

Aleksandra ŻELASKO¹, Aleksandra MROWIEC¹, Magdalena ŚWIATŁOŃ¹, Eliza NIEDZIELA¹, Marta WALASZCZYK¹, Edyta ZIELIŃSKA¹, Sylwia ŁAGAN²

¹Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Biomedycznej CANCRICAT przy Zakładzie Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

²Zakład Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

OCENA WŁAŚCIWOŚCI ELASTOMERÓW WYKORZYSTYWANYCH NA SMOCZKI DZIECIĘCE W BADANIACH PRZYSPIESZONEGO STARZENIA

Streszczenie: Celem pracy była ocena wpływu procesu przyspieszonego starzenia materiałów wykorzystywanych do produkcji smoczków dziecięcych, na zmianę właściwości powierzchni na podstawie pomiarów kąta zwilżania. Wyznaczona swobodna energia powierzchniowa (SEP) oraz jej składowe wskazują na wyraźny wpływ parametrów procesu starzenia na właściwości powierzchni smoczków lateksowych i silikonowych. Badania ujawniły znaczące różnice w kierunkach zmian SEP na skutek zjawiska starzenia. Uważa się, iż ma to wpływ na inicjowanie zjawiska adhezji bakterii.

Słowa kluczowe: starzenie materiału, smoczki dziecięce, silikon, lateks, kąt zwilżania, model Owensa-Wendta, swobodna energia powierzchniowa

1. WSTĘP

Smoczki dziecięce spełniają dwie funkcje, służą do uspokajania oraz karmienia przy użyciu butelki i są produktem, z którego powszechnie korzystają rodzice. Obecne na rynku smoczki wytwarzane są z lateksu, kauczuku naturalnego lub materiału syntetycznego jakim jest silikon. W trosce o zdrowie i bezpieczeństwo młodych konsumentów wymagania dotyczące smoczków zostały zebrane i określone w stosownych dokumentach normalizacyjnych [3, 7]. W zakresie produktów medycznych oraz szpitalnych producenci zobowiązani są do spełniania Dyrektywy Unii Europejskiej 93/42/EEC dotyczącej Urządzeń Medycznych [4]. Asortyment wyrobów medycznych przeznaczonych do podawania płynów pokarmowych dzieciom powinien być szczególnie kontrolowany i spełniać wiele wymogów bezpieczeństwa w tym trwałości i stabilności cech w zmiennym środowisku. Istotne znaczenie ma okres użytkowania jak i czas trwania kontaktu smoczka ze środowiskiem jamy ustnej oraz płynów pokarmowych, dlatego ważne jest zapewnienie higieny i bezpieczeństwa dziecka przez odpowiednią eksploatację artykułu. Ze względu na ograniczoną wytrzymałość produktu producenci zalecają systematyczne sprawdzanie stanu smoczka, szczególnie u dzieci posiadających zęby mleczne. Każde odstępstwo od normy na tle mechaniki jak i fizykochemii produktu wskazuje na konieczność wymiany wyrobu.

Ocenia się, że za próchnicę wczesnego dzieciństwa (ECC – Early Childhood Caries), zwaną również próchnicą butelkową lub smoczkową, pojawiająca się w zębach mlecznych przed 5. r.ż. dziecka odpowiedzialna jest częstość i czas kontaktu jamy ustnej dziecka z czynnikami ryzyka [9]. Aby uniknąć transmisji bakterii nie można oczyszczać smoczków butelkowych oraz uspokajających we własnych ustach. Należy również ograniczyć częstość karmienia butelką w nocy. Ma to istotny wpływ na rozwój układu odpornościowego dzieci.

Zdaniem wielu autorów czynnikami sprzyjającymi kolonizacji bakterii jest hydrofilność, wysoka wartość energii swobodnej (SEP) lub zwilżalność powierzchni materiału, na którym tworzona jest płytki bakteryjna [1, 2, 5, 8]. Uważa się, że adhezja bakterii jest zapoczątkowana przez wiązania elektrostatyczne, oddziaływania hydrofobowe i siły Van der Waalsa między powierzchnią bakterii, a powierzchnią zasiedlanego materiału. Według [1, 2] większość bakterii bytujących w jamie ustnej posiada wysoką energię swobodną, zatem aktywnie lokować się mogą na powierzchniach hydrofilowych. Badania te potwierdzają również występowanie większej ilości płytki bakteryjnej na powierzchniach o wyższej wartości SEP [2, 5, 6, 7]. Jedną z metod oceny SEP oraz jej składowych dyspersyjnej i polarnej, jest metoda pomiaru kąta zwilżania, pozwalająca ocenić hydrofilowość lub hydrofobowość powierzchni materiału [5, 10], a tym samym pomóc ocenić bioaktywność powierzchni materiału w kontakcie ze środowiskiem biologicznym.

W świetle braku informacji dotyczących zmian właściwości warstwy wierzchniej smoczków dziecięcych lateksowych i silikonowych w skutek ich eksploatacji, powstała potrzeba oceny wpływu procesu użytkowania na wybrane parametry powierzchni. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono procedurę przyspieszonego starzenia pod wpływem kontaktu z płynami pokarmowymi oraz temperaturą sterylizacji. Analizie poddano swobodną energię powierzchniową wyznaczoną na podstawie pomiarów kąta zwilżania, w aspekcie zagrożenia rozwoju bakteryjnego biofilmu w jamie ustnej dziecka.

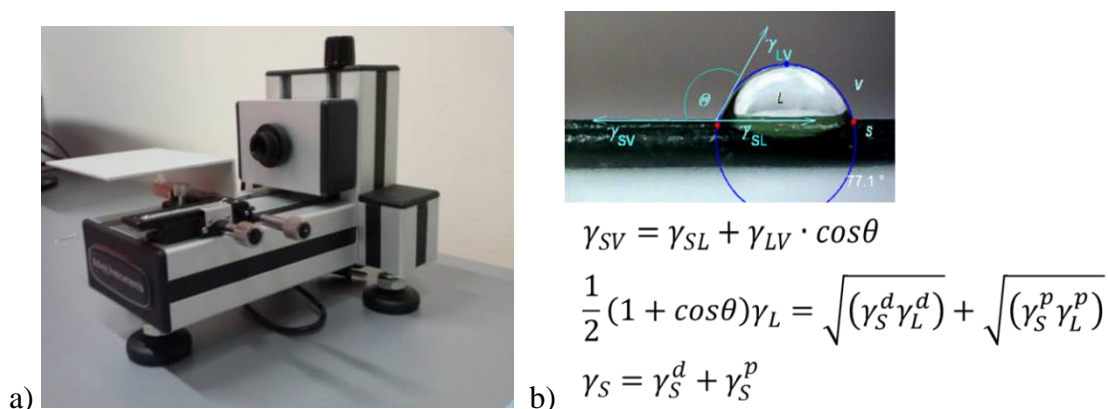
2. METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano wyroby firmy Canpol Babies wykonane z przezroczystego silikonu i żółtego lateksu. Metoda badawcza polegała na ocenie kąta zwilżania w procedurze siedzącej kropli na podstawie analizy jej kształtu. Wykorzystano model analityczny Owensa-Wendt'a [5, 10]. Symulacja procesu eksploatacji smoczków polegała na zrealizowaniu procedury przyspieszonego starzenia z uwzględnieniem inkubacji w różnych płynach immersyjnych tj.: roztwór glukozy (G), herbata owocowa (H), woda (W) oraz mleko (M). Protokół badań obejmował następujące etapy:

- E0: badanie kąta zwilżania wyrobów po rozpakowaniu i wstępnej dezynfekcji roztworem alkoholu (pomiar referencyjny),
- E1: realizacja wstępnej sterylizacji jako pierwszego etapu starzenia we wrzącej wodzie (gotowanie w 100°C, przez 30 min.) oraz badanie kąta zwilżania,
- E2: inkubacja I (24h w wybranych płynach o temperaturze 36,6°C) oraz badanie kąta zwilżania, następnie realizacja sterylizacji (gotowanie w 100°C, przez 30 min.),
- E3: inkubacja II (24h w wybranych płynach o temperaturze 36,6°C) oraz badanie kąta zwilżania,
- E4: realizacja kolejnego etapu starzenia we wrzącej wodzie (gotowanie w 100°C, przez 30 min.) oraz badanie kąta zwilżania,

Pomiar kąta zwilżania zrealizowano na stanowisku badawczym (rys.1) składającym się z aparatu firmy Advex Instruments z kamerą do wykonywania zdjęć kropli cieczy umieszczonej na powierzchni próbki, a także programu SeeSystem6.3 służącego do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. W każdym etapie badań nanoszono 10 kropeł z każdej cieczy pomiarowej za pomocą mikropipety Vitrum o objętości 0,5[μ l]. Jako cieczy pomiarowe

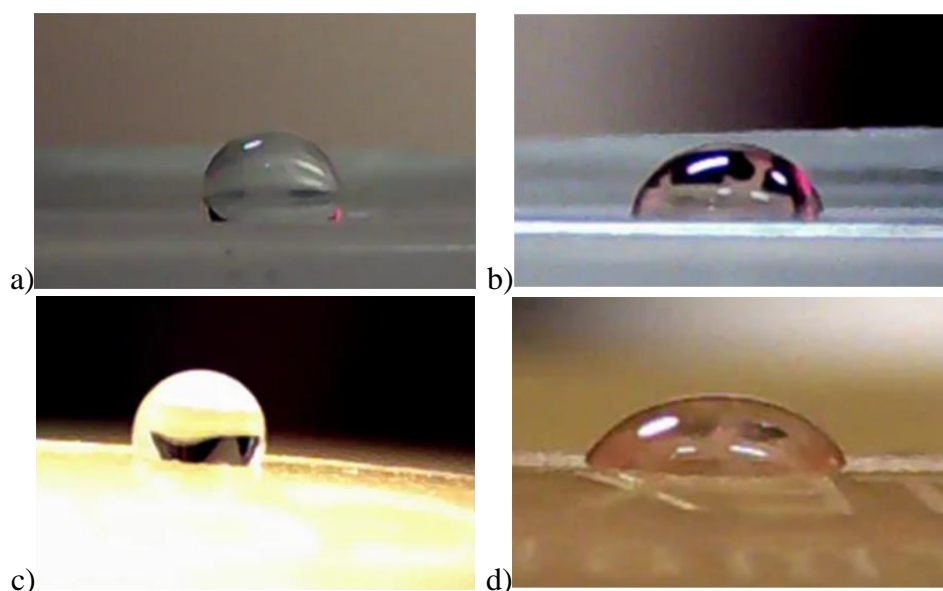
w badaniu wykorzystano wodę destylowaną (Poch S.A) i diiodometan (Merck sp.z o.o.). Do obliczeń wykorzystano model analityczny Owensa-Wendta [5, 10].



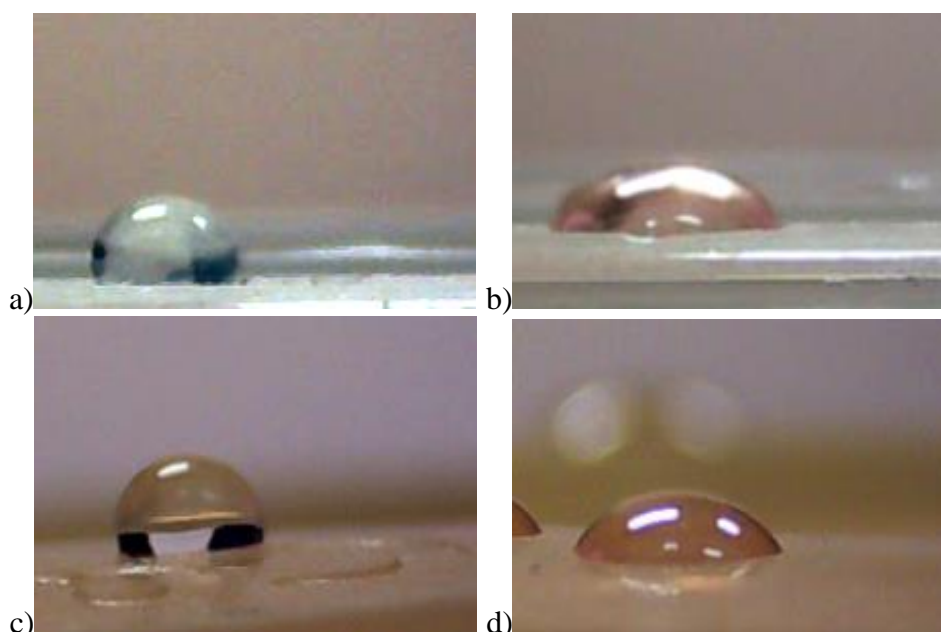
Rys.1. Stanowisko pomiarowe do analizy kąta zwilżania i wyznaczania SEP (a), poglądowy widok z programu wraz z równaniem Younga i modelu Owensa-Wendta (b)

3. WYNIKI

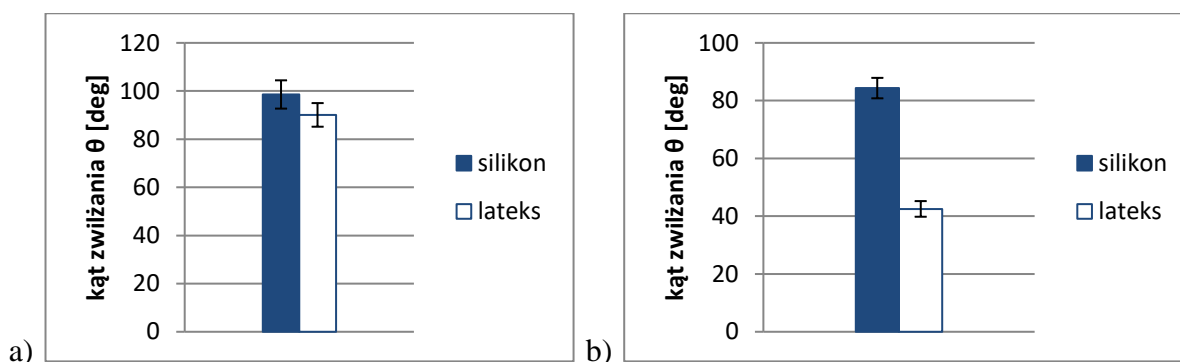
W wyniku badań smoczków lateksowych w stanie początkowym (pomiar referencyjny) uzyskano średni kąt zwilżania wodą na poziomie 90,08° i diiodometanem 42,52° oraz odpowiednio dla smoczków silikonowych 98,57° i 84,35°. Wyznaczone początkowe wartości SEP wynosiły dla smoczków lateksowych 39,59 [mJ/m²] oraz silikonowych 18,82 [mJ/m²]. Wybrane zdjęcia kropeł osadzonych na badanych powierzchniach prezentują rysunki 2 i 3. W rezultacie przeprowadzonych badań otrzymano wyniki wartości kątów zwilżania powierzchni (rys.4-8), które wykorzystano w dalszych obliczeniach swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych dyspersyjnej i polarnej (tabele 1-5) wybranych materiałów stosowanych w produkcji smoczków dziecięcych, przy użyciu modelu obliczeniowego Owensa-Wendta.



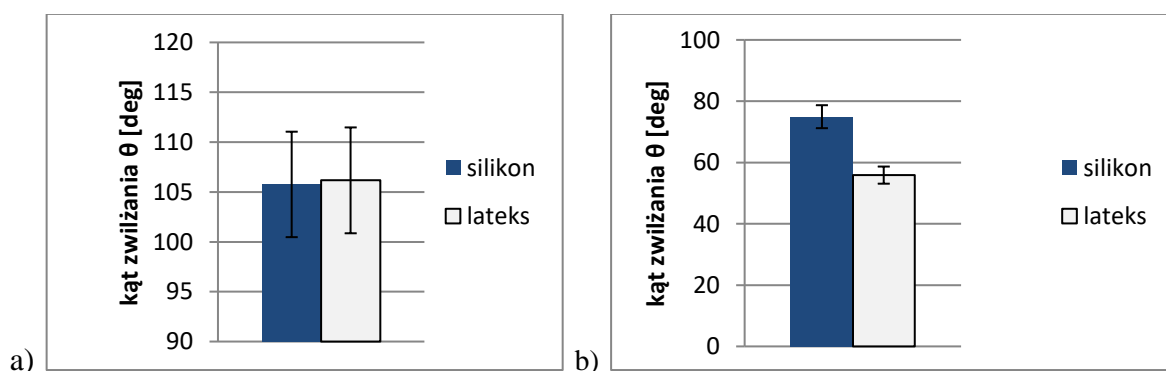
Rys. 2. Zdjęcia krople przed procesem starzenia na powierzchni próbki silikonowej: a) woda destylowana, b) diiodometan, na powierzchni próbki lateksowej: c) woda destylowana, d) diiodometan



Rys. 3. Zdjęcie kropli po procesie starzenia na powierzchni materiału: a) woda destylowana, b) diiodometan; na powierzchni próbki lateksowej: c) woda destylowana; d) diiodometan



Rys. 4. Kąt zwilżania grupy kontrolnej: a) woda destylowana, b) diiodometan



Rys. 5. Kąt zwilżania (po pierwszym przyspieszonym starzeniu we wrzącej wodzie) w podanych roztworach (W-woda, G-roztwór glukozy, H-herbata, M-mleko): a) woda destylowana, b) diiodometan

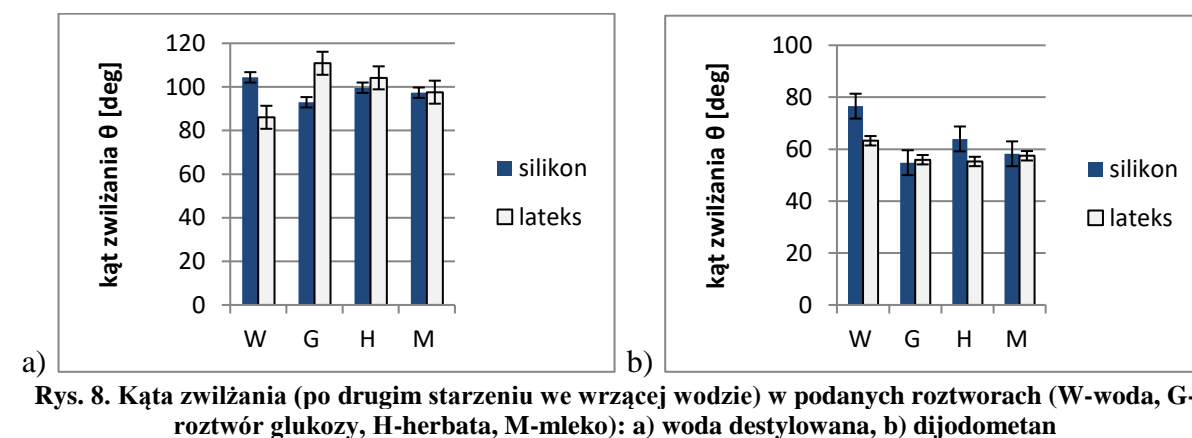
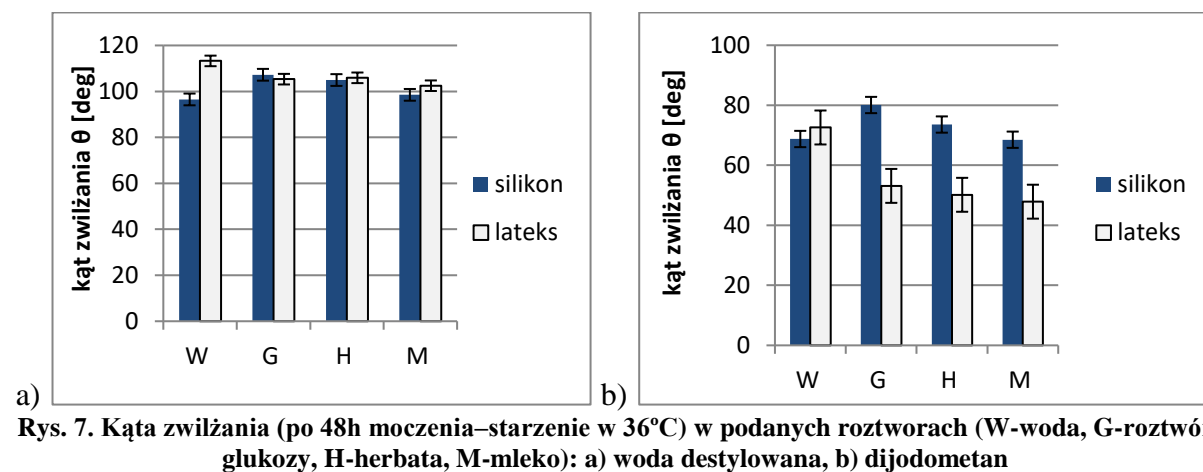
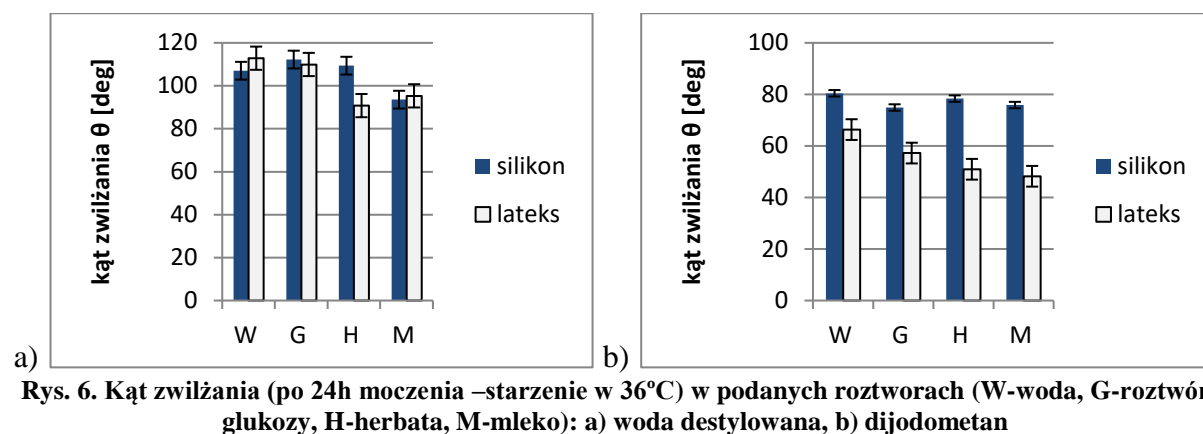


Tabela 1. Swobodna energia powierzchniowa γ_S [mJ/m^2] oraz jej składowe z uwzględnieniem odchylenia standardowego próbek silikonowych (S) i lateksowych (L)

Etap badania	Material	γ_S [mJ/m^2]	γ_S^d [mJ/m^2]	γ_S^p [mJ/m^2]
ETAP 0 – Grupa kontrolna	S	18,82 ($\pm 2,22$)	15,37 ($\pm 1,74$)	3,46 ($\pm 2,04$)
	L	39,59 ($\pm 1,59$)	38,29 ($\pm 1,41$)	1,29 ($\pm 0,96$)
ETAP 1 – Po pierwszym starzeniu	S	20,85 ($\pm 2,33$)	20,20 ($\pm 2,59$)	0,65 ($\pm 0,28$)
	L	31,07 ($\pm 1,14$)	30,94 ($\pm 1,20$)	0,13 ($\pm 0,14$)

Tabela 2. Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m²] oraz jej składowe z uwzględnieniem odchylenia standardowego próbek silikonowych (S) i lateksowych (L) inkubowanych w herbacie (H)

Etap badania	Materiał	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
ETAP 2 - Po 24h moczenia	S	19,16 (±3,77)	18,53 (±4,34)	0,63 (±0,77)
	L	35,32 (±0,77)	33,74 (±0,78)	1,58 (±0,58)
ETAP 3 - Po 48h moczenia	S	21,69 (±3,15)	20,98 (±3,43)	0,71 (±0,44)
	L	34,24 (±1,51)	34,17 (±1,44)	0,07 (±0,13)
ETAP 4 - Po ostatnim starzeniu	S	27,87 (±4,10)	26,33 (±3,87)	1,54 (±1,81)
	L	31,38 (±1,63)	31,29 (±1,61)	0,09 (±0,10)

Tabela 3. Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m²] oraz jej składowe z uwzględnieniem odchylenia standardowego próbek silikonowych (S) i lateksowych (L) inkubowanych w roztworze glukozy (G)

Etap badania	Materiał	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
ETAP 2 - Po 24h moczenia	S	20,34 (±2,59)	20,24 (±2,71)	0,11 (±0,15)
	L	30,34 (±1,28)	30,16 (±1,11)	0,17 (±0,23)
ETAP 3 - Po 48h moczenia	S	18,35 (±2,71)	17,55 (±2,94)	0,80 (±0,39)
	L	32,55 (±1,42)	32,50 (±1,43)	0,05 (±0,04)
ETAP 4 - Po ostatnim starzeniu	S	32,95 (±1,76)	31,56 (±1,69)	1,39 (±0,43)
	L	31,14 (±2,45)	30,90 (±2,28)	0,24 (±0,38)

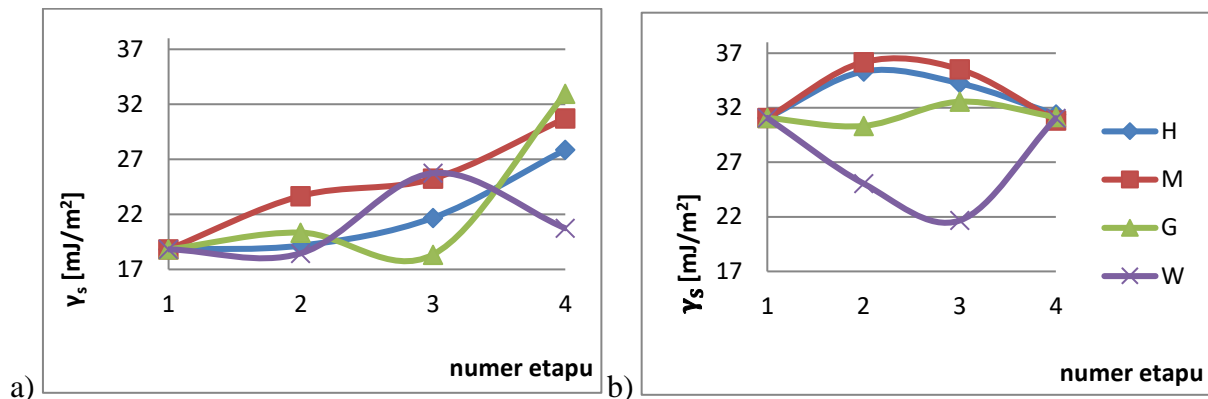
Tabela 4. Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m²] oraz jej składowe z uwzględnieniem odchylenia standardowego próbek silikonowych (S) oraz lateksowych (L) inkubowanych w wodzie (W)

Etap badania	Materiał	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
ETAP 2 - Po 24h moczenia	S	18,47 (±3,83)	17,50 (±4,34)	0,97 (±0,71)
	L	25,06 (±1,83)	24,95 (±1,78)	0,11 (±0,07)
ETAP 3 - Po 48h moczenia	S	25,75 (±3,04)	23,63 (±3,87)	2,11 (±1,52)
	L	21,67 (±2,86)	21,48 (±2,77)	0,18 (±0,23)
ETAP 4 - Po ostatnim starzeniu	S	20,74 (±2,58)	19,38 (±3,40)	1,35 (±1,10)
	L	31,04 (±2,25)	26,72 (±2,55)	4,32 (±0,72)

Tabela 5. Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m²] oraz jej składowe z uwzględnieniem odchylenia standardowego próbek silikonowych (S) oraz lateksowych (L) inkubowanych w mleku (M)

Etap badania	Materiał	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
ETAP 2 - Po 24h moczenia	S	23,67 (±2,78)	19,69 (±2,07)	3,98 (±2,71)
	L	36,17 (±1,87)	35,24 (±1,45)	0,94 (±1,10)
ETAP 3 - Po 48h moczenia	S	25,25 (±1,39)	23,73 (±2,24)	1,52 (±1,13)
	L	35,52 (±1,77)	35,43 (±1,83)	0,09 (±0,10)
ETAP 4 - Po ostatnim starzeniu	S	30,72 (±3,5)	29,59 (±3,42)	1,13 (±0,96)
	L	30,89 (±0,93)	30,04 (±1,27)	0,85 (±0,65)

Na rysunkach 9a i 9b przedstawiono zmiany swobodnej energii powierzchniowej w poszczególnych etapach starzenia w odniesieniu do pomiaru kontrolnego.



Rys. 9. Zmiana swobodnej energii powierzchniowej w kolejnych etapach badania: a) próbki z silikonu, b) próbki z lateksu (legenda wspólna dla obu wykresów)

4. WNIOSKI

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, iż środowisko, w którym znajduje się smoczek zarówno silikonowy jak i lateksowy, w sposób istotny wpływa na wartość SEP. We wszystkich analizowanych przypadkach starzenia badając materiał silikonowy odnotowano jej wzrost względem wartości referencyjnej. W przypadku materiału lateksowego, w każdym etapie doświadczenia odnotowano spadek uzyskanej wartości SEP. Ujawniono znaczącą różnicę początkowych wartości SEP badanych materiałów oraz różnice w zachowaniu materiałów. Odwrotna tendencja dla powierzchni materiałów będzie poddana weryfikacji pod kątem bioreaktywności biomateriałów [5]

Wraz ze spadkiem swobodnej energii powierzchniowej spada ilość bakterii przylegających do powierzchni materiału [1, 2, 8], co w przypadku użytkowania smoczków dla dzieci ma istotne znaczenie ze względu na możliwość wystąpienia infekcji. Analizując materiał pod kątem właściwości antybakteryjnych korzystniejszy proces zachodzi wraz ze starzeniem materiału w przypadku smoczków lateksowych.

Banerjee et al. [2] przeprowadził ocenę interakcji biofilmu komórkowego z powierzchnią wybranych polimerów w tym kopolimeru P(BMA-co-EMA) lateksu uzyskując kąt zwilżania wodą w zakresie $100-80^\circ$ oraz dla P(MA-co-EMA) lateksu na poziomie $40-50^\circ$ (przy wykorzystaniu różnych rozmiarów kropli (2-12 μl)). W pracy [5] przeprowadzono ocenę zwilżalności oraz oznaczono SEP dla różnych typów lateksów od naturalnego do syntetycznego, uzyskując wartości kątów zwilżania wodą w zakresie $102,5-71,4^\circ$ oraz diiodometanem $77,7-30,0^\circ$ co przełożyło się na wartości SEP $40,3-26,9$ [mJ/m^2]. Podobne wartości uzyskano w niniejszej pracy. Quirynen et al. [8] ocenili kąt zwilżania wodą dla ludzkiego szkliwa na poziomie $44\pm 4^\circ$ oraz SEP 88 ± 9 [mJ/m^2] co pozwala sądzić, że płytka bakteryjna osadzać się będzie łatwo na tkankach zęba, zatem wykorzystując na smoczki materiał o słabszych właściwościach adhezyjnych można wpłynąć na ograniczenie próchnicy smoczkowej.

Niniejsze badania mają charakter pilotażowy i planuje się ich kontynuację przy uwzględnieniu większej liczby czynników tj. zróżnicowanie temperatury przechowywana, zróżnicowanie czasów i częstotliwości kontaktu oraz zwiększenie liczby płynów pokarmowych o różnym pH. Zakłada się również wyznaczenie SEP dla tkanek jamy ustnej z wykorzystaniem modelu zwierzęcego.

LITERATURA

- [1] Adamczyk E., Gawor E., Gładkowski J., Spiechowicz E.: 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*, XLV, 4, 1995, s. 185-187.
- [2] Banerjee P., Irvine D.J., Mayes A.M., Griffith L.G.: Interactions between biofilm and the environment, *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 20, 1997, p.291-303.
- [3] Departament Nadzoru Rynku, Departament Inspekcji Handlowej, UOKiK: Młody konsument - rynek towarów oferowanych dzieciom i młodzieży w świetle kontroli Inspekcji Handlowej. Warszawa, 2010.
- [4] Dyrektywa Unii Europejskiej 93/42/EEC.
- [5] Ho C.C., Khew M.C.: Surface Free Energy Analysis of Natural and Modified Natural Rubber Latex Films by Contact Angle Method, *Langmuir* 2000, vol. 16, p.1407-1414.
- [6] Chen H., Yuan L., Song W., Wu Z., Li D.: Biocompatible polymer materials: Role of protein-surface interactions, *Progress in Polymer Science*, vol. 33(11), 2008, p.1059-1087.
- [7] PN-EN 1400+A1:2014-07: Artykuły dla dzieci – Smoczki do uspokajania dla niemowląt i małych dzieci – Wymagania bezpieczeństwa i metody badania.
- [8] Quirynen M., Marechal M., Busscher H.J., Weerkamp A.H., Arends J., Darius P.L., van Steenberghe D.: The influence of surface free-energy on planimetric plaque growth in man. *Journal of Dentist Research*, vol. 68, 1989, p. 796-799.
- [9] Stodolak A., Fuglewicz A.: Zapobieganie próchnicy zębów u dzieci i młodzieży oraz promocja zdrowia jamy ustnej – rola pracowników służby zdrowia, *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu*, 2014, 20, 1, s. 76-81.
- [10] Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.

ESTIMATION OF PROPERTIES OF ELASTOMERS USED FOR BABY TEATS IN ACCELERATED AGING TESTS

Abstract: The aim of the study was to assess the impact of the accelerated aging of materials for baby's pacifiers, on the surface properties based on wetting measurements. The research method consisted in assessing the contact angle in the sitting drop procedure based on the analysis of its shape in the subsequent stages of the aging process. For each stage and material, the value of surface free energy (SEP) was determined, which was also subjected to statistical analysis. Analytical model of Owens-Wendt was used for the calculations.