie przy granicy plastyczności [MPa]	Naprężenie przy pęknięciu [MPa]	Wydłużenie względne przy pęknięciu [%]	Moduł Younga (0,05-0,25)[GPa]
Biocetal	11,7 ± 0,3	67,0 ± 0,4	57,7 ± 2,9	45,4 ± 14,1	3,11 ± 0,14
BioHPP	4,04 ± 0,13	84,8 ± 1,9	69,1 ± 16	87,3 ± 7,1	5,34 ± 0,32

4.3. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej materiałów w próbie trzypunktowego zginania

Obecność cząstek napełniacza w BioHPP skutkuje koniecznością przyłożenia większego naprężenia w porównaniu z Biocetalem. Biocetal szybciej uległ przegięciu, a wartość naprężenia zaczęła spadać, co przedstawiono na poniższym wykresie (ryc. 56).

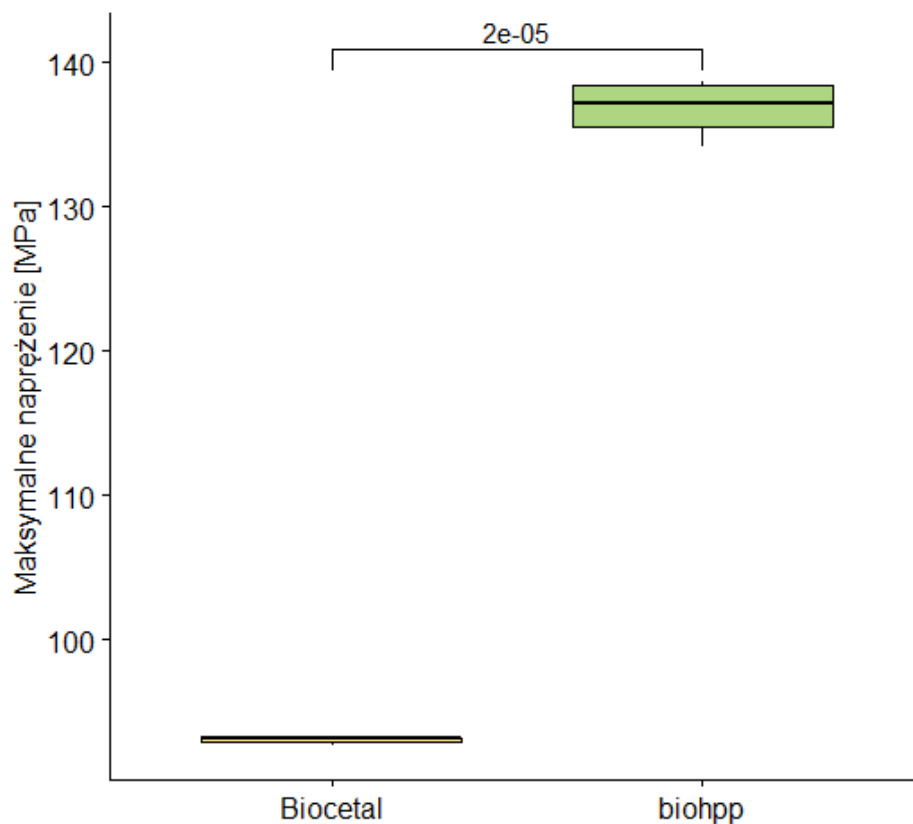


Rycina 56. Reprezentacyjne charakterystyki naprężeniowo - odkształceniowe podczas statycznej próby zginania

Tabela 25. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia maksymalnego w teście zginania

Test zginania- naprężenie maksymalne										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	3	92,70	93,20	93,20	92,90	93,20	93,00	0,30	0,17	t=41,4
BioHPP	4	134,00	139,00	137,00	136,00	138,00	137,00	2,09	1,04	p<0,0001

BioHPP cechował się istotnie wyższym naprężeniem maksymalnym w teście zginania od Biocetalu. Średnia wartość naprężeń wynosiła $137 \pm 2,09$ MPa dla BioHPP oraz $93 \pm 0,3$ MPa dla Biocetalu (tab. 25, ryc. 57).

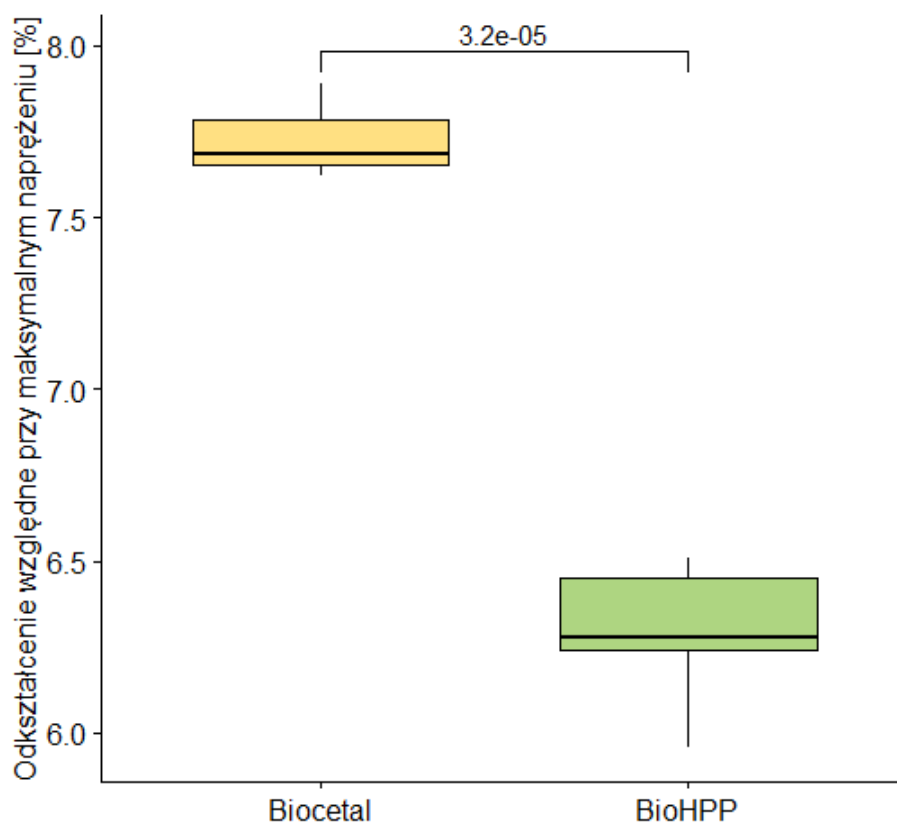


Rycina 57. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na wartość maksymalnego naprężenia [MPa]

Tabela 26. Analiza statystyczna wyników oznaczenia odkształcenia względnego przy maksymalnym naprężeniu

Test zginania- odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	3	7,62	7,89	7,68	7,65	7,79	7,73	0,14	0,08	t=11,4
BioHPP	5	5,96	6,51	6,28	6,24	6,45	6,29	0,22	0,09	p<0,0001

Zaobserwowano istotnie wyższe odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu dla Biocetalu niż dla BioHPP. Średnie odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu dla Biocetalu wynosiło $7,73 \pm 0,14\%$, natomiast dla BioHPP wynosiło średnio $6,29 \pm 0,22\%$ (tab. 26, ryc. 58).



Rycina 58. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na wartość odkształcenia względnego przy maksymalnym naprężeniu [%]

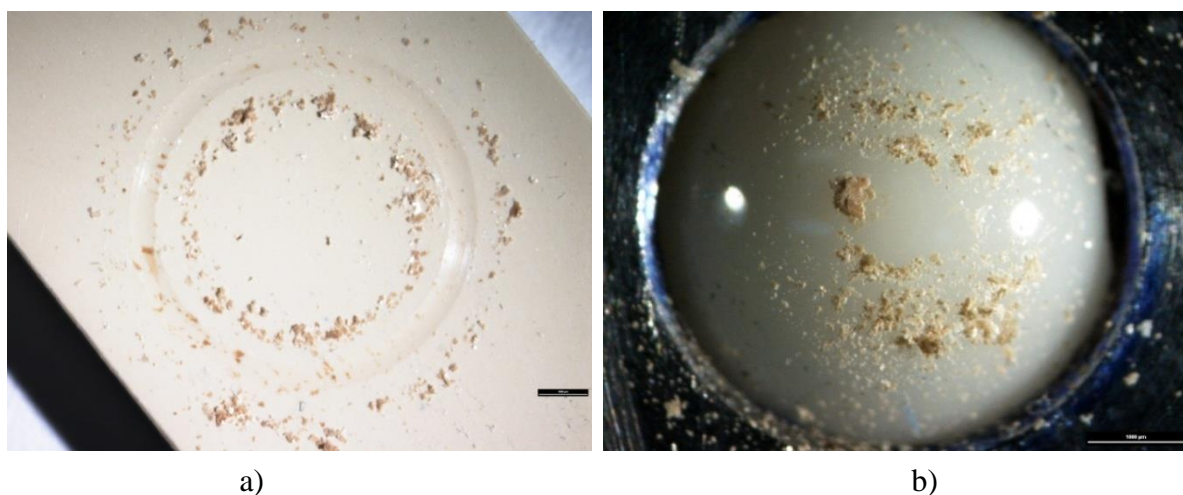
Wyniki badanych materiałów w teście na zginanie zawarto w tabeli 27.

Tabela 27. Zestawienie uzyskanych wyników badań w teście na zginania materiałów

Material	Maksymalne naprężenie [MPa]	Odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu [%]
Biocetal	$93 \pm 0,3$	$7,73 \pm 0,14$
BioHPP	$137,00 \pm 2,09$	$6,29 \pm 0,217$

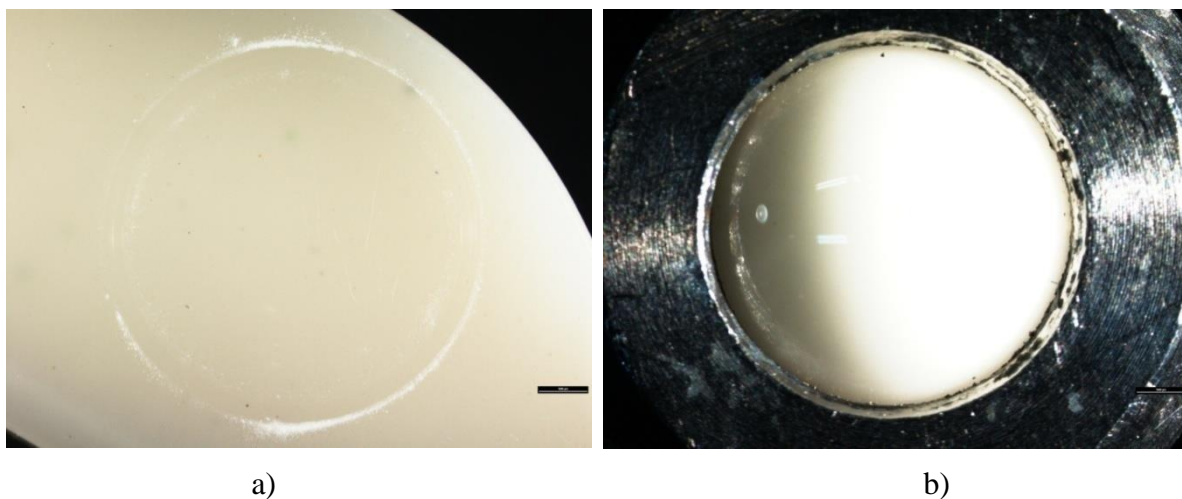
5. ANALIZA ZUŻYCIA ŚCIERNEGO

Badanie zużycia ściernego wykazało duży ślad zużycia w miejscu kontaktu z przeciwpróbką dla materiału BioHPP. W analizie mikroskopowej próbki widoczne były cząstki materiału „wyrwane” w wyniku tarcia, gromadzące się w większych skupiskach, zarówno na próbce jak i na ceramicznej przeciwpróbce (ryc. 59).



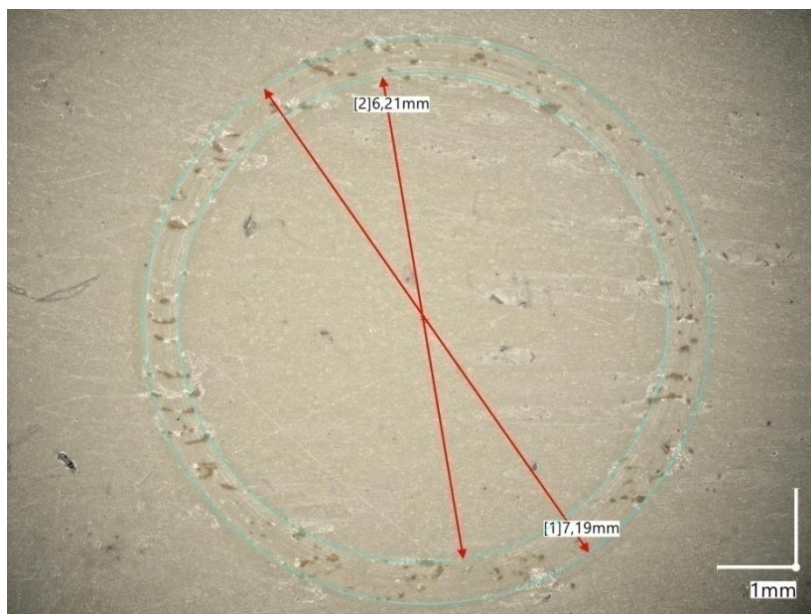
Rycina 59. Mikroskopowy obraz próbki BioHPP (a) oraz ceramicznej przeciwpróbki (b) wykonany bezpośrednio po badaniu

W przypadku Biocetalu ślad zużycia również był widoczny, jednak cząstki są znacznie drobniejsze i ich ilość jest znacznie mniejsza natomiast proszek, który powstał w wyniku tarcia, był bardziej jednolity w porównaniu z BioHPP (ryc. 60).

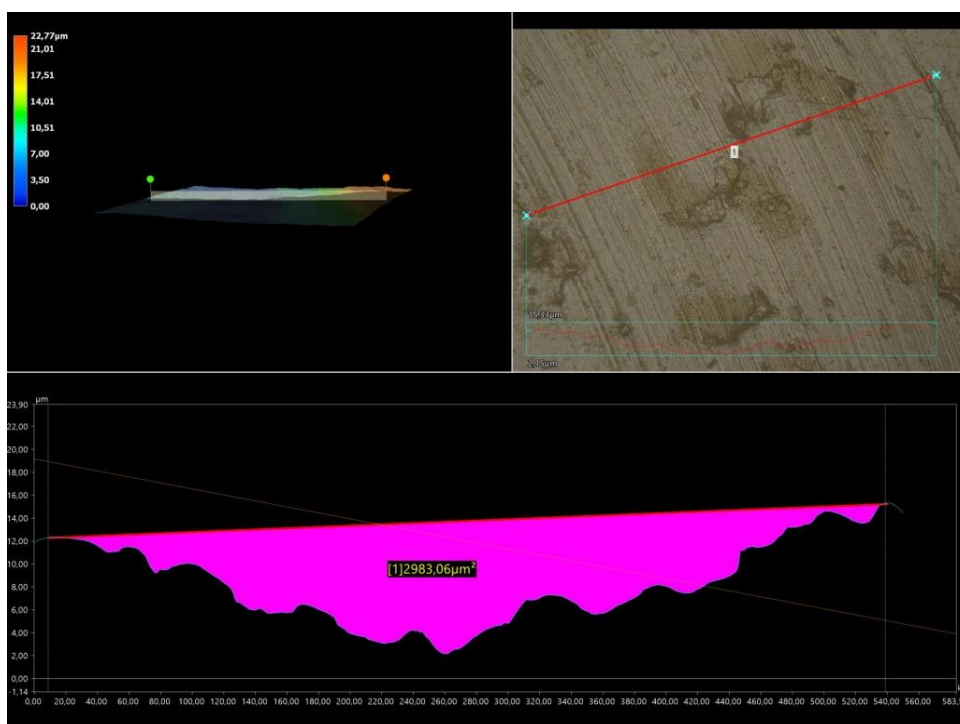


Rycina 60. Mikroskopowy obraz próbki Biocetalu (a) oraz ceramicznej przeciwpróbki (b) wykonany bezpośrednio po badaniu

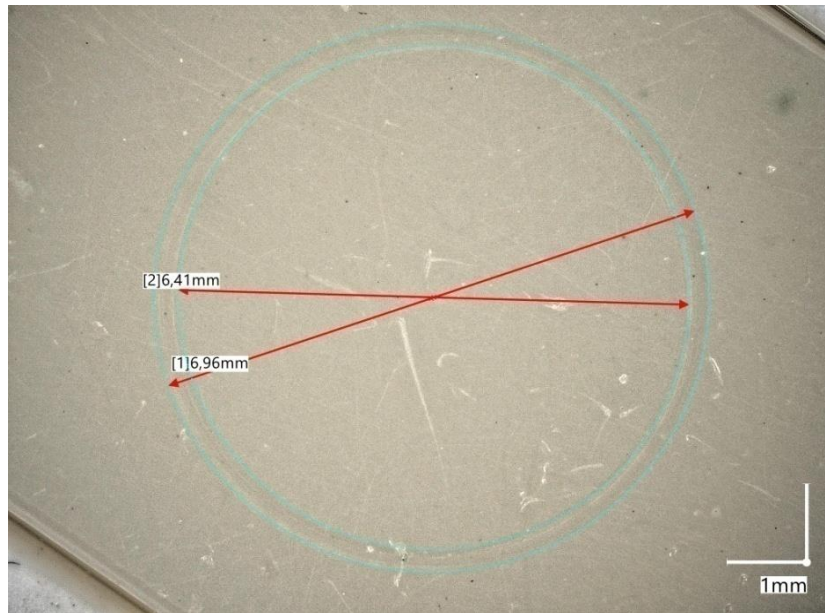
Wykonano analizę mikroskopową miejsc wytarcia w celu zmierzenia pola przekroju ubytku po badaniach w warunkach „na sucho” (ryc. 61-66). Pomiary wykonane były na kilku próbkach i w kilku miejscach. Uśredniony wynik posłużył do obliczeń współczynnika zużycia ściernego. Przekroje śladów zużycia zmierzone zostały przy pomocy mikroskopu cyfrowego firmy KEYENCE (Osaka, Japonia).



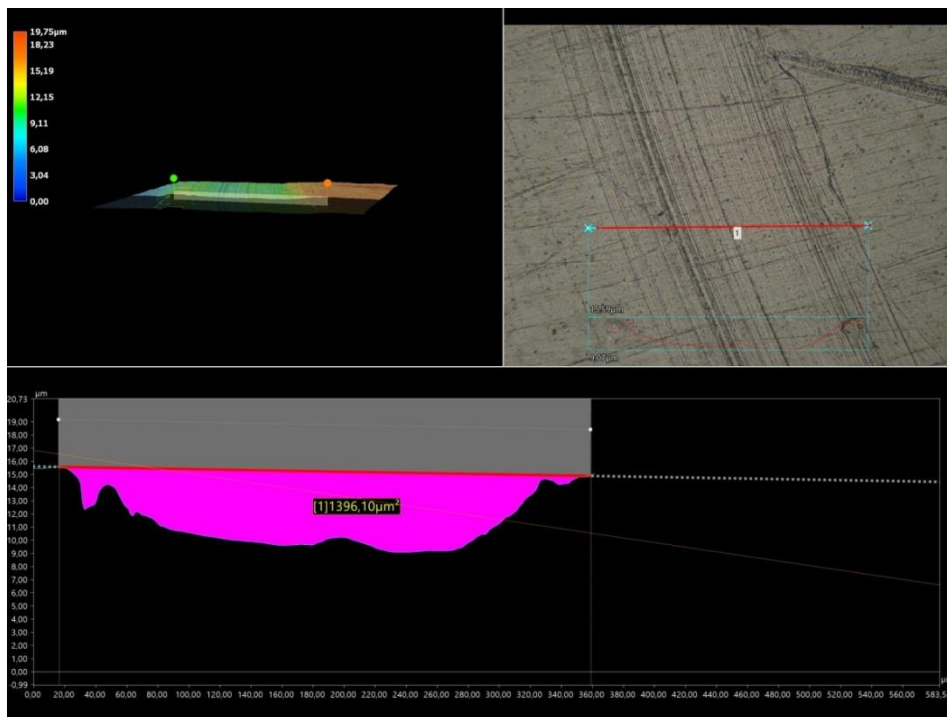
Rycina 61. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki BioHPP, którego średnica posłużyła do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na sucho”



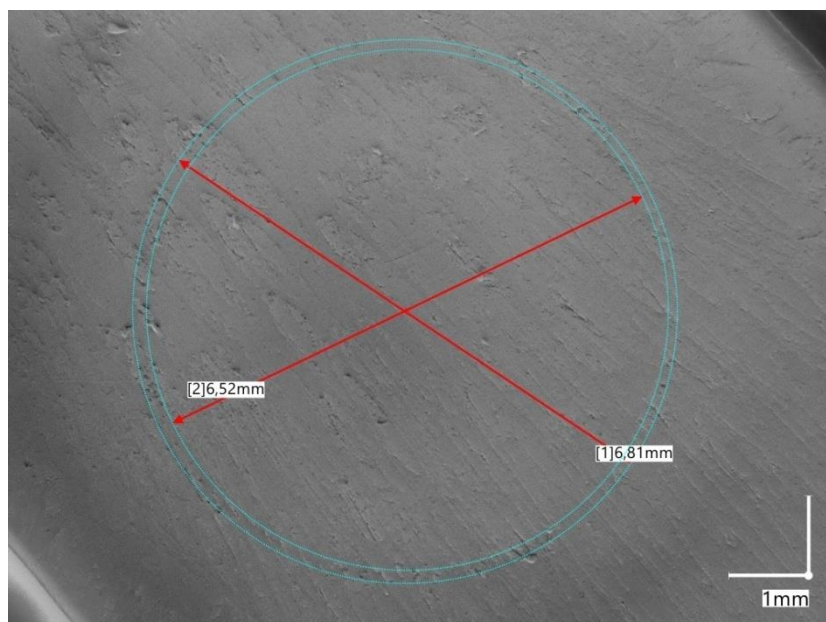
Rycina 62. Mikroskopowy obraz pola powierzchni [μm^2] reprezentatywnej próbki BioHPP, który posłużył do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na sucho”



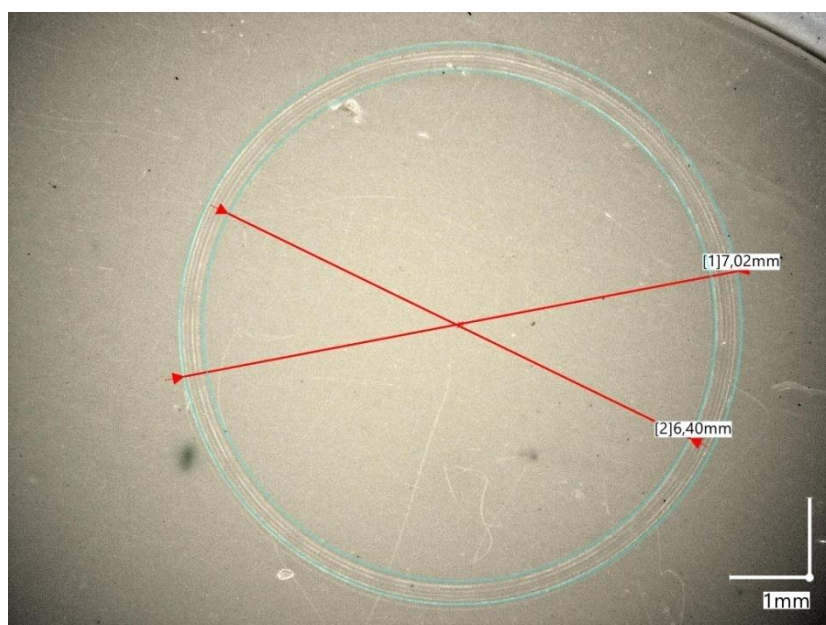
Rycina 63. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki Biocetalu, którego średnica posłużyła do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na sucho”



Rycina 64. Mikroskopowy obraz pola powierzchni [μm^2] reprezentatywnej próbki Biocetalu, który posłużył do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na sucho”

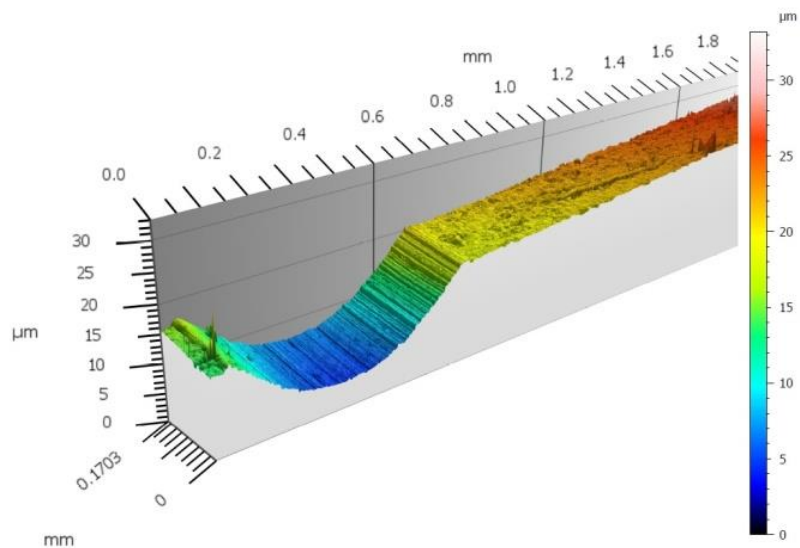


Rycina 65. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki BioHPP, którego średnica posłużyła do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na mokro”

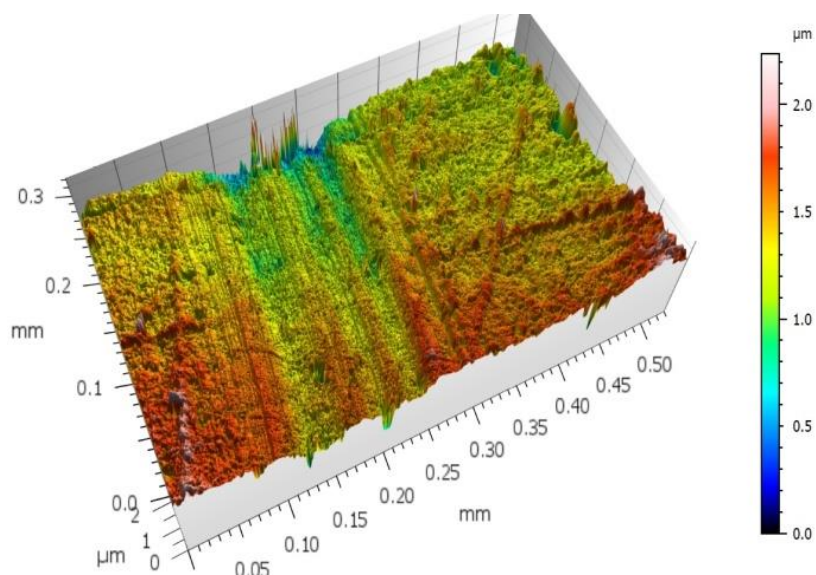


Rycina 66. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki Biocetalu, którego średnica posłużyła do obliczeń szybkości starcia (K) w badaniu „na mokro”

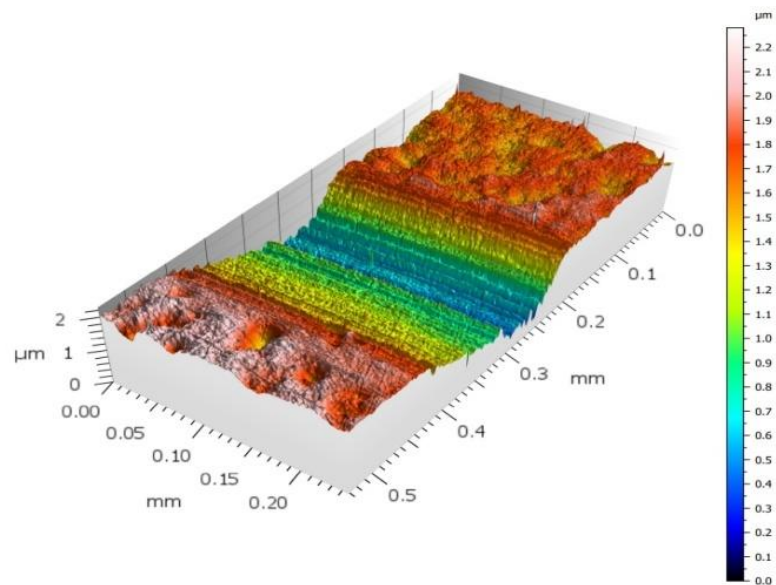
Pomiary topografii metodą interferencyjną wykonane na optycznej maszynie współrzędnościowej STRATO-Apex 574 CNC CMM (firmy Mitutoyo, Kawasaki, Japonia) przedstawiają ryciny 67-70.



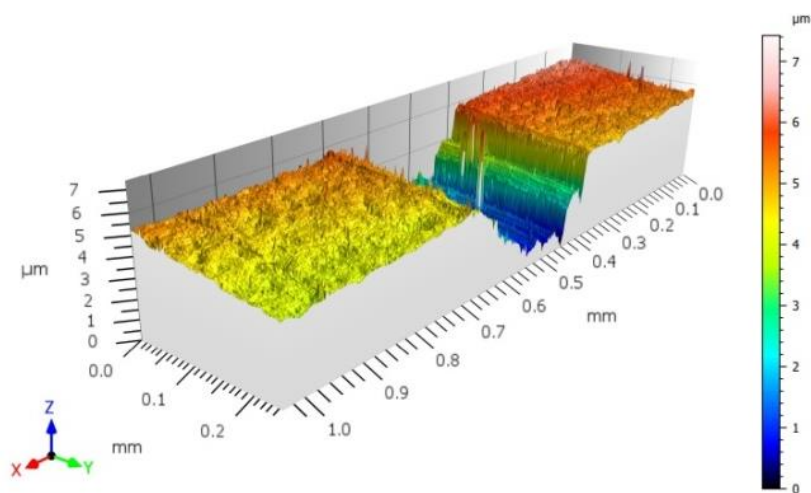
Rycina 67. Analiza profilu powierzchni próbki BioHPP w miejscu starcia podczas badania „na sucho”



Rycina 68. Analiza profilu powierzchni próbki BioHPP w miejscu starcia podczas badania „na mokro”



Rycina 69. Analiza profilu powierzchni próbki Biocetalu w miejscu starcia podczas badania „na sucho”



Rycina 70. Analiza profilu powierzchni próbki Biocetalu w miejscu starcia podczas badania „na mokro”

Wyniki zużycia ściernego zawarto w tabeli 28.

Tabela 28. Wyniki ścieralności próbek Biocetalu oraz BioHPP w zależności od warunków badania

Materiał i warunki badania	Biocetal „na sucho”	Biocetal „na mokro”	BioHPP „na sucho”	BioHPP „na mokro”
Objętość śladu zużycia [m ³] (V -wear volume)	$2,3514 \times 10^{-11}$	$1,5075 \times 10^{-11}$	$6,9887 \times 10^{-11}$	$6,2652 \times 10^{-13}$
Szybkość zużycia [m ³ /Nm] (K -wear rate)	$2,3514 \times 10^{-15}$	$1,5075 \times 10^{-15}$	$6,9887 \times 10^{-15}$	$6,2652 \times 10^{-17}$

6. WYNIKI BADANIA MIKROBIOLOGICZNEGO

Tabela 29. Liczba wyrosłych kolonii na Biocetalu oraz BioHPP

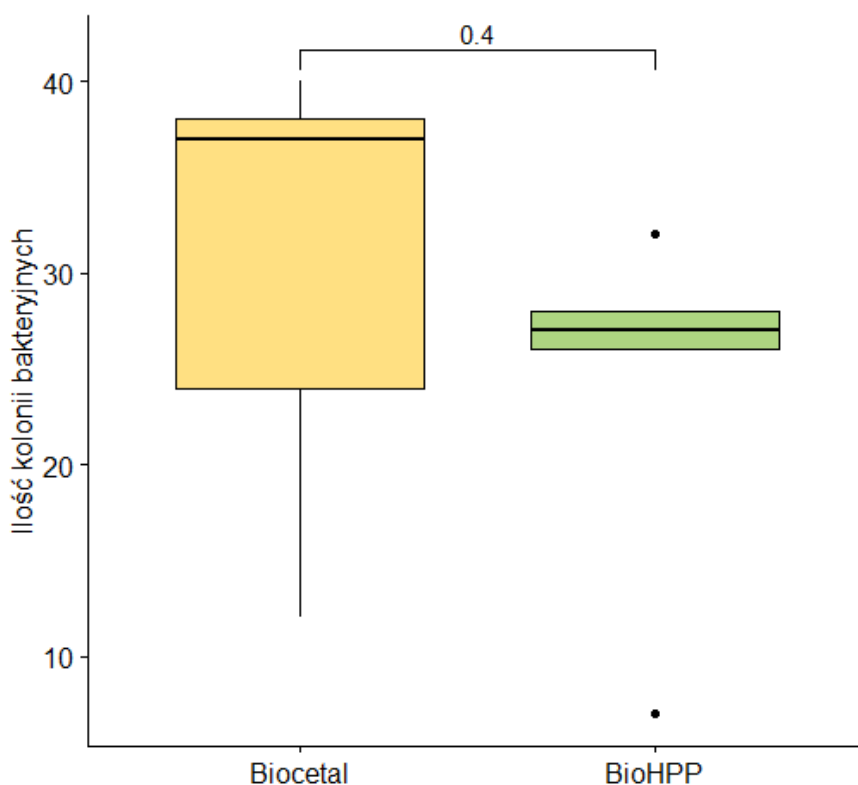
Gatunek bakterii	Liczba wyrosłych kolonii	
	Biocetal	BioHPP
<i>Staphylococcus aureus</i>	36, 39, 36	32, 28, 22
<i>Enterococcus faecalis</i>	22, 21, 28	28, 32, 23
<i>Escherichia coli</i>	33, 39, 43	23, 28, 26
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	44, 45, 31	31, 31, 35
<i>Candida albicans</i>	15, 8, 12	6, 9, 5
Kontrola	0,0,0	0,0,0

Tabela 30. Analiza statystyczna wyników oznaczenia ilości kolonii bakteryjnych

Ilość kolonii bakteryjnych										
Material	n	min	max	mediana	q1	q3	średnia	sd	se	statystyka
Biocetal	5	12,00	40,00	37,00	24,00	38,00	30,20	12,00	5,35	t=0,869
BioHPP	5	7,00	32,00	27,00	26,00	28,00	24,00	9,77	4,37	p<0,0001

Ilość kolonii mikroorganizmów zaobserwowanych na powierzchni BioHPP była istotnie mniejsza niż ilość kolonii na Biocetalu. Średnio na BioHPP występowało 24 ± 10 kolonii, natomiast na Biocetalu występowało 30 ± 12 kolonii (tab. 29, 30, ryc. 71).

Na podstawie przeprowadzonego badania stwierdzono istotne różnice dla poszczególnych szczepów bakteryjnych: *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* oraz *C. albicans* wykazały wyższą adhezję do Biocetalu, natomiast *E. faecalis* nieznacznie większą adhezję wykazał w przypadku BioHPP. Grzyby z rodzaju *C. albicans* wykazał zdecydowanie niższą adhezję w przypadku obu materiałów, niż pozostałe szczepy bakterii. *Pseudomonas aeruginosa* ma wysokie właściwości biofilmotwórcze, dlatego kolonii tego gatunku było więcej w porównaniu z innymi gatunkami.



Rycina 71. Wykres przedstawiający porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na ilość kolonii bakteryjnych

VI. DYSKUSJA

Ustalenie różnic właściwości fizykochemicznych i mechanicznych materiałów stosowanych w wykonawstwie protez stomatologicznych jest bardzo istotnym elementem analizy przydatności użytkowej tych materiałów. Dobranie odpowiedniego materiału do wykonania uzupełnień protetycznych w danym przypadku klinicznym, który jednocześnie jest estetyczny i akceptowalny przez pacjenta, oraz odporny na panujące w jamie ustnej warunki, wymaga od lekarza wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych i mechanicznych danego materiału na tle innych.

Badanie własne miało na celu porównanie właściwości Biocetalu i BioHPP. Oba materiały w postaci granulatu zostały tak samo przygotowane i przetworzone z wykorzystaniem wtryskarki przemysłowej. Każde badanie właściwości fizykochemicznych i mechanicznych poprzedzało identyczne przygotowanie wykonanych próbek z obu materiałów. Odrzucono więc wpływ przetworzenia próbek na różnice w uzyskanych wynikach pomiędzy materiałami.

Spośród wszystkich badań fizykochemicznych, BioHPP cechował się znacznie lepszymi parametrami niż Biocetal. Średnia gęstość BioHPP we własnych badaniach wyniosła $1,49 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$, co według analizy statystycznej jest wartością istotnie wyższą niż gęstość Biocetalu, która wyniosła $1,41 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$. Gęstość Biocetalu podawana przez producenta w karcie charakterystyki wynosi $1,4 \pm 1,45 \text{g/cm}^3$ ^[107] co koresponduje z gęstością zmierzoną w badaniu własnym. W porównaniu z innymi materiałami stosowanymi w stomatologii, takimi jak np. stopy chromo-kobaltowe, czy srebro-palladowe ($10\text{-}12 \text{g/cm}^3$), uzyskane wyniki gęstości badanych materiałów są nadal zdecydowanie mniejsze. Niska gęstość obu badanych materiałów w porównaniu z metalami, sprawia, że proteza z nich wykonana jest lekka i przyjazna w użytkowaniu. Porównując gęstość materiałów między sobą, większa gęstość BioHPP wpływa na jego mniejszą przezierność, chłonność wody, a także na większą sztywność i odporność na zmianę koloru.

Nasiąkliwość materiałów protetycznych jest jednym z kluczowych czynników, które należy wziąć pod uwagę podczas projektowania uzupełnienia i wyboru materiałów protetycznych, ponieważ woda, która jest wchłaniana przez materiał może wpływać na zmianę jego struktury i prowadzić do zmniejszenia wytrzymałości

mechanicznej, pogorszenia jego jakości i trwałości oraz zmiany właściwości fizycznych i chemicznych.

Kąt zwilżania również jest bardzo ważnym parametrem, dającym możliwość określenia zwilżalności materiałów stosowanych w protetyce stomatologicznej. W związku z tym, że materiały protetyczne stosowane są w wilgotnym środowisku jamy ustnej i narażone są na kontakt ze śliną, to ich nasiąkliwość jest bardzo ważna z punktu widzenia higieny jamy ustnej. Wysoka nasiąkliwość materiałów może sprzyjać rozwojowi bakterii na ich powierzchni i powstawaniu zmian chorobowych w całej jamie ustnej.

BioHPP wykazał się niższą nasiąkliwością zarówno we wrzącej, jak i w zimnej wodzie. Średni procentowy przyrost masy we wrzącej wodzie wynosił odpowiednio $1,27 \pm 0,05\%$ oraz $0,41 \pm 0,25\%$ dla Biocetalu i BioHPP, natomiast w zimnej wodzie wartość procentowa przyrostu masy wynosiła odpowiednio $0,63 \pm 0,06\%$ oraz $0,11 \pm 0,02\%$ dla Biocetalu i BioHPP. Podawana przez producenta BioHPP (Bredent, Niemcy)^[108] absorpcja wody wynosi $< 6,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, a rozpuszczalność w wodzie $< 0,3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Nie można dokładnie porównać tych wartości z uzyskanymi w badaniu własnym, gdyż różnią się one metodyką. Producent BioHPP (Bredent, Niemcy) podaje wartości odnoszące się do przyrostu lub utraty wagi na mm^3 , podczas gdy w badaniu własnym określono procentowy przyrost wagi mierzony na wadze analitycznej.

W badaniu Arikana i wsp.⁽¹⁴⁾ zbadano sorpcję i rozpuszczalność w wodzie białej i różowej żywicy acetalowej i porównano ją z PMMA. W tym celu wstępnie wysuszone próbki w formie dysków o średnicy $50 \pm 0,1 \text{mm}$ i grubości około $0,5 \text{mm}$ (o określonej w badaniu wadze m_1) zanurzono na 7 dni w wodzie destylowanej o temperaturze $37 \pm 2^\circ\text{C}$. Po wyjęciu i osuszeniu próbek papierem i strumieniem powietrza, zważono je (m_2) i w ten sposób uzyskano średnią sorpcję wody na poziomie $12,99 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla żywicy różowej, $17,03 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla białej oraz $17,99 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla PMMA. Następnie te same próbki posłużyły do zmierzenia rozpuszczalności w wodzie. Próbki wysuszono w specjalnych naczyniach zwanych ekzykatorami i ponownie zważono (m_3). Rozpuszczalność w wodzie wnosila $1,60 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla PMMA, $0,11 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla różowej żywicy acetalowej i $0,13 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ dla białej. Analiza statystyczna za pomocą nieparametrycznego testu Kruskala-Wallisa wykazała istotnie niższą sorpcję różowej żywicy acetalowej w porównaniu z białą i z PMMA. W przypadku rozpuszczalności w

wodzie, PMMA wykazało istotnie większą rozpuszczalność w porównaniu z pozostałymi żywicami, a spośród nich, różowa żywica acetalowa uzyskała wyższą rozpuszczalność od białej, ale różnica ta nie była istotna statystycznie. Nie można dokładnie porównać wyników badań własnych z badaniami Arikana i wsp. gdyż uzyskane w tym badaniu wyniki odnosiły się do przyrostu wagi na mm^3 , podczas gdy w badaniu własnym określono procentowy przyrost wagi mierzony na wadze analitycznej.

Badanie kąta zwilżania wykazało właściwości hydrofobowe obu badanych materiałów, przy czym podczas badania kąta zwilżania metodą statyczną, Biocetal uzyskał nieznacznie wyższy wynik kąta zwilżania ($85,3^\circ$) w porównaniu z BioHPP ($84,1^\circ$), natomiast w metodzie dynamicznej wartość postępującego kąta zwilżania BioHPP była wyższa ($90,6^\circ$) niż Biocetalu ($84,7^\circ$). Wyliczona Swobodna Energia Powierzchniowa BioHPP wyniosła $42 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$ natomiast Biocetalu $40 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$. Wyższa energia powierzchniowa BioHPP wpływa na jego niski kąt zwilżania w badaniu statycznym.

Różnica wartości kątów statycznych i dynamicznych jest uzasadniona różnicą czynników fizycznych wpływających na te pomiary. Pomiar kąta statycznego wykonywany był w 5 sekundzie od naniesienia kropli na próbkę. Granica trzech faz: cieczy, ciała stałego (próbki) i gazu, została w tym czasie ustabilizowana, a uzyskany wynik kąta zwilżania był uzależniony od swobodnej energii powierzchniowej (SEP) próbki. W przypadku kąta dynamicznego, postępujący kąt zwilżania mierzony był w wyniku stałego zwiększania objętości kropli wody do $10 \mu\text{l}$, podczas gdy czoło kropli stale przesuwało się po próbce, natrafiając na niezwilżoną wcześniej, chropowatą powierzchnię.

W badaniu dynamicznego kąta zwilżania zaobserwowano zjawisko histerezy kąta zwilżania. Polega ono na tym, że postępujący kąt zwilżania jest inny niż kąt cofający. Związane jest to z chropowatością powierzchni materiału i zależy od punktu, w którym zatrzymuje się czoło powierzchni cieczy. Dla powierzchni o bardzo niskiej chropowatości histereza jest bardzo mała, co oznacza, że kąt rosnący ma wartość zbliżoną do kąta cofającego. W badaniu własnym histereza kąta w przypadku Biocetalu wyniosła $33,2^\circ$, natomiast BioHPP $44,1^\circ$, co może wynikać z tego, że BioHPP jest materiałem bardziej chropowatym. Trzeba natomiast wziąć pod uwagę to, że pomiary kątów zwilżania obu materiałów wykonywane były na materiałach pozbawionych

obróbki mechanicznej, tj. bez wygładzania i polerowania powierzchni. Próbkki zostały jedynie odłuszczone za pomocą alkoholu izopropylowego.

Ze względu na występowanie w jamie ustnej drobnoustrojów, istotne jest aby materiał protetyczny był dobrze wypolerowany w celu uniknięcia wnikania bakterii i grzybów w porowatą strukturę materiału. Uzyskana wyższa histereza kąta zwilżania w przypadku BioHPP, świadcząca o jego większej chropowatości, koreluje ze zmierzoną chropowatością materiału za pomocą profilometru. To, że Biocetal jest homopolimerem, wpływa na jego mniejszą chropowatość w porównaniu z BioHP. Średnie arytmetyczne odchylenie od linii średniej (R_a) Biocetalu wynosi $0,09 \pm 0,01 \mu\text{m}$, natomiast BioHPP $0,26 \pm 0,19 \mu\text{m}$. W badaniach Mekawy i wsp.^[109] oceniano chropowatość materiału Biodentplast (Bredent, Niemcy), który jest polimerem na bazie polioksymetylenu (żywicy acetalowej). Pomiar wykonany był na 7 próbkach w kształcie dysku o średnicy 20 mm i grubości 3mm. Próbkki zostały wykonane techniką formowania wtryskowego zgodnie z zaleceniami producenta, a następnie zostały wypolerowane konwencjonalną techniką polerowania laboratoryjnego z jednej strony, natomiast z drugiej strony powierzchnia pozostała niewypolerowana. Średnia chropowatość powierzchni (R_a) próbek przed polerowaniem wyniosła $1,66 \pm 0,45 \mu\text{m}$, natomiast po wypolerowaniu powierzchni wyniosła $0,18 \pm 0,02 \mu\text{m}$. Uzyskany w badaniu wynik chropowatości acetalu polerowanego konwencjonalną techniką różni się nieznacznie od chropowatości Biocetalu w badaniu własnym (którego chropowatość wynosi $0,09 \pm 0,01 \mu\text{m}$). Przyczyną różnicy mogą być różne parametry wtrysku produktu Biodentplast, które mogą się różnić od parametrów Biocetalu zastosowanych w badaniu własnym.

W badaniach Mekawy i wsp.^[110] zbadano chropowatość ruchomej protezy częściowej wykonanej z BioHPP. Obliczenia średniej chropowatości wykonano mierząc po 5 razy każde miejsce na protezie częściowej na jej łączniku językowym: pośrodku wzdłuż linii środkowej, 1mm w prawo i równoległe do linii środkowej oraz 1mm w lewo i równoległe do linii środkowej. Średnia chropowatość wyliczona w ten sposób wyniosła $0,86 \pm 0,16 \mu\text{m}$. Pomiar ten wykonany był na wypolerowanej powierzchni ruchomej protezy wykonanej z BioHPP.

Batak i wsp.^[111] zbadali chropowatość przed i po wypolerowaniu wyfrezowanych dysków z polimerów na bazie PEEK. Porównywali materiał Coprapeek (100% PEEK)(Whitepeaks Dental Systems, Niemcy), Juvora (100% PEEK)(Juvora,

Wielka Brytania) oraz BioHPP (80% PEEK, 20% napelniaz mikroceramiczny) (Bredent, Niemcy). Wyniki przedstawiono ponizej (tab. 31):

Tabela 31. Wyniki pomiarow chropowatosci w badaniu Batak i wsp.

Material	Przed wypolerowaniem [μm]	Po wypolerowaniu [μm]
Coprapeek	0,958±0,302	0,587±0,210
Juvora	0,797±0,100	1,649±0,951
BioHPP	0,678±0,225	1,186±1,412

Mory i wsp. ^[112] zbadali chropowatosc wykonanych w systemie CAD/CAM pelnolukowych protez stalych z BioHPP opartych na implantach. W przeciwienstwie do powierzchni licowej, strona dosluzowkowa protezy nie zostala pokryta estetycznym kompozytem Crea.lign (Bredent, Niemcy). Chropowatosc powierzchni dosluzowkowej zostala zmierzona za pomoca optycznego profilometru Alicona Infinite Focus XL200 G5 (Alicona Imaging, Austria). Uzyskano wynik chropowatosci rowny 0,66±0,07μm.

Uzyskane wyniki badan innych autorow trudno dokladnie porownac ze wzgledu na inny rodzaj wykonania probek. W przypadku badania wlasnego probki zostaly wykonane poprzez formowanie wtryskowe, natomiast szkielet protezy z BioHPP w badaniu Mekawy i wsp., probki z BioHPP w badaniu Batak i wsp. oraz proteze stala w badaniu Mory i wsp. otrzymano w wyniku frezowania dyskow za pomoca 5-osiowych frezarek. Uzyskany w badaniu wlasnym wynik chropowatosci (R_a) BioHPP wyniosl 0,26±0,19μm, co jest wynikiem najnizszym spozród badan innych autorow (Mekawy i wsp. - 0,86±0,16μm, Batak i wsp. - 0,678±0,225μm przed wypolerowaniem i 1,186±1,412μm po wypolerowaniu, Mory i wsp. - 0,66±0,07μm).

Calkowita wysokoosc profilu, ktora jest suma wysokoosci najwyzszego wzniesienia i glębokoosci najnizszego wgłębienia w ramach odcinka pomiarowego (R_t), wyniosla 1,07±0,22μm dla Biocetalu i 2,76±2,20μm dla BioHPP. Rowniez trzeci parametr okreslajacy chropowatosc powierzchni, jakim jest najwieksza wysokoosc profilu chropowatosci, czyli suma sredniej arytmetycznej wysokoosci pieciu najwyzszych wzniesien ponad linie srednia i sredniej glębokoosci pieciu najnizszych

wgłębień poniżej linii średniej (R_z), wypadł korzystniej dla Biocetalu ($0,78\pm 0,09\mu\text{m}$) w porównaniu z BioHPP ($2,03\pm 1,46\mu\text{m}$). Wszystkie te wyniki wskazują na większą chropowatość BioHPP. Tak jak w przypadku pomiarów kąta zwilżania, brak obróbki mechanicznej badanych materiałów ma znaczny wpływ na chropowatość powierzchni. Wygładzenie i polerowanie powierzchni protez wykonanych z tych materiałów, spowoduje zmniejszenie chropowatości, a co za tym idzie, zmniejszenie ryzyka kolonizacji drobnoustrojów obecnych w jamie ustnej.

W badaniach Elawadly i wsp.^[113], które polegały na porównaniu kąta zwilżania i chropowatości powierzchni trzech rodzajów PEEK (niewypełnionego PEEK (UFP), wypełnionego ceramiką (CFP) oraz PEEK wzmocnionego włóknami węglowymi (CFRP)) podzielonych na 4 grupy- bez opracowania powierzchni piaskarką oraz po wypiaszkowaniu cząsteczkami o rozmiarach $50\mu\text{m}$, $110\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$. Wykazano, że największą chropowatość (R_a) zmierzoną za pomocą profilometru posiada CFRP przygotowany wcześniej za pomocą piaskowania tlenkiem glinu o rozmiarze $250\mu\text{m}$ i wynosi on średnio $2,14\pm 0,25\mu\text{m}$. Zmierzone w badaniu chropowatości próbek (R_a) PEEK wypełnionego ceramiką oraz PEEK bez wypełniacza zawarto w tabeli 32.

Tabela 32. Wyniki chropowatości PEEK po wypiaszkowaniu próbek cząsteczkami tlenku glinu o różnej wielkości (badania Elawadly i wsp.)

CFP - PEEK z wypełniaczem ceramicznym;

UFP - PEEK bez wypełniacza ceramicznego

Rodzaj obróbki	R_a [μm]	
	CFP	UFP
Bez opracowania powierzchni	$1,46\pm 0,14$	$0,91\pm 0,14$
Po wypiaszkowaniu $50\mu\text{m}$	$0,9\pm 0,02$	$1,09\pm 0,17$
Po wypiaszkowaniu $110\mu\text{m}$	$1,55\pm 0,25$	$1,23\pm 0,14$
Po wypiaszkowaniu $250\mu\text{m}$	$1,8\pm 0,15$	$1,88\pm 0,34$

W badaniu własnym, BioHPP wypełniony w 20% mikrowypełniaczem ceramicznym, uzyskał wartość R_a $0,26\pm 0,19\mu\text{m}$. Nie jest znana procentowa zawartość oraz wielkość ziaren wypełniacza ceramicznego PEEK zastosowanego w badaniu

Elawadly i wsp. Ponadto, porównując te badania z badaniem własnym, należy zwrócić uwagę, że w przypadku badań Elawadly i wsp. próbki zostały wyfrezowane z bloków za pomocą 5-osiowej maszyny frezującej. W badaniach własnych użyto próbek, które powstały w wyniku wtrysnięcia roztopionych materiałów do formy wtryskowej z wypolerowanymi gniazdami, dlatego, ze względu na różne metodyki, nie jest możliwe dokładne porównanie uzyskanych wyników. Można natomiast zaobserwować, że piaskowanie tlenkiem glinu o wielkości cząsteczek 50µm jest najbardziej efektywne jeśli chodzi o wygładzenie powierzchni PEEK z wypełniaczem ceramicznym.

W tych samych badaniach autorzy wykonali również pomiar dynamicznego kąta zwilżania. Technika pomiaru kąta różniła się od wykonanej w badaniu własnym. Kąt postępujący odczytano w 5 sekundzie po naniesieniu kropli wody o objętości 0,1ml. Po 45 sekundach odczytano kąt cofający. Przedstawione w tabeli 33 wyniki dotyczą dynamicznego kąta zwilżania PEEK wypełnionego oraz niewypełnionego ceramiką.

Tabela 33. Wyniki pomiarów dynamicznego kąta zwilżania w badaniach Elawadly i wsp.

CFP - PEEK z wypełniaczem ceramicznym;

UFP - PEEK bez wypełniacza ceramicznego

Rodzaj obróbki	CFP			UFP		
	Postępujący kąt [°]	Cofający kąt [°]	Histereza kąta[°]	Postępujący kąt [°]	Cofający kąt [°]	Histereza kąta[°]
Bez piaskowania	65,9±4,7	59,3±6,2	6,6	84,6±1,7	80,4±0,8	4,2
50 µm	67,8±10,7	58,4±13,3	9,4	49,1±16,6	43,8±19,3	5,3
110 µm	63,8±25,4	55,9±30,4	7,9	88,3±6,3	68,4±29	19,9
250 µm	91,1±8,6	84,1±8,4	7	95,3±6	89,3±2,5	6

Na podstawie powyższych wyników można zaobserwować, że w obu przypadkach (CFP i UFP) najmniejszą histerezę kąta, a co za tym idzie – najmniej chropowatą powierzchnię, mają próbki przed piaskowaniem. PEEK bez wypełniacza posiada znacznie większy postępujący kąt zwilżania, z wyjątkiem piaskowania cząsteczkami o średnicy 50 µm.

Z dostępnej literatury wiadomo, że adhezja drobnoustrojów jest złożonym zjawiskiem zależnym od takich czynników jak chropowatość powierzchni, zdolność materiałów do adsorbowania wody i od białek zawartych w ślinie, które ułatwiają adhezję mikroorganizmów. W badaniu własnym ilość kolonii mikroorganizmów zaobserwowanych na powierzchni Biocetalu była istotnie większa niż ilość kolonii na BioHPP. Średnio na Biocetalu występowało 30 ± 12 kolonii, natomiast na BioHPP 24 ± 10 kolonii.

Sobolewska i wsp.^[16] wykonali badania dotyczące wpływu powierzchni różnych materiałów protetycznych na adhezję bakterii. Obserwowali kolonizację podstawowych szczepów bakteryjnych na powierzchni akrylu (Vertex R.S.), acetalu (Acetal Pressing Dental) oraz stopu chromo-kobaltowego, który został podzielony na polerowany mechanicznie i polerowany elektrolgalwanicznie. Metodyka tych badań była taka sama jak w badaniu własnym, natomiast próbki różniły się wielkością i kształtem. W tym przypadku zastosowano kwadratowe próbki o rozmiarze 20mm × 20mm. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 34.

Tabela 34. Wyniki posiewów bakteryjnych uzyskane przez Sobolewską i wsp.

Gatunek bakterii	Liczba wyrosłych kolonii											
	Tworzywo akrylowe			Tworzywo acetalowe			Stop chromo-kobaltowy					
							Polerowany mechanicznie			Polerowany elektrolgalwanicznie		
<i>Staphylococcus aureus</i>	165	136	214	141	183	192	191	243	267	193	157	182
<i>Enterococcus hirae</i>	187	211	191	93	118	123	312	262	371	297	288	265
<i>Escherichia coli</i>	396	318	341	33	34	38	45	47	67	23	39	66
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	397	416	404	184	136	131	380	415	430	326	398	459
<i>Candida albicans</i>	27	22	26	7	5	9	15	11	23	17	14	19
Control / Kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

W przeprowadzonym badaniu autorzy wykazali, iż bakterie *E.coli* miały 10-krotnie wyższą adhezję do materiału akrylowego niż do acetalu i stopu metali. *Staphylococcus aureus* i *Enterococcus hirae* najwyższą adhezję wykazały do stopu

metali. Najmniejsza adhezja do badanych materiałów została zaobserwowana w przypadku *Candida albicans*, która była prawie 10-krotnie mniejsza w stosunku do wszystkich ocenianych szczepów bakteryjnych, przy czym spośród wszystkich badanych materiałów, najmniejszą adhezję uzyskał do acetalu. Nie można przeprowadzić dokładniejszej analizy porównawczej tych wyników z wynikami uzyskanymi w badaniu własnym, gdyż w badaniach zastosowane zostały próbki o innej wielkości i kształcie.

Badania Bollena i wsp.^[114] wykazały, że zarówno naddziąsłowo, jak i poddziąsłowo, wzrost chropowatości powierzchni skutkuje szybszą jej kolonizacją i szybszym dojrzewaniem płytki nazębnej. Dlatego też chropowatość (R_a) wszystkich twardych powierzchni w jamie ustnej powinna wynosić w przybliżeniu 0,2 μ m lub mniej.

Badanie Quirynena i wsp.^[115], w którym oceniano wpływ energii swobodnej powierzchni i chropowatości powierzchni na tworzenie się płytki nazębnej, wykazało, że oba te parametry sprzyjają jej powstawaniu, jednak to wpływ chropowatości powierzchni okazał się bardziej istotny niż wpływ swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Autorzy wyjaśniają, że zmniejszone formowane płytki bakteryjne na powierzchniach o niskiej SEP spowodowane jest zmniejszoną siłą wiązania drobnoustrojów z powierzchnią o niskiej energii oraz zależne jest od selektywności adhezji bakterii.

Wynik własnego badania mikrobiologicznego nie koreluje z teorią, iż bardziej chropowaty materiał jakim jest BioHPP, był podłożem bardziej predysponującym do osadzania się i kolonizacji bakterii. Do tego badania, tak jak w poprzednich, próbki nie zostały w żaden sposób przygotowane mechanicznie. Na gładszym, mniej chropowatym Biocetalu zaobserwowano więcej kolonii bakteryjnych niż na BioHPP.

Celem badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) była analiza porównawcza struktury badanych materiałów. Zaobserwowana różnica wynika z faktu, że Biocetal jest homopolimerem, a BioHPP kompozytem. Materiały oceniane okiem nieuzbrojonym – makroskopowo, wykazały bardziej gładką i lśniącą strukturę tworzywa acetalowego w porównaniu z matowym BioHPP. Mikroskopowo, widoczne są klastry napełniacza ceramicznego w przypadku BioHPP oraz stosunkowo gładka powierzchnia Biocetalu wskazująca na jego większą homogenność.

W badaniu twardości zaobserwowano istotnie większą twardość materiału BioHPP (82 ± 2 ShD) w porównaniu do Biocetalu (78 ± 1 ShD). Firma PLASTOSEAL® przedstawiła parametry stosowanego przez nich acetalu (polioksymetylenu). Twardość ich materiału wg skali Shore'a wynosi 82 ± 3 ShD^[116]. Wynik ten można przyjąć jako porównywalny z wynikami uzyskanymi w badaniu własnym, natomiast trzeba wziąć pod uwagę, że materiały komercyjne mogą się od siebie różnić. W badaniu udarności, średnia energia pochłonięta przez próbkę Biocetalu, potrzebna do jej złamania, wyniosła $146,9\pm 14,6$ kJ/m². Mimo zastosowania młota o energii 5J, próbki BioHPP nie ulegały złamaniu, co wskazuje na wyższą udarność niż Biocetal. Homopolimer PEEK (polieteroeteroketon) ma bardzo dużą odporność udarową, co przykładowo przedstawia firma Ensinger w swoim produkcie TecaPEEK natural (około 120kJ/m²). Zmniejszenie homogenności materiału, poprzez dodatkowe zdyspergowanie w nim różnych cząsteczek, powinno wpłynąć na zmniejszenie udarności spowodowanej stworzeniem miejsc o zmniejszonej spójności. Jednakże, dodanie ceramiki do składu BioHPP wpłynęło na uzyskanie wyższej odporności udarowej. Wyższa twardość materiału wraz z innymi parametrami mechanicznymi takimi jak udarność, czy odporność na odkształcanie, jest istotna z punktu widzenia użytkowania protez przez pacjentów. Klinicznie, parametry te przekładają się na zdecydowaną odporność na uszkodzenia i złamania protez wykonanych z BioHPP, szczególnie w momencie nagryzienia na twarde pokarm, lub przypadkowego upadku z wysokości.

W pozostałych badaniach mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie i zginanie trzypunktowe, rozpatrywane były różne parametry, takie jak naprężenie i wydłużenie względne przy granicy plastyczności, naprężenie i wydłużenie względne przy pęknięciu oraz moduł Younga. Wszystkie te parametry wskazują na odporność materiału na działanie siły zewnętrznej oraz sposób odkształcania. Jednak z praktycznego punktu widzenia najistotniejszymi parametrami są te zarejestrowane przy granicy plastyczności.

Wydłużenie przy granicy plastyczności jest to wartość, do jakiej materiał może być rozciągnięty bez powstania trwałych odkształceń. Im większe jest wydłużenie przy granicy plastyczności, tym bardziej elastyczny jest materiał. Wydłużenie Biocetalu przy granicy plastyczności wyniosło $11,7\pm 0,3\%$, a wydłużenie BioHPP wyniosło $4,04\%$. Oznacza to, że Biocetal jest bardziej elastycznym materiałem od BioHPP i lepiej nadaje się do zastosowań, w których wymagana jest większa elastyczność.

Naprężenie przy granicy plastyczności jest to wartość naprężenia, przy którym materiał zaczyna trwale się odkształcać. Im wyższa jest ta wartość, tym bardziej wytrzymały i odporny na odkształcenia plastyczne jest materiał. W badaniu własnym, wartość naprężenia Biocetalu przy granicy plastyczności wyniosła $67,0 \pm 0,4$ MPa, a wartość ta była istotnie niższa niż wartość naprężenia BioHPP wynosząca $84,8 \pm 1,9$ MPa. Oznacza to, że BioHPP ma większą zdolność do przenoszenia naprężeń od Biocetalu i jest bardziej odporny na odkształcenia plastyczne, co może wpływać na jego lepszą przydatność w zastosowaniach wymagających dużej wytrzymałości mechanicznej.

Naprężenie przy pęknięciu to wartość naprężenia, przy której dochodzi do powstania pęknięcia i zniszczenia materiału. Im wyższa jest ta wartość, tym bardziej odporny na uszkodzenia mechaniczne jest materiał. W badaniu własnym, wartość naprężenia przy pęknięciu Biocetalu wyniosła $57,7 \pm 3$ MPa, natomiast BioHPP $69,1 \pm 16$ MPa. Pod kątem materiałowym jest widoczna różnica, która nie jest istotna statystycznie.

Wydłużenie względne przy pęknięciu to maksymalna wartość wydłużenia, jaką jest w stanie osiągnąć próbka materiału podczas odkształcania, gdy dochodzi do trwałego uszkodzenia materiału. Im większe jest wydłużenie względne przy pęknięciu, tym materiał ma większą zdolność do odkształcania bez pęknięcia. Wydłużenie względne Biocetalu przy pęknięciu wyniosło $45,4 \pm 14,1\%$, co jest wartością znacznie niższą w porównaniu z wydłużeniem względnym przy pęknięciu BioHPP wynoszącym $87,3 \pm 7,09\%$. W przypadku Biocetalu występował znaczący rozrzut wyników. Minimalna wartość wydłużenia względnego przy pęknięciu wyniosła $29,26\%$, a maksymalna $66,97\%$. Tworzywo acetalowe jest homopolimerem, dlatego odrzucona jest możliwość natrafienia na wypełniacze, co mogłoby wpłynąć na miejscową odporność na pęknięcie. Mimo to, wynik uzyskany przez BioHPP wskazuje, że jest on materiałem bardziej podatnym na odkształcenie i wytrzymałym w porównaniu z Biocetalem.

Moduł Younga to miara sztywności materiału, czyli jego zdolności do utrzymywania kształtu pod wpływem obciążenia. Im wyższy moduł Younga, tym materiał jest sztywniejszy i mniej podatny na odkształcenia. Wartość modułu Younga Biocetalu w badaniu własnym wyniosła średnio $3,11 \pm 0,14$ GPa, co jest istotnie niższe niż moduł Younga BioHPP, który wyniósł średnio $5,34 \pm 0,32$ GPa. Kolejny parametr

udowadnia, że BioHPP jest bardziej odpornym materiałem niż Biocetal i lepiej nadaje się do zastosowań, w których wymagana jest większa sztywność, takich jak korony lub mosty protetyczne. Sandler i wsp. ^[117] wykonali pomiar statycznego rozciągania jednoosiowego próbek PEEK. Próby przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick. Prędkość głowicy ustawiona była początkowo na 0,5mm/min w zakresie odkształcenia 0-0,25%, a następnie prędkość zwiększono do 10mm/min, aż do zerwania próbki. Uzyskano wynik naprężenia przy granicy plastyczności czystej matrycy PEEK równy około 80 MPa, a moduł sprężystości $4\pm 0,1$ GPa, co mimo braku napełniacza mikroceramicznego jest wynikiem zbliżonym do uzyskanych wartości w badaniu własnym.

Naprężenie maksymalne w teście trzypunktowego zginania jest bardzo ważnym parametrem mechanicznym, który określa odporność materiału na złamania pod obciążeniem. To największa wartość naprężenia, jakiej doświadcza materiał podczas odkształcania w tym teście. Im wyższe naprężenie maksymalne, tym materiał jest bardziej odporny na złamania i lepiej nadaje się do zastosowań, w których wymagana jest duża wytrzymałość mechaniczna. W badaniu własnym BioHPP okazał się być materiałem bardziej wytrzymałym uzyskując średnią wartość naprężeń maksymalnych w wysokości $137\pm 2,09$ MPa, podczas gdy Biocetal uzyskał wartość $93\pm 0,3$ MPa. Schwitalla i wsp. ^[118] wykonali test trzypunktowego zginania próbek z PEEK od dwóch producentów, VESTAKEEP[®] (M4 R)(Evonik Industries, Niemcy) oraz PEEK-OPTIMA[®] (LT1)(Invibio Ltd., Wielka Brytania). Materiały uzyskały naprężenie maksymalne odpowiednio $170,37\pm 19,31$ MPa oraz $182,91\pm 12,59$ MPa. Ze względu na obecność wypełniacza ceramicznego w materiale BioHPP użytym w badaniu własnym oraz braku wypełniacza w badaniu Schwitalli i wsp., zaobserwować można różnicę w uzyskanych wynikach. Wartości naprężenia maksymalnego w badaniu własnym nie odbiegały znacznie od średniej wartości (odchylenie standardowe równe 2,09MPa) podczas gdy w badaniu Schwitalli i wsp. wartości znacznie się różniły (odchylenie standardowe równe 19,31MPa).

Odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu to miara plastyczności materiału - im wyższe odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu, tym bardziej materiał ulega deformacji pod wpływem zewnętrznego obciążenia. Odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu to wartość odkształcenia, jakie materiał osiąga w momencie osiągnięcia maksymalnego naprężenia w teście zginania.

Im mniejsze odkształcenie względne, tym materiał jest bardziej sztywny i ma mniejszą zdolność do odkształcania, co może wpływać na jego wytrzymałość i stabilność. W przypadku porównania Biocetalu i BioHPP, zaobserwowano, że BioHPP ma istotnie niższe odkształcenie względne ($6,29 \pm 0,22\%$) przy maksymalnym naprężeniu niż Biocetal ($7,73 \pm 0,14\%$). Oznacza to, że BioHPP jest bardziej sztywny i ma mniejszą zdolność do odkształcania niż Biocetal.

Podsumowując badania wytrzymałości materiałów na rozciąganie jednoosiowe oraz zginanie trzypunktowe, BioHPP jest materiałem bardziej wydajnym wytrzymałościowo oraz jest mniej podatny na zniszczenie czy odkształcenie w porównaniu z Biocetalem. Trudno jest podjąć dyskusję z innymi autorami ze względu na brak podobnych badań w dostępnej literaturze dotyczących dokładnie tych samych materiałów, co uniemożliwia poddanie jakiegokolwiek weryfikacji uzyskanych wyników z danymi z piśmiennictwa.

W badaniu zużycia ściernego „na sucho” Biocetal wykazał się zwiększoną odpornością na działanie przeciwpróbki, aczkolwiek również tak jak BioHPP posiadał widoczny ślad zużycia. Na powierzchni Biocetalu widoczny jest drobny pył, co wskazuje na homogenność materiału. W przypadku BioHPP, po badaniu zużycia ściernego widoczne są wytarte skupiska materiału, co świadczy o obecności wyrwanych aglomeratów cząstek ceramicznych, które ulegały dalszemu wcieraniu w materiał, co powodowało dodatkowe, zwiększone tarcie ceramiki o próbkę.

Podczas badania w sztucznej ślinie, preparat Kserostemin (Aflofarm), który jest na bazie wody zmieniał swój skład i lepkość w wyniku odparowywania wody. Dodatkowo, podniesiona temperatura preparatu podczas badania tarcia, również wpływała na zmianę warunków podczas badania „na mokro”. Woda zawarta w preparacie Kserostemin, również mogła być absorbowana w próbki. Wpływało to na niestabilność warunków badania i wartości współczynnika tarcia. Jednak uzyskane wartości objętości i szybkości zużycia można przyjąć za wiarygodne.

Badanie „na mokro” w preparacie sztucznej śliny wykazało mniejszą szybkość zużycia ściernego obu materiałów w stosunku do badania w warunkach na sucho. Pomiar objętości zużycia materiału V (*wear volume*) i szybkości zużycia K (*wear rate*) został w obu przypadkach obliczony na podstawie objętości śladu wytarcia. Największą różnicę zaobserwowano w szybkości zużycia BioHPP „na sucho” ($6,9887 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) w porównaniu do badania „na mokro” ($6,2652 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$). W przypadku

tego pomiaru, próbka BioHPP umieszczona w preparacie sztucznej śliny, wykazała szybkość zużycia aż 111,55 razy mniejszą od badania „na sucho”. W przypadku Biocetalu, porównanie pomiaru szybkości zużycia pomiędzy badaniem „na sucho” ($2,3514 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$), a „na mokro” ($1,5075 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$), wykazało, że szybkość zużycia w preparacie sztucznej śliny była zaledwie 1,56 razy mniejsza niż w warunkach „na sucho”.

Taka różnica w szybkości zużycia pomiędzy BioHPP a Biocetalem w warunkach na sucho i mokro, wynika z obecności wspomnianych wcześniej podłamywanych klastrów wypełniacza ceramicznego, które w warunkach „na sucho” dalej trą o próbkę BioHPP powodując jeszcze większe ścieranie. W preparacie sztucznej śliny (czyli w warunkach zbliżonych do tych jakie panują w jamie ustnej) ewentualne starte klastry wypełniacza wypłukiwane są przez nowe porcje śliny.

Porównując jednakowe warunki dla obu materiałów, w badaniu „na sucho” , Biocetal wykazał się 2,97 razy mniejszym zużyciem ściernym w porównaniu z BioHPP, natomiast w warunkach sztucznej śliny - „na mokro”, Biocetal uzyskał 24,06 razy większe zużycie ściernie niż BioHPP.

VII. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Polimer BioHPP cechuje się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi niż Biocetal. Uszlachetniony mikrowypełniaczem ceramicznym jest bardziej hydrofobowy, mniej nasiąkliwy, bardziej wytrzymały i mniej podatny na odkształcenia. Parametry te mają znaczący wpływ na właściwości użytkowe uzupełnień protetycznych wykonanych z tego materiału.

2. BioHPP cechowała większa chropowatość powierzchni niż Biocetal. Mimo większej chropowatości materiał ten cechował się mniejszą zwilżalnością, co miało wpływ na zmniejszoną adhezję kolonii bakteryjnych i grzybów z rodzaju *Candida albicans*.

3. Mikrocząstki napelniacza zapewniają dużą jednorodność struktury polimeru BioHPP, co zapewnia tak wysoką jakość końcową materiału.

Przeprowadzone badania potwierdziły postawioną hipotezę badawczą: BioHPP, ze względu na wzmocnienie mikrowypełniaczem ceramicznym, jest materiałem o lepszych parametrach fizycznych i mechanicznych.

VIII. STRESZCZENIE

Wstęp i cel

Brak higieny jamy ustnej, próchnica zębów, urazy czy wady rozwojowe mogą prowadzić do utraty zębów. Niezależnie od przyczyny, braki zębowe mogą powodować szereg niekorzystnych skutków, takich jak problemy z żuciem, pogorszenie estetyki uśmiechu, czy nawet problemy zdrowotne. Uzupełnienie braków zębowych jest istotne dla utrzymania zdrowia jamy ustnej oraz ogólnego samopoczucia pacjenta. Braki można uzupełnić za pomocą różnego rodzaju uzupełnień protetycznych: stałych czy też ruchomych, na filarach własnych lub implantowanych.

Badania przeprowadzono na materiale BioHPP, który jest wysokousieciowanym wysokowydajnym biopolimerem na bazie polieteroeteroketonu (PEEK) zawierającym 20% mikrowypełniacza ceramicznego, oraz na Biocetalu (ROKO Dental Systems, Polska), wysokowytrzymałym homopolimerze na bazie polioksymetylenu (acetalu). W medycynie od dawna stosowany jest materiał PEEK. Podejmowano różne sposoby polepszenia jego parametrów poprzez np. zdyspergowanie w nim włókien szklanych lub węglowych. Dopiero firma Bredent (Niemcy) stworzyła materiał PEEK połączony z 20% mikrowypełniacza ceramicznego, dzięki czemu osiągnęła zarazem wytrzymałość jak i wysoce estetyczny materiał jakim jest BioHPP.

Celem pracy była analiza porównawcza parametrów użytkowych dwóch materiałów termoplastycznych stosowanych w protetyce stomatologicznej.

Postawiono hipotezę badawczą: BioHPP, ze względu na wzmocnienie mikrowypełniaczem ceramicznym, jest materiałem o lepszych parametrach fizycznych i mechanicznych od Biocetalu.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na dwóch dostępnych na polskim rynku materiałach termoplastycznych stosowanych w protetyce stomatologicznej, Biocetalu, który jest

homopolimerem na bazie polioksymetyleny oraz BioHPP, który jest wysokousieciowanym, półkryształicznym biopolimerem zawierającym 20% mikrowypełniacza ceramicznego.

Próbki z badanych materiałów przygotowano za pomocą wtryskarki przemysłowej, a następnie przeprowadzono na nich badania fizykochemiczne takie jak gęstość, nasiąkliwość, zwilżalność, chropowatość, oraz badania mechaniczne takie jak badanie twardości, udarności, ścieralności, wytrzymałości materiałów na rozciąganie jednoosiowe i zginanie trzypunktowe. Dodatkowo, przeprowadzono badanie mikrobiologiczne oraz dokonano oceny geometrii powierzchni za pomocą mikroskopu SEM.

Analiza statystyczna została wykonana testami Shapiro-Wilka, Grubbsa, T-studenta oraz Leven'a. Wyniki analiz statystycznych przyjęto jako istotne dla poziomu $p < 0,05$

Wyniki

Wyniki badań porównawczych obu materiałów, uwzględniających parametry fizyczne oraz mechaniczne, wykazały, że BioHPP ze względu na wzmocnienie w postaci mikrowypełniacza ceramicznego, jest materiałem bardziej wytrzymałym na obciążenia i odpornym na odkształcenia.

W analizie struktury próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zaobserwowano skupiska mikrowypełniacza ceramicznego, występujące w postaci „klastrow” o rozmiarze od kilku do kilkunastu mikrometrów. Biocetal jako jednolity materiał, charakteryzuje się bardziej homogenną strukturą.

W badaniach fizykochemicznych, BioHPP w porównaniu z Biocetalem charakteryzował się istotnie: wyższą gęstością (średnio $1,49 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ dla BioHPP oraz średnio $1,41 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ w przypadku Biocetalu); mniejszą nasiąkliwością zarówno we wrzącej wodzie (średni procentowy przyrost masy we wrzącej wodzie wynosił $0,41 \pm 0,25\%$ dla BioHPP oraz $1,27 \pm 0,05\%$ w przypadku Biocetalu), jak i w zimnej wodzie ($0,11 \pm 0,02\%$ dla BioHPP oraz $0,63 \pm 0,05\%$ w przypadku Biocetalu); nieznacznie niższą wartością statycznego kąta zwilżania ($84 \pm 2^\circ$ dla BioHPP oraz $85 \pm 2^\circ$ w przypadku Biocetalu). Wyliczona Swobodna Energia Powierzchniowa wyniosła $42 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$ w przypadku BioHPP oraz $40 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$ w przypadku Biocetalu. W badaniu dynamicznego kąta zwilżania BioHPP uzyskał wyższą wartość kąta

postępującego ($91\pm 3^\circ$) i niższą wartość cofającego kąta ($47\pm 4^\circ$) w porównaniu z Biocetalem (którego postępujący i cofający kąt wyniosły odpowiednio $85\pm 3^\circ$ i $52\pm 3^\circ$). Histereza kąta zwilżania próbki BioHPP była wyższa (44°) w porównaniu z Biocetalem (33°).

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji i analiz mikroskopowych powierzchni, wykazano, że próbki BioHPP charakteryzują się większą chropowatością powierzchni w porównaniu do próbek Biocetalu. Średnia arytmetyczna odchylenia od linii średniej chropowatości (R_a) BioHPP wynosiła $0,38\pm 0,19\mu\text{m}$, Biocetalu $0,09\pm 0,01\mu\text{m}$. Największa wysokość profilu chropowatości (R_z) wynosiła średnio $2,03\pm 1,46\mu\text{m}$ w przypadku BioHPP i $0,78\pm 0,09\mu\text{m}$ w przypadku Biocetalu. Całkowita wysokość profilu (R_t) wynosiła średnio $2,76\pm 2,20\mu\text{m}$ w przypadku BioHPP i $1,07\pm 0,22\mu\text{m}$ w przypadku Biocetalu. Różnice zauważalne były jedynie pod kątem materiałowym, natomiast pod kątem analizy statystycznej, różnice te nie były istotne.

W badaniu właściwości mechanicznych, próbki BioHPP charakteryzowały się istotnie większą twardością ($82\pm 2\text{ShD}$ dla BioHPP oraz $78\pm 1\text{ShD}$ w przypadku Biocetalu) oraz większą udarnością (BioHPP nie ulegał pękaniu, natomiast próbki z Biocetalu pękały przy wartości $147\pm 14,6\text{kJ/m}^2$).

W badaniu statycznego rozciągania jednoosiowego próbek BioHPP w porównaniu z Biocetalem, zaobserwowano istotnie: niższą wartość średniego wydłużenia przy granicy plastyczności ($4,04\pm 0,13\%$ dla BioHPP oraz $11,7\pm 0,3\%$ w przypadku Biocetalu); wyższą średnią wartość naprężenia przy granicy plastyczności ($84,8\pm 1,9\text{MPa}$ dla BioHPP oraz $67,0\pm 0,4\text{MPa}$ w przypadku Biocetalu); wyższą średnią wartość naprężenia przy pęknięciu ($69,1\pm 16\text{MPa}$ dla BioHPP oraz $57,7\pm 3\text{MPa}$ w przypadku Biocetalu); wyższą średnią wartość wydłużenia względnego ($87,3\pm 7,09\%$ dla BioHPP oraz $45,4\pm 14,1\%$ w przypadku Biocetalu); wyższy średni Moduł Younga ($5,34\pm 0,32\text{GPa}$ dla BioHPP oraz $3,11\pm 0,14\text{GPa}$ dla Biocetalu).

Podczas statycznej próby zginania próbek BioHPP w porównaniu z Biocetalem, zaobserwowano istotnie: wyższą wartość naprężenia maksymalnego ($137\pm 2,09\text{MPa}$ dla BioHPP oraz $93\pm 0,3\text{MPa}$ w przypadku Biocetalu) oraz niższą wartość odkształcenia względnego przy maksymalnym naprężeniu ($6,29\pm 0,217\%$ dla BioHPP oraz $7,73\pm 0,14\%$ w przypadku Biocetalu).

W badaniu ściernego zużycia próbek w warunkach „na sucho”, BioHPP uzyskał wyższą objętość śladu zużycia ($6,9887 \times 10^{-11}\text{m}^3$) od Biocetalu ($2,3514 \times 10^{-11}\text{m}^3$) co

było spowodowane postępującym ścieraniem się materiału przez uwolnione w trakcie tarcia skupiska mikrowypełniacza ceramicznego. Zjawiska tego nie zaobserwowano w warunkach „na mokro” gdzie świeży preparat sztucznej śliny obmywał próbkę z wytartego mikrowypełniacza ceramicznego. W takich warunkach na próbce BioHPP zaobserwowano znacznie mniejszą objętość śladu zużycia ($6,2652 \times 10^{-13} \text{m}^3$) od Biocetalu ($1,5075 \times 10^{-11} \text{m}^3$).

Niższa nasiąkliwość i zwilżalność materiału BioHPP uzyskana w pomiarze dynamicznego kąta zwilżania, wpływają na mniejszą kolonizację bakterii na jego powierzchni, co zostało potwierdzone w badaniu mikrobiologicznym, w którym ilość mikroorganizmów zaobserwowanych na powierzchni BioHPP (średnio 24 ± 10 kolonii) była istotnie mniejsza niż ilość kolonii na Biocetalu (średnio 30 ± 12 kolonii).

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Polimer BioHPP cechuje się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi niż Biocetal. Uszlachetniony mikrowypełniaczem ceramicznym jest bardziej hydrofobowy, mniej nasiąkliwy, bardziej wytrzymały i mniej podatny na odkształcenia. Parametry te mają znaczący wpływ na właściwości użytkowe uzupełnień protetycznych wykonanych z tego materiału.
2. BioHPP cechowała większa chropowatość powierzchni niż Biocetal. Mimo większej chropowatości materiał ten cechował się mniejszą zwilżalnością, co miało wpływ na zmniejszoną adhezję kolonii bakteryjnych i grzybów z rodzaju *Candida albicans*.
3. Mikrocząstki napelniacza zapewniają dużą jednorodność struktury polimeru BioHPP, co zapewnia tak wysoką jakość końcową materiału.

Przeprowadzone badania potwierdziły postawioną hipotezę badawczą: BioHPP, ze względu na wzmocnienie mikrowypełniaczem ceramicznym, jest materiałem o lepszych parametrach fizycznych i mechanicznych.

IX. SUMMARY

Introduction

Lack of oral hygiene, tooth decay, injuries or developmental defects can lead to tooth loss. Regardless of the cause, missing teeth can cause a number of adverse effects, such as chewing problems, deterioration of the aesthetics of the smile, or even health problems. Replacing missing teeth is important for maintaining oral health and the patient's overall well-being. The gaps can be filled with various types of prosthetic restorations: fixed or removable, on natural or implanted pillars.

The tests were carried out on the BioHPP material, which is a highly cross-linked high-performance biopolymer based on polyether ether ketone (PEEK) containing 20% ceramic microfiller, and on Biocetal (ROKO Dental Systems, Poland), a high-strength homopolymer based on polyoxymethylene (acetal). PEEK material has been used in medicine for a long time. Various methods have been used to improve its parameters, e.g. by dispersing glass or carbon fibers in it. Only Bredent (Germany) created a PEEK material combined with 20% ceramic microfiller, thanks to which it achieved a material called BioHPP that is both durable and highly aesthetic.

The aim of the study was a comparative analysis of the performance parameters of two thermoplastic materials used in dental prosthetics.

A research hypothesis was formulated: BioHPP, due to its reinforcement with a ceramic microfiller, is a material with better physical and mechanical parameters than Biocetal.

Materials and methods

The research was carried out on two thermoplastic materials available on the Polish market used in dental prosthetics, Biocetal, which is a homopolymer based on polyoxymethylene, and BioHPP, which is a highly cross-linked, semi-crystalline biopolymer containing 20% of ceramic microfiller.

Samples of the tested materials were prepared using an industrial injection molding machine, and then physicochemical tests were carried out on them, such as density, water absorption, wettability, roughness, and mechanical tests such as hardness, impact resistance, abrasion, and uniaxial tensile and three-point bending strength of

materials. Additionally, a microbiological examination was performed and the surface geometry was assessed using an SEM microscope.

Statistical analysis was performed using Shapiro-Wilk, Grubbs, T-student and Leven tests. The results of statistical analyzes were considered significant at the level of $p < 0.05$

Results

The results of comparative tests of both materials, taking into account physical and mechanical parameters, showed that BioHPP, due to the reinforcement in the form of a ceramic microfiller, is a material more resistant to loads and resistant to deformation.

In the analysis of the structure of the samples using a scanning electron microscope (SEM), aggregates of ceramic microfillers were observed, occurring in the form of "clusters" with a size ranging from several to a dozen or so micrometers. Biocetal, as a uniform material, is characterized by a more homogeneous structure.

In physicochemical tests, BioHPP, compared to Biocetal, was characterized by significantly: higher density (on average $1.49 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ for BioHPP and on average $1.41 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ in the case of Biocetal); lower water absorption both in boiling water (the average percentage weight gain in boiling water was $0.41 \pm 0.25\%$ for BioHPP and $1.27 \pm 0.05\%$ in the case of Biocetal) and in cold water ($0.11 \pm 0.02\%$ for BioHPP and $0.63 \pm 0.05\%$ for Biocetal); slightly lower value of the static contact angle ($84 \pm 2^\circ$ for BioHPP and $85 \pm 2^\circ$ in the case of Biocetal). The calculated Free Surface Energy was $42 \pm 0.7 \text{ mJ/m}^2$ in the case of BioHPP and $40 \pm 0.3 \text{ mJ/m}^2$ in the case of Biocetal. In the dynamic contact angle test, BioHPP obtained a higher value of the advancing angle ($91 \pm 3^\circ$) and a lower value of the retreating angle ($47 \pm 4^\circ$) compared to Biocetal (whose advancing and retreating angles were $85 \pm 3^\circ$ and $52 \pm 3^\circ$, respectively). The contact angle hysteresis of the BioHPP sample was higher (44°) compared to Biocetal (33°).

Based on the observations and microscopic analyzes of the surface, it was shown that BioHPP samples are characterized by greater surface roughness compared to Biocetal samples. The arithmetic mean deviation from the average roughness line (R_a) for BioHPP was $0.38 \pm 0.19 \mu\text{m}$, for Biocetal $0.09 \pm 0.01 \mu\text{m}$. The highest roughness profile height (R_z) was on average $2.03 \pm 1.46 \mu\text{m}$ for BioHPP and $0.78 \pm 0.09 \mu\text{m}$ for Biocetal. The total profile height (R_t) was on average $2.76 \pm 2.20 \mu\text{m}$ for BioHPP and $1.07 \pm 0.22 \mu\text{m}$

for Biocetal. The differences were only noticeable in terms of materials, but in terms of statistical analysis, these differences were not significant.

In the study of mechanical properties, BioHPP samples were characterized by significantly higher hardness ($82 \pm 2 \text{ShD}$ for BioHPP and $78 \pm 1 \text{ShD}$ in the case of Biocetal) and higher impact strength (BioHPP did not crack, while Biocetal samples cracked at a value of $147 \pm 14.6 \text{kJ/m}^2$).

In the static uniaxial tensile test of BioHPP samples compared to Biocetal, the following were significantly observed: lower value of average elongation at the yield point ($4.04 \pm 0.13\%$ for BioHPP and $11.7 \pm 0.3\%$ in the case of Biocetal); higher average stress value at the yield point ($84.8 \pm 1.9 \text{MPa}$ for BioHPP and $67.0 \pm 0.4 \text{MPa}$ in the case of Biocetal); higher average stress value at fracture ($69.1 \pm 16 \text{MPa}$ for BioHPP and $57.7 \pm 3 \text{MPa}$ in the case of Biocetal); higher average value of relative elongation ($87.3 \pm 7.09\%$ for BioHPP and $45.4 \pm 14.1\%$ in the case of Biocetal); higher average Young's Modulus ($5.34 \pm 0.32 \text{GPa}$ for BioHPP and $3.11 \pm 0.14 \text{GPa}$ for Biocetal).

During the static bending test of BioHPP samples compared to Biocetal, the following were observed significantly: higher maximum stress value ($137 \pm 2.09 \text{MPa}$ for BioHPP and $93 \pm 0.3 \text{MPa}$ in the case of Biocetal) and lower relative strain value at maximum stress ($6.29 \pm 0.217\%$ for BioHPP and $7.73 \pm 0.14\%$ for Biocetal).

In testing the abrasive wear of samples in "dry" conditions, BioHPP obtained a higher wear trace volume ($6.9887 \times 10^{-11} \text{m}^3$) than Biocetal ($2.3514 \times 10^{-11} \text{m}^3$), which was caused by the progressive abrasion of the material by the substances released during friction of the ceramic microfiller cluster. This phenomenon was not observed in "wet" conditions, where fresh artificial saliva preparation washed the sample from the wiped ceramic microfiller. In such conditions, a much smaller wear trace volume was observed on the BioHPP sample ($6.2652 \times 10^{-13} \text{m}^3$) than on the Biocetal sample ($1.5075 \times 10^{-11} \text{m}^3$).

The lower absorbability and wettability of the BioHPP material obtained by measuring the dynamic contact angle result in lower colonization of bacteria on its surface, which was confirmed in a microbiological test in which the number of microorganisms observed on the BioHPP surface (on average 24 ± 10 colonies) was significantly lower than the number of colonies on Biocetal (average 30 ± 12 colonies).

Conclusions

Based on the research conducted, the following conclusions were drawn:

1. BioHPP polymer has better physicochemical properties than Biocetal. Refined with a ceramic microfiller, it is more hydrophobic, less absorbent, more durable and less susceptible to deformation. These parameters have a significant impact on the functional properties of prosthetic restorations made of this material.

2. BioHPP had a higher surface roughness than Biocetal. Despite its greater roughness, this material was characterized by lower wettability, which resulted in reduced adhesion of bacterial colonies and fungi of the genus *Candida albicans*.

3. Filler microparticles ensure high uniformity of the structure of the BioHPP polymer, which ensures the high final quality of the material.

The conducted research confirmed the research hypothesis: BioHPP, due to its reinforcement with a ceramic microfiller, is a material with better physical and mechanical parameters.

X. BIBLIOGRAFIA

1. Fister J.S., Memoli W.A., Galante J.O., Rosteker W., Urban M.R.: Biocompatibility of Derlin 150: A creep - resistant polimer for total joint prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1985;19:519-533
2. Maeda M.: *Experimental studies on polyacetal composites for joint prosthesis*. Nippon Seikeigeka Gakkai Zasshi, 1984;88:919-936
3. Kayser M., Seiler H.: *Case report on the partial replacement of the clavicle using a polyacetal resin prosthesis*. *Unfallchirurg*, 1985;88:227-230.
4. Kirsch A., Ackermann K.L.: *The IMZ osteointegrated implant system*. *Dent. Clin. North. Am.*, 1989;33:733-791.
5. Lagemann U., Heinzelmann I.: *Azetal – ein innovativer Werkstoff*. *Quintessenz Zahntechnik*, 1997;23:797-804.
6. Rutkowski A.: *Acetal - estetyczna alternatywa rozwiązań protetycznych*. *Nowocz. Tech. Dent.*, 2007;4:35-38.

7. Sikorska - Bochińska J., Urbanek R.: *Elastyczne i sprężyste tworzywo na protezy ruchome i stałe w aspekcie alergii kontaktowej*. Twój Prz. Stom., 2005;5:32-34.
8. Ardelean, L., Bortun, C. M., Podariu and, A. C., 2015, 'Thermoplastic Resins used in Dentistry', in C. K. Das (ed.), Thermoplastic Elastomers - Synthesis and Applications, IntechOpen, London. 10.5772/60931.
9. Kieć - Świerczyńska M.: *Alergia kontaktowa*. Świat Med. i Farm., 2003;46:53-59.
10. Ślusarski P., Langot C.: *Zastosowanie materiału T.S.M. Acetal Dental w wykonawstwie kosmetycznej częściowej protezy nieosiadającej – opis przypadku*. Stomatol. Współ., 2008;5:29-31.
11. Wawrzynkiewicz T., Ledzion S.: *Współczesne poglądy na alergię w stomatologii*. Stomatol. Współcz., 1997;16:19-21.
12. Bielski J., Kaśka M.: *Wpływ metalowych uzupełnień protetycznych na procesy elektrochemiczne w jamie ustnej*. Protet. Stomatol., 1973;23:379-385.
13. Spiechowicz E.: *Uczulenia na chrom i nikiel*. Protet. Stomatol., 1981;31:1-6.
14. Arikan A, Ozkan YK, Arda T, Akalin B.: *An in vitro investigation of water sorption and solubility of two acetal denture base materials*. Eur. J. Prosth. Rest. Dent., 2005;13:119-122.
15. Frączak B., Sobolewska E., Ey - Chmielewska H., Chlubek D., Nociń I.: *The influence of nutritional factors and saliva pH on the shade of resin*. Pol. J. Environ. Stud., 2007;16:353-357.
16. Sobolewska E., Frączak B., Ey - Chmielewska H., Czarnomysy - Furowicz D., Karakulska J., Ferlas M.: *Żywotność podstawowych szczepów bakteryjnych na wybranych materiałach protetycznych*. Protet. Stomatol., 2009;59:170-171
17. Sobolewska E, Frączak B, Czarnomysy - Furowicz D, Ey - Chmielewska H, Karakulska J.: *Bacteria adhesion to the surface of various prosthetics materials*. Ann. Acad. Med. Stetin, 2007;2:68-71.
18. Sobolewska E., Frączak B., Lipski M., Grabikowska - Prowans K., Kosierkiewicz A.: *Żywica acetalowa jako zewnętrzny czynnik alergizujący w środowisku jamy ustnej – badania kliniczne i laboratoryjne*. Dent. Med. Probl., 2010;47:17-24.
19. Sobolewska E., Frączek B., Ey - Chmielewska H., Machoy - Mokrzyńska A.: *Wpływ żywicy acetalowej na tkanki w badaniach in vitro*. Protet. Stomatol., 2007;57:45.

20. Sobolewska E., Frączek B., Ey - Chmielewska H.: *Wpływ żywicy acetalowej na tkanki w badaniach na szczurach szczepu Wistar*. Protet. Stomatol., 2008;58:419-423.
21. Sobolewska E., Frączek B., Safronow K., Kosierkiewicz A., Lipski M.: *Wpływ wybranych materiałów stosowanych w protetyce odtwórczej na reakcję tkanek w badaniach in vitro*. Dent. Med. Probl., 2009;46:33-39.
22. Fitton, J. S., Davies, E. H., Howlett, J. A., & Pearson, G. J. *The physical properties of a polyacetal denture resin*. Clinical Materials, 1994;17(3):125–129.
23. Forschirm A., Mc Andrew F.B.: *Acetal resins*, in J.C. Salamone (ed): The Polymeric Materials Encyclopedia, vol 1. London, England, CRC Press. 1996:6-12.
24. Combe E.C.: *Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego*. Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, Wydanie I, Warszawa 1997;142.
25. Clark E.S.: *Delrin material characteristics*. J. Heart. Valve Dis., 1996;5:184-189.
26. Masamoto J.: *Acetal Resins (homopolymers, copolymers, and block copolymers)*, in J. C. Salamone (ed): The Polymeric Materials Encyclopedia, vol 1. London England, CRC Press, 1996:12-20
27. Szlezynger W.: *Tworzywa sztuczne*. Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Wydanie I, Rzeszów 1996;67.
28. K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, T. Ozeki, T. Kitano, T. Nishu et al., *Structural refinement and extraction of hydrogen atomic positions in polyoxymethylene crystal based on the first successful measurements of 2-dimensional high-energy synchrotron X-ray diffraction and wide-angle neutron diffraction patterns of hydrogenated and deuterated species*, Polymer Journal, 2007;39:1253–1273.
29. Staniland P, Wilde C, Bottino F, Di Pasquale G, Pollicino A, Recca A.: *Synthesis, characterization and study of the thermal properties of new polyarylene ethers*. Polymer 1992;33:1976–1981.
30. Kurtz SM, Devine JN. *PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants*. Biomaterials 2007;28:4845–4869.
31. Green S. *A polyaryletherketone biomaterial for use in medical implant applications*. Chem Artic News. 2015;5:1–9.

32. Katzer A., Marquardt H., Westendorff J., Wening J.V., von Foerster G.,: *Polyetheretherketone – cytotoxicity and putagenicity in vitro*, *Biomaterials* 2003;8:1749-1759.
33. Nieminen, T.; Kallela, I.; Wuolijoki, E.; Kainulainen, H.; Hiidenheimo, I.; Rantala, I. *Amorphous and crystalline polyetheretherketone: Mechanical properties and tissue reactions during a 3-year follow-up*. *J. Biomed. Mater. Res. A* 2008;84:377–383.
34. Godara, A.; Raabe, D.; Green, S. *The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications*. *Acta Biomater.* 2007;3:209–220.
35. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, et al. *Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media*. *J Prosthet Dent* 2016;115:321-328.
36. Monich PR, Berti FV, Porto LM, Henriques B, de Oliveira APN, Fredel MC, et al. *Physicochemical and biological assessment of PEEK composites embedding natural amorphous silica fibers for biomedical applications*. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2017;79:354-362.
37. Stober EJ, Seferis JC, Keenan JD. *Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments*. *Polymer* 1984;25:1845–1852.
38. Searle OB, Pfeiffer RH. *Victrax poly(ethersulfone) (PES) and Victrax poly(etheretherketone) (PEEK)*. *Polym Eng Sci* 1985;25(8):474–476.
39. Boinard E, Pethrick RA, McFarlane CJ. *The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine*. *Polymer* 2000;41:1063–1076.
40. Xin H, Shepherd D, Dearn K. *Strength of poly-etherether-ketone: effects of sterilisation and thermal ageing*. *Polym Test* 2013;32:1001-1005.
41. Schwitalla A, Muller WD. *PEEK dental implants: a review of the literature*. *J Oral Implantol* 2013;39:743-749.
42. Kizuki T, Matsushita T, Kokubo T. *Apatite-forming PEEK with TiO₂ surface layer coating*. *J Mater Sci Mater Med.* 2015;26(1):53-59.
43. Garcia-Gonzalez D, Rusinek A, Jankowiak T, Arias A. *Mechanical impact behavior of polyether-ether-ketone (PEEK)*. *Compos Struct* 2015;124:88-99.

44. Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. *Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. J Prosthodont Res.* 2016;60(1):12-19.
45. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. *The Use of a modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report. J Prosthet Dent* 2015;25:580-584.
46. Fan JP, Tsui CP, Tang CY, Chow CL. *Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite. Biomaterials.* 2004;25:5363–5373.
47. Lin TW, Corvelli AA, Frondoza CG, Roberts JC, Hungerford DS. *Glass peek composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells. J Biomed Mater Res.* 1997;36:137–144
48. Steinberg E.L., Rath E., Shlaifer A., Chechik O., Maman E., Salai M.: *Carbon fiber reinforced PEEK Optima - A composite material biomechanical properties and wear/debris characteristics of CF-PEEK composites for orthopedic trauma implants. J Mech Behav Biomed Mater.,* 2013;17:221-228.
49. Jockisch KA, Brown SA, Bauer TW, Merritt K. *Biological response to chopped-carbon-fiber-reinforced peek. J Biomed Mater Res.* 1992;26:133–146.
50. Cheol – Min H., Eun – Jung L., Hyoun-Ee K., Young – Hag K., Keung N.K., Yoon H., Sung – Uk K.: *The electron beam deposition of titanium on polyetheretherketone (PEEK) and resulting enhanced biological properties, Biomaterials* 2010;31:3465–3470.
51. Mishra S., Chowdhary R., *PEEK Materials as an Alternative to Titanium in Dental Implants: A Systematic Review, Clin. Implant. Dent. Relat. Res.,* 2019;21/1:208–222.
52. Williams DF, McNamara A., Turner R.M.: *Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon – fibre –reinforcedPEEK in medical applications, Journal of Material Science* 6 (1987).
53. Rabiei A, Sandukas S. *Processing and evaluation of bioactive coatings on polymeric implants. J Biomed Mater Res Part A* 2013;101:2621–2629.
54. Esposito M. *Biological factors contributing to failures of osseointegrated oral implants.(I). Success criteria and epidemiology. Eur J Oral Sci* 1998;106:527-551.

55. Barkarmo S, Wennerberg A, Hoffman M, Kjellin P, Breiding K, Handa P, et al. *Nano-hydroxyapatite-coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone*. J Biomed Mater Res Part A 2013;101:465–471.
56. Wang L, He S, Wu X, Liang S, Mu Z, Wei J, et al. *Polyetheretherketone/nano-fluorohydroxyapatite composite with antimicrobial activity and osseointegration properties*. Biomaterials 2014;35:6758–6775.
57. Poulsson AH, Eglin D, Zeiter S, Camenisch K, Sprecher C, Agarwal Y, et al. *Osseointegration of machined, injection moulded and oxygen plasma modified PEEK implants in a sheep model*. Biomaterials 2014;35:3717–3728.
58. Ma R, Tang T. *Current strategies to improve the bioactivity of PEEK*. Int J Mol Sci 2014;15:5426-5445.
59. Pai SA, Kumari S, Umamaheswari B, Jyothi M, Lakshmi CBS. *Polyetheretherketone In prosthodontics – A review*. J Adv Clin Res Insights 2019;6:24-26
60. H. Wang, T. Lu, F. Meng, H. Zhu, and X. Liu, *Enhanced osteoblast responses to poly ether ether ketone surface modified by water plasma immersion ion implantation*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014;117:89–97.
61. J. Waser-Althaus, A. Salamon, M. Waser et al., *Differentiation of human mesenchymal stem cells on plasma-treated polyetheretherketone*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2014;25;2:515–525.
62. A. H. C. Poulsson, D. Eglin, S. Zeiter et al., *Osseointegration of machined, injection moulded and oxygen plasma modified PEEK implants in a sheep model*, Biomaterials, 2014;35;12:3717–3728.
63. C.-M. Chan, T.-M. Ko, and H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surface Science Reports, 1996;24(1-2):1–54.
64. E. T. J. Rochford, G. Subbiahdoss, T. F. Moriarty et al., *An in vitro investigation of bacteria-osteoblast competition on oxygen plasma-modified PEEK*, Journal of Biomedical Materials Research A, 2014;102(12):4427–4434.
65. S. Barkarmo, A. Wennerberg, M. Hoffman et al., *Nanohydroxyapatite-coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013;101(2):465–471.

66. S. Barkarmo, M. Andersson, F. Currie et al., *Enhanced bone healing around nanohydroxyapatite-coated polyetheretherketone implants: an experimental study in rabbit bone*, *Journal of Biomaterials Applications*, 2014;29(5):737–747.
67. P. Johansson, R. Jimbo, P. Kjellin, B. Chrcanovic, A. Wennerberg, and F. Currie, *Biomechanical evaluation and surface characterization of a nano-modified surface on PEEK implants: a study in the rabbit tibia*, *International Journal of Nanomedicine*, 2014;9:3903–3911.
68. Feng, Y.-F., Wang, L., Zhang, Y., Li, X., Ma, Z.-S., Zou, J.-W., et al. *Effect of reactive oxygen species overproduction on osteogenesis of porous titanium implant in the present of diabetes mellitus*. *Biomaterials*, 2013;34(9):2234–2243.
69. Sagomonyants KB, Jarman-Smith ML, Devine JN, Aronow MS, Gronowicz GA. *The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium*. *Biomaterials* 2008;29:1563-1572.
70. Niki Y, Matsumoto H, Otani T, Suda Y, Toyama. *Metal ion concentrations in the joint fluid immediately after total knee arthroplasty*. *Mod Rheumatol* 2001;11:192-196.
71. Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim III HB, Turner AS. *Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications*. *Biomaterials* 2006;27:324-334.
72. Lee WT, Koak JY, Lim YJ, Kim SK, Kwon HB, Kim MJ. *Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants*. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012;100:1044-1052.
73. Meningaud J.P., Spahn F., Donsimoni J.M., *After Titanium, Peek?* *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.*, 2012;113/5:407–410.
74. Najeeb S., Bds Z.K., Bds S.Z., Bds M.S.,, *Bioactivity and Osseointegration of PEEK Are Inferior to Those of Titanium: A Systematic Review*, *J. Oral. Implantol.*, 2013;42/6:512-516.
75. Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim HB, Turner AS. *Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications*. *Biomaterials* 2006;27:324–334.

76. Brogгинi N, McManus L, Hermann J, Medina R, Schenk R, Buser D, et al.: *Periimplant inflammation defined by the implant-abutment interface*. J Dent Res 2006;85:473-478.
77. Mouhyi J, Dohan Ehrenfest DM, Albrektsson T. *The peri-implantitis: implant surfaces, microstructure, and physicochemical aspects*. Clin Implant Dent R 2012;14:170-183.
78. Campoccia D, Montanaro L, Arciola CR. *The significance of infection related to orthopedic devices and issues of antibiotic resistance*. Biomaterials 2006;27:2331-2339
79. Sanpo N, Tan ML, Cheang P, Khor KA. *Antibacterial property of cold-sprayed HA-Ag/PEEK coating*. J Therm Spray Techn 2009;18:10-15
80. Sandukas S, Yamamoto A, Rabiei A. *Osteoblast adhesion to functionally graded hydroxyapatite coatings doped with silver*. J Biomed Mater Res A 2011;97:490-497.
81. Kim YS, Song MY, Park JD, Song KS, Ryu HR, Chung YH, et al. *Subchronic oral toxicity of silver nanoparticles*. Part Fibre Toxicol 2010;7:20-30.
82. Albers CE, Hofstetter W, Siebenrock KA, Landmann R, Klenke FM. *In vitro cytotoxicity of silver nanoparticles on osteoblasts and osteoclasts at antibacterial concentrations*. Nanotoxicology 2013;7:30-36.
83. Najeeb S, Khurshid Z, Matinlinna JP, Siddiqui F, Nassani MZ, Baroudi K. *Nanomodified Peek Dental Implants: Bioactive Composites and Surface Modification—A Review*. Int J Dent. 2015;2015.
84. Olivares-Navarrete R, Gittens RA, Schneider JM, et al. *Osteoblasts exhibit a more differentiated phenotype and increased bone morphogenetic protein production on titanium alloy substrates than on poly-ether-ether-ketone*. Spine J. 2012;12:265-272.
85. Olivares-Navarrete R, Hyzy SL, Slosar PJ, Schneider JM, Schwartz Z, Boyan BD. *Implant materials generate different peri-implant inflammatory factors: poly-ether-etherketone promotes fibrosis and microtextured titanium promotes osteogenic factors*. Spine (Phila Pa 1976) 2015;40:399-404.
86. Olivares-Navarrete R, Hyzy SL, Gittens RAs, et al. *Rough titanium alloys regulate osteoblast production of angiogenic factors*. Spine J 2013;13:1563-1570.

87. Zhao M, An M, Wang Q, et al. *Quantitative proteomic analysis of human osteoblast-like MG-63 cells in response to bioinert implant material titanium and polyetheretherketone*. J Proteomics 2012;75:3560-3573.
88. X. Wu, X. Liu, J. Wei, J. Ma, F. Deng, and S. Wei, *NanoTiO₂/PEEK bioactive composite as a bone substitute material: in vitro and in vivo studies*, International Journal of Nanomedicine, 2012;7:1215–1225.
89. Popa, D.; Constantiniuc, M., Earar, K., Mercut, V., Scriciu, M., Buduru, S., Luca, E., Negucioiu, M. *Review of Different Materials that can be CAD/CAM Processed Description, chemical composition, indications in dentistry areas*. Rev. Chim. 2019;70:4029–4034.
90. Reygal, S.S., Rajamani, V.K., Gowda, E.M., Shashidhar, M.P. *Comparative prospective clinical evaluation of computer aided design/ computer aided manufacturing milled BioHPP PEEK inlays and Zirconia inlays*. J. Indian Prosthodont. Soc. 2021;21:240.
91. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CH. *The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments*. Appl Surf Sci 2012;258:7213-7218.
92. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, et al. *Polyetheretherketone - a suitable material for fixed dental prostheses?* J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2013;101:1209-1216.
93. Dabrowska D., Roszkiewicz J., Sosnowski G., Wojcik T., *Allergy to Metal Implants Used in Orthopaedics*, Post. Dermatol. Allergol., 2007;24:99–103.
94. Costa-Palau S, Torrents-Nicolas J, Brufau-de Barbera M, Cabratosa-Termes J. *Use of polyetheretherketone in the fabrication of a maxillary obturator prosthesis: a clinical report*. J Prosthet Dent 2014;112:680–682.
95. Jovanovic, M., Živic, M., Milosavljevic, M. *A Potential Application of Materials Based on a Polymer and CAD/CAM Composite Resins in Prosthetic Dentistry*. J. Prosthodont. Res. 2021;65:137–147.
96. <https://www.stratasys.com/en/fdm-systems/>
Odwiedzona 02.03.2023
97. Siemiński P., Budzik G., *Additive Techniques. 3D Print, 3D Printers, OWPW*, Warsaw 2015

98. Królikowski M., Przystacki D., Chwalczuk T., Sobolewska E., Tomasiak M., 2020, *Additive Manufacturing of Polyether Ether Ketone – PEEK Parts with Surface Roughness Modification by a Laser Beam*, Journal of Machine Engineering 2020;20(3):117–124
99. I.Hyla - *Tworzywa sztuczne. Właściwości- Przetwórstwo- Zastosowanie*, wyd. II, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000:127-134.
- 100.http://help.solidworks.com/2020/Polish/swplastics/c_plastic_injection_molding.htm
Odwiedzona 05.03.2023
- 101.Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa, 2000
- 102.<https://radwag.com/pl/wyznaczanie-gestosci-cial-stalych-i-cieczy,news,118,2015-04>
Odwiedzona 05.03.2023
- 103.https://www.3mpolska.pl/3M/pl_PL/klejenie-i-montaz/szkolenia-edukacja/wiedza-o-klejeniu/klasyfikacja-energii-powierzchniowej/
Odwiedzona 05.03.2023
- 104.<http://wczp.pl/node/681>
Odwiedzona 08.03.2022
- 105.[https://www.matbor.pl/attachments/article/54/Twardo%C5%9Bciomierze%20\(durometry\)%20Shore'a%20-%20Og%C3%B3lna%20instrukcja%20obs%C5%82ugi.pdf](https://www.matbor.pl/attachments/article/54/Twardo%C5%9Bciomierze%20(durometry)%20Shore'a%20-%20Og%C3%B3lna%20instrukcja%20obs%C5%82ugi.pdf)
Odwiedzona 08.03.2022.
- 106.PN-EN ISO 179-1:2010 - Tworzywa sztuczne - Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego - Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności
- 107.<https://www.sklep.rokodent.com/biocetal-250g-p-220.html>
Odwiedzona 12.12.2023
- 108.http://bredent.pl/files/breCAM_consumables_000500GB_Pape_15_16_17.pdf
Odwiedzona 12.12.2023
- 109.Maha A Mekkawy, Lamis A Hussein, Mohamed A Elsharawy. *Comparative study of surface roughness between polyamide, thermoplastic polymethyl methacrylate and acetal resins flexible denture base materials before and after polishing*. Life Sci J 2015;12(10):90-95]. (ISSN:1097-8135).
- 110.El Mekawy, Nesreen & Gad, El. *Retentive force and surface roughness of partial removable frameworks fabricated from conventional chrome-cobalt and CAD/CAM*

- modified poly-ether-etherketone materials (within-subject evaluation)*. 2016;62:5055-5062.
111. Batak, B., Çakmak, G., Johnston, W. M., & Yilmaz, B.. Surface roughness of high-performance polymers used for fixed implant-supported prostheses. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2021;126(2):254.e1–254.e6.
112. Mory N., Cascos R., Celemín-Viñuela A., Gómez-Polo C., Agustín-Panadero R., Gómez-Polo M. *Comparison of the Surface Roughness of CAD/CAM Metal-Free Materials Used for Complete-Arch Implant-Supported Prostheses: An In Vitro Study*. *Biomedicines*. 2023;11(11):3036.
113. Elawadly T, Radi IAW, El Khadem A, Osman RB. *Can PEEK Be an Implant Material? Evaluation of Surface Topography and Wettability of Filled Versus Unfilled PEEK With Different Surface Roughness*. *J Oral Implantol*. 2017;43(6):456-461. doi:10.1563/aaid-joi-D-17-00144
114. Bollen ML., Lambrechts P., Quirynen M. *Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: A review of the literature*. *Dent Mater* 1997;13:258-69
115. Quirynen M., Marechal M., Busscher HJ., Weerkamp AH., Darius PL., van Steenberghe D. *The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation. An in vivo study in man*. *J Clin Periodontol* 1990;17:138-44.
116. https://www.plastoseal.com/images/datenblaetter/englisch/46_Plastoseal_Datenblatt_POM.pdf
Odwiedzona 12.12.2023
117. Sandler J., Werner P., Shaffer MS., Demchuk V., Altstädt V., Windle AH. *Carbon-nanofibre-reinforced poli(ether ether ketone) composites*. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 2002;33:1033–9.
118. Schwitalla AD., Spintig T., Kallage I., Müller WD. *Flexural behavior of PEEK materials for dental application*. *Dent Mater*. 2015;31(11):1377-1384.

XI. ANEKS

1. SPIS TABEL

Tabela 1. Wymiary próbek użytych w pracy.....	20
Tabela 2. Komponenty wtryskarki laboratoryjnej oraz ich funkcje	24
Tabela 3. Parametry wtrysku tworzywa acetalowego	28
Tabela 4. Parametry wtrysku BioHPP.....	28
Tabela 5. Wartości SEP poszczególnych składowych dla cieczy pomiarowych dla metody Owensa-Wendta.....	39
Tabela 6. Parametry badania zużycia ściernego	53
Tabela 7. Analiza statystyczna wyników oznaczenia gęstości	59
Tabela 8. Analiza statystyczna wyników oznaczenia nasiąkliwości we wrzącej wodzie.....	60
Tabela 9. Analiza statystyczna wyników oznaczenia nasiąkliwości w zimnej wodzie	61
Tabela 10. Podsumowanie uzyskanych wyników badań fizykochemicznych	62
Tabela 11. Zestawienie uzyskanych wyników statycznego kąta zwilżania i Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) w 5 sekundzie badania	64
Tabela 12. Zestawienie wyników dynamicznego kąta zwilżania	64
Tabela 13. Wyniki pomiarów chropowatości	65
Tabela 14. Wyniki oznaczenia średniej arytmetycznej odchylenia od linii średniej chropowatości (R_a).....	66
Tabela 15. Wyniki oznaczenia największej wysokości chropowatości według zmierzonych 10 najwyższych profili (R_z).....	67
Tabela 16. Wyniki oznaczenia całkowitej wysokości profilu chropowatości (R_t).....	68
Tabela 17. Analiza statystyczna wyników oznaczenia twardości.....	70
Tabela 18. Podsumowanie uzyskanych wyników badań mechanicznych	71
Tabela 19. Analiza statystyczna wyników oznaczenia wydłużenia przy granicy plastyczności.....	73
Tabela 20. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia przy granicy plastyczności	74
Tabela 21. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia przy pęknięciu	75
Tabela 22. Analiza statystyczna wyników oznaczenia wydłużenia względnego przy pęknięciu	76
Tabela 23. Analiza statystyczna wyników oznaczenia modułu Younga.....	77
Tabela 24. Zestawienie uzyskanych wyników badań w teście na rozciąganie materiałów.....	77
Tabela 25. Analiza statystyczna wyników oznaczenia naprężenia maksymalnego w teście zginania	79
Tabela 26. Analiza statystyczna wyników oznaczenia odkształcenia względnego przy maksymalnym naprężeniu.....	80
Tabela 27. Zestawienie uzyskanych wyników badań w teście na zginania materiałów	81
Tabela 28. Wyniki ścieralności próbek Biocetalu oraz BioHPP w zależności od warunków badania	88
Tabela 29. Liczba wyrosłych kolonii na Biocetalu oraz BioHPP.....	88
Tabela 30. Analiza statystyczna wyników oznaczenia ilości kolonii bakteryjnych.....	89
Tabela 31. Wyniki pomiarów chropowatości w badaniu Batak i wsp.....	94

Tabela 32. Wyniki chropowatości PEEK po wypłaskowaniu próbek cząsteczkami tlenku glinu o różnej wielkości (badania Elawadly i wsp.).....	95
Tabela 33. Wyniki pomiarów dynamicznego kąta zwilżania w badaniach Elawadly i wsp.....	96
Tabela 34. Wyniki posiewów bakteryjnych uzyskane przez Sobolewską i wsp.....	97

2. SPIS RYCIN

Rycina 1. Biocetal (biozgodne tworzywo acetalowi) firmy ROKO Dental Systems. Dostępne w różnych kolorach, w formie granulatu jak i nabożów o rozmiarach small, medium, large.....	7
Rycina 2. Kolornik Biocetalu - 12 odcieni według standardu VITA oraz 3 odcienie różowe.....	8
Rycina 3. Budowa chemiczna homopolimeru i kopolimeru polioksymetyleny.....	9
Rycina 4. Wzór strukturalny poli-etero-etero-ketonu.....	11
Rycina 5. Podział polimerów z wyszczególnieniem rodziny poliaryloeteroketonów.....	11
Rycina 6. Proteza szkieletowa na podbudowie z BioHPP.....	17
Rycina 7. Różne dostępne formy BioHPP: A) granulaty; B) pastylki; C) bloczki do systemu CAD/CAM.....	18
Rycina 8. Granulat BioHPP (Bredent GmbH, Niemcy).....	19
Rycina 9. Schemat próbki.....	20
Rycina 10. Wtryskarka ślimakowa Boy 150 (Dr Boy, Niemcy).....	21
Rycina 11. Rozdrobniony i przygotowany materiał: a) acetal; b) BioHPP.....	22
Rycina 12. Suszarka, w której materiały są przygotowywane do wtrysku.....	22
Rycina 13. Wypraski w kształcie rozety połączone kanałem odlewniczym.....	23
Rycina 14. Schemat budowy wtryskarki przemysłowej. [Dassault Systemes].....	24
Rycina 15. Skaningowy mikroskop elektronowy SEM (JEOL JSM 6100 SEM ULTRA 55).....	29
Rycina 16. Napyłarka.....	31
Rycina 17. Po 2 próbki z tworzywa acetalowego i BioHPP pokryte cienką warstwą napyłonego złota w celu zwiększenia przewodzenia.....	31
Rycina 18. Waga hydrostatyczna firmy RADWAG.....	33
Rycina 19. Waga analityczna firmy Radwag AS 160/C/2.....	35
Rycina 20. Schemat przedstawiający granicę trzech faz, gdzie θ_c oznacza kąt zwilżania cieczy, γ_L – swobodną energię powierzchniową cieczy, γ_s – swobodną energię powierzchniową ciała stałego, γ_V – swobodną energię powierzchniową powietrza.....	36
Rycina 21. Schemat przedstawiający wpływ Swobodnej Energii Powierzchniowej (SEP) materiału na zwilżalność powierzchni ^[103]	37
Rycina 22. Goniometr Surfens Universal (OEG, Niemcy).....	38
Rycina 23. Goniometr DSA 100 (Krüss, Niemcy).....	40
Rycina 24. Schemat budowy goniometru DSA 100 (Krüss, Niemcy).....	40
Rycina 25. Schemat przedstawiający kąt postępujący i cofający.....	41
Rycina 26. Schematyczne przedstawienie parametru Ra.....	42

<i>Rycina 27. Schematyczne przedstawienie parametrów Rz i Rt. Rt- oznacza całkowitą wysokość profilu, Rz1 max- największą wysokość chropowatości, Ir- odcinek elementarny, In- odcinek pomiarowy.....</i>	<i>42</i>
<i>Rycina 28. Profilometr Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Wielka Brytania)</i>	<i>43</i>
<i>Rycina 29. Analogowy twardościomierz Shore'a (Matbor, Polska)^[105].....</i>	<i>44</i>
<i>Rycina 30. Młot Charpy'ego</i>	<i>46</i>
<i>Rycina 31. Maszyna wytrzymałościowa ElectroPuls E10000 (Instron, Niemcy): a) w trakcie pracy; b) po pęknięciu próbki.....</i>	<i>49</i>
<i>Rycina 32. Maszyna wytrzymałościowa firmy Shimadzu: a) bez próbki; b) w trakcie pracy</i>	<i>50</i>
<i>Rycina 33. Schemat przedstawia budowę tribometru CSM Instruments (Stany Zjednoczone).....</i>	<i>52</i>
<i>Rycina 34. Przykładowa próbka Biocetalu po etapie inkubacji przez 60 minut w 37°C.....</i>	<i>55</i>
<i>Rycina 35. Wyjęte i osuszone próbki przełożone na 1 minutę do podłoża bakteriologicznych.....</i>	<i>56</i>
<i>Rycina 36. Próbka BioHPP. Widoczne są skupiska mikrowypełniaczy ceramicznych. a) Przybliżenie x500; b) przybliżenie x1000; c) przybliżenie x2000; d) przybliżenie x5000</i>	<i>57</i>
<i>Rycina 37. Mikroskopowy obraz przeciwnej części kruchego przełomu BioHPP.</i>	<i>58</i>
<i>Rycina 38. Mikroskopowy obraz próbki Biocetalu.</i>	<i>58</i>
<i>Rycina 39. Wykres przedstawiający porównanie gęstości materiałów</i>	<i>60</i>
<i>Rycina 40. Wykres przedstawiający porównanie nasiąkliwości materiałów we wrzącej wodzie</i>	<i>61</i>
<i>Rycina 41. Wykres przedstawiający porównanie nasiąkliwości materiałów w zimnej wodzie</i>	<i>62</i>
<i>Rycina 42. Przykładowe wyniki pomiarów kąta zwilżania wodą destylowaną</i>	<i>63</i>
<i>Rycina 43. Powierzchnia próbek Biocetalu x100 (a i b) oraz BioHPP x75 (c i d)</i>	<i>65</i>
<i>Rycina 44. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu średnie arytmetyczne odchylenie od linii średniej chropowatości.....</i>	<i>66</i>
<i>Rycina 45. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na największą wysokość chropowatości wg. zmierzonych 10 najwyższych profili (Rz)</i>	<i>67</i>
<i>Rycina 46. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na całkowitą wysokość profilu chropowatości (Rt)</i>	<i>68</i>
<i>Rycina 47. Profile chropowatości powierzchni (a) Biocetalu i (b) BioHPP</i>	<i>69</i>
<i>Rycina 48. Wykres przedstawiający porównanie twardości materiałów</i>	<i>70</i>
<i>Rycina 49. Próbki obu materiałów po badaniu udarności: Biocetal (a) oraz BioHPP (b).....</i>	<i>71</i>
<i>Rycina 50. Reprezentacyjne charakterystyki naprężeniowo - odkształceniowe podczas statycznego rozciągania jednoosiowego</i>	<i>72</i>
<i>Rycina 51. Porównanie materiałów ze względu na wartość wydłużenia względnego przy granicy plastyczności [%]</i>	<i>73</i>
<i>Rycina 52. Porównanie materiałów ze względu na wartość naprężenia przy granicy plastyczności [MPa]</i>	<i>74</i>
<i>Rycina 53. Porównanie materiałów ze względu na wartość naprężenia przy pęknięciu [MPa]</i>	<i>75</i>
<i>Rycina 54. Porównanie materiałów ze względu na wartość wydłużenia względnego przy pęknięciu [%]</i>	<i>76</i>

<i>Rycina 55. Porównanie materiałów ze względu na wartość modułu Younga [GPa].....</i>	<i>77</i>
<i>Rycina 56. Reprezentacyjne charakterystyki naprężeniowo - odkształceniowe podczas statycznej próby zginania</i>	<i>78</i>
<i>Rycina 57. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na wartość maksymalnego naprężenia [MPa].....</i>	<i>79</i>
<i>Rycina 58. Porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na wartość odkształcenia względnego przy maksymalnym naprężeniu [%]</i>	<i>80</i>
<i>Rycina 59. Mikroskopowy obraz próbki BioHPP (a) oraz ceramicznej przeciwpróbki (b) wykonany bezpośrednio po badaniu.....</i>	<i>81</i>
<i>Rycina 60. Mikroskopowy obraz próbki Biocetalu (a) oraz ceramicznej przeciwpróbki (b) wykonany bezpośrednio po badaniu.....</i>	<i>82</i>
<i>Rycina 61. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki BioHPP, którego.....</i>	<i>83</i>
<i>Rycina 62. Mikroskopowy obraz pola powierzchni [μm^2] reprezentatywnej próbki.....</i>	<i>83</i>
<i>Rycina 63. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki Biocetalu, którego.....</i>	<i>84</i>
<i>Rycina 64. Mikroskopowy obraz pola powierzchni [μm^2] reprezentatywnej próbki.....</i>	<i>84</i>
<i>Rycina 65. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki BioHPP, którego.....</i>	<i>85</i>
<i>Rycina 66. Mikroskopowy obraz śladu zużycia reprezentatywnej próbki Biocetalu, którego.....</i>	<i>85</i>
<i>Rycina 67. Analiza profilu powierzchni próbki BioHPP w miejscu starcia podczas</i>	<i>86</i>
<i>Rycina 68. Analiza profilu powierzchni próbki BioHPP w miejscu starcia podczas</i>	<i>86</i>
<i>Rycina 69. Analiza profilu powierzchni próbki Biocetalu w miejscu starcia podczas.....</i>	<i>87</i>
<i>Rycina 70. Analiza profilu powierzchni próbki Biocetalu w miejscu starcia podczas.....</i>	<i>87</i>
<i>Rycina 71. Wykres przedstawiający porównanie Biocetalu i BioHPP ze względu na ilość kolonii bakteryjnych</i>	<i>89</i>