

**Monika DUBIEL, Sylwia ŁAGAN**, Instytut Mechaniki Stosowanej, Zakład Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Politechnika Krakowska, Kraków

## **OCENA KĄTA ZWILŻANIA ORAZ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ RÓŻNYCH TYPÓW MATERIAŁÓW STOMATOLOGICZNYCH**

**Streszczenie:** Celem pracy było przeprowadzenie badań zwilżalności warstwy wierzchniej oraz oznaczenie swobodnej energii powierzchniowej dla wybranych typów materiałów stomatologicznych. W badaniach zrealizowanych w Zakładzie Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki Politechniki Krakowskiej wykorzystano model Owens'a-Wendt'a, wymagający zastosowania dwóch cieczy (jednej polarniej, drugiej dyspersyjnej).

**Słowa kluczowe:** zwilżanie, kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, model Owens'a-Wendt'a

### 1. WSTĘP

Niezależnie od charakteru powierzchni, stopnia jej przygotowania z punktu widzenia odpowiedzi komórkowej kluczowe są zjawiska zachodzące na granicy faz: komórka-powierzchnia implantu (biomateriału). Poznanie zachowania komórek na powierzchniach biomateriałów stomatologicznych umożliwi wnioskowanie o odpowiedzi komórki w warunkach *in vivo*, ale i na kształtowanie powierzchni w takim kierunku aby móc prognozować lub stymulować odpowiedź tkanki (czyli otrzymać biozgodny implant o zaprojektowanych właściwościach). We współczesnej stomatologii zachowawczej jak i protetyce stomatologicznej ważne znaczenie dla trwałości implantów w środowisku jamy ustnej ma zwilżalność powierzchni zarówno materiałów jak i tkanek twardych zęba [1-8]. Niestety nie istnieją ściśle określone normy zwilżalności materiałów stomatologicznych. Ocena zwilżalności powierzchni kontaktowej biomateriałów stomatologicznych odbywa się na drodze oceny reakcji na roztwory wodne. Istotnym aspektem badań staje się również ocena swobodnej energii powierzchniowej (SEP), która definiowana jest jako równa liczbowo praca, jaka jest niezbędna do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch znajdujących się w stanie równowagi faz w odwracalnym procesie izotermicznym [9]. Jednostką swobodnej energii powierzchniowej jest [mJ/m<sup>2</sup>].

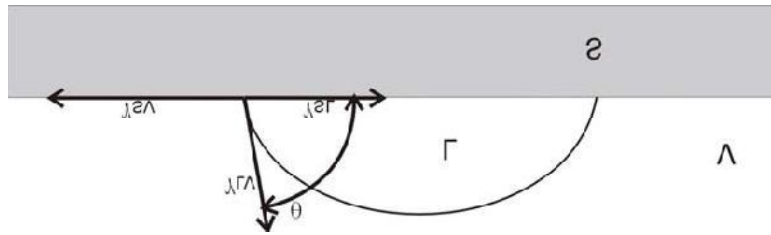
$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial S} \left[ \frac{J}{m^2} \right] \quad (1)$$

$\gamma$  – napięcie powierzchniowe,

$\partial W$  – praca potrzebna do utworzenia powierzchni,

$\partial S$  – pole powierzchni utworzonej.

W oparciu o założenie, iż kropla cieczy naniesiona na płaską powierzchnię pozostaje z nią w równowadze, można analitycznie wyznaczyć  $\gamma_{SL}$ -swobodną energię powierzchniową na granicy ciało stałe (solid)-ciecz (liquid),  $\gamma_{SV}$ -swobodną energię powierzchniową na granicy ciało stałe – para nasycona (vapor),  $\gamma_{LV}$ -swobodną energię powierzchniową na granicy ciecz – para nasycona (rys.1).



Rys.1. Schemat równowagi kropli cieczy naniesionej na warstwę wierzchnią

Do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej wykorzystuje się równanie (2) [9].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

## 2. MATERIAŁ I METODY

W laboratorium Zakładu Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki Politechniki Krakowskiej przeprowadzono analizę kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej (SEP) dla czterech grup materiałów. Grupy: I, II, III, IV stanowiły materiały stomatologiczne tj. akrylowy (I), kompozyt (II), poliwęglanowy (III) oraz porcelanowy (IV). Pomiar kąta zwilżania kroplą cieczy naniesionej na warstwę wierzchnią materiałów został wykonany na stanowisku badawczym złożonym z aparatu czeskiej firmy Advex Instruments zintegrowanego z kamerą do wykonywania zdjęć kropli cieczy naniesionej na powierzchnię próbki i programu See System do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. Krople cieczy pomiarowych o objętości 4,5 [μl] nanoszono na powierzchnię badanych próbek za pomocą mikropipety. Wykonano pomiary kąta zwilżania wodą destylowaną ( $\theta_w$ ) oraz diiodometanem ( $\theta_d$ ) z zachowaniem stałego odstępu czasu pomiędzy osadzeniem kropli a wykonaniem zdjęcia. Przyjęte do obliczeń wartości swobodnych energii powierzchniowych (SEP) oraz ich składowe: polarną i dyspersyjną dla metody Owens'a-Wendt'a podano w tabeli 1. Pomiar wszystkimi cieczami wykonano co najmniej 10 razy dla wszystkich badanych próbek.

Tabela 1. Wartości SEP i poszczególnych ich składowych dla cieczy pomiarowych stosowanych w metodzie Owens'a-Wendt'a [9]

Ciecz pomiarowa	$\gamma_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
woda destylowana	72,8	21,8	51,0
dijodometan	50,8	50,8	0

Zastosowany w analizach model Owens'a-Wendt'a wymaga stosowania dwóch cieczy (jednej polarniej oraz drugiej dyspersyjnej). Stosując ten model otrzymuje się przybliżenie uznając średnią geometryczną  $\gamma_s^p$  (powierzchni) i  $\gamma_l^p$  (cieczy) składowych polarnych. W modelu Owens'a-Wendt'a wykorzystuje się następujące wzory (3) i (4):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

$\gamma_s^d$  - składowa dyspersyjna (Lifshitz-Van der Waals'a {LW})

$\gamma_s^p$  - składowa polarna (Lewis kwas-zasada {AB})

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad (4)$$

Analiza charakteru warstwy wierzchniej pod względem zwilżalności (hydrofobowości lub hydrofilowości) pozwala na ocenę, między innymi, zachowania materiałów stomatologicznych w obecności komórek bakteryjnych.

### 3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

W efekcie zrealizowanych badań otrzymano wartości kąta zwilżania powierzchni oraz swobodnej energii powierzchniowej wybranych grup materiałów stomatologicznych zaprezentowane w tabeli numer 2 i 3. Wykorzystanie w badaniach dwóch różnych cieczy (jednej polarnej oraz drugiej dyspersyjnej) istotnie wpływa na określenie zwilżalności. Większe wartości kąta zwilżania uzyskiwano dla wody (cieczy polarnej) w każdej z grup badawczych.

Tabela 2. Wyniki SEP dla analizowanych materiałów stomatologicznych

Grupa badawcza	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{LW}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{AB}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^+$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Grupa I	45,89	41,18	4,71	9,11	17,58
Grupa II	50,46	46,43	4,03	3,03	2,96
Grupa III	46,41	45,86	0,54	2,27	3,04
Grupa IV	44,40	38,99	5,41	11,08	7,96

Tabela 3. Wyniki pomiarów kąta zwilżania analizowanych materiałów stomatologicznych

Ciecz pomiarowa	Kąt zwilżania [°]			
	Grupa I	Grupa II	Grupa III	Grupa IV
woda destylowana	75,58	74,46	89,23	75,09
dijodometan	36,79	24,20	25,80	41,21

W przypadku implantów do osteointegracji adhezja komórek jest korzystna, natomiast w sytuacjach, gdzie wymagana jest znaczna odporność warstwy wierzchniej na działanie lokalnego środowiska biologicznego jakim jest jama ustna, projektuje się biomateriały o niższych wartościach SEP. Ma to wpływać na ograniczenie namnażania się komórek, a tym samym wpływać na trwałość nie tylko materiałów stomatologicznych, ale i otaczających je tkanek twardych zęba. Zdaniem wielu autorów czynnikiem sprzyjającym odkładaniu płytki bakteryjnej protez jest hydrofilność, wysoka wartość energii swobodnej lub zwilżalność powierzchni materiału, na którym tworzona jest płytka bakteryjna [1,2]. Adhezja mikroorganizmów do powierzchni sztucznych materiałów protetycznych jest jednym z warunków ich kolonizacji, której wynikiem są infekcje towarzyszące ich stosowaniu [1]. Aktualnie uważa się, że przyleganie bakterii jest zapoczątkowane przez wiązania elektrostatyczne, oddziaływania hydrofobowe i siły Van der Waalsa między powierzchnią

bakterii, a powierzchnią materiału. Uważa się, że większość bakterii bytujących w jamie ustnej posiada wysoką energię swobodną, aktywniej więc osiedlać się będą na powierzchniach hydrofilnych [4,5,6,7] Badania [1,2] potwierdzają również występowanie większej ilości płytki na powierzchniach o wyższej wartości SEM [2,8].

Zaobserwowane różnice składowych polarnych SEP dla badanych materiałów potwierdzają przytoczone doniesienia literaturowe. Podobnie w przypadku otrzymanych wyników zwilżalności literatura [4,5] potwierdza możliwość kolonizacji bakterii i generowanie płytki bakteryjnej na materiałach stomatologicznych.

## LITERATURA

- [1] Adamczyk E., i in.: Kliniczne implikacje gładkości powierzchni i wolnej energii powierzchniowej, materiałów używanych w wykonawstwie uzupełnień stałych, na odkładanie się i mikrobiologię płytki nad i pod dziąsłowej, *Protetyka Stomatologiczna*, 1995, XLV, 4, 185-187
- [2] Beveridge T.J., et al.: Interactions between biofilm and the environment. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, 20, 291-303
- [3] Karłowska M., i in.: Badania nad zwilżalnością wybranych protetycznych tworzyw akrylowych, *Protetyka Stomatologiczna*, 2005, LV, 2, 135-138
- [4] Namen F., et al.: Surface Properties of Dental Polymers: Measurements of Contact Angles, Roughness and Fluoride Release *Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 239-243, 2008
- [5] Preoteasa C.T., et al.: Wettability of some dental materials, *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications* Vol. 5, No. 8, August 2011, p. 874 – 878
- [6] Quirynem M., et al.: The Influence of surface free energy on planimetric plaque growth in man, *Journal of Dental Research*, 1989, 68, 796-799
- [7] Sobolewska E., i in.: Porównanie kąta zwilżalności podstawowych materiałów protetycznych stosowanych w wykonawstwie protez ruchomych w badaniach in vitro, *Protetyka Stomatologiczna*, 2009, LIX, 6, 401-406
- [8] Sobolewska E.: Wpływ materiałów nowej generacji stosowanych w protetyce odtwórczej na środowisko jamy ustnej, *Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie*, 2010, 56, 3, 66–80
- [9] Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000

## EVALUATION OF THE CONTACT ANGLE AND SURFACE FREE ENERGY OF DIFFERENT TYPES OF DENTAL MATERIALS

**Abstract:** The aim of this study was to conduct studies of wettability of the surface layer and the surface free energy determination for selected types of dental materials. In a study carried out at the Department of Experimental Mechanics and Biomechanics, Technical University of Cracow model was used Owens-Wendt's, requiring the use of two liquids (one polar, the other dispersion).

**Keywords:** wettability, contact angle, surface free energy SFE, Owens-Wendt model