Katedra i Zakład Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej
Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

lek. dent. Anna Maria Pernak

CEMENTY SZKŁO-JONOMEROWE MODYFIKOWANE CIECZAMI JONOWYMI – BADANIA *IN VITRO*

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor:
dr hab. n. med. Beata Czarnecka



- Poznań 2012 -

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW 4

1. WSTĘP 5

2. WPROWADZENIE 7

2.1. CEMENTY SZKŁO-JONOMEROWE 7

2.1.1. HISTORIA 7

2.1.2. SKŁAD PROSZKU 8

2.1.3. SKŁAD PŁYNU 8

2.1.4. POWSTAWANIE CEMENTÓW 10

2.1.5. CECHY CEMENTÓW SZKŁO-JONOMEROWYCH 12

2.1.6. ZASTOSOWANIE 14

2.2. CIECZE JONOWE 19

2.2.1. HISTORIA 19

2.2.2. DEFINICJA I BUDOWA 20

2.2.3. WŁAŚCIWOŚCI 22

2.2.4. TOKSYCZNOŚĆ 23

2.2.5. ZASTOSOWANIE 26

2.3. UZASADNIENIE PODJĘTYCH BADAŃ 29

3. CEL PRACY 31

4. MATERIAŁY I METODY 32

4.1. UŻYTE CEMENTY SZKŁO-JONOMEROWE 32

4.2. UŻYTE CIECZE JONOWE 33

4.3. ZASTOSOWANE PROPORCJE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 38

4.3.1. PROPORCJA MATERIAŁU DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH 39

4.3.2. PROPORCJA USZCZELNIACZA KANAŁOWEGO 39

4.4. TECHNIKA MIESZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 39

4.5. TYPY PRÓBEK 40

4.6. ODPORNOŚĆ NA ŚCISKANIE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 42

4.7. MIKROTWARDOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 42

4.8. ROZPUSZCZALNOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 44

4.8.1. W WODZIE 44

4.8.2. W KWASIE MLEKOWYM 44

4.9. CZAS WIĄZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 45

4.10. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA ZASTOSOWANYCH CIECZY JONOWYCH 46

4.10.1. MINIMALNE STĘŻENIE HAMUJĄCE 46

4.10.2. MINIMALNE STĘŻENIE BAKTERIOBÓJCZE 47

4.10.3. MINIMALNE STĘŻENIE GRZYBOBÓJCZE 47

4.11. ANALIZA TERMICZNA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 48

4.12. ADHEZJA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 48

4.12.1. DO METALU 48

4.12.2. DO TKANEK ZĘBA 49

4.12.2.1. MATERIAŁ DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH 49

4.12.2.2. USZCZELNIACZ KANAŁOWY 50

4.13. ANALIZA STATYSTYCZNA 52

5. WYNIKI 53

5.1. ODPORNOŚĆ NA ŚCISKANIE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 53

5.2. MIKROTWARDOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 57

5.3. ROZPUSZCZALNOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 62
5.3.1. W WODZIE 62
5.3.2. W KWASIE MLEKOWYM 64
5.4. CZAS WIĄZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 66
5.5. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA ZASTOSOWANYCH CIECZY JONOWYCH 71
5.6. ANALIZA TERMICZNA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 73
5.7. ADHEZJA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW 75
5.7.1. DO METALU 75
5.7.2. DO TKANEK ZĘBA 78
5.7.2.1. MATERIAŁ DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH 78
5.7.2.2. USZCZELNIACZ KANAŁOWY 82
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA 89
7. WNIOSKI 97
8. PIŚMIENNICTWO 98
9. WYKAZ RYCIN I TABEL 119
10. STRESZCZENIE 125
11. ABSTRACT 129
12. ANEKS 132

WYKAZ SKRÓTÓW

ASPA (z ang. *Alumino-Silicate Polyacrylic Acid*) – glinokrzemian kwasu poliakrylowego

ATCC (z ang. *American Type Culture Collection*) – typ amerykańskiej kolekcji hodowli

[DDA][Ace] – acesulfamian didecylodimetyloamoniowy

[DDA][Cl] – chlorek didecylodimetyloamoniowy

[DDA][Sach] – sacharynian didecylodimetyloamoniowy

ED_{50} (z ang. *Effective Dose*) – dawka skuteczna

EDTA (z ang. *ethylenediaminetetraacetate*) – kwas wersenowy

F IX – Fuji IX

FT – Fuji Triage

HEMA (z ang. *2-hydroxyethyl methacrylate*) – metakrylan hydroksyetylu

KME – Ketac Molar Easymix

IL (z ang. *Ionic Liquid*) – ciecz jonowa

ISO (z ang. *International Standardization Organization*) – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna

LD_{50} (z ang. *Lethal Dose*) – dawka letalna

MAF (z ang. *Master Apical File*) – główny instrument kanałowy

MBC (z ang. *Minimum Bactericidal Concentration*) – minimalne stężenie bakteriobójcze

MFC (z ang. *Minimum Fungicidal Concentration*) – minimalne stężenie grzybobójcze

MIC (z ang. *Minimal Inhibitory Concentration*) – minimalne strężenie hamujące

A.R.T. (z ang. *Atraumatic Restorative Treatment*) – atraumatuczne leczenie próchnicy

NMR (z ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) – magnetyczny rezonans jądrowy

PCM (z ang. *Polish Collection of Microorganisms*) – Polska Kolekcja Mikroorganizmów

RTG – technika obrazowania wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie

SD (z ang. *Standard Deviation*) – odchylenie standardowe

TG – termograwimetria

1. WSTĘP

Stomatologia to dziedzina nauki, której początki przypadają na 6000 lat p.n.e. w Pakistanie [1]. W dzisiejszych czasach nauka ta rozwija się bardzo intensywnie i wielokierunkowo. Jednym z jej kierunków jest materiałoznawstwo stomatologiczne, w którym naukowcy pracują nad stworzeniem nowych, czy udoskonalaniem istniejących materiałów stomatologicznych.

Na przestrzeni dziejów dentyści używali bardzo wielu różnorodnych materiałów. Początkowo stosowano głównie zioła jako środki przeciwbólowe [2], natomiast złoto służyło jako materiał do wyrobu prac protetycznych i jako materiał do wypełnień. Złotymi drutami wzmacniano też zęby [3, 4]. Wraz z upływem lat materiałoznawstwo stomatologiczne zaczęło się intensywnie rozwijać, pojawiły się materiały nowego typu takie, jak cementy, amalgamat stomatologiczny, żywice, porcelana oraz stopy metali [5-7].

Według współczesnej definicji, materiały stomatologiczne to biomateriały, czyli substancje, które wykorzystywane są w lecznictwie oraz mające na celu zastąpienie utraconych tkanek [8]. Powinny one spełniać konkretne wymagania.

Od materiałów przeznaczonych do wypełnień oczekuje się, że będą biokompatybilne, czyli niedrażniące otaczających tkanek. Ich właściwości fizykomechaniczne powinny być zbliżone do właściwości tkanek zęba. Ponadto powinny wykazywać szczelne połączenie z tkankami zęba, być estetyczne, odporne na działanie agresywnego środowiska jamy ustnej oraz wykazywać kontrast na zdjęciu RTG [9].

W przypadku uszczelniaczy endodontycznych cechy idealnego materiału są inne, zostały one zebrane i opisane przez Grossmana [10]. Materiały powinny szczelnie zamykać kanał zęba w trzech płaszczyznach, łatwo go wypełniać, nie drażnić tkanek okołowierzchołkowych, nie kurczyć się, nie przebarwiać tkanek zęba i w razie potrzeby dać się łatwo usunąć. Ponadto muszą dawać kontrast na zdjęciu RTG a także działać bakteriobójczo lub przynajmniej nie sprzyjać wzrostowi bakterii.

Obecnie w stomatologii nie ma materiału do wypełnień, zarówno ubytków zębów jak i kanałów, który spełniałby wszystkie powyższe wymagania.

Wprowadzenie do lecznictwa stomatologicznego zupełnie nowej substancji chemicznej jest trudnym wyzwaniem. Modyfikowanie i udoskonalanie już istniejących

materiałów stomatologicznych wydaje się być bardziej obiecujące. Dzięki dodaniu lub zamienieniu jednego składnika można otrzymać materiał o zmienionych właściwościach fizykochemicznych czy fizykomechanicznych produktu wyjściowego. Materiałami poddawanymi często modyfikacji są cementy. Obecnie stosowane cementy stomatologiczne składają się głównie z zasadowego proszku, którym najczęściej jest tlenek cynku i tlenek magnezu [11-14] lub szkło fluoro-wapniowo-glinowo-krzemianowe [15]. Płynami są kwasy, zarówno nieorganiczne – kwas fosforowy(V), czy organiczne – kwas poliakrylowy lub polimaleinowy. Po połączeniu proszku z płynem powstały takie cementy stomatologiczne jak: cementy szkło-jonomerowe, cementy cermetowe oraz cementy szkło-jonomerowe modyfikowane żywicą [16].
Modyfikacja cementów szkło-jonomerowych związkami organicznymi (żywicami syntetycznymi) okazała się bardzo efektywna i do dnia dzisiejszego materiały te są używane w praktyce stomatologicznej.

Na przełomie XX i XXI wieku opisana została w literaturze nowa olbrzymia grupa związków chemicznych nazwana cieczami jonowymi. Są to związki organiczne zbudowane z kationu i anionu. Budowa jonowa sprawia, że można dobierać odpowiednie kationy i aniony o znanych właściwościach, tworząc sól organiczną. Taka sól ma działanie wielofunkcyjne np. jest rozpuszczalnikiem różnych materiałów, jednocześnie jest aktywna wobec bakterii i grzybów oraz wykazuje aktywność powierzchniową [17].

Środowiska naukowe i przemysłowe rozpoczęły intensywne badania nad tymi wielofunkcyjnymi związkami chemicznymi. Ciecze jonowe są uznawane za „zielone" rozpuszczalniki. Coraz częściej eliminuje się konwencjonalne rozpuszczalniki ze względu na ich wysoką lotność oraz toksyczność. Ciecze jonowe, jako związki jonowe nie wykazują tendencji do parowania [18], a ich toksyczność można regulować doborem kationu i anionu [19].

Po raz pierwszy ciecze jonowe zastosowano w medycynie na Uniwersytecie Medycznym w Poznaniu przy utrwalaniu tkanek miękkich [20, 21]. Ciecz jonowa jest skutecznym zamiennikiem formaliny w procesie utrwalania tkanek miękkich.

Zastosowanie cieczy jonowych do modyfikowania materiałów stomatologicznych nie zostało jeszcze opisane.

2. WPROWADZENIE

2.1. CEMENTY SZKŁO-JONOMEROWE

2.1.1. HISTORIA

Cementy szkło-jonomerowe (z ang. *glass ionomer cements* – GICs) [22], zostały opracowane po raz pierwszy w roku 1971 przez Wilsona i Kenta [23]. Powstały poprzez połączenie dwóch materiałów – proszku cementu krzemianowego z płynem cementu polikarboksylowego [24, 25]. Pierwsze konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe składały się z proszku: szkła krzemowo-glinowo-wapniowo-fluorowego, oraz z płynu: wodnego roztworu kwasu poliakrylowego. W tamtym czasie były znane jako ASPA (*Alumino-Silicate Polyacrylic Acid*) [25, 26]. Główną ich wadą był bardzo długi czas wiązania. Dopiero w 1976 roku, dzięki pracy Wilsona i Crispa [27], po dodaniu optycznie czynnego kwasu D-winowego uzyskano materiał szybciej wiążący. Cementy te są nadal stosowane i udoskonalane. W latach 80-tych i 90-tych XX wieku zaprzestano stosowanie nazwy ASPA, a rozpoczęto używać nazwę cement szkło-jonomerowy.

W 1977 roku pojawiła się wersja cementów szkło-jonomerowych zmodyfikowanych dodatkiem srebra, tzw. cementy cermetowe [28]. Do proszku dodano sproszkowane srebro w celu zwiększenia wytrzymałości materiału na ściskanie. Z kolei w 1992 roku wprowadzono na rynek stomatologiczny kolejną modyfikację cementów szkło-jonomerowych [16, 29]. Są to stosowane do dzisiaj cementy szkło-jonomerowe modyfikowane żywicą. Ich główną zaletą jest lepsza estetyka wypełnienia, łatwość stosowania i dłuższy czas pracy [30,31]. Kolejną próbą modyfikacji cementów szkło-jonomerowych było dodanie włókien szklanych [32]. Powstały materiał był jednak trudny do zamieszania oraz nie wykazywał połączenia pomiędzy matrycą cementu a włóknem szklanym, charakteryzowała go jednak większa odporność na ściskanie, lecz stosunkowo mała odporność na ścieranie. Dopiero w 2000 roku Kobayashi z zespołem [33] z powodzeniem połączył cementy szkło-jonomerowe z włóknami szklanymi [34-36]. Nie są one jednak dostępne w sprzedaży.

W XXI wieku poprawiono właściwości estetyczne i mechaniczne cementów szkło-jonomerowych. Dzięki modyfikacji szkła uzyskano materiał, który od razu po wypełnieniu upodabnia się do tkanek zęba.

2.1.2. SKŁAD PROSZKU

Wszystkie cementy szkło-jonomerowe składają się z proszku i płynu [9]. Podstawowy skład proszku cementu szkło-jonomerowego to szkło fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowe. Najczęściej wagowy skład przedstawia się następująco: ditlenek krzemu (42%), tlenek aluminium (29%) i difluorek wapnia (16%). Dodatkowo obecne są także fosforan(V) glinu (do 12%), trifluorek glinu (do 8%) i fluorek sodu (do 9%) [37]. Oprócz tego mogą występować niewielkie ilości baru, czy strontu w celu uzyskania kontrastu na zdjęciach RTG [38,39]. Wszystkie składniki proszku są ze sobą mieszane, następnie przez 2 godziny topione w temperaturze od 1100 do 1500°C [40]. Po ochłodzeniu i zmieleniu powstaje gotowy produkt - szkło. W zależności od producenta materiału, wielkość drobinek można określić jako drobne lub bardzo drobne [41]. Średnica drobinek proszku jest zależna od przeznaczenia materiału. Przedział wielkości drobin w przypadku wypełnień waha się od 20 do 50 μm [42]. W materiałach przeznaczonych do cementowania stałych prac protetycznych wielkość cząsteczek drobin waha się od 13 do 19 μm [43].

Obecnie na rynku można spotkać dwa typy proszków; typ konwencjonalny lub pudrowy, czyli drobno lub bardzo drobno zmielony materiał, oraz typ granulowany, czyli taki, którego kształt cząsteczek przypomina ziarenka. Ten ostatni rodzaj powstał poprzez połączenie proszku konwencjonalnego ze sproszkowanym kwasem poliakrylowym. Proszek o typie granulowanym został scharakteryzowany przez firmę 3M ESPE [44] jako:

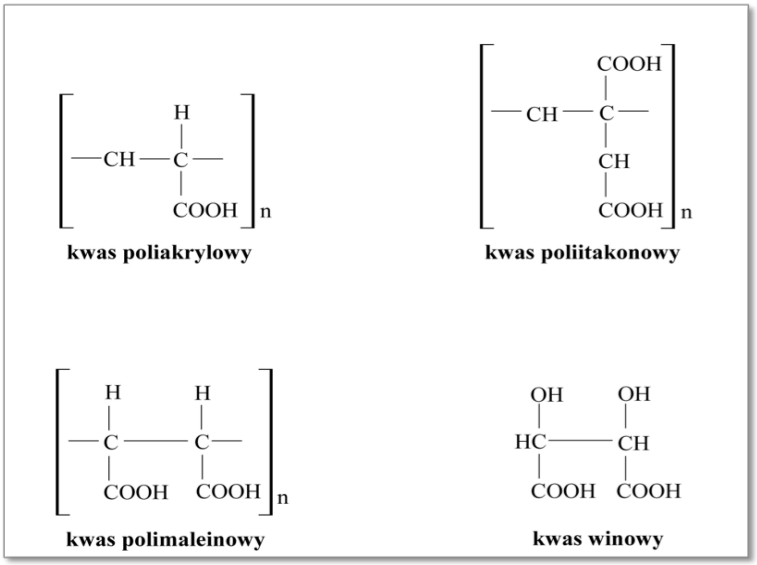
1. bardziej sypki, co gwarantuje lepszą dokładność w proporcji proszku do płynu,
2. bardziej hydrofilowy, co powoduje lepszą i szybszą absorbcję płynu,
3. łatwiejszy do zastosowania w pracy.

Cementy szkło-jonomerowe, posiadające postać granulowaną proszku, są bardzo dobrymi materiałami do odbudowy utraconych tkanek zęba, ale nie są rekomendowane przez producenta jako cement do osadzania stałych prac protetycznych.

2.1.3. SKŁAD PŁYNU

Płynem cementów szkło-jonomerowych jest wodny roztwór kwasu poliakrylowego, który może występować w dwóch formach: polimerowej lub kopolimerowej [25, 45]. Kopolimer jest rodzajem polimeru, który zawiera dwa lub więcej łańcuchy monomerów [46]. W przypadku płynu cementu szkło-jonomerowego

najczęściej spotykany jest kopolimer. Oprócz kwasu akrylowego występują jeszcze trzy inne kwasy: poliitakonowy, polimaleinowy oraz winowy [47]. Wzory strukturalne przedstawiono na rycinie 1.



Rycina 1. Struktury chemiczne kwasów występujących w płynie cementów szkło-jonomerowych.

Każdy z wymienionych kwasów spełnia ważną funkcję w czasie tworzenia cementu. Najważniejszym komponentem płynu jest kwas poliakrylowy, który odpowiedzialny jest za tworzenie się matrycy cementu [48]. Kwas poliitakonowy odpowiedzialny jest za ułatwienie reakcji pomiędzy proszkiem a płynem, zapobiega także żelowaniu płynu [49]. Kwas polimaleinowy powoduje, że materiał nie jest tak wrażliwy na wilgoć oraz zmniejsza ilość proszku potrzebną do zamieszania cementu [9, 43, 45]. Ponadto dzięki występowaniu wielu grup karboksylowych dochodzi do polepszenia właściwości fizykochemicznych cementu [45]. Kwas winowy jest odpowiedzialny za szybkość wiązania materiału [27, 50]. Powoduje on wydłużenie czasu pracy materiału, a także doprowadza do poprawienia właściwości cementu podczas jego aplikacji [51]. Niektórzy producenci cementów szkło-jonomerowych wprowadzili kwas poliakrylowy do proszku uzyskując materiał ławiej mieszający się z płynem, co jest bardzo istotne z klinicznego punktu widzenia.

Obecnie na rynku dostępne są cementy szkło-jonomerowe, w których kwas poliakrylowy występuje w różnych postaciach [52]. Materiały te składają się odpowiednio z:

a. proszku – szkło fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowe,
   płynu – wodny roztwór kwasu poliakrylowego;
b. proszku – szkło fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowe i kwas poliakrylowy (w formie stałej),
   płynu – wodny roztwór kwasu poliakrylowego;
c. proszku – szkło fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowe i kwas poliakrylowy (w formie stałej),
   płynu – woda destylowana.

Dodatek kwasu poliakrylowego w formie stałej do proszku powoduje, że płyn ma mniejszą lepkość i taki cement łatwiej się miesza [44].

2.1.4. POWSTAWANIE CEMENTÓW

Cementy szkło-jonomerowe powstają poprzez połączenie dwóch składników – proszku i płynu. Każdy z nich jest mieszany w odpowiednich proporcjach ustalonych przez producenta. Reakcja wiązania materiału to reakcja kwasowo-zasadowa lub inaczej neutralizacji, która rozpoczyna się w momencie zetknięcia płynu z powierzchnią cząsteczki szkła [39]. Cały proces do momentu powstania pełnowartościowego cementu trwa około 24 godzin [9].

Wyróżnia się trzy nakładające się na siebie etapy wiązania cementu szkło-jonomerowego [53]. Wymienione etapy dzieli się na:

1. powierzchniowe rozpuszczenie szkła – powstaje dzięki zalaniu kwasem poliakrylowym cząsteczek proszku. Następnie uwalnianie jonów metali i jonów fluorkowych z proszku oraz jonów wodorowych z kwasu, które przechodzą do proszku,
2. żelowanie – dzięki wzrostowi wartości pH powstaje pole elektrostatyczne, które pomaga w przemieszczaniu wolnych kationów do środowiska wodnego i formowaniu się żelu krzemionkowego,
3. twardnienie – w wyniku rozwijania się łańcucha kwasu poliakrylowego dochodzi do wzrostu ładunków, a tym samym do wzrostu lepkości. Dochodzi w tym etapie do połączenia wapnia i glinu z rozwiniętą strukturą kwasu. Pierwszy powstaje poliakrylan glinu. Powstała sól jest bardzo wrażliwa na wodę, łatwo rozpuszcza się w wodzie. Nierozpuszczalny poliakrylan wapnia powstaje od 30 minut do 24

godzin od zamieszania materiału. W tym czasie dochodzi do ostatecznego wiązania cementu.

Wszystkie cementy szkło-jonomerowe należy mieszać w temperaturze pokojowej najlepiej 23±1°C.

Modyfikacje:

Pierwszą modyfikacją cementów szkło-jonomerowych były cementy cermetowe lub – w literaturze anglosaskiej – znane jako *Metal Reinforced Glass Ionomer Cements* (MRGIC), czy *Metal Modified Glass Ionomer Cements* (MMGIC) [25, 54]. Materiały te zawierają sproszkowane srebro dodane do proszku szklanego [9, 55]. Charakteryzują się one polepszonymi właściwościami fizykomechanicznymi [56-58]. Stosowane są do odbudowy kikutów zębów przygotowanych pod korony oraz jako wypełnienie stałe w zębach stałych i mlecznych [59-61].

Kolejną modyfikację cementów szkło-jonomerowych stanowiły cementy szkło-jonomerowe modyfikowane żywicą (*Resin Modified Glass Ionomer Cements* – RMGIC) [16, 29]. Zostały one stworzone poprzez dodanie syntetycznej, hydrofilnej żywicy – HEMA w celu wydłużenia czasu pracy materiałem i poprawę jego właściwości estetycznych [62-64]. Według A.D. Wilsona zawartość żywicy w RMGIC wynosi od 4,5 do 6% [64]. Po dodaniu żywicy syntetycznej doszło do polepszenia niektórych właściwości takich, jak estetyka, czy łatwość polerowania a także wydłużył się czas pracy [65-67]. Ten nowy materiał posiada jednak istotne wady. Największymi wadami cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego żywicą jest skurcz polimeryzacyjny, co doprowadza do nieszczelności pomiędzy wypełnieniem a ścianami zęba – powstaje tzw. mikroszczelina [68] oraz sorpcja dużej ilości wody [69, 70]. S. Hübel i I. Mejàre opublikowali pracę, w której stwierdzili, że materiały te wykazują zwiększoną tendencja do wypadania wypełnień z ubytku [71]. Ponadto HEMA jest związkiem chemicznym, który może spowodować przejściowe uszkodzenie zdrowia z ryzykiem wystąpienia powikłań. Ze względu na obecność tej syntetycznej żywicy w RMGIC, materiały te mogą wywoływać silne reakcje uczuleniowe [70, 72].

W obrębie cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego żywicą wyróżniamy dwa typy reakcji wiązania, w przeciwieństwie do konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych [69, 73]. Pierwsza reakcja wiązania to reakcja neutralizacji (kwasowo-zasadowa), która zachodzi we wszystkich typach cementów szkło-jonomerowych.

Drugi typ reakcji to reakcja polimeryzacji. Występuje ona we wszystkich materiałach stomatologicznych, które zawierają w swoim składzie żywice syntetyczne.

W przypadku RMGIC można wyróżnić trzy typy reakcji polimeryzacji. Pierwsza to reakcja polimeryzacji aktywowana w sposób chemiczny [74]. Druga jest aktywowana przez naświetlenie materiału lampą polimeryzacyjną o długości fali 460-480 nm [75]. Trzeci typ to reakcja polimeryzacji posiadająca podwójny system wiązania (z ang. *dual-cure*) [76]. Ten rodzaj reakcji polimeryzacji jest aktywowany światłem z lampy polimeryzacyjnej, co następnie doprowadza do aktywacji polimeryzacji chemicznej, która zachodzi w głębszych warstwach materiału.

Dzięki wyróżnieniu trzech typów reakcji polimeryzacji, RMGIC dzielą się na trzy typy, w zależności od mechanizmu wiązania. Są to: cement chemoutwardzalny (z ang. *self-cured*) [77], światłoutwardzalny (z ang. *light-cured*) [78] oraz cement o potrójnym systemie wiązania (z ang. *tri-cured*) [79].

Najnowszym materiałem z grona omawianych cementów jest cement szkło-jonomerowy zawierający włókna szklane (FRGIC) [33-35, 80].

Kolejnym przykładem modyfikacji cementów szkło-jonomerowych w stomatologii są kompomery. Materiały te stanowią połączenie materiału złożonego – kompozytowego ze szkłem cementu szkło-jonomerowego, gdzie proszek cementu został wykorzystany jako wypełniacz [9]. Stosuje się je najczęściej w stomatologii dziecięcej ze względu na stosunkowo łatwą pracę, zmniejszoną wrażliwość na ewentualną obecność wody w ubytku podczas wypełniania zęba, średnią odporność na zgniatanie oraz szybkie przebarwianie się materiału [81].

2.1.5. CECHY CEMENTÓW SZKŁO-JONOMEROWYCH

Podobnie jak inne materiały, cementy te posiadają zarówno zalety jak i wady. Do zalet cementów szkło-jonomerowych zalicza się naturalną adhezję do tkanek zęba oraz do metali [82]. Warunkiem uzyskania dobrej adhezji do tkanek zęba jest wcześniejsze zastosowanie kondycjonera. Składa się on najczęściej z 10 do 20% kwasu poliakrylowego. Są również dostępne na rynku preparaty zawierające 5% kwas cytrynowy lub EDTA. Kondycjoner nanosi się na powierzchnię ubytku, a po upływie 10 do 15 sekund spłukuje się strumieniem wody. Kondycjonowanie ma na celu usunięcie warstwy mazistej (*smear layer*), która powstaje podczas opracowywania ubytku [52]. Kondycjoner doprowadza również do denaturacji włókien kolagenowych,

odsłonięcia kanalików zębinowych, odwapnienia zębiny na głębokość od 1 do 5 μm oraz zwiększenia energii powierzchniowej zęba, przez co ułatwia zwilżanie szkliwa i zębiny przez świeżo przygotowany cement [83, 84].

Cementy szkło-jonomerowe wykazują również zdolność pochłaniania fluorków ze środowiska o wyższym stężeniu, a równocześnie uwalnianie ich do środowiska o niższym stężeniu [85-89]. Bardzo ważną zaletą jest także zdolność do neutralizowania kwasów. Takie właściwości wykazują zarówno konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe jak i cementy szkło-jonomerowe modyfikowane żywicą. Różnica pomiędzy materiałami jest taka, iż konwencjonalne cementy wykazują lepsze właściwości pod tym względem w stosunku do RMGIC. Wyżej wymienione właściwości mają bardzo ważne znaczenie w profilaktyce przeciwpróchnicowej i zmniejszaniu nadwrażliwości zębów [90-93].

Kolejną zaletą tych materiałów jest posiadanie dobrej odporności na ściskanie. Cementy szkło-jonomerowe obecnie dostępne na rynku mają wysoką odporność na ściskanie, sięgającą 220 – 250 MPa [7, 94]. W latach 70-tych XX wieku prekursor dzisiejszych cementów szkło-jonomerowych – ASPA posiadał odporność na ściskanie sięgające do 200 MPa [26].

Cementy szkło-jonomerowe są materiałami biokompatybilnymi, czyli są nietoksyczne, nie drażnią tkanek zęba ani jamy ustnej pacjenta [95]. Ponadto istotną zaletą jest ich niewielka rozszerzalność termiczna, która jest zbliżona do rozszerzalności cieplnej szkliwa i zębiny [78, 96].

Cementy szkło-jonomerowe są materiałami stosowanymi z wyboru w *Minimaly Invasive Dentistry* (Stomatologii Minimalnie Inwazyjnej), gdzie dąży się do zachowania jak największej ilości zdrowych tkanek zęba. Jest to ważna zaleta, gdyż nie potrzebne jest wykonywanie ukośnych ścięć szkliwa – tzw. poprawki Blacka, które należy wykonywać przy materiałach kompozytowych, dno ubytku nie musi być idealnie płaskie oraz nie wykonuje się podcięć retencyjnych w celu utrzymania wypełnienia. W ramach Stomatologii Minimalnie Inwazyjnej stworzono metodę atraumatycznego opracowywania zębów (metoda A.R.T.), a cementy szkło-jonomerowe stanowią w niej wypełnienie z wyboru [97-99].

Walory estetyczne konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych wywołują sprzeczne opinie. Bezpośrednio po wypełnieniu ubytku większość cementów

szkło-jonomerowych nie jest wystarczająco transparentna. Przyjmuje się, że są one estetyczne po upływie sześciu miesięcy, gdyż po tym czasie dochodzi do całkowitej „przebudowy" wody luźno związanej w wodę silnie związaną, co powoduje wzrost transparentności cementu i upodabnienie materiału do tkanek zęba [39].

Konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe posiadają również wady. Najważniejszą wadą jest wrażliwość tych materiałów na wilgoć w ciągu pierwszych 24 godzin [100, 101]. Wielu naukowców podaje, iż materiał ten z czasem się degraduje, rozpuszcza, czy też się wypłukuje [102]. Jest to związane ze sposobem, w jaki materiał wiąże, dlatego bardzo ważne końcowym etapem jest nałożenie na powierzchnię cementu lakieru stomatologicznego – varnish. Zapobiega to dostępowi wody do materiału w jego krytycznych pierwszych 24 godzinach. Jednakże zaaplikowanie lakieru na powierzchnię styczną, w przypadku wypełniania ubytków II klasy wg Blacka, jest niemożliwe ze względu na sąsiadujący ząb.

Drugą istotną wadą cementów szkło-jonomerowych jest ich kruchość [103]. Materiały te nie są zatem odporne na gwałtownie występujące siły zgryzowe, pod wpływem których mogą ulegać pęknięciu. Dotyczy to najczęściej odłamania listwy brzeżnej w ubytkach klasy II wg Blacka. Kolejną niedogodnością związaną z cementami szkło-jonomerowymi jest szorstkość powierzchni. Materiału tego nie można wypolerować do uzyskania gładkości szkliwa – chropowata powierzchnia nie daje poczucia idealnego odwzorowania tkanek zęba [104].

2.1.6. ZASTOSOWANIE

Obecnie cementy szkło-jonomerowe są stosowane w:

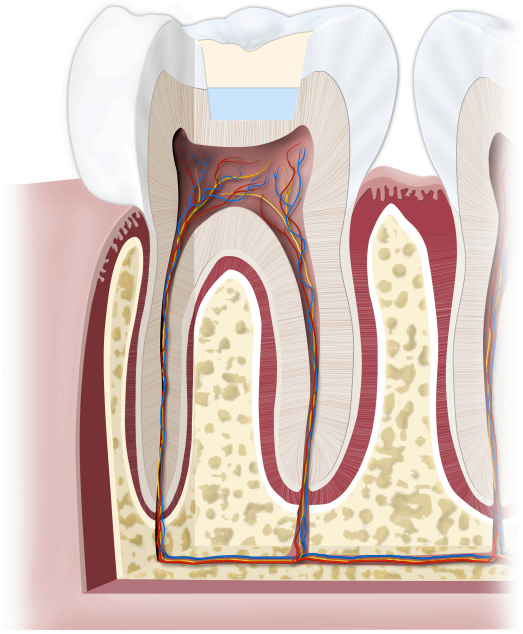
1. stomatologii zachowawczej,
2. endodoncji,
3. stomatologii dziecięcej,
4. profilaktyce przeciwpróchnicowej,
5. protetyce stomatologicznej,
6. ortodoncji.

W stomatologii zachowawczej cementy szkło-jonomerowe mogą być stosowane zarówno jako podkłady, wypełnienia czasowe czy wypełnienia ostateczne [105]. Podkład ma za zadanie wyrównać dno ubytku, a także ochronić miazgę przed bodźcami chemicznymi, biologicznymi i fizycznymi. Sposób zakładania tego materiału jest taki

sam jak w przypadku innych cementów stosowanych jako podkłady. Postępowanie, w którym cement szkło-jonomerowy jest dolną warstwą wypełnienia, a zewnętrzna warstwa to wypełnienie ostateczne np. materiał kompozytowy, nazywane jest metodą kanapkową [106, 107]. Stosowane są dwie techniki tej metody:

a. kanapka zamknięta,
b. kanapka otwarta.

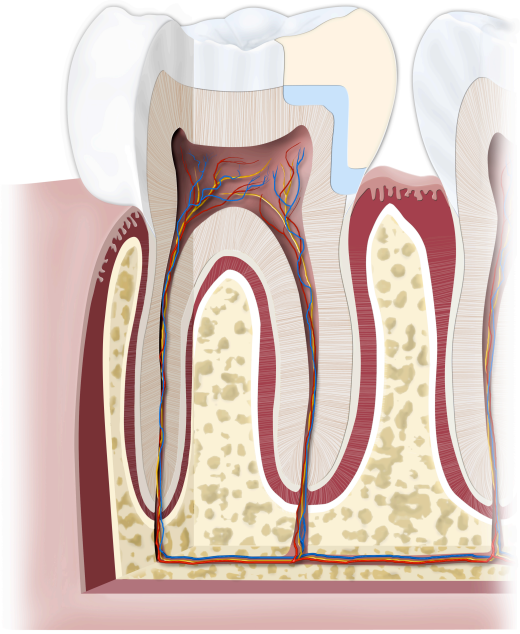
W kanapce zamkniętej (ryc. 2) cement szkło-jonomerowy nie ma dostępu do środowiska jamy ustnej. Najczęściej ta metoda jest spotykana w ubytkach średnich bądź głębokich klasy I i III, rzadziej w klasie II wg Blacka.



Rycina 2. Kanapka zamknięta, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

Kanapkę otwartą stosuje się najczęściej w ubytkach średnich lub głębokich klasy II, cement szkło-jonomerowy ma kontakt ze środowiskiem zewnętrznym (ryc. 3). W obydwu przypadkach ubytek powinno się wypełnić cementem szkło-jonomerowym i pozostawić w takim stanie na dobę [82]. Po upływie tego czasu, w zależności od metody, zbiera się zewnętrzną warstwę materiału, wytrawia się ją 37% kwasem fosforowym(V), a następnie wypełnia materiałem złożonym – kompozytowym. W przypadku najnowszych cementów szkło-jonomerowych szybkowiążących, procedura ta jest skracana do jednodniowej wizyty w gabinecie stomatologicznym; po związaniu

cementu od razu przystępuje się do usunięcia powierzchniowej warstwy, a następnie wytrawiania i wypełnienia zęba materiałem ostatecznym.



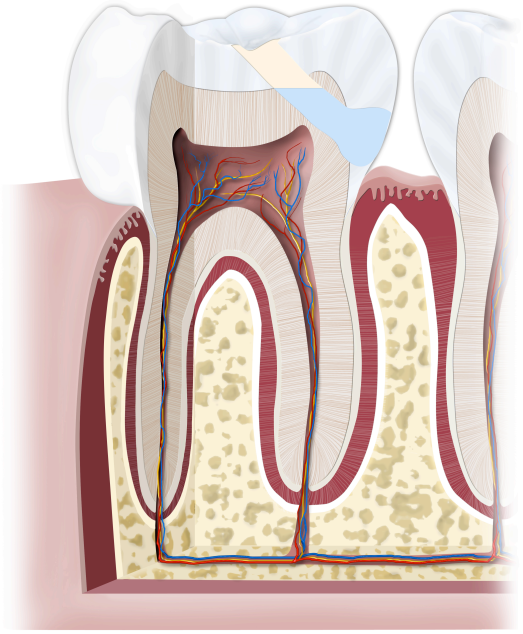
Rycina 3. Kanapka otwarta, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

Cementy szkło-jonomerowe do wypełnień ostatecznych w zębach stałych wykorzystuje się głównie w ubytkach, których zarys nie jest otoczony całkowicie szkliwem i wypełnienie kontaktuje się z dużą powierzchnią zębiny a także w miejscach trudnych do utrzymania suchości pola zabiegowego [108, 109]. Należą do nich: próchnica korzenia, ubytki klasy V wg Blacka, zwane inaczej ubytkami przyszyjkowymi oraz ubytki niepróchnicowego pochodzenia; powstające na skutek nieprawidłowego szczotkowania zębów – abrazja okolicy przyszyjkowej, nadmiernego spożywania kwaśnych pokarmów – erozja, a także związane z nieprawidłową okluzją i przeciążeniem zębów – atrycja i abfrakcja [110-113].

W przypadku próchnicy korzenia, materiałem z wyboru jest konwencjonalny cement szkło-jonomerowy [108]. Ze względu na trudne dojście do ubytku, jego nieregularny kształt oraz dużą wilgotność pola zabiegowego najchętniej stosuje się cementy szkło-jonomerowe w postaci kapsułkowanej [108, 114].

Kolejnym sposobem zastosowania cementów szkło-jonomerowych jest metoda tunelowa wypełniania zębów [115]. Metodę tę stosuje się w przypadku niewielkiego

ogniska próchnicowego na powierzchni stycznej zębów przedtrzonowych i trzonowych, najczęściej zdiagnozowanego na podstawie zdjęcia RTG [116, 117]. W tym przypadku nie opracowuje się zęba w klasyczny sposób, jak jest to zaprezentowane na rycinie 3, lecz wywierca się tunel rozpoczynając w najniższym punkcie na powierzchni żującej zęba i kieruje się w stronę ogniska próchnicy (ryc. 4). Ten sposób opracowania ubytku ma na celu zachowanie jak największej ilości zdrowych tkanek zęba oraz pozostawienie nieuszkodzonej listewki brzeżnej na powierzchni żującej [117]. Ze względu na powstały nieregularny kształt ubytku, materiałem do wypełnienia zęba są z wyboru cementy szkło-jonomerowe kapsułkowane [118, 119].



Rycina 4. Metoda tunelowa, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

W stomatologii wieku rozwojowego – pedodoncji, cementy szkło-jonomerowe przede wszystkim stosuje się jako wypełnienie ostateczne do zębów mlecznych [82]. Jest to najlepszy i najczęściej stosowany materiał ze względu na adhezję, wysoką biokompatybilność, uwalnianie fluorku i związane z tym właściwości przeciwpróchnicowe [82, 85-89]. U dzieci w leczeniu próchnicy wykorzystuje się z powodzeniem metodę A.R.T. Metoda ta, polega na usunięciu próchnicy przy zastosowaniu ostrych narzędzi ręcznych – ekskawatorów. Ma ona na celu

zminimalizowanie utraty zdrowych tkanek zęba przy jednoczesnym zminimalizowaniu nieprzyjemnych doznań w trakcie pobytu w gabinecie dentystycznym [120, 121].

Cementy szkło-jonomerowe mają bardzo ważne zastosowanie w profilaktyce przeciwpróchnicowej [122]. Wykorzystywane są do uszczelniania bruzd i szczelin zębów stałych [123]. Uszczelniacze te, zwane lakami szczelinowymi, chronią ząb przed próchnicą w dwojaki sposób – szczelnie wypełniają i zamykają anatomiczne zagłębienia przez co zmniejsza się retencja płytki oraz uwalniają jony fluorkowe, które działają przeciwpróchnicowo [124].

W protetyce stomatologicznej cementy te cieszą się dużą popularnością. Polecane są do osadzania stałych prac protetycznych między innymi koron, mostów, wkładów koronowo-korzeniowych [105]. Stosowane są przede wszystkim ze względu na naturalną adhezję do tkanek zęba, biokompatybilność, wysoką odporność na ściskanie oraz adhezję do metali [7, 82, 94, 95]. W protetyce częściej stosuje się jednak cementy szkło-jonomerowe modyfikowane żywicą o potrójnym systemie wiązania, gdyż materiał ten rozpoczyna zasadniczą reakcję wiązania po naświetleniu lampą polimeryzacyjną, co decyduje o długim czasie pracy, koniecznym podczas osadzania wielopunktowych struktur.

Również ortodonci zwrócili uwagę na zalety cementów szkło-jonomerowych [85-89]. W przypadku zastosowania cementów szkło-jonomerowych w ortodoncji bardzo istotne znaczenie ma uwalnianie przez materiał fluorków. Pacjenci noszący stałe aparaty ortodontyczne mają bardzo często problemy z utrzymaniem prawidłowej higieny jamy ustnej. Fluorek uwalniany z cementu szkło-jonomerowego lub materiału pochodnego, hamuje odkładanie się płytki bakteryjnej w tej okolicy [125]. Do osadzania zamków najbardziej pożądanym materiałem jest cement szkło-jonomerowy modyfikowany żywicą bądź kompomer. Do osadzenia pierścieni na zęby trzonowe najchętniej stosuje się konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe.

Cementy szkło-jonomerowe są wykorzystywane również jako materiał do ostatecznego uszczelnienia kanału korzeniowego w leczeniu endodontycznym [126, 127]. Posiadają bardzo ważne zalety, takie jak biokompatybilność, brak skurczu podczas wiązania oraz naturalną adhezję do tkanek zęba. Jednakże materiały te nie są chętnie stosowane, gdyż po związaniu są stosunkowo twarde i usunięcie ich z kanału podczas powtórnego leczenia jest dość trudne.

2.2. CIECZE JONOWE

2.2.1. HISTORIA

Nazwa ciecze jonowe (z ang. *Ionic Liquids*) po raz pierwszy pojawiła się w literaturze w 1974 roku [128]. Obecnie ustalono, że pierwszą cieczą jonową był „czerwony olej" powstały podczas reakcji Friedela-Craftsa jeszcze w XIX wieku. Olej ten został zidentyfikowany, dopiero kiedy wykonano jego widmo NMR [129].

Doniesieniem wcześniejszym o cieczach jonowych, a raczej ich protonowych analogach, jest artykuł z 1911 roku, kiedy to Ray i Rakshit opisali azotany(III) etyloamoniowy, dimetyloamoniowy oraz trimetyloamoniowy. Istotną wadą tych soli był brak trwałości objawiający się spowolnionym rozkładem [130]. W 1914 roku P. Walden syntezował ciecz jonową po połączeniu etyloaminy ze stężonym kwasem azotowym(V) [131]. Dzięki temu powstała stabilna ciecz jonowa – azotan(V) etyloamoniowy. Opisywane dzisiaj ciecze jonowe były poprzedzone solami organicznymi, które miały konsystencję płynną w temperaturze pokojowej. Związki te zostały syntezowane przez J. Yoke w 1960 roku.

W roku 1963 rozpoczęto badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych. Major dr L.A. King zainicjował projekt badawczy, który miał na celu znalezienie nowych elektrolitów zastępując LiCl/KCl w bateriach cieplnych. Odkrył, iż mieszanina eutektyczna $NaCl/AlCl_3$ posiada znacznie niższą temperaturę topnienia w przeciwieństwie do LiCl/KCl i w ten sposób rozpoczęto prowadzenie badań nad chloroglinianami. Wykorzystano patent Hurley i Wier [132] pochodzący z 1948 roku odnośnie chloroglinianów. Otrzymali oni ciecz jonową przez powolne zmieszanie trichlorku glinu z bromkiem 1-etylopirydyniowym. Ostatecznie powstała ciecz z dwóch stałych substratów, która okazała się bardzo wrażliwa na kontakt z wodą.

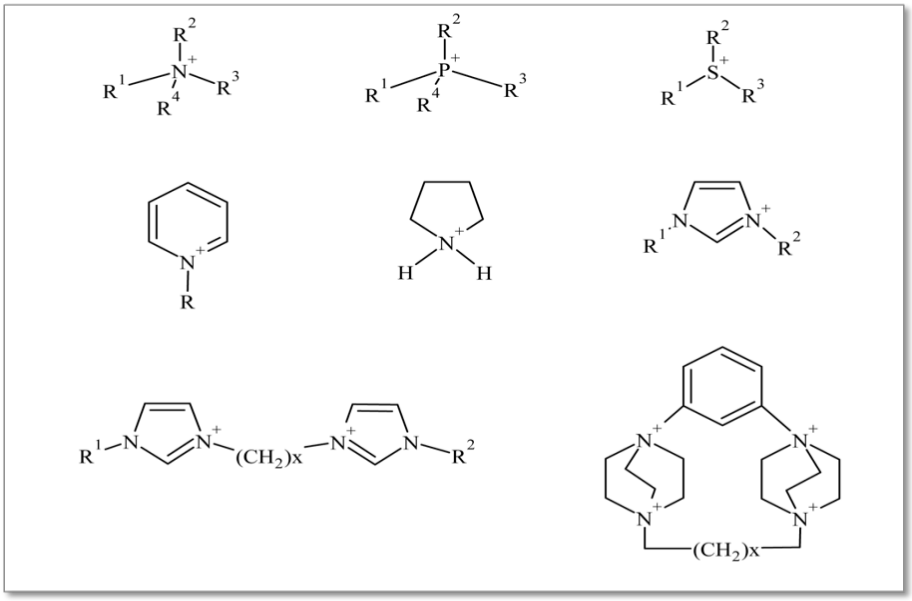
W 1990 roku M. Zaworotko zsyntezował ciecze jonowe nowej generacji. Sole te były ciekłe w temperaturze pokojowej. Okazały się także stabilne w kontakcie z powietrzem i wodą [129]. Bardzo ważnym wydarzeniem w historii omawianej grupy związków chemicznych było opublikowanie przez K.R. Seddona w 1996 roku pracy pod tytułem: *Room Temperature Ionic Liquids – Neoteric Solvents for Clean Catalysis* [133], który dwa lata później na konferencji w Zürichu wygłosił referat promujący ciecze jonowe. Dzięki tym dwom wydarzeniom K.R. Seddon stał się światowym liderem w prowadzonych badaniach nad cieczami jonowymi.

Najnowszą generacją cieczy jonowych są: *Ionic Liquids – Active Pharmaceutical Ingredients* powstałe w zespole R. D. Rogersa [134]. Obecnie grupę tę poszerzają nowe fitofarmaceutyki – herbicydowe ciecze jonowe [135].

W Chemical Abstracts omawiana grupa związków chemicznych występowała pod hasłami: *molten salt*, *room-temperature molten salt*, *ambient temperature molten salt/ionic liquid*, *liquid organic salt*, *fused salt,* czy *neoteric solvent*. W celu ujednolicenia nomenklatury postanowiono przyjąć jedną nazwę *ionic liquid* w tłumaczeniu na język polski – ciecz jonowa.

2.2.2. DEFINICJA I BUDOWA

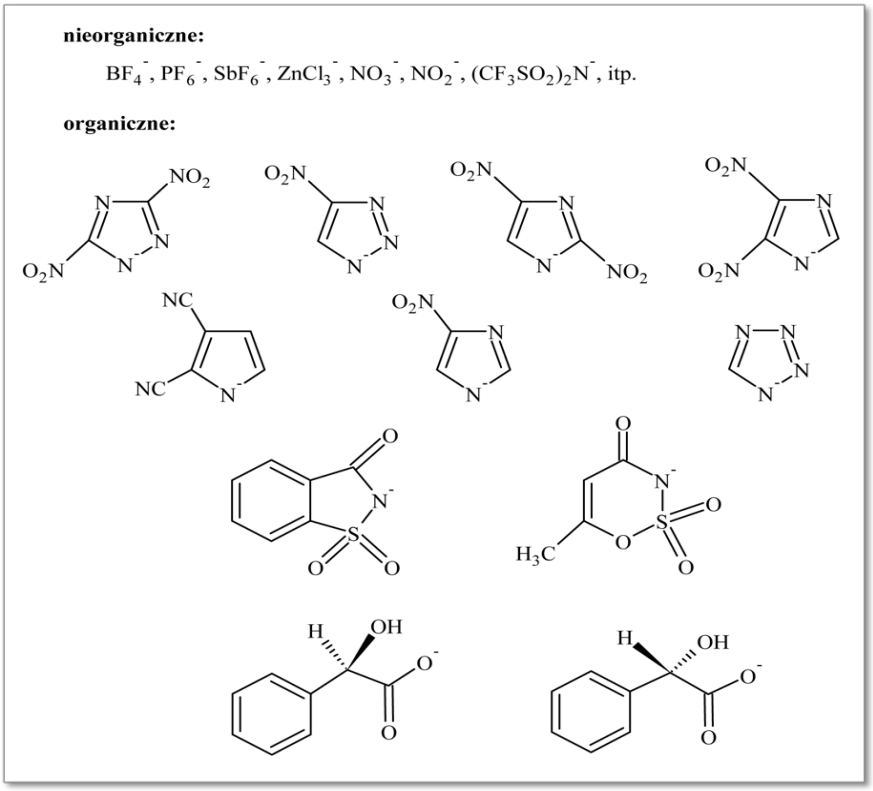
Ciecze jonowe są to związki chemiczne, organiczne, zawierające wiązanie jonowe, których temperatura topnienia nie przekracza temperatury wrzenia wody [17, 18, 136]. Zbudowane są z kationu i anionu. Kation ma charakter organiczny; jest dużą cząsteczką o niesymetrycznej budowie. Taka sytuacja doprowadza do otrzymania soli o niskiej energii krystalicznej. Ładunek dodatni najczęściej jest zlokalizowany na atomie azotu, jednak może także występować na atomie fosforu czy siarki. Na rycinie nr 5 przedstawiono przykłady najczęściej stosowanych kationów.



Rycina 5. Przykłady kationów.

Anion jest mniejszą cząsteczką (w stosunku do kationu). Może mieć charakter organiczny lub nieorganiczny. Na rycinie nr 6 zaprezentowano przykłady

najpopularniejszych anionów. W anionie organicznym ładunek ujemny jest zlokalizowany na atomie tlenu lub azotu.



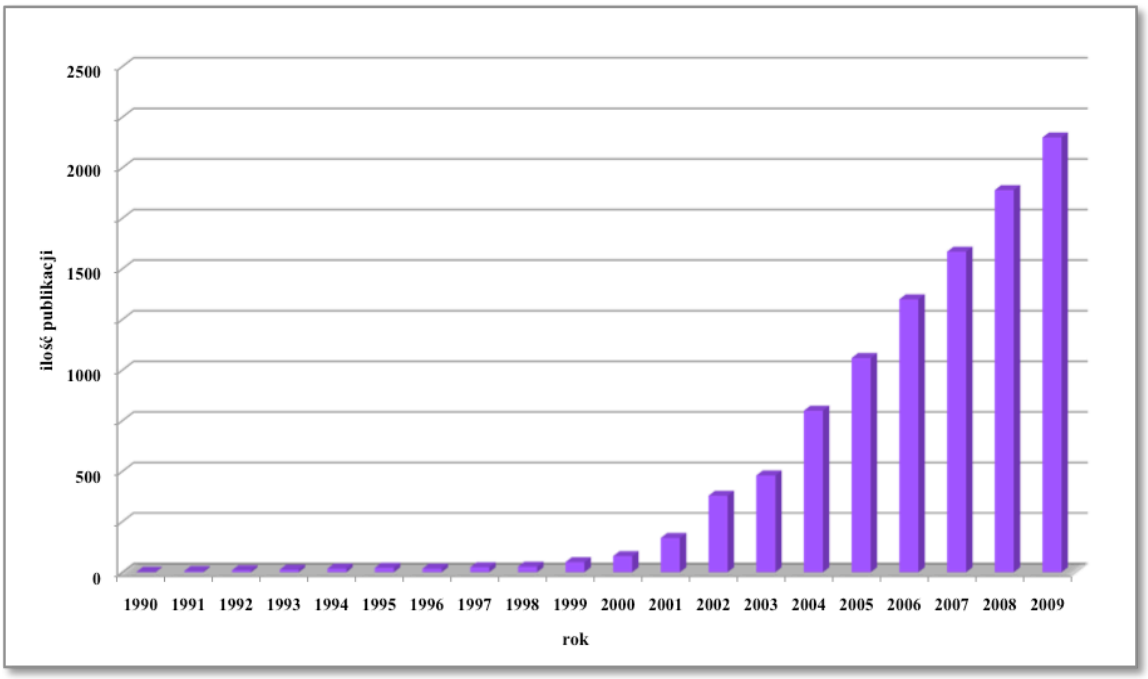
Rycina 6. Przykłady anionów.

Najlepiej poznaną grupą cieczy jonowych są sole posiadające kation 1,3-dialkiloimidazoliowy. W solach tych przeciwjonem jest tetrafluoroboran, heksafluorofosforan czy bis(trifluorometylosulfonylo)imidek. Obecnie intensywnie badane są pozostałe grupy cieczy jonowych: amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe, pirydyniowe i piroliniowe. Jak widać na rycinie 5 w kationie może być zlokalizowanych więcej niż jeden ładunek dodatni.

Możliwość kombinacji kation-anion jest olbrzymia i sięga wartości 10^{18}. Definicja cieczy jonowych ogranicza się jedynie do temperatury topnienia. Wyróżniamy ciecze jonowe, których temperatury topnienia są niższe niż temperatura pokojowa. Nazywane są one „niskotemperaturowymi cieczami jonowymi" (z ang. *Room Temperature Ionic Liquids – RTIL*) [137, 138]. Jednocześnie do cieczy jonowych zalicza się sole krystaliczne, których temperatura topnienia jest niższa niż 100°C.

Ciecze jonowe są nową grupą związków chemicznych, którymi zainteresowano się po 1999 roku. Obecnie środowiska naukowe i przemysłowe na całym świecie

intensywnie prowadzą badania z cieczami jonowymi. Rycina 7. pokazuje dynamiczny wzrost liczby publikacji dotyczących cieczy jonowych.



Rycina 7. Liczba publikacji dotyczących cieczy jonowych, ukazujących się na przestrzeni ostatnich lat.

W literaturze ukazało się wiele wartościowych prac przeglądowych z omawianej tematyki [139-153].

2.2.3. WŁAŚCIWOŚCI

Dzięki szerokim możliwościom wyboru kationów i anionów powstaje ogromna liczba soli. Właściwości cieczy jonowych są związane z właściwościami kationu i anionu, co decyduje o ich wielofunkcyjnym działaniu.

Do najważniejszych właściwości opisywanych związków chemicznych zaliczają się:

- **a.** temperatura topnienia (T_t) – określa się, że temperatura topnienia jest poniżej temperatury wrzenia wody,
- **b.** stabilność termiczna – każda ciecz jonowa posiada swój określony przedział temperatur, w którym związek ten występuje w stanie ciekłym. Szacuje się, że średni zakres temperatur jest w granicach 300°C [154],
- **c.** rozpuszczalność – w wodzie decyduje o hydrofobowości i hydrofilowości, w rozpuszczalnikach organicznych o tworzeniu jednorodnych roztworów czy

układów dwufazowych oraz o rozpuszczalności związków nieorganicznych, jak i organicznych włącznie z niektórymi polimerami,

d. lotność – ciecze jonowe są zaliczane do związków nielotnych, niepalnych i posiadających niską prężność par w temperaturze pokojowej. Właściwość ta związana jest z jonową budową związku [155],

e. gęstość – jest to cecha zależna od masy molowej cieczy jonowej. Wzrost tej masy powoduje zmniejszenie gęstości cieczy jonowej [156]. Ogólnie ciecze jonowe są solami o wyższej gęstości aniżeli woda,

f. lepkość – właściwość ta jest bardzo charakterystyczna dla tych związków. Są one bardziej lepkie niż woda i rozpuszczalniki organiczne. Lepkość jest ściśle związana z budową cieczy, wraz ze wzrostem masy molowej lepkość rośnie [157],

g. antyelektrostatyczność – ładunek elektrostatyczny łatwo jest usuwany z powierzchni pokrytej cieczą jonową. Jest to związane z przewodnictwem elektrycznym, cechą charakterystyczną dla jonowych związków organicznych [158],

h. bakterio- i grzybobójczość – duży kation zawierający długi podstawnik alkilowy decyduje o aktywności biologicznej [159, 160].

Wymienione właściwości są przyczyną intensywnych badań nad aplikacyjnym charakterem cieczy jonowych. Ukazały się publikacje o wykorzystaniu cieczy jonowych w medycynie jako zamiennika formaliny w utrwalaniu ludzkich tkanek miękkich pobranych *post mortem* [20, 21]. Konkretne sole użyte w zacytowanych publikacjach przyczyniły się do rozwoju dalszych badań z wykorzystaniem tkanek nowotworowych pobranych od pacjentów z Katedry i Kliniki Chirurgii Szczękowo-Twarzowej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu [161]. Badania dowiodły, że badane ciecze jonowe są skutecznymi zamiennikami toksycznego formaldehydu.

2.2.4. TOKSYCZNOŚĆ

Zgodnie z definicją, toksykologia jest to dziedzina nauki badająca czynniki negatywne, toksyczne, wpływające na żywy organizm w celu ustalenia, jak silnie toksyczny jest dany związek dla człowieka i innych żywych organizmów. Naukowcy na całym świecie podczas badania nowych związków chemicznych wykonują wiele

testów, a jednym z nich są badania biologiczne. Mają one na celu sprawdzenie, czy badane związki wykazują jakąkolwiek aktywność biologiczną, w tym przede wszystkim toksyczność.

Informacje o toksyczności cieczy jonowych cieczą się dużym zainteresowaniem. Wiele ośrodków badawczych na całym świecie prowadzi badania nad ustaleniem toksyczności i ekotoksyczności tych soli. Ostatnio ukazały się dwie obszerne prace przeglądowe z tej tematyki [19, 162].

Pierwsze pionierskie prace dotyczyły ustalenia aktywności cieczy jonowych wobec mikroorganizmów [160, 163-166]. Testowane były one pod kątem aktywności przeciw bakteriom (MIC oraz MBC) ze względu na krótki cykl życiowy organizmów. Okazało się, że omawiane ciecze są aktywne wobec bakterii i grzybów o szerokim spektrum działania. Ustalono, iż ta aktywność jest silnie zależna od rodzaju kationu. Wyjątkowo skuteczne okazały się ciecze imidazoliowe, pirydyniowe oraz fosfoniowe z długimi podstawnikami alkilowymi. Najskuteczniejsze w działaniu są ciecze zawierające alkile z 8, 10, 12 i 14 atomami węgla.

W trakcie prowadzonych badań nad drobnoustrojami stwierdzono, że anion nieograniczny nie posiada większego wpływu na toksyczność związku. W przypadku anionu organicznego zaobserwowano, że mleczan lewoskrętny wykazuje inne właściwości toksyczności niż racemat [165]. Dalsze badania nad strukturą cieczy jonowych doprowadziły do stwierdzenia, iż obecność atomu tlenu w łańcuchu bocznym kationu powoduje, że związek jest mniej toksyczny [167]. Ponadto stwierdzono, że ciecze jonowe są skuteczne w zwalczaniu biofilmu bakteryjnego [168, 169].

Od roku 2007 pojawiają się publikacje opisujące toksyczność cieczy jonowych wobec organizmów wodnych, a szczególnie ryb, alg i okrzemków [170, 171]. W przypadku imidazoliowych i pirydyniowych cieczy jonowych skuteczność wobec algi *P. subcapitata* zależy od długości podstawnika alkilowego i rodzaju kationu (podstawnik propylowy w kationie imidazoliowym – EC_{50} >1000 mM, a propylowy w kationie pirydyniowym – EC_{50}=53,7 mM; natomiast dla podstawnika oktylowego w kationie imidazoliowym i pirydyniowym – EC_{50} wynosi odpowiednio 3,47 i 0,055 mM) [172]. Z kolei Stempnowski i współpracownicy badali toksyczność cieczy jonowych wobec wybranych alg (*C. vulgaris*, *O. submarina*, *G. amphibium*, *B. paxillifer* oraz

wobec okrzemek *S. marinoi* i *C. meneghiniana*) [173, 174]. Z badań tych wynika, że zdecydowanie bardziej wrażliwe na działanie cieczy jonowej są okrzemki niż algi.

Badania Pretti i współpracowników [175] wykazały, że ciecze jonowe nie są obojętne wobec ryb. Badania przeprowadzono na rybie tropikalnej *Danio rerio*. Po 96 godzinach wyznaczono wartość LD_{50}, która przekroczyła 100 mg/dm^3. Doniesienia te potwierdziły badania wykonane na embrionach ryby z gatunku *Carassius auratus* [176].

W roku 2009 ukazała się publikacja wskazująca na toksyczność bromku imidazoliowego dla płodu żaby *Rana nigromaculata* [177].

Ranke i współpracownicy rozpoczęli badania nad cytotoksycznością cieczy jonowych. Do badań wykorzystali komórki pochodzące od szczura z hodowli komórkowej IPC-81 oraz C6 [178]. Materiał biologiczny poddano działaniu imidazoliowych cieczy jonowych. Wyciągnięto takie same wnioski, jak w przypadku bakterii. Wraz ze wzrostem długości łańcucha w kationie, cytotoksyczność cieczy jonowych wzrasta. Są prowadzone również badania cytotoksykologiczne omawianej grupy cieczy na linii ludzkich komórek rakowych $MCF7^-$ [179] i ludzkich linii komórkowych CaCo-2 oraz HT-29 [180]. Okazało się, że rola anionu jest tu bardzo ważna. Wymiana anionu chlorkowego na dicyjanoimidkowy, czy bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidkowy redukuje toksyczność do minimum.

Pierwsze doniesienia o ostrej toksyczności wobec ssaków pojawiło się w 2001 roku. Na przykładzie szczura rasy Wistar ustalono toksyczność ostrą wobec cieczy tetrafluoroboranu 3-heksyloksymetylo-1-metyloimidazoliowej, która wyniosła dla samicy LD_{50}=1400 mg/kg m.c., a samca 1370 mg/kg m.c. [158]. Zaobserwowano, że dobór odpowiedniego jonu może istotnie zmienić toksyczność związków. Dowiedziono, że możliwe jest dopasowanie do jonu toksycznego odpowiedniego przeciwjonu w taki sposób, że powstała ciecz jonowa staje się nietoksyczna [135].

Podsumowując obecny stan wiedzy można z powodzeniem przewidzieć toksyczność cieczy jonowych. Toksyczne wobec mikroorganizmów są te sole, które posiadają podstawnik alkilowy zlokalizowany w kationie zawierający od 8 do 14 atomów węgla. Anion nieorganiczny nie zmienia aktywności przeciw drobnoustrojom (bakterie i grzyby).

Toksyczność wobec ssaków może być regulowana przez dobór odpowiednich jonów, czyli kationów i anionów. Jest możliwe zaprojektowanie nietoksycznych cieczy jonowych wobec organizmów stałocieplnych. W tym przypadku jest wymagana wiedza na temat toksyczności kationu i anionu. W wielu przypadkach taką wiedzą już dysponujemy.

2.2.5. ZASTOSOWANIE

Ciecze jonowe posiadają niezwykłe właściwości, takie jak: niska prężność par, szeroki zakres temperatur przekraczający nawet 400 stopni, budowa jonowa – łatwość odprowadzania ładunku elektrycznego oraz rozpuszczalność związków organicznych i nieorganicznych. Właściwości te spowodowały, że ciecze jonowe zaczęły być szeroko badane i wykorzystywane w wielu dziedzinach.

Na początku były one wykorzystywane w elektrochemii jako elektrolity [181]. Pierwsze ciecze jonowe były bardzo wrażliwe na działanie wody. Po wymianie anionu z $AlCl_4^-$ na BF_4^-, czy PF_6^- powstały elektrolity niewrażliwe na kontakt z wodą i powietrzem [182].

Następnym istotnym zastosowaniem było wyekstrahowanie kerogenu z łupków bitumicznych dzięki zastosowaniu cieczy jonowych, co pozwoliło usalić wiek powstania złoża [183].

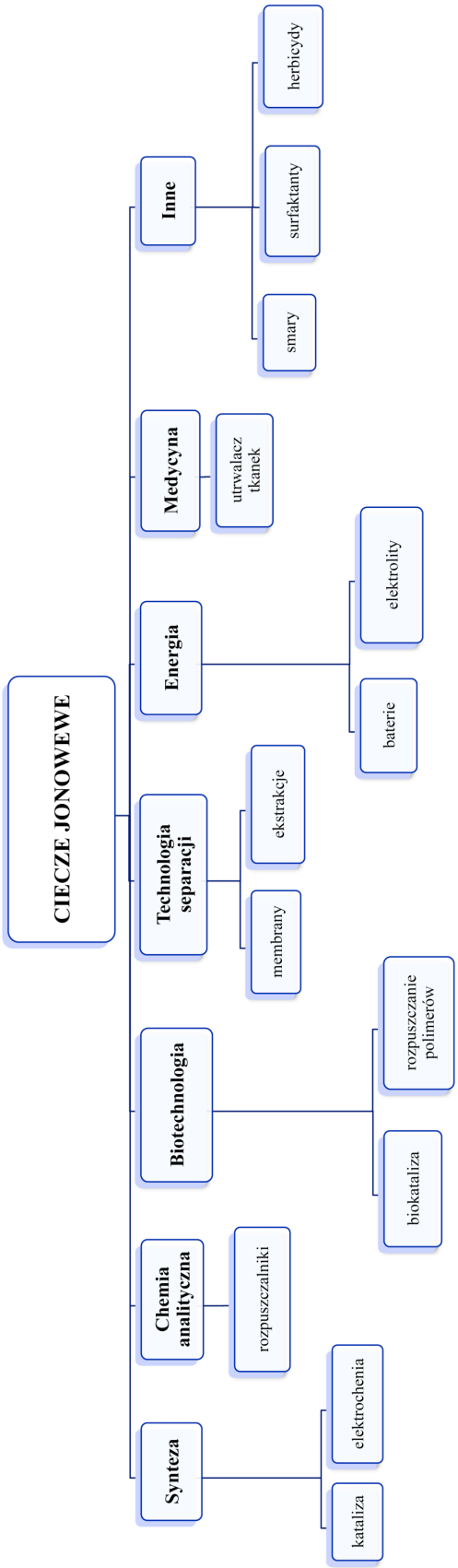
Obecnie już wykorzystuje się ciecze jonowe w przemyśle. Jednym z przykładów jest dimeryzacja propenu i butenu, produkcja etylobenzenu, czy wykorzystanie opisywanych związków jako katalizatorów różnych reakcji. Biotechnolodzy wykorzystują ciecze jonowe jako rozpuszczalniki [184, 185]. Przykłady, gdzie ciecze jonowe są stosowane jako rozpuszczalniki enzymów to: synteza Z-aspartamu [186], chemiczny rozkład racematów [187], czy estyfikacja i transestyfikacja [188, 189]. Chemia analityczna używa cieczy jonowych w różnych technikach, takich jak: chromatografia czy spektrometria [190-196].

Ciecz jonowa, która zbudowana jest z kationu 3-butylo-1-metyloimidazoliowego, jest solą, dla której ustalono najwięcej zastosowań. Może być wykorzystywana między innymi do oczyszczania paliw ze związków siarki, czy tiofenów i jego pochodnych [197]. Opisywany kation połączony z różnymi anionami jest stosowany w reakcji Friedela-Craftsa [198]. W tej reakcji ciecz jonowa jest stosowana jako rozpuszczalnik i jednocześnie katalizator. Heksafluorofosforan 3-

butylo-1-metyloimidazoliowy użyty w reakcjach biokatalitycznych polepsza stabilność mieszaniny, a dodatkowo ogranicza powstawanie reakcji ubocznych [18]. Innym ważnym zastosowaniem kationu 3-butylo-1-metyloimidazoliowym jest rozpuszczanie celulozy [199-204]. Imidazoliowe ciecze jonowe są również używane do utrwalania ludzkich tkanek miękkich, jako zamienniki toksycznej formaliny [20, 21].

Oprócz imidazoliowych cieczy jonowych wykorzystywane są inne ciecze. W reakcjach hydrosililowania stosuje się fosfoniowe ciecze jonowe [205]. Amoniowe sole posiadają właściwości grzybobójcze i antyelektrostatyczne [158], co przyczyniło się do zastosowania ich w impregnacji różnego typu drewna [206, 207]. Ciecz jonowa polepsza właściwości drewna i poprawia wysycenie jego koloru naturalnego. Ciecze hydrofobowe znalazły zastosowania w ekstrakcji soli metali oraz ich kompleksów z wody [208,209]. Natomiast ciecze jonowe, które zawierają duże ilości atomów azotu w swojej budowie wykorzystywane są jako związki energetyczne, nazwano je energetycznymi cieczami jonowymi [210, 211].

Od początku XXI wieku coraz większy nacisk kładzie się na ochronę naszej planety. Ciecze jonowe nazwane „zielonymi" rozpuszczalnikami zostały zaakceptowane przez ochronę środowiska jako zamienniki popularnych rozpuszczalników organicznych. Na rycinie 8. zestawiono możliwości zastosowania cieczy jonowych. Prezentowany obszar jest już obszerny i ciągle powiększany przez nowe aplikacje.



Rycina 8. Możliwości zastosowania cieczy jonowych

2.3. UZASADNIENIE PODJĘTYCH BADAŃ

We współczesnej stomatologii zachowawczej, endodoncji i stomatologii dziecięcej coraz większą rolę w zastępowaniu utraconych tkanek zęba pełnią cementy szkło-jonomerowe, a także ich modyfikacje. Znajdują one zastosowanie jako podkłady pod wypełnienia amalgamatowe czy kompozytowe, jako wypełnienia ostateczne, laki szczelinowe czy uszczelniacze kanałowe.

Obecnie nie istnieje materiał, który spełniałby wszystkie wymagania, jakie stawiane są zarówno wypełnieniom ostatecznym zębów jak i uszczelniaczom endodontycznym.

W przypadku uszczelniaczy kanałowych stomatologia dysponuje wieloma rodzajami materiałów, z których każdy posiada jednak wady. Materiały twardniejące na bazie wodorotlenku wapnia charakteryzuje po związaniu duża rozpuszczalność w wodzie i kwasach. Z kolei materiały na bazie tlenku cynku z eugenolem wywołują znaczne odczyny zapalne w tkankach okołowierzchołkowych. Materiały na bazie żywic syntetycznych kurczą się w trakcie wiązania, nie wykazują naturalnej adhezji przez co nie zapewniają szczelności wypełnienia kanałowego. Ponadto uwalniają one niezwiązane monomery, które działają toksycznie i są potencjalnymi alergenam. Żywice syntetyczne są również bardzo twarde po związaniu. Wadą cementów szkło-jonomerowych jest także ich stosunkowo duża twardość po związaniu i w związku z tym fakt, iż trudno je usunąć z kanału w razie konieczności powtórnego leczenia.

Idealnym uszczelniaczem endodontycznym byłby materiał biokompatybilny, bakteriostatyczny, wykazujący naturalną adhezję do tkanek zęba, nierozpuszczalny w wodzie i kwasach organicznych, dający się łatwo wprowadzić do kanału a po związaniu dający się z niego łatwo usunąć, czyli charakteryzujący się niską twardością [10].

Wydaje się, że obiecującym prekursorem takiego uszczelniacza kanałowego są cementy szkło-jonomerowe. W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę modyfikacji cementów szkło-jonomerowych w celu stworzenia nowego materiału, który zachowując pożądane z punktu widzenia klinicznego cechy, charakterystyczne dla szkło-jonomerów, charakteryzowałby się również nowymi właściwościami, przede wszystkim miękką konsystencją po związaniu. W tym celu połączono konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe z cieczami jonowymi.

Ciecze jonowe, jako związki organiczne występujące w formie płynnej w temperaturze pokojowej wykazują szereg ważnych właściwości, które kwalifikują je, jako modyfikatory cementów szkło-jonomerowych.

Założono, że materiał, który nazwano cementem szkło-jonomerowym modyfikowanym cieczami jonowymi, będzie się charakteryzował zmienionymi właściwościami mechanicznymi. Jednocześnie przyjęto, że adhezja do metali i tkanek zęba oraz rozpuszczalność w wodzie nie powinny ulec pogorszeniu. Założenie to oparto na fakcie, że właściwości mechaniczne materiału, takie jak odporność na ściskanie i mikrotwardość, są między innymi pochodną proporcji proszku do płynu w cemencie. Zwiększenie ilości proszku w stosunku do płynu powoduje wzrost tych wartości. Poprzez dodanie trzeciego komponentu – cieczy jonowej, spodziewano się zmiany właściwości mechanicznych.

Adhezja cementów szkło-jonomerowych do metalu i tkanek zęba jest wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy kwasem poliakrylowym, znajdującym się na powierzchni świeżo zamieszanego cementu a powierzchnią metalu czy hydroksyapatytu. Nie jest znany wpływ dodatku cieczy jonowych na adhezję i siłę wiązania zmodyfikowanych cementów szkło-jonomerowych do metalu czy tkanek zęba.

Wiadomo, że cementy szkło-jonomerowe charakteryzuje niewielka rozpuszczalność w wodzie. Rozpuszczalność cieczy jonowej w wodzie jest miarą jej hydrofobowości. W prowadzonych badaniach użyto hydrofobowych cieczy jonowych.

Biorąc pod uwagę spodziewane cechy cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego cieczą jonową, przyjęto, że materiał ten mógłby spełniać wymagania stawiane uszczelniaczom kanałowym, takie jak; adhezja do tkanek zęba, nierozpuszczalność w wodzie i kwasie mlekowym oraz niska twardość czyli konsystencja umożliwiająca ewentualne usunięcie materiału z kanału po związaniu. Taki modyfikowany materiał mógłby również znaleźć zastosowanie jako szczelny, łatwo usuwalny opatrunek czasowy lub materiał do czasowego osadzania koron i mostów. Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową jest nowatorską koncepcją i w związku z tym nie ma doniesień literaturowych na temat jego właściwości.

3. CEL PRACY

Celem pracy było:

1. Wyselekcjonowanie cieczy jonowych o najlepszych właściwościach do połączenia z cementami szkło-jonomerowymi.

2. Ocena wybranych właściwości fizykochemicznych i biologicznych cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi.

3. Określenie możliwości praktycznego zastosowania cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi w stomatologii.

4. MATERIAŁY I METODY

4.1. UŻYTE CEMENTY SZKŁO-JONOMEROWE

Zdecydowano się na wybór trzech konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych: Ketac Molar Easymix, Fuji Triage oraz Fuji IX ze względu na ich właściwości fizykomechaniczne takie, jak: wysoką odporność na ściskanie, łatwość w pracy oraz popularność. Cementy te są szeroko stosowane w praktyce stomatologicznej. Wybrane materiały dostępne są na rynku w dwóch postaciach: kapsułkowanej oraz zarabianej ręcznie. Wytypowano cementy szkło-jonomerowe zarabiane ręcznie ze względu na możliwości ustalenia odpowiedniej proporcji składników cementu do cieczy jonowej.

Wybrane cementy szkło-jonomerowe różnią się nieznacznie między sobą. Ich charakterystykę przedstawiono poniżej.

Ketac Molar Easymix, produkt firmy 3M-ESPE jest konwencjonalnym cementem szkło-jonomerowym zarabianym ręcznie.

Proszek, według arkusza danych o bezpieczeństwie materiału (*Safety Data Sheet*), składa się ze sproszkowanego szkła fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowego od 85 do 95% oraz z kwasu poliakrylowego w postaci sproszkowanej od 5 do 15%. Drobiny proszku cementu mają postać granulek. Dzięki wprowadzeniu części kwasu do proszku oraz jego granulowanej strukturze materiał ten stał się łatwiejszy w zarabianiu.

Płyn składa się z od 55 do 65% wody, od 25 do 35% z polikwas oraz kwasu winowego od 5 do 10%. Jest silnie kwaśnym płynem o pH w granicach od 0,7 do 1,2.

Zastosowanie cementu Ketac Molar Easymix jest bardzo szerokie. Stosuje się go do wypełniania ubytków próchnicowych klasy I i II wg Blacka zarówno w przypadku konwencjonalnego opracowywania zęba przy pomocy wiertła, jak i przy metodzie A.R.T. Materiał ten stosowany jest również jako: podkład pod wypełnienia ostateczne, wypełnienie ostateczne w zębach mlecznych, wypełnienie tymczasowe w zębach stałych, wypełnienie ostateczne w klasie III i V wg Blacka w zębach stałych, a także jako lak szczelinowy, jak również do odbudowy zrębu zęba pod koronę.

Fuji Triage produkt firmy GC Inc. jest konwencjonalnym cementem szkło-jonomerowym zarabianym ręcznie o zwiększonej zawartości fluorków. Według arkusza danych o bezpieczeństwie materiałów, proszek składa się z 100% szkła fluoro-wapniowo-strontowo-glinowo-krzemowego.

Płyn cementu Fuji Triage zawiera 50% wody, od 30 do 40% kwasu poliakrylowego oraz od 10 do 15% składników dodatkowych. Jest cieczą o pH 1,9.
Fuji Triage – jako cement stomatologiczny – jest zalecany do stosowania jako lak szczelinowy, wypełnienie ostateczne w próchnicy średniej, wypełnienie tymczasowe w trakcie leczenia endodontycznego, a także jako wypełnienie w obrębie cementu korzeniowego.

Fuji IX firmy GC Inc. jest konwencjonalnym cementem szkło-jonomerowym, który składa się z proszku i płynu. Proszek składa się z powyżej 90% szkła fluoro-wapniowo-glinowo-krzemowego oraz od 5 do 10% z kwasu poliakrylowego.
Płyn Fuji IX składa się z 50% wody, z 30 do 40% kwasu poliakryliwego i z 5 do 15% składników dodatkowych. Jest cieczą o niskiej lepkości i pH równym 1,9.
Fuji IX stosuje się najczęściej jako wypełnienie ostateczne zębów stałych, wypełnienie ostateczne zębów mlecznych, odbudowę zrębu korony, podkład, wypełnienie tymczasowe oraz lak szczelinowy.

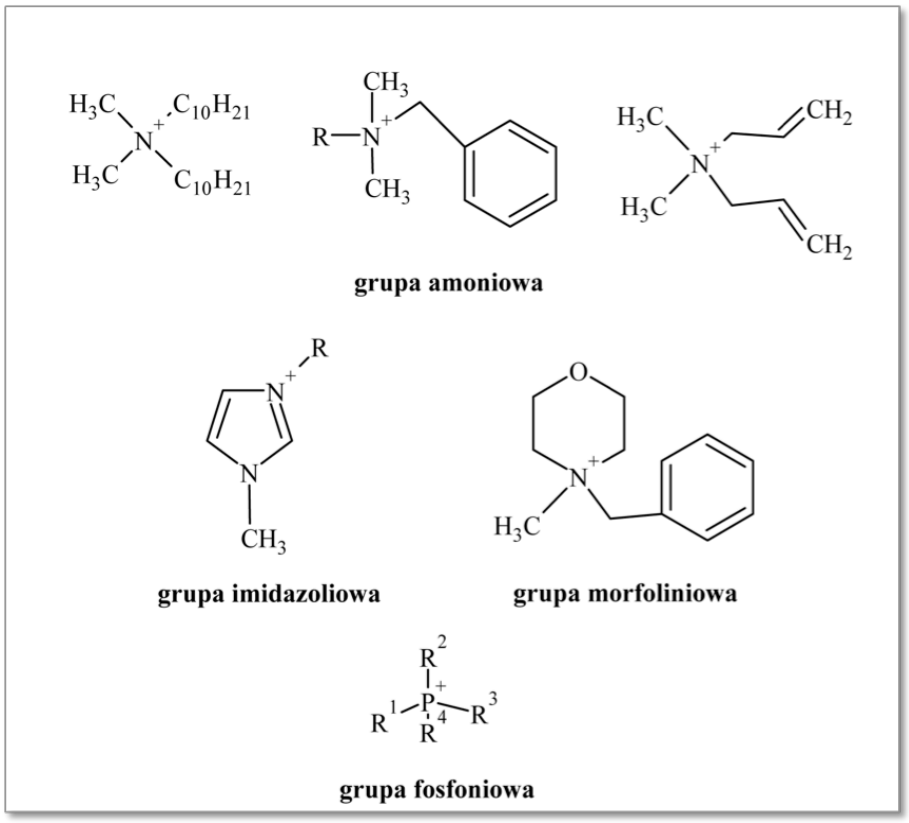
4.2. UŻYTE CIECZE JONOWE

Do badań nad modyfikacją cementów szkło-jonomerowych wykorzystano ciecze jonowe. Z dużej liczby zsyntetyzowanych, oczyszczonych, zidentyfikowanych i przebadanych pod kątem właściwości fizykochemicznych (w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej) oraz toksykologicznych (w Katedrze i Zakładzie Toksykologii Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu), wybrano 18 związków chemicznych. Istotnym kryterium wyboru tych związków chemicznych była ich niska toksyczność. Wszystkie wyselekcjonowane ciecze jonowe posiadały 98% czystości. Wytypowane 18 związków pochodziły z czterech różnych grup: amoniowych, imidazoliowych, morfoliniowych oraz fosfoniowych. Każda z tych grup różni się między sobą budową kationu.
W tabeli I zestawiono badane ciecze jonowe podając ich nazwy.

Lp	Nazwa związku	Skrót związku	Grupa funkcyjna	Typ związku
1	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek triheksylotetradecylofosfoniowy	**IL 1**	fosfoniowa	A
2	dicyjanoimidek triheksylotetradecylofosfoniowy	**IL 2**	fosfoniowa	A
3	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 4-benzylo-4-metylomorfolioniowy	**IL 3**	morfoliniowa	A
4	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy	**IL 4**	imidazoliowa	A
5	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek diallilodimetyloamoniowy	**IL 5**	amoniowa	A
6	triocyjanian 4-benzylo-4- metylomorfoliniowy	**IL 6**	morfoliniowa	B
7	acesulfamian didecylodimetyloamoniowy	**IL 7** [DDA][Ace]	amoniowa	B
8	sacharynian didecylodimetyloamoniowy	**IL 8** [DDA][Sach]	amoniowa	B
9	azotan(V) didecylodimetyloamoniowy	**IL 9**	amoniowa	B
10	azotan(V) benzalkoniowy	**IL 10**	amoniowa	B
11	oleinian benzalkoniowy	**IL 11**	amoniowa	B
12	tetrafluoroboran diallilodimetyloamoniowy	**IL 12**	amoniowa	B
13	mleczan didecylodimetyloamoniowy	**IL 13**	amoniowa	C
14	metoksyoctan 4-benzylo-4-metylomorfoliniowy	**IL 14**	morfoliniowa	C
15	chlorek didecylodimetyloamoniowy	**IL 15**	amoniowa	C
16	bromek didecylodimetyloamoniowy	**IL 16**	amoniowa	C
17	mleczan 1-heksyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy	**IL 17**	imidazoliowa	C
18	propionian 1-metyloimidazoliowy	**IL 18**	imidazoliowa	B

Tabela I. Zestawione wybrane ciecze jonowe.

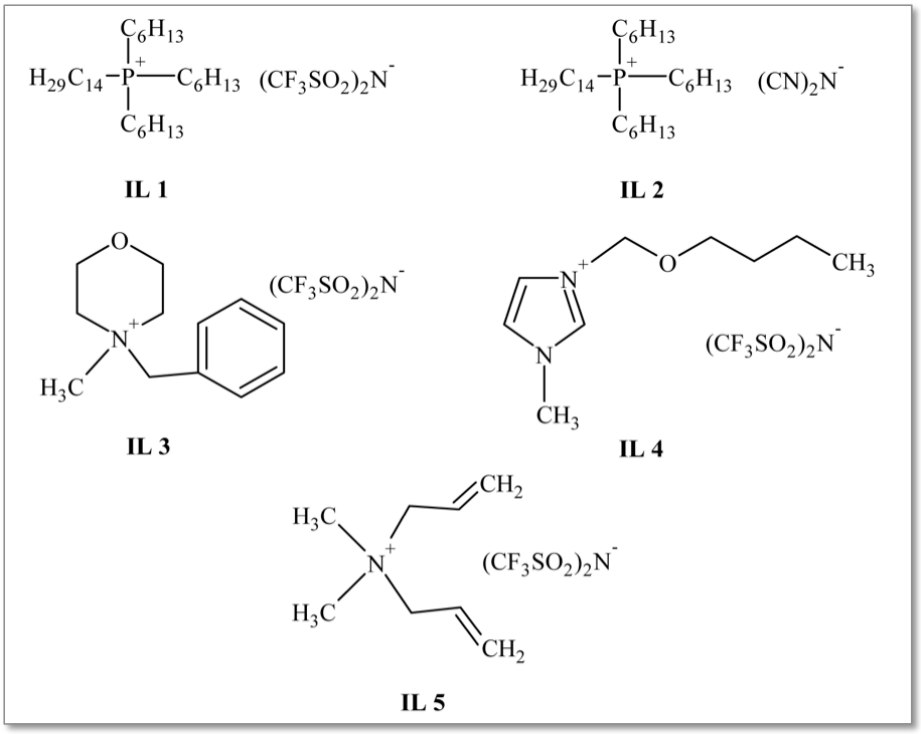
Na rycinie 9. przedstawiono wzory strukturalne poszczególnych grup.



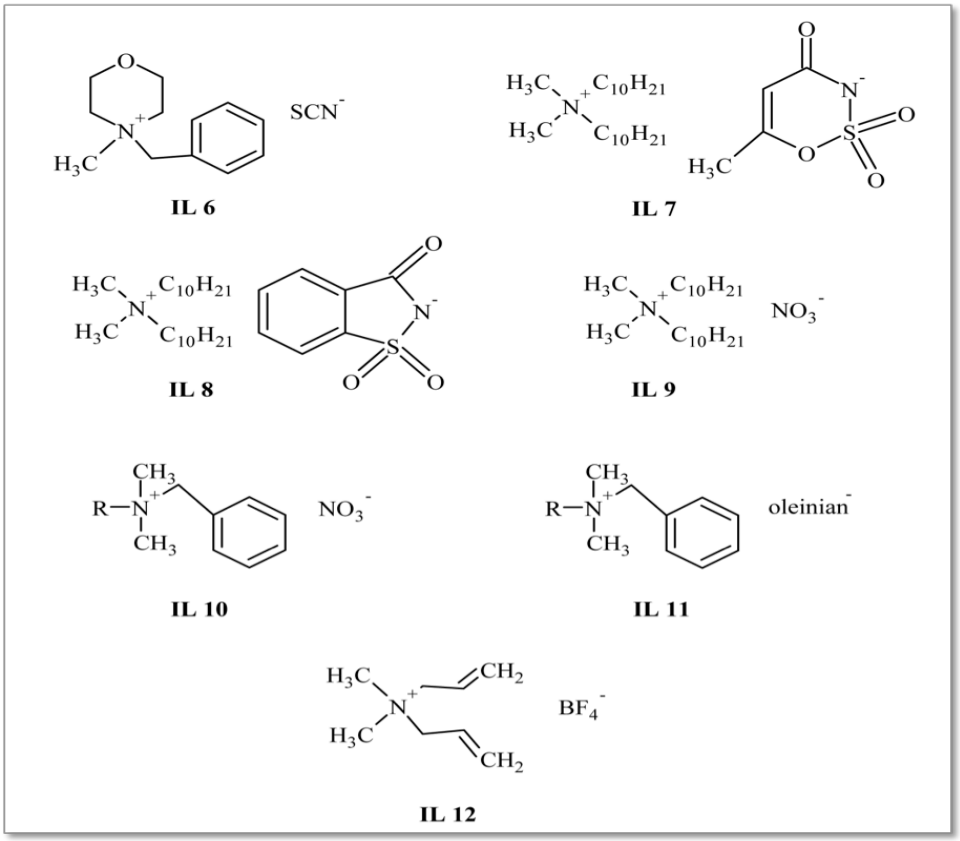
Rycina 9. Wzory strukturalne użytych w badaniach cieczy jonowych.

Największą grupę poddanych badaniu cieczy jonowych stanowiła grupa amoniowa, z której testowano 10 różnych związków. Następną testowaną grupę stanowiły imidazoliowe ciecze jonowe (w liczbie 3), morfoliniowe (w liczbie 3) oraz fosfoniowe ciecze jonowe (w liczbie 2). Przeciwjonem był anion pochodzenia organicznego, jak i nieorganicznego.

Badane ciecze jonowe można podzielić na związki hydrofobowe, słabo hydrofilowe oraz na hydrofilowe (ryc. 10-12).



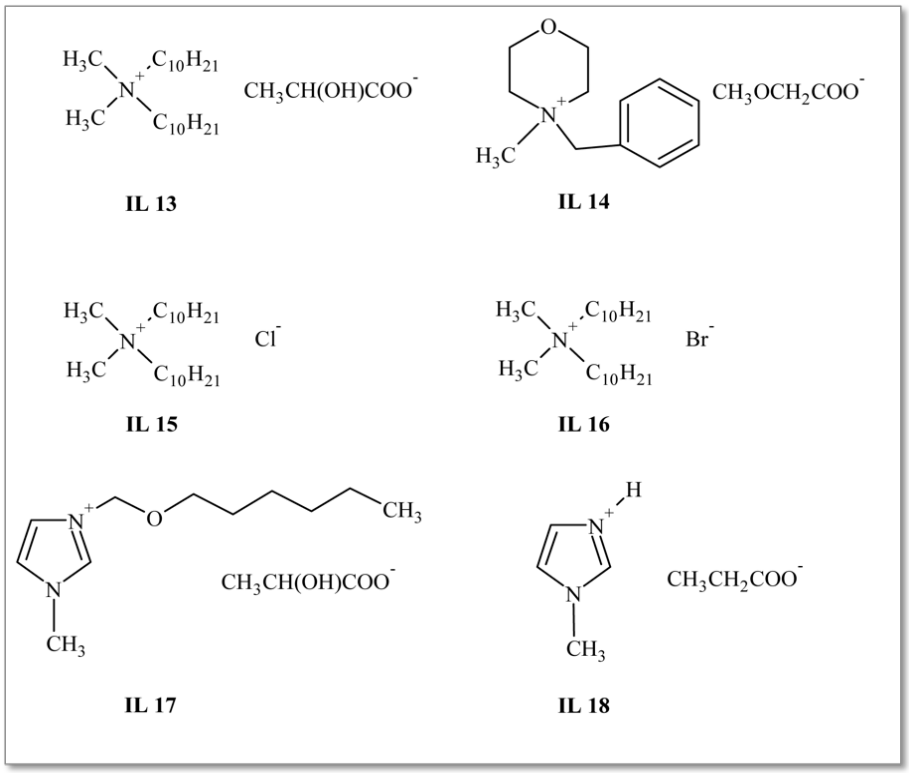
Rycina 10. Hydrofobowe ciecze jonowe – typ A.



Rycina 11. Słabo hydrofilowe ciecze jonowe – typ B.

Ciecze jonowe **IL 7** oraz **IL 8** należą do grupy amoniowych cieczy jonowych, a dodatkowo zaliczane są do podgrupy słodkich cieczy jonowych. Słodki smak tych związków jest związany z anionem. W przypadku **IL 7** – acesulfamian didecylodimetyloamoniowy, przyjęty skrót zgodnie z obowiązującym nazewnictwem cieczy jonowych [DDA][Ace], anion to acesulfamian występujący w popularnych słodzikach. **IL 8** – [DDA][Sach], przyjęty skrót zgodnie z obowiązującym nazewnictwem cieczy jonowych, to sacharynian didecylodimetyloamoniowy, który zawiera w anionie sacharynę, dopuszczalną w wielu krajach jako słodzik.

Ostatnią grupą badanych cieczy jonowych stanowiły sole hydrofilowe, które zostały zaprezentowane na rycinie 12.



Rycina 12. Hydrofilowe ciecze jonowe – typ C.

Wszystkie 18 wybranych cieczy jonowych dodawano w proporcji 1:1:1 (1 porcja proszku do 1 kropli płyny do 1 kropli cieczy jonowej) do wyselekcjonowanych trzech cementów szkło-jonomerowych. Kolejnym etapem było zbadanie właściwości fizykomechanicznej – odporności na ściskanie – otrzymanych materiałów. Dzięki wykonaniu wstępnych badań z udziałem 18-tu cieczy jonowych wyselekcjonowano dwie najlepsze ciecze, które użyto w dalszych badaniach.

Wybrano acesulfamian didecylodimetyloamoniowy [DDA][Ace] i sacharynian didecylodimetyloamoniowy [DDA][Sach]. Ciecze te były już wcześniej testowane na szczurach laboratoryjnych rasy Albino Wistar, obu płci, którym podawano związki w formie doustnej. Oba związki zostały zaklasyfikowne do czwartego stopnia toksyczności. Związki należące do tego stopnia, są określane jako słabo toksyczne. Ich LD_{50} oszacowano na poziomie 500 mg/kg m.c. Badanie labolatoryjne krwi i moczu oraz histopatatologiczne organów szczura wykazały, że ciecz jonowa [DDA][Ace] podawana zwierzęciu w ostrej dawce toksycznej wywarła wpływ na układ pokarmowy oraz płuca. W przypadku podostrej dawki nie zaobserwowano większych zmian [212]. Ciecz [DDA][Sach] podawana w ostrej dawce toksycznej doprowadziła do wzrostu niektórych enzymów surowicy krwi. Jednocześnie zaobserwowano wzrost stężenia kreatyniny i azotu w moczu [213].

4.3. ZASTOSOWANE PROPORCJE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

We wszystkich prowadzonych badaniach ustalono odpowiednią proporcję wagową ilości proszku do płynu cementu i do cieczy jonowej. We wszystkich tabelach zamieszczonych w pracy podana jest proporcja trzech komponentów. Pierwsza cyfra odpowiada ilości proszku, druga ilości płynu, a trzecia ilości cieczy jonowej. Wartość jeden jest równoznaczna z jedną porcją danego składnika. Jedna porcja cieczy jonowej (użyto [DDA][Ace] i [DDA][Sach]) równa się jednej kropli cieczy, co odpowiada masie 0,01 g. Jedna porcja płynu, niezależnie od rodzaju cementu, odpowiada jednej kropli, a to się równa masie 0,04 g. W przypadku proszku każdy materiał miał inną masę. Jedna porcja proszku Ketac Molar Easymix równała się masie 0,18 g, Fuji Triage - 0,15 g, a Fuji IX - 0,30 g, co odpowiadało zaleceniom producenta. Wszystkie składowe potrzebne do przygotowania próbek, proszek:płyn:ciecz jonowa, były dokładnie ważone na wadze analitycznej RADWAG WPA 60 z dokładnością do 0,001g. Badania przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu

Badanie prowadzono w dwóch grupach:

a) grupa kontrolna -

***proszek : płyn : ciecz jonowa* - 1 : 1 : 0**

jest to proporcja podana przez producenta i przedstawiona jest we wszystkich tabelach na miejscu nr 1 - kontrola.

b) grupa badana -

***proszek : płyn : ciecz jonowa* od 1 : 1 : 1 do 1 : 1 : 7**,

***proszek : płyn : ciecz jonowa* od 1 : 2 : 1 do 1 : 2 :7**,

***proszek : płyn : ciecz jonowa* od 1 : 3 : 1 do 1 : 3 : 7**

***proszek : płyn : ciecz jonowa* 1 : 4 : 3**

Próbki różnią się między sobą ilością cieczy jonowej oraz ilością płynu cementu.

4.3.1. PROPORCJA MATERIAŁU DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH

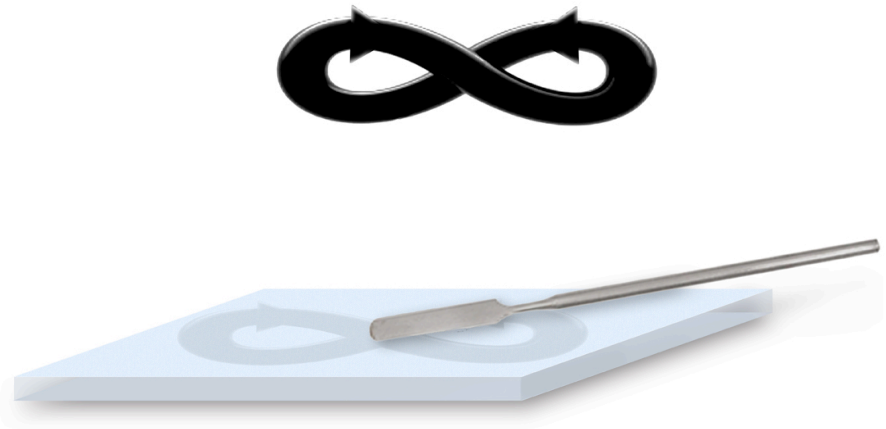
Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową ([DDA][Ace] lub [DDA][Sach]) przeznaczony do wypełnień posiadał, po zarobieniu wszystkich trzech składników, konsystencję plasteliny. W celu uzyskania takiego produktu użyto 1 porcji proszku z 1 porcją płynu z od 1 do 2 porcji cieczy jonowej. dla cementu KME lub F IX i 1:1:1 dla cementu Fuji Triage.

4.3.2. PROPORCJA USZCZELNIACZA KANAŁOWEGO

W przypadku modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego z przeznaczeniem jako uszczelniacz kanałowy, pożądaną konsystencją po zamieszaniu była półpłynna pasta. Uzyskano ją poprzez połączenie 1 porcji proszku z 1 porcją płynu i z 7 porcjami cieczy jonowej w przypadku zastosowania cementu FT, natomiast przy użyciu KME lub F IX pożądaną proporcją była 1 porcja proszku z od 2 do 3 kropli płynu z od 5 do 7 porcji cieczy jonowej.

4.4. TECHNIKA MIESZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

Wszystkie trzy wybrane cementy szkło-jonomerowe są materiałami przeznaczonymi do mieszania ręcznego. Oznacza to, iż możliwe było samodzielne zarobienie w odpowiedniej proporcji ilość proszku do ilości płynu i cieczy jonowej. Mieszanie proszku z płynem i cieczą jonową wykonywano na woskowym papierze w oparciu o metodę Hatricka i współpracowników [214]. Najpierw mieszano ciecz jonową z płynem cementu. Po wizualnym stwierdzeniu, że powstała jednorodna faza wprowadzano proszek. Ten etap zarabiania cementu wykonywano intensywnie i w sposób przedstawiony na rycinie 13.



Rycina 13. Prawidłowy ruch wykonywany podczas mieszania materiału (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

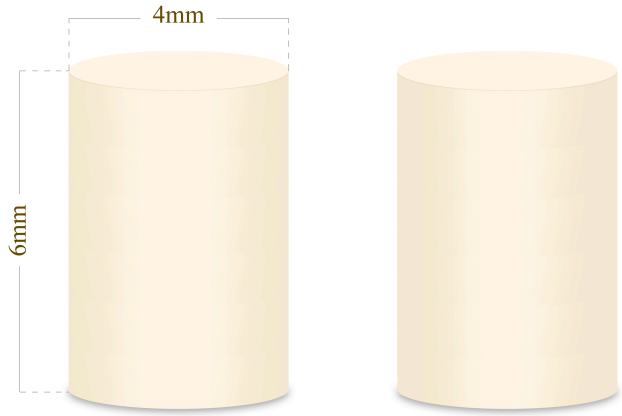
Cementy mieszano przez 30 sekund, tak aby materiał posiadał prawidłowe właściwości fizykomechaniczne jak i fizykochemiczne. Po tym czasie materiał był gotowy do użycia.

4.5. TYPY PRÓBEK

W niniejszej pracy próbki zostały wykonane w kształcie i wielkości odpowiedniej dla wykonywanego testu. Wielkość próbek przeznaczonych do badań odporności na ściskanie, rozpuszczalności w wodzie i w wodnym roztworze kwasu mlekowego były zgodna ze standardami ISO, natomiast w przypadku mikrotwardości, czasu wiązania oraz adhezji do metalu, wielkość i kształt próbki został opracowany eksperymentalnie.

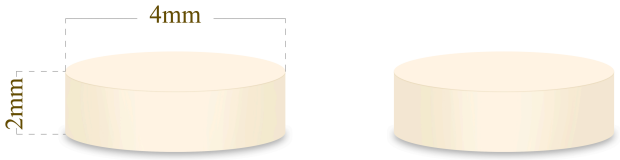
W celu przeprowadzenia badań odporności na ściskanie, rozpuszczalności w wodzie i w wodnym roztworze kwasu mlekowego przygotowano cylindryczne próbki o wymiarach 6 mm wysokości i 4 mm średnicy, zgodnie z normą ISO nr 9917:1991 (ryc. 14). Wykorzystano w tym celu specjalne formówki wykonane z brązu. Ścianki metalowej formówki pokryto cienką warstwą wazeliny w celach izolacyjnych. Po prawidłowym zamieszaniu modyfikowanego cementu, wypełnieniu formówek i zebraniu nadmiaru, całość szczelnie izolowano i pozostawiono w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C przez 1 godzinę. Po upływie tego czasu próbki były wyjmowane z form i przechowywane w cieplarce przez kolejne 23 godziny, w

szczelnych pojemnikach wypełnionych wodą. Następnie poddawano je dalszym badaniom.



Rycina 14. Próbka nr 1, wysokość – 6 mm, średnica – 4 mm (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

W celu wykonania badań mikrotwardości, czasu wiązania oraz adhezji do metali przygotowano cylindryczne próbki o wysokości 2 mm i średnicy 4 mm (ryc. 15). Wykorzystano do tego celu formówkę wykonaną z twardej masy silikonu kondensacyjnego. Po zamieszaniu odpowiedniej proporcji proszku do płynu i do cieczy jonowej, wypełniono formówki, a nadmiar materiału zbierano. Zaizolowane formówki umieszczono w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C na 1 godzinę do momentu związania materiału. Następnie próbki wyjmowano i pozostawiono je w cieplarce na następne 23 godziny, w szczelnych pojemnikach wypełnionych wodą. Po upływie doby wykonano dalsze badania.



Rycina 15. Próbka nr 2, wysokość – 2 mm, średnica – 4 mm (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

W całej pracy doktorskiej wykonano i przebadano łącznie 2700 próbek.

4.6. ODPORNOŚĆ NA ŚCISKANIE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

Odporność na ściskanie cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową oceniono na podstawie opisanej metodyki przez Roberta G. Craig'a [215] przy zastosowaniu Uniwersalnej Maszyny Testującej (UMT) Hounsfield-H 5KS z zamontowaną głowicą HTE o sile – 5000 N. Wybrano program „ściskanie" i ustawiono następujące parametry: zakres naprężenia – 5000 MPa, zakres odkształcenia – 50%, prędkość pomiaru – 5 mm/min., wysokość próbki – 6 mm oraz prędkość podejścia – 5 mm/min. Przed rozpoczęciem badania mierzono średnicę każdej testowanej próbki i wprowadzano wynik do komputera. W trakcie wykonywanego testu na ekranie komputera widoczny był wykres obrazujący zmianę siły w trakcie obciążania próbki. W momencie pęknięcia badanego materiału głowica UMT automatycznie cofała się. Otrzymywane wyniki były następnie obliczane przez komputer – dzieląc maksymalne obciążenie przez pierwotne pole przekroju poprzecznego próbki. Ostateczny wynik pomiaru podawany był w jednostkach układu SI [MPa].

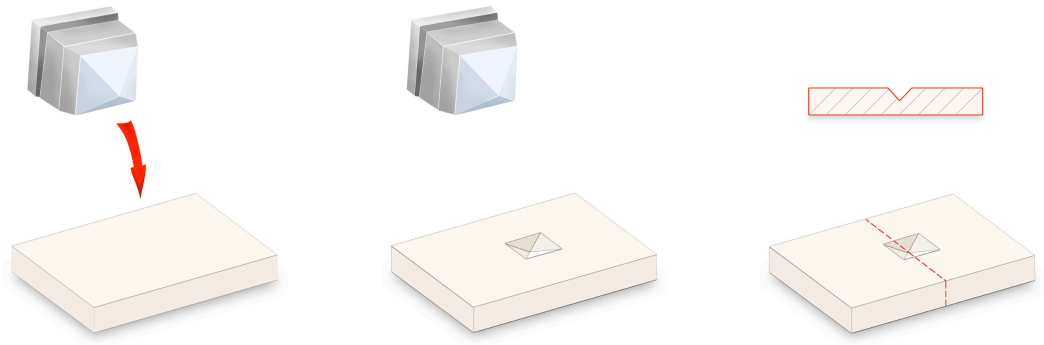
Testowano po 6 próbek w każdej grupie – 3 cementy x 2 ciecze jonowe x 22 proporcje. Łącznie przebadano 792 próbki. Dzięki przeprowadzeniu testu odporności na ściskanie można było przeanalizować wyniki, a następnie zawęzić pole badawcze przy następnych testach.

Badanie wykonano w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.7. MIKROTWARDOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

W celu oceny mikrotwardości opracowanych cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową przyjęto metodykę opisaną w literaturze [215, 216]. Do badania użyto mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse LV-100 z zamontowanym mikrotwardościomierzem Anton Paar MHT-10 Microhardness Tester. Urządzenie nastawiono na siłę nacisku 1 N, czas wgniatania 10 sekund oraz na spadkową 0,9 N/s. Cały system był sterowany przy pomocy oprogramowania, które umożliwia kontrolę pracy sterownika. System ponadto pozwalał na sterowanie procesem badania oraz zbieraniem danych.

Na test mikrotwardości składają się kolejne etapy. Po umieszczeniu badanej próbki na stoliku mikroskopu i ustawieniu mikrotwardościomierza maszyna dokonuje pomiaru. Na początku pomiaru diamentowa końcówka zbliża się do powierzchni próbki ze spadkową 0,9 N/s. Kiedy wgłębiarka zetknie się z powierzchnią próbki, następuje powolny wzrost obciążenia, który jest zarejestrowany przez procesor kontroli. Rzeczywiste obciążenie wzrasta w zależności od gradientu obciążenia, aż do zakończenia pomiaru. Po zakończonym teście, diamentowa wgłębiarka ustawia się w pozycji spoczynkowej. Następnie kwadratowe zagłębienie widoczne w materiale mierzone jest przez komputer po uprzednim przekątnie nałożeniu przez operatora punktów pomiarowych. Jednostka sterująca odczytuje dane i oblicza twardość materiału (ryc. 16).



Rycina 16. Graficzne przedstawienie badania mikrotwardości (grafika autorstwa dr n. med. Agnieszki Pernak).

Badaniu poddano po 6 próbek w każdej grupie – 3 cementy x 2 ciecze x 16 proporcji. Łącznie zbadano 576 próbek. Każda z próbek była badana w trzech różnych miejscach. Z otrzymanych pomiarów obliczono średnią wartość mikrotwardości. Wszystkie otrzymane wyniki podano jako wartości mikrotwardości Vickersa. Tabele V i VI zamieszczone w aneksie przedstawiają wszyskie wyniki próbek wraz z wartościami średnimi oraz obliczonym odchyleniem standardowym.

Badanie mikrotwardości przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.8. ROZPUSZCZALNOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

4.8.1. W WODZIE

Badanie rozpuszczalności w wodzie przeprowadzono według metody opartej na założeniach opracowanych przez H. Hajmiragha i współpracowników [217]. W poniższym doświadczeniu z badanych materiałów wykonano próbki nr 1, opisane szczegółowo w rozdziale 4.5. Pozostawiono je w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C na okres 1 godziny. Próbki wyjmowano z formówek i ważono na wadze analitycznej RADWAG WPA 60 z dokładnością do 0,001 g, a następnie badane materiały umieszczono w pojemniku szklanym z 5. cm^3 wody destylowanej i szczelnie zamykano. Każda próbka posiadała swój pojemnik z dokładnym opisem materiału. Po upływie 24 godzin, 1 tygodnia oraz 1 miesiąca wyjmowano próbki, osuszano i ponownie je ważono. Woda zawarta w pojemniku była za każdym razem po wyjęciu materiału dokładnie analizowana wizualnie pod kątem zawartości osadu. Następnie próbki ponownie umieszczano w pojemniku, w którym były wcześniej przechowywane. Wody nie wylewano, ani nie uzupełniano. Ocenę tę powtarzano po upływie 1 tygodnia oraz 1 miesiąca, według tej samej procedury.

Badano po 6 próbek z każdej grupy: grupa kontrolna – proszek:płyn:ciecz jonowa o składzie 1:1:0 oraz grupa badana – proszek:płyn:ciecz jonowa o składzie 1:1:7. Wyniki rozpuszczalności w wodzie wraz z wartościami średnimi oraz z odchyleniem standardowym zamieszczono w aneksie w tabelach VII i VIII. Test przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.8.2. W KWASIE MLEKOWYM

Badanie rozpuszczalności w kwasie mlekowym wykonano w oparciu o metodę opisaną przez Kenta i współpracowników [57]. Badanie wykonano w celu sprawdzenia, jak badany cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową zachowuje się w warunkach zbliżonych do warunków panujących w jamie ustnej. Zastosowanie kwasu mlekowego o pH równym 2,6 miało na celu symulację środowiska próchnicy aktywnej. W badaniu tym wykonano próbki podobne jak w przypadku doświadczenia z punktu nr 4.8.1. i postępowano z nimi dokładnie w taki sam sposób. Po wyjęciu próbek z formówek i zważeniu ich na wadze analitycznej RADWAG WPA 60 z dokładnością 0,001 g, całkowicie zanurzano je w 5 cm^3 88% wodnego roztworu kwasu mlekowego.

Roztwór wodny kwasu posiadał pH równe 2,6 oznaczone przy pomocy pH-metru Elmetron Microcomputer typ: CY-316. Po upływie 24. godzin, 1 tygodnia oraz 1 miesiąca wyjmowano próbki, osuszano i ponownie je ważono, a wodny roztwór kwasu był dokładnie analizowany wizualnie pod kątem zawartości osadów.

Testowano po 6 próbek z każdej grupy: grupa kontrolna – proszek:płyn:ciecz jonowa o składzie 1:1:0 oraz grupa badana – proszek:płyn:ciecz jonowa o składzie 1:1:7. Tabele IX i X (aneks) przedstawiają wyniki rozpuszczalności w wodnym roztworze kwasu mlekowego wraz z wartościami średnimi oraz z odchyleniem standardowym. Badanie przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.9. CZAS WIĄZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

Autorem metodyki zastosowanej przy badaniu czasu wiązania modyfikowanych cementów był Ballal i współpracownicy [218]. Cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczą jonową mieszano w pomieszczeniu o stałej temperaturze 22±1°C. Pomiarów czasu wiązania dokonano przy pomocy narzędzia pomiarowego – Vicat B. Wraz z rozpoczęciem mieszania włączano elektroniczny stoper. Po prawidłowym zamieszaniu cementu o eksperymentalnym składzie w odpowiednich proporcjach, zarobiony materiał wprowadzano do form stosowanych do przygotowania próbki nr 2. Następnie formy z wiążącym materiałem umieszczano na stoliku narzędzia pomiarowego. Pomiar wykonywano w odstępach 30 sekundowych poprzez opuszczanie igły pomiarowej o masie 50 g z wysokości 10 cm na powierzchnię próbkę. Procedura była powtarzana, tak długo aż igła przestawała się zatapiać w materiale oraz nie pozostawiała widocznych odciśnięć na powierzchni cementu. Równocześnie zatrzymywano stoper i odczytywano uzyskany czas.

Badano po 6 próbek z każdej grupy – 3 cementy x 2 ciecze jonowe x 16 proporcji. Łącznie było przetestowanych 576 próbek. Wszystkie wartości, średnie oraz odchylenia standardowe zawarte są w tabelach XI i XII zaprezentowanych w aneksie. Test przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.10. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA ZASTOSOWANYCH CIECZY JONOWYCH

Aktywność biologiczną słodkich cieczy jonowych ([DDA][Ace] oraz [DDA][Sach]) badano zarówno w stosunku do bakterii jak i grzybów. Wykorzystano w tych badaniach metodę seryjnych rozcieńczeń na płynnym podłożu powołując się na metodykę opisaną w literaturze [219-221]. Dzięki temu doświadczeniu można było dokonać oceny minimalnego stężenia hamującego (MIC), minimalnego stężenia bakteriobójczego (MBC) oraz minimalnego stężenia grzybobójczego (MFC).

Badania aktywności biologicznej przeprowadzono na następujących szczepach:

a. bakterii z rodziny ziarniaków: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Staphylococcus aureus* (MRSA) ATCC 43300, *Enterococcus faecium* ATCC 49474, *Micrococcus luteus* ATCC 9341, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228;
b. bakterii z rodziny pałeczek: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352;
c. bakterii z rodziny paciorkowców: *Streptococcus mutans* PCM 2502;
d. grzybów: *Candida albicans* ATCC 10231, *Rhodotorula rubra* RhB.

Wszystkie mikroorganizmy przechowywano na słupkach agarowych w chłodziarce o stałej temperaturze 4°C. Badania wykonano przy użyciu nefelometrii wizualnej hodując przez 24 godziny szczepy wzorcowe zlokalizowane na płynnym podłożu o gęstości 2 w skali McFarlanda, rozcieńczone 0,9% NaCl w stosunku 1:1000. Aktywność biologiczną przeciw drobnoustrojom oznaczano wykorzystując sterylne płynne podłoża firmy bioMérieux: Mueller-Hinton dla bakterii oraz Sabouraud dla grzybów. Proces sterylizacji podłóż był przeprowadzony w temperaturze 117°C przez 20 minut. Badania były prowadzone we współpracy z Katedrą i Zakładem Bakteriologii Farmaceutycznej Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu.

4.10.1. MINIMALNE STĘŻENIE HAMUJĄCE

Minimalne stężenie hamujące (MIC) wyznaczono metodą kolejnych rozcieńczeń. Roztworem wyjściowym był roztwór o stężeniu 1000 μg/cm^3 cieczy jonowej. Następnie wykonano szereg rozcieńczeń, które przebiegały w następujący sposób. Pobrano 2 cm^3 przygotowanego roztworu i dodano do 2 cm^3 płynnego podłoża. Dokładnie wymieszano i pobrano 2 cm^3 w celu przeniesienia go do ponownego rozcieńczenia w kolejnej próbce z 2 cm^3 podłoża. Całą procedurę powtarzano aż

uzyskiwano siedem różnych rozcieńczeń. Do każdej probówki z szeregu rozcieńczeń dodawano 0,1 cm^3 zawiesiny bakteryjnej. Probówki zawierające zawiesinę bakteryjną inkubowano w cieplarce o temperaturze 37^oC przez jedną dobę. W przypadku grzybów inkubacja trwała dwie doby, a materiał był przechowywany w cieplarce o temperaturze od 28 do 30^oC. Wartość MIC określano jako najmniejsze rozcieńczenie badanego związku, w którym nie zaobserwowano wzrostu mikroorganizmów.

4.10.2. MINIMALNE STĘŻENIE BAKTERIOBÓJCZE

Do oceny minimalnego stężenia bakteriobójczego (MBC) wykorzystano, takie same szczepy bakterii jak w przypadku MIC. Szczepy przechowywane były na podłożach agarowych i raz w miesiącu przesiewane. Do badania wykorzystano 22-24-godzinne hodowle bulionowe, o takich samych stężeniach, jak w podrozdziale 4.12.1. Bulion przygotowano na wyciągu mięsnym, dodając 1000 cm^3 wyciągu 20 g peptonu i 10 g chlorku sodu. Cały roztwór gotowano przez 30 minut. Następnie oziębiono, uzupełniono wodą destylowaną do 1000 cm^3 i doprowadzano doczyn do pH=7,6. Bulion wyjaławiano w autoklawie w temperaturze 120^oC przez 20 minut. Po tym zabiegu rozlewano go do jałowych probówek w ilości 0,5 cm^3 na każde 5 cm^3 wodnego roztworu badanego związku. Następnie próbki wypełnione roztworem poddawano inkubacji w temperaturze 20^oC. Po 5, 10 i 15 minutach pobierano z każdej próbki pełne oczko ezy standardowej i posiewano jej zawartość do próbek zawierających 5 cm^3 jałowego bulionu z odpowiednim inaktywatorem. Posiew umieszczano w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^oC i inkubowano przez 48 godzin. Najmniejsze rozcieńczenie badanego związku, w którym nie obserwowano rozwoju kolonii bakterii, przyjmowano jako wartość MBC.

4.10.3. MINIMALNE STĘŻENIE GRZYBOBÓJCZE

W celu ocenienia minimalnego stężenia grzybobójczego (MFC) wykorzystano te same szczepy grzybów co w badaniach MIC. Różnica w postępowaniu tego badania w przeciwieństwie do MBC dotyczy ostatniego etapu. Posiew wraz z podłożem umieszczano w cieplarce nastawionej na temperaturę od 28 do 30^oC i poddawano inkubacji przez pięć dni. Po upływie tego czasu próbki były oceniane. W próbce, gdzie drożdżaki nie rozwinęły się; przyjmowano, iż jest to minimalne stężenie grzybobójcze – MFC.

4.11. ANALIZA TERMICZNA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

Badanie przeprowadzono w celu określenia stabilności termicznej modyfikowanego materiału stomatologicznego o eksperymentalnym składzie przy pomocy termograwimetru (TG) firmy Mettler Toledo z oprogramowaniem STARe. Analizy wykonano w atmosferze azotu o czystości 99,999%. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od 25 do 450°C z prędkością 10 K/min. Próbki o masie od 5 do 10 mg były umieszczane w aluminiowych tyglach. Wyniki przedstawiono w rozdziale 5.6. Test wykonano w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

4.12. ADHEZJA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

4.12.1. DO METALU

Metalem użytym w celu oceny adhezji cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową był stop stomatologiczny zwany „4 All", stop niklowo-chromowy stosowany pod ceramikę. Składał się on z: 61,4% Ni, 25,7% Cr, 11,0% Mo, 1,5% Si, <1,0% Mn oraz <1,0% Al. Wykorzystuje się go do: wykonywania pojedyńczych koron, koron teleskopowych i stożkowych, mostów z krótkim i długim przęsłem, a także jako wkłady koronowo-korzeniowe.

Metodyka oceny siły wiązania cementów szkło-jonomerowych do metalu jest opisana w pracy Y. Hibino i współpracowników [222]. Do badań wykorzystano próbki nr 2, które zostały wykonane zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 4.5. Po upływie 1 godziny od zamieszania materiału, próbki wraz ze stopem stomatologicznym były wyjmowane z cieplarki w celu usunięcia form. Następnie próbki były umieszczane w pojemnikach wypełnionych wodą i umieszczane ponownie w cieplarce o stałej temperaturze 37°C±0,1. Po upływie 24 godzin od przygotowania próbek, materiał poddawano testowi odporności na ścinanie. Do tego celu wykorzystano UMT Hounsfield-H 5KS. Mierzono średnicę każdej próbki, a wartość wprowadzano do komputera sprzężonego z urządzeniem pomiarowym. Badanie odporności na ścinanie – lub inaczej wytrzymałość na ścinanie – polega na zbadaniu maksymalnego naprężenia, jakie dany materiał jest w stanie wytrzymać przed jego oderwaniem. Do wykonania prawidłowych pomiarów wykorzystano stałą prędkością pomiaru – 5 mm/min. oraz głowicę o wartości 500 N. Otrzymywane wyniki były następnie przeliczane przez komputer i podawane w jednostkach układu SI [MPa].

Testowano po 6 próbek z każdej grupy – 3 cementy x 2 ciecze x 5 proporcji. Łącznie zbadano 180 próbek. Wyniki oraz wartości średnie i odchylenia standardowe zebrano w tabelach XIII oraz XIV, które zamieszczono w aneksie. Przeprowadzone badania były wykonane w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.12.2. DO TKANEK ZĘBA

Do badania szczelności połączenia modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych z tkankami zęba przyjęto metodę opisaną przez T.S. Carvalho i współpracowników [223]. Użyto zdrowych stałych zębów przedtrzonowych i trzonowych, usuniętych ze wskazań ortodontycznych lub z przyczyn periodontologicznych. Zęby po usunięciu przechowywano w wodzie destylowanej z dodatkiem tymolu, w temperaturze 8±1°C. Badania adhezji do tkanek zęba modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych przeznaczonych do wypełnień czasowych, jak i do uszczelniania kanałów, prowadzone były w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.12.2.1. MATERIAŁ DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH

W losowo wybranych sześciu zębach trzonowych i przedtrzonowych opracowano ubytki I i II klasy wg Blacka o głębokości odpowiadającej próchnicy średniej, aby po przecięciu wypełnionego zęba było można zaobserwować adhezję zarówno do szkliwa, jak i do zębiny. Powierzchnię zębów kondycjonowano gotowym produktem firmy GC America przez 10 sekund. Następnie zamieszano badane materiały w proporcji: grupa kontrolna 1:1:0 i grupa badana 1:1:1. Do badania użyto dwóch cementów szkło-jonomerowych – Ketac Molar Easymix i Fuji IX oraz dwóch cieczy jonowych acesulfamianu i sacharynianu didecylodimetyloamoniowego. Wypełnione ubytki zębów lakierowano na powierzchni preparatem Lakier Ochronny G-J firmy Chemadent i umieszczano zęby w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C na 1 godzinę, tak aby cement związał. Po upływie tego czasu powierzchnię całego zęba, z ominięciem świeżo założonego wypełnienia, pokryto kolorowym lakierem. Po wysuszeniu lakieru umieszczano próbki w opisanych pojemnikach, wypełnionych 5 cm^3 wodnym roztworem barwnika spożywczego – zieleń brylantowa (z ang. *brilliant green*). Kolor barwnika był zdecydowanie różny niż kolor, na który zęby zostały

pomalowane. Tak wypełnione zęby pozostawiano na 1 tydzień w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C, po czym wyjmowano i osuszano próbki. Przy pomocy wolnoobrotowej piły diamentowej SBT Model 650 z serii 1011397 przecięto zęby wzdłuż długiej osi. Otrzymane dwie połówki wypolerowano maszyną polerującą Presi model Mecapol P262. Polerowanie przeprowadzono z prędkością 310 RPM z chłodzeniem wodnym. Następnie oceniano szczelność wypełnień pod mikroskopem świetlnym w świetle odbitym – Nikon Eclipse TE 2000-E. Ostatnim etapem pracy było wykonanie dokumentacji fotograficznej.

4.12.2.2. USZCZELNIACZ KANAŁOWY

Do badań szczelności połączenia modyfikowanego cementu o ustalonej proporcji uszczelniacza kanałowego wybrano 12 zębów usuniętych ze wskazań ortodontycznych lub z przyczyn periodontologicznych. Zęby te były umieszczane w imadle w celu wykonania prawidłowych procedur endodontycznych. Dwa zęby, w sposób losowy, zostały przydzielone do grupy kontrolnej, gdzie uszczelniaczami kanałowymi były produkty handlowe. Pierwszy ząb został wypełniony metodą kondensacji bocznej gutaperki przy zastosowaniu uszczelniacza na bazie wodorotlenku wapnia twardniejącego (Apexit). Ząb drugi wypełniono metodą kondensacj bocznej gutaperki przy użyciu uszczelniacza na bazie żywic syntetycznych (AH +). Pozostałe dziesięć zębów stanowiły grupę badaną. Jako uszczelniacza do wypełnień kanałów korzeniowych tych zębów użyto cementu szkło-jonomerowego (Fuji Triage) modyfikowanego cieczą jonową ([DDA][Ace] lub [DDA][Sach]) w proporcji 1:1:7. Całą grupę badaną podzielono na trzy podgrupy. Podgrupy te różniły się między sobą techniką wypełnienia kanału korzeniowego. Pierwszą podgrupę stanowiły 4 zęby wypełnione techniką kondensacji bocznej gutaperki wraz z badanymi uszczelniaczami. Podgrupa druga to 3 zęby wypełnione metodą pojedyńczego ćwieka wraz z badanymi uszczelniaczami. Ostatnią podgrupę, trzecią, stanowiły 3 zęby, których kanały korzeniowe zostały całkowicie wypełnione badanymi uszczelniaczami kanałowymi bez ćwieka gutaperkowego.

Wszystkie zęby opracowano w ten sam sposób. Zęby zostały otwarte w punktach trepanacyjnych przy wykorzystaniu wierteł diamentowych w kształcie kulki. Po usunięciu miazgi komorowej przystąpiono do poszerzenia ujść kanałów za pomocą wierteł poszerzających Gates-Glidden. Kolejnym etapem było usunięcie, przy pomocy

miazgociągów, miazgi korzeniowej oraz ustalenie długości roboczej. Następnie przystąpiono do mechanicznego i chemicznego opracowywania kanałów korzeniowych techniką „step-back". Dzięki tej technice opracowano kanały korzeniowe w kształcie stożka. Opracowanie mechaniczno-chemiczne wszystkich poddanych badaniu zębów rozpoczęto od użycia poszerzacza Kerra. Pierwszy instrument wprowadzony do kanałów zębów miał rozmiar 15. W przypadku zęba nr 11 pierwsze narzędzie miało rozmiar 30. Następnie na tę samą długość wprowadzono trzy kolejne narzędzia kanałowe. Ostatnim instrumentem, głównym (MAF), w okolicy okołowierzchołkowej był instrument o rozmiarze 25, a w przypadku zęba nr 11 był to instrument o rozmiarze 40. Kolejno wprowadzano narzędzia kanałowe na długość krótszą o 1 mm w stosunku do długości roboczej. Po zakończeniu używania poszerzaczy Kerra przystąpiono do wygładzania ścian kanałów, stosując do tego pilniki Kerra oraz pilniki Hedstroma. Podczas mechanicznego opracowywania kanałów korzeniowych stosowano preparaty chemiczne. Na pierwsze narzędzie kanałowe nakładano preparat zawierający 15% wersenianu sodu (EDTA) – produkt handlowy Endogel – który miał na celu ułatwić opracowywanie kanałów korzeniowych, a także zapobiegać zaklinowaniu instumentów. Ponadto po każdej zmianie instrumentu kanały korzeniowe zębów były płukane 0,25% wodnym roztworem NaOCl, 3% H_2O_2 oraz 0,9% wodnym roztworem soli fizjologicznej. Przed przystąpieniem do wypełnienia kanałów korzeniowych, osuszano je przy pomocy ćwieków papierowych w rozmiarze narzędzia głównego. Następnie przygotowywano główny ćwiek gutaperkowy w rozmiarze narzędzia głównego. Po zamieszaniu uszczelniacza kanałowego, kanały korzeniowe badanych zębów były ostatecznie wypełniane. Korony wszystkich zębów wypełniono materiałem złożonym – Filtec Z250.

Po przechowaniu zębów przez 1 godzinę w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C zęby od 1 do 12 pokryto lakierem, z ominięciem okolicy okołowierzchołkowej i świeżo założonego wypełnienia. Do badań zastosowano ten sam lakier, który był używany w poprzednich etapach badań. Po wyschnięciu lakieru zęby umieszczano w oznakowanych pojemnikach zawierających wodny roztwór barwnika spożywczego – zieleni brylantowej (z ang. *brilliant green*). Pojemniki z zębami ponownie umieszczano w cieplarce o stałej temperaturze 37±0,1^{o}C. Po upływie 1 tygodnia przechowywania zębów w wodnym roztworze barwnika spożywczego, zęby przecinano wzdłuż długiej

osi przy pomocy wolnoobrotowej piły diamentowej SBT Model 650 z serii 1011397. Otrzymane dwie połówki były polerowane maszyną polerującą Presi, model Mecapol P262 z prędkością średnią 310 RPM wraz z chłodzeniem wodnym. Szczelność wypełnień kanałowych oceniano pod mikroskopem świetlnym w świetle odbitym – Nikon Eclipse TE 2000-E. Badania przeprowadzono w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.13. ANALIZA STATYSTYCZNA

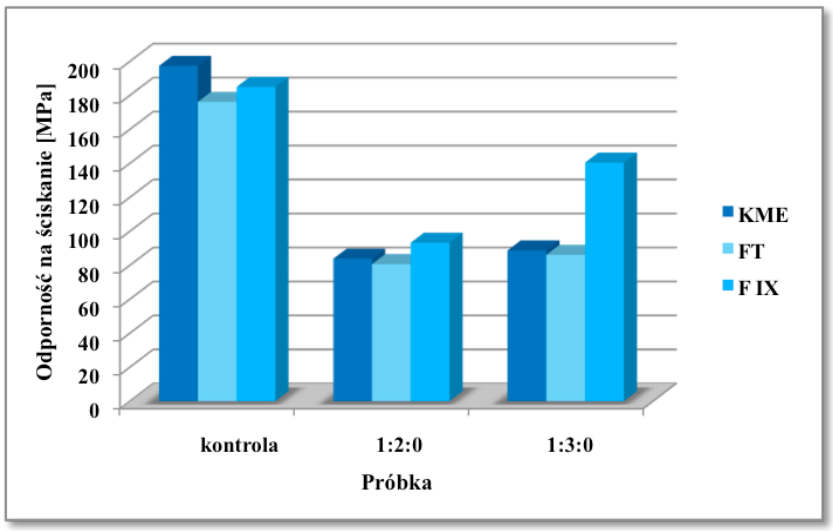
Analizowane dane pochodziły ze skali interwałowej. Zgodność danych z rozkładem normalnym sprawdzano przy pomocy testu Shapiro-Wilka. Jednorodność wariancji sprawdzano testem Fishera-Snedecora w przypadku porównywania dwóch grup jednocześnie. Sprawdzając założenie jednorodności wariancji do porównywania wielu grup jednocześnie zastosowano test Levene'a. Porównania dwóch grup dokonano testem t-Studenta. Porównanie wielu grup wykonano przy pomocy wieloczynnikowej analizy wariancji oraz przy użyciu analizy wariancji dla zmiennych powiązanych w przypadku analizy danych w czasie. W przypadku wystąpienia istotnych różnic zastosowano testy post-hoc Tukey'a w celu wyznaczenia grup jednorodnych.
Obliczenia wykonano przy pomocy pakietu statystycznego Statistica 9.0.PL (StatSoft). Wszystkie testy analizowano na poziomie istotności α=0.05.

5. WYNIKI

5.1. ODPORNOŚĆ NA ŚCISKANIE MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

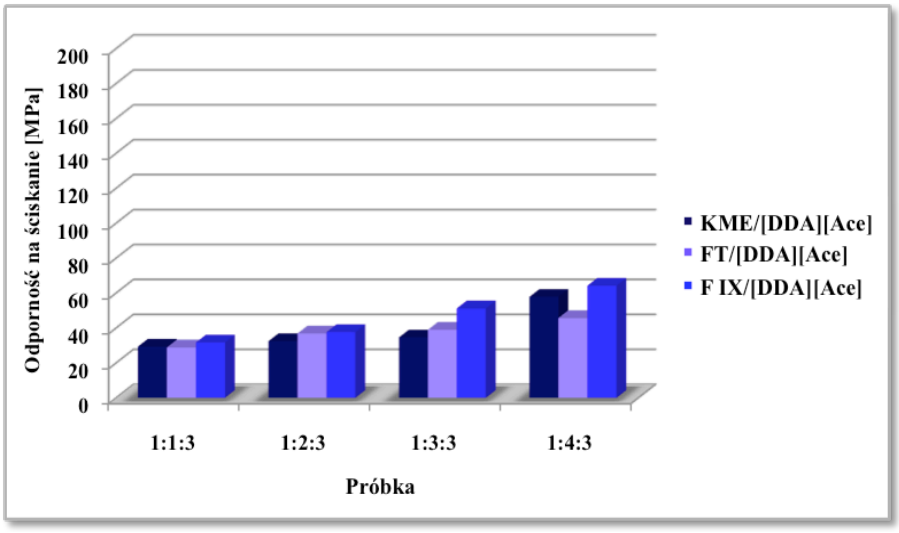
Wyniki odporności na ściskanie przedstawiono w tabelach III i IV, zamieszczonych w aneksie. Zebrano w nich wszystkie uzyskane wyniki poszczególnych pomiarów, wartości średnie oraz odchylenia standardowe.

Na rycinie 17. przedstawiono odporność na ściskanie cementów szkło-jonomerowych z grupy kontrolnej oraz cementów szkło-jonomerowych bez cieczy jonowej o zwiększonej proporcji płynu do proszku. Po zwiększeniu proporcji płynu do proszku, cement wykazał znaczne obniżenie odporności na ściskanie.



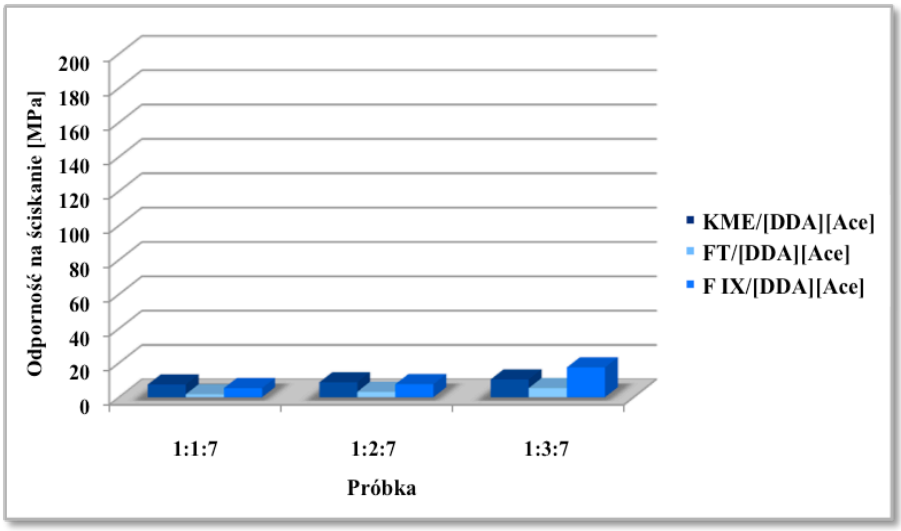
Rycina 17. Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawione w [MPa].

Dodanie cieczy jonowej powoduje, że badany materiał wykazuje zmienione właściwości fizykomechaniczne. W przypadku trzykrotnego zwiększenia ilości cieczy jonowej (próbka o proporcji 1:1:3), dochodzi do znacznego obniżenia odporności na ściskanie (ryc. 18.). Na rycinie 19. zamieszczono również wyniki dla próbek 1:2:3, 1:3:3 oraz 1:4:3. Widać wyraźny wpływ proporcji użytego płynu do proszku w badanym cemencie. Użycie większej ilości płynu przy zachowaniu tej samej proporcji cieczy jonowej zwiększa odporność na ściskanie materiału.



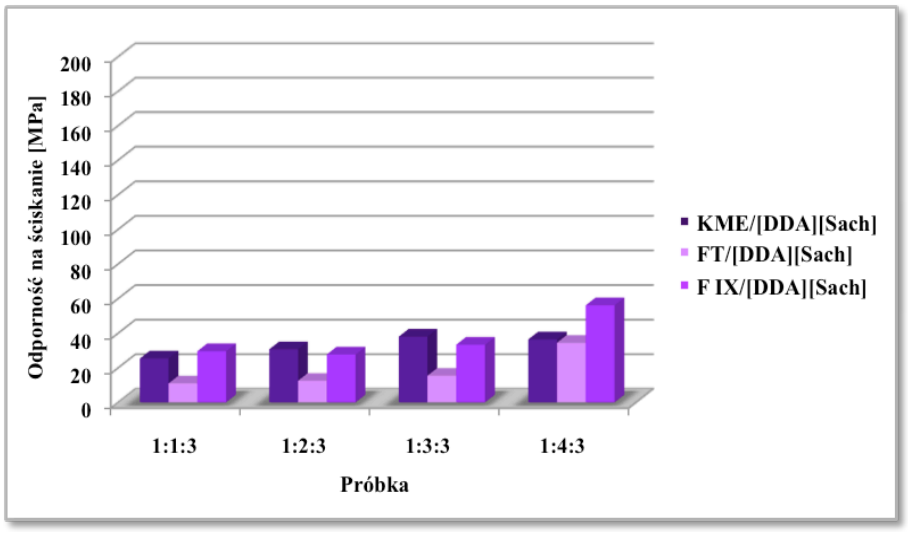
Rycina 18. Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawione w [MPa].

Na rycinie 19. zaprezentowano otrzymane wartości odporności na ściskanie modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych po siedmiokrotnym zwiększeniu ilości cieczy jonowej [DDA][Ace]. Taka duża zawartość cieczy jonowej w badanym materiale doprowadziła do znacznego obniżenia odporności na ściskanie.

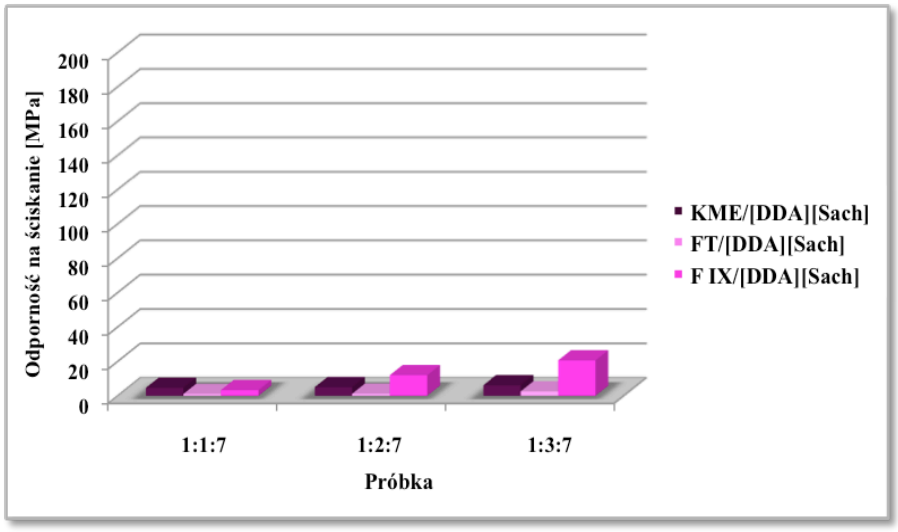


Rycina 19. Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawione w [MPa].

Na rycinie 20. i 21. zestawiono wyniki średnich odporności na ściskanie dla modyfikowanych cementów z dodatkiem drugiej badanej cieczy jonowej [DDA][Sach] w dwóch różnych proporcjach.



Rycina 20. Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawione w [MPa].



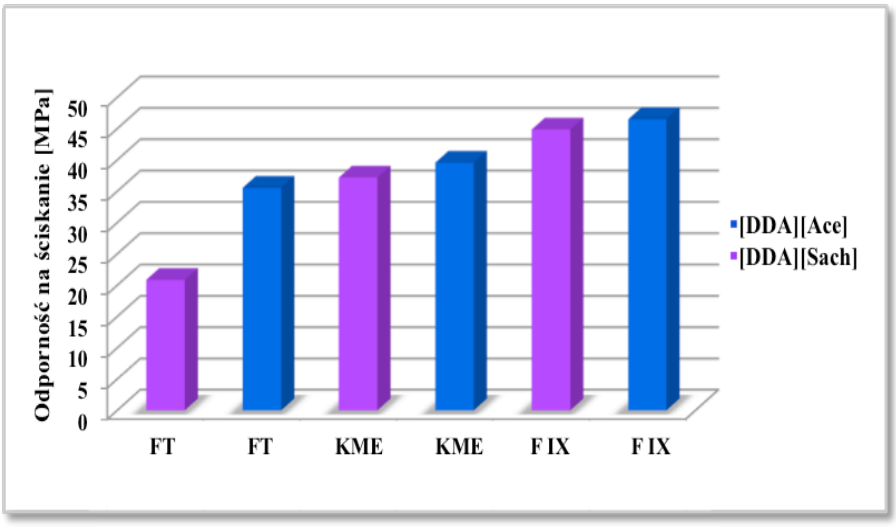
Rycina 21. Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawione w [MPa].

Próbki badanego materiału z trzykrotnie zwiększoną ilością cieczy jonowej [DDA][Sach] obniżają mierzoną odporność na ściskanie w stopniu porównywalnym z

próbkami zawierającymi ciecz jonową [DDA][Ace] w tej samej proporcji. Jednocześnie podobny efekt zaobserwowano dla siedmiokrotnej ilości cieczy jonowej w cementach. W przypadku próbek zawierających ciecz jonową [DDA][Sach], zwiększenie ilości płynu doprowadziło do nieznacznego wzrostu odporności na ściskanie. Bardzo istotne znaczenie ma tu jednak rodzaj użytego cementu stomatologicznego. Tak dużych różnic pomiędzy badanymi cementami modyfikowanymi nie obserwuje się w przypadku cieczy [DDA][Ace].

Analiza statystyczna wykazała istotność wszystkich analizowanych czynników. Odporność na ściskane jest uzależniona zarówno od materiału, cieczy jonowej jak i zastosowanej proporcji ($p<0.0001$). Ponadto zachodzi interakcja pomiędzy analizowanymi parametrami ($p<0.0001$).

Dla wszystkich modyfikowanych cementów obserwuje się wyższą odporność na ściskanie po dodaniu cieczy jonowe [DDA][Ace] (ryc. 22.). Najwyższą odporność na ściskanie wykazuje modyfikowany cement Fuji IX, a najniższą modyfikowany cement Fuji Triage, niezależnie od rodzaju użytej cieczy jonowej. Wyniki odporności na ściskanie wszystkich modyfikowanych cementów, niezależne od zastosowanej cieczy, różniły się statystycznie od siebie ($p<0.0001$).



Rycina 22. Średnie wartości odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonwymi, niezależnie od zastosowanej proporcji, w [MPa].

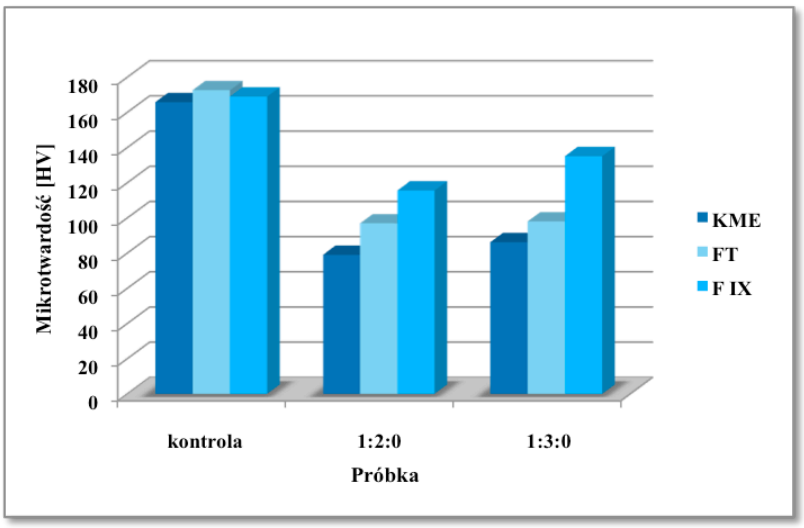
Wszystkie otrzymane wyniki badania odporności na ściskanie zostały opracowane statystycznie przy pomocy wieloczynnikowej analizy wariancji z zastosowaniem testów

post-hoc Tukey'a. Analiza post-hoc wykazała, że w grupie kontrolnej oraz w zastosowanej proporcji 1:2:0 i 1:3:0 występuje istotna różnica statystyczna pomiędzy użytymi trzema rodzajami materiałów a zastosowanymi proporcjami proszku do płynu ($p<0.0001$). Otrzymane różnice pomiędzy wynikami okazały się istotne statystycznie w przypadku wszystkich zastosowanych proporcji z trzykrotną i siedmiokrotną ilością cieczy jonowej w badanym materiale niezależnie od użytego cementu szkło-jonomerowego, cieczy jonowej, czy połączenia cementu i cieczy jonowej. Wyniki analizy statystycznej zebrano w aneksie, w tabeli XV.

5.2. MIKROTWARDOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

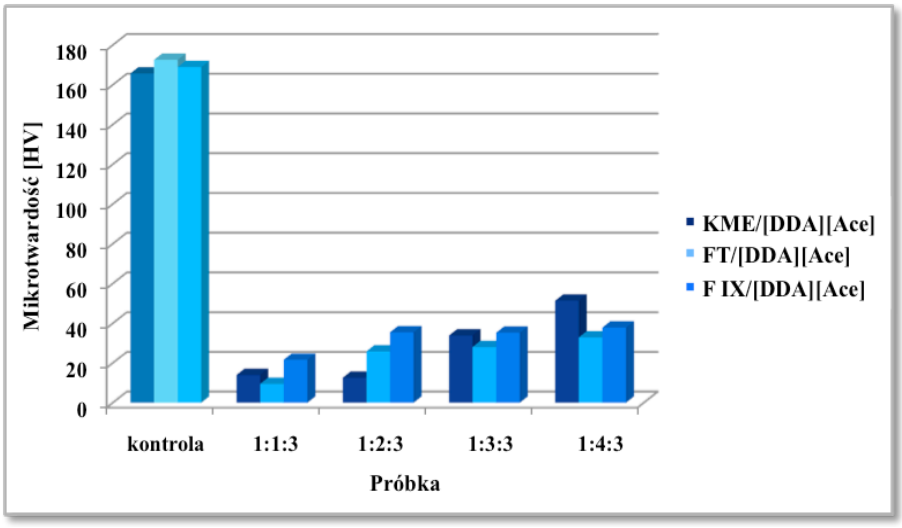
Wyniki mikrotwardości przedstawiono w tabelach V i VI, zamieszczonych w aneksie. Zebrano w nich wszystkie uzyskane wyniki poszczególnych pomiarów, wartości średnie oraz odchylenia standardowe.

Rycina 23. prezentuje otrzymane wyniki pomiędzy grupą kontrolną – 1:1:0 (proporcja producenta), a proporcjami 1:2:0 oraz 1:3:0. Największą różnicę w mikrotwardości materiału zaobserwowano przy cemencie KME. Ponadto zauważono, iż występuje nieznaczna różnica pomiędzy samymi proporcjami 1:2:0 i 1:3:0. W przypadku trzykrotnego zwiększenia płynu cementu, materiał wykazał niewielką zmianę mikrotwardości w stosunku do dwukrotnego zwiększenia płynu. Taka sytuacja najlepiej była widoczna w przypadku cementu KME oraz F IX. Natomiast dla FT stwierdzono najmniej zauważalne zmiany po dwukrotnym i trzykrotnym zwiększeniu płynu.



Rycina 23. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) w jednostkach Vikersa [HV].

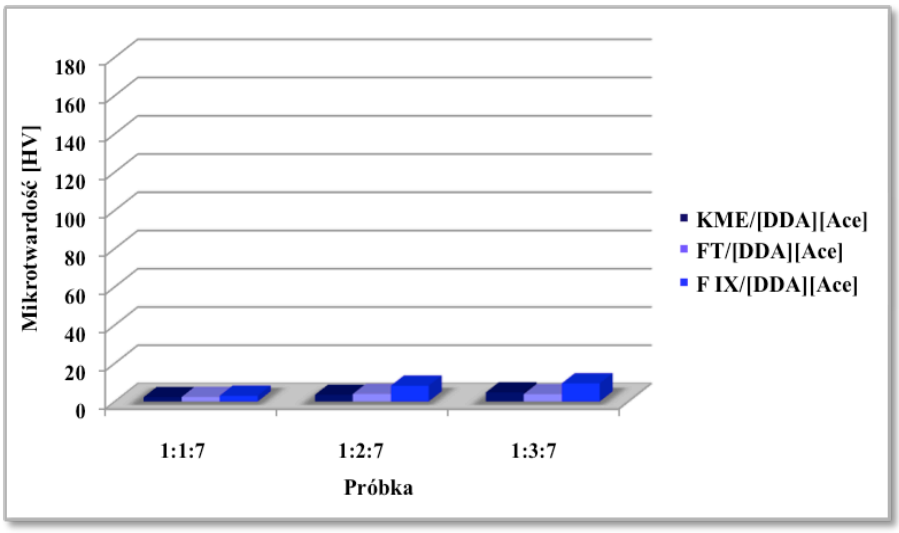
Rycina 24. przedstawia zebrane dane dotyczące wartości mikrotwardości cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]. Stopniowe dodawanie cieczy jonowej [DDA][Ace] doprowadzało do obniżenia twardości materiału. Przy trzykrotnym zwiększeniu ilości badanej cieczy jonowej dochodziło do znacznego zmniejszenia mikrotwardości z wartości 169 [HV] do wartości poniżej 50 [HV]. Zaobserwowano także, że modyfikowany cement podczas wyjmowania próbek z formówek okazał się bardziej kruchy i mniej wytrzymały mechanicznie. Widoczne jest również, że zwiększanie ilości płynu cementu przy zachowaniu trzech porcji cieczy jonowej prowadzi do stopniowego wzrastania mikrotwardości. Najbardziej widoczne jest to w przypadku materiału eksperymentalnego na bazie KME, natomiast materiały na bazie FT i F IX także wykazują tę tendencję, ale w znacznie mniejszym stopniu.



Rycina 24. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] w jednostkach Vikersa [HV].

Znając wartości mikrotwardości materiału zawierającego trzykrotną ilość cieczy jonowej, nie było zaskoczeniem, gdy po zwiększeniu ilości [DDA][Ace] do wartości siedmiokrotnej, twardość cementów uległa jeszcze większemu obniżeniu, co przedstawia rycina 25. Otrzymane wartości mikrotwardości materiału w przypadku proporcji 1:1:7 względem grupy kontrolnej wynosiły odpowiednio 2,2 i 3,0 [HV] były o

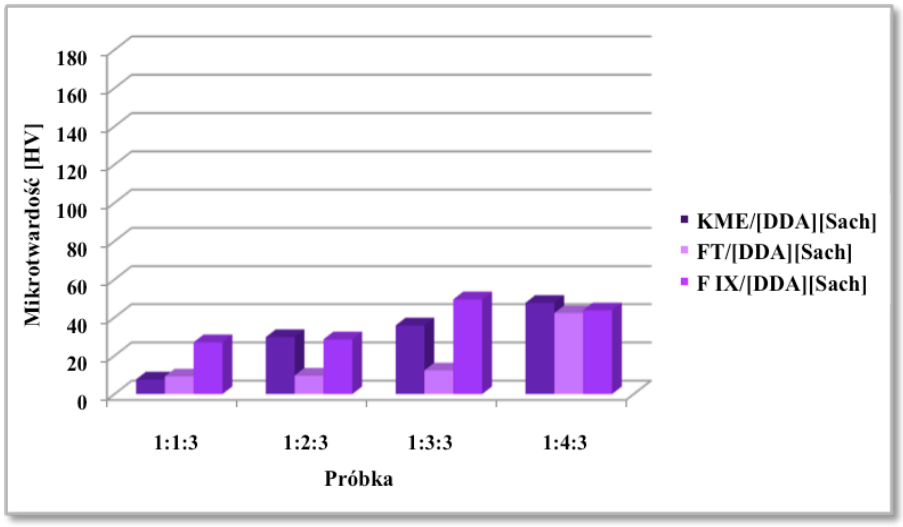
163,6 i 170,3 [HV] niższe w przypadku KME oraz FT. W przypadku cementu F IX stwierdzono obniżenie o 166,0 [HV] w stosunku do grupy kontrolnej.



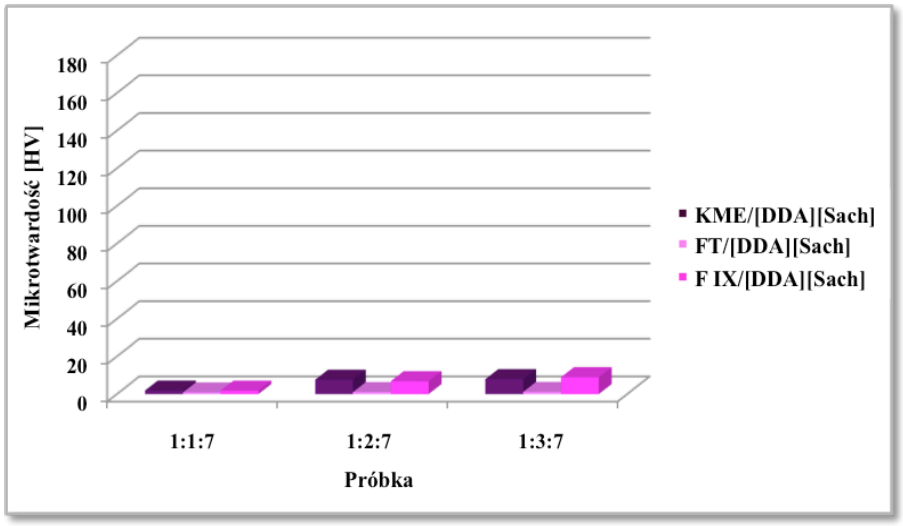
Rycina 25. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] w jednostkach Vikersa [HV].

W przypadku cementów modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach] obserwowano również obniżenie wartości mikrotwardości. Użycie cieczy jonowej w trzykrotnej ilości doprowadziło do znacznego obniżenia twardości materiału. Na rycinie 26. zaprezentowano otrzymane wyniki.

Analogicznie jak w przypadku cieczy jonowej [DDA][Ace] po wprowadzeniu do cementu szkło-jonomerowego cieczy [DDA][Sach] w siedmiokrotnej ilości doszło do znacznego obniżenia mikrotwardości cementu w porównaniu z wartością wyjściową, co widoczne jest na rycinie 27. Różnica pomiędzy proporcjami 1:1:7 a 1:1:0 po zastosowaniu [DDA][Sach] przedstawiała się następująco: modyfikowany KME – o wartość 1,9 [HV] był o 163,9 [HV] mniej twardy; FT (modyfikowany) o wartości 0,8 [HV] był o 171,8 [HV] mniej twardy, a modyfikowany F IX o wartości 1,8 [HV] był o 167,2 [HV] mniej twardy.



Rycina 26. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach], w jednostkach Vikersa [HV].

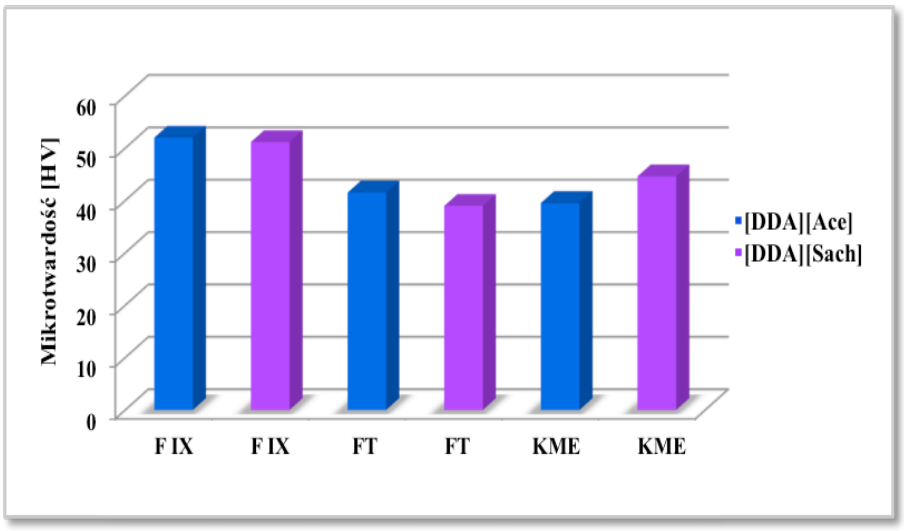


Rycina 27. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowch (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach], w jednostkach Vikersa [HV].

Analiza statystyczna wykazała istotność wszystkich analizowanych czynników. Mikrotwardość jest uzależniona zarówno od rodzaju użytego cementu szkło-jonomerowego, cieczy jonowej jak i zastosowanej proporcji ($p<0.0001$). Ponadto zachodzi interakcja pomiędzy analizowanymi parametrami ($p<0.0001$).

Analizując wpływ zastosowanego cementu szkło-jonomerowego i cieczy jonowej stwierdzono istotne różnice pomiędzy wszystkimi układami cement – ciecz

jonowa (p<0.0001). Najwyższą mikrotwardością charakteryzował się materiał Fuji IX po dodaniu cieczy jonowej [DDA][Ace] (ryc. 28). Natomiast najmniejszą mikrotwardością charakteryzował się materiał Fuji Triage z dodatkiem [DDA][Sach]. Zaobserwowano także interakcje pomiędzy typem cementu a cieczą jonową. Dla materiałów Fuji obserwujemy wyższe mikrotwardości po dodaniu cieczy jonowej [DDA][Ace], podczas gdy materiał KME osiąga wyższą mikrotwardość w obecności cieczy jonowej [DDA][Sach].



Rycina 28. Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi (KME, FT i F IX) w zalezności od zastosowanej cieczy jonowej, w jednostkach Vikersa [HV].

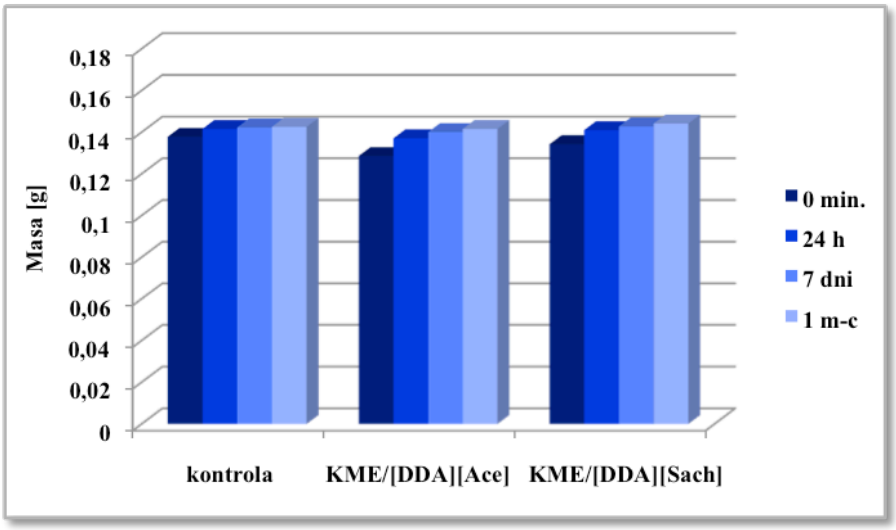
Przeprowadzone badania wykazały, iż w przypadku różnic pomiędzy grupą kontrolną a zastosowaną proporcją 1:2:0 i 1:3:0 stwierdzono istotność statystyczną tylko dla zastosowanych cementów szkło-jonomerowych (p<0.0001). W przypadku użytych proporcji 1:1:3, 1:1:7, 1:2:3 oraz 1:4:3 obliczenia dowiodły istotność statystyczną pomiędzy proporcją a cementem, zastosowanymi cieczami jonowymi oraz połączeniem cementu i cieczy jonowej (p<0.0001). W pozostałych przypadkach analiza statystyczna otrzymanych wyników dowiodła, że różnice wyników pomiędzy proporcjami 1:2:7, 1:3:3 oraz 1:3:7 są istotne statystycznie względem cementu i połączenia cementu z cieczą jonową (p<0.0001). W tabeli XVI zamieszczonej w aneksie przedstawiono wyniki obliczenia statystycznego.

5.3. ROZPUSZCZALNOŚĆ MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

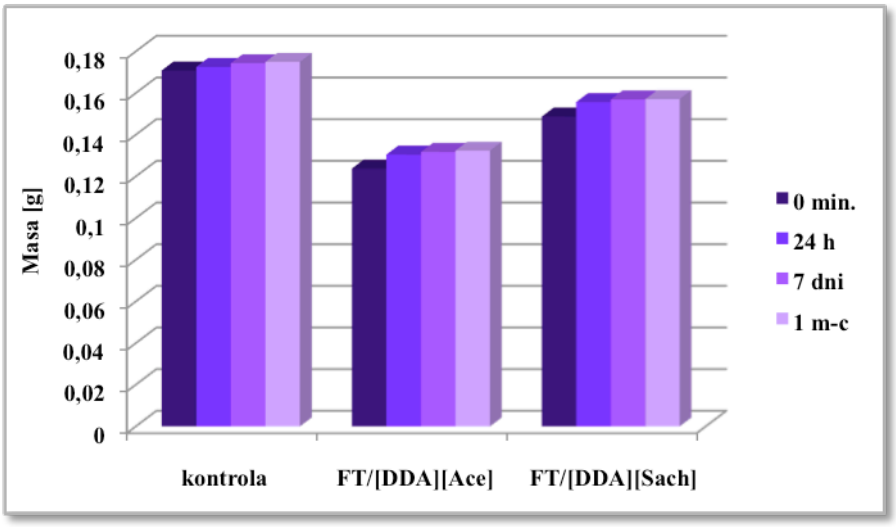
5.3.1. W WODZIE

Wyniki rozpuszczalności w wodzie przedstawiono w tabelach VII i VIII, zamieszczonych w aneksie. Zebrano w nich wszystkie uzyskane wyniki poszczególnych pomiarów, wartości średnie oraz odchylenia standardowe.

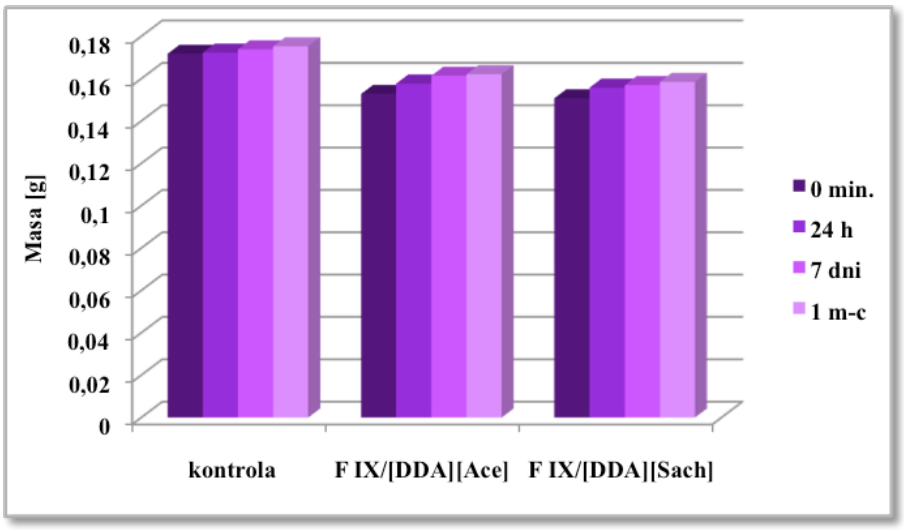
Ryciny 29 – 31 przedstawiają wyniki badań rozpuszczalności, polegającej na ocenie zmiany masy trzech ocenianych modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych. Grupa kontrolna przedstawia konwencjonalny cement szkło-jonomerowy, zamieszany w proporcji 1:1:0. Próba druga prezentuje cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową [DDA][Ace]. Ostatnia, trzecia, dotyczy cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego cieczą jonową [DDA][Sach].



Rycina 29. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego KME w wodzie.



Rycina 30. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego FT w wodzie.



Rycina 31. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego F IX w wodzie.

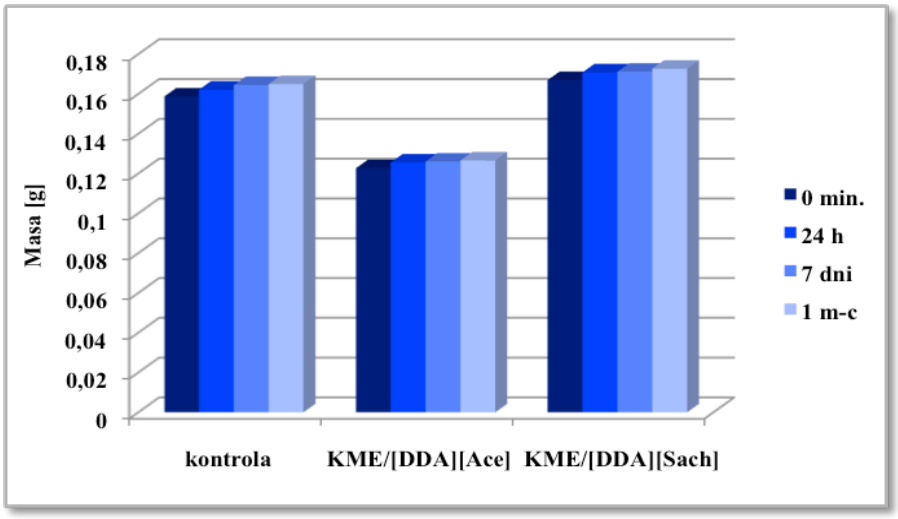
Próba druga i trzecia zostały zamieszane w proporcji 1:1:7. Można zauważyć, iż materiały modyfikowane cieczami jonowymi były nieznacznie lżejsze w porównaniu z grupą wyjściową. Cement szkło-jonomerowy o zmodyfikowanym składzie jest materiałem nierozpuszczającym się w wodzie. Ponadto materiał ten pochłania bardzo małą ilość wody, czyli ma niewielkie zdolności pęcznienia. Można zaobserwować, że badane materiały pochłonęły największą ilość wody w pierwszym okresie, tj. w ciągu pierwszych 24 godzin. Dotyczy to zarówno materiałów konwencjonalnych, jak i modyfikowanych cieczami jonowymi. Przy badaniu rozpuszczalności materiału

dodatkowo zaobserwowano, że niezależnie od tego, czy to jest próbka kontrolna, czy z cieczą jonową po upływie 6 miesięcy od wprowadzenia materiału do wody na dnie każdego pojemnika pojawił się niewielki osad.

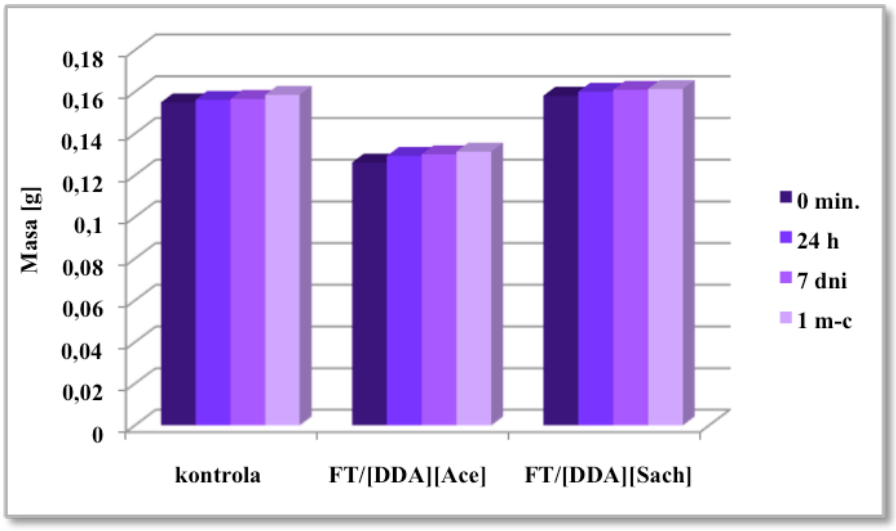
Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zmianie masy materiałów eksperymentalnych w zależności od czasu przechowywania w środowisku wodnym pomiędzy grupą kontrolną a badanymi cementami szkło-jonomerowymi o zmodyfikowanym składzie ($p<0.0001$). Różnice te wynoszą od 0.003 g do 0.03 g. Nie wykazano jedynie różnicy pomiędzy czystą postacią cementu szkło-jonomerowego a materiałem Ketac Molar Easymix z dodatkiem cieczy jonowej [DDA][Sach] w 24 dobie oraz po tygodniu przechowywania w środowisku wodnym. Najlepszymi właściwościami cechował się materiał Fuji Triage w połączeniu z cieczą jonomerową [DDA][Ace]. Zmiana masy uzależniona jest także od rodzaju zastosowanego cementu i cieczy jonowej ($p<0.0001$). Cementy Ketac Molar Easymix oraz Fuji Triage cechowały się mniejszą zdolnością do pochłaniania wody w obecności cieczy jonowej [DDA][Ace] natomiast materiał Fuji IX cechował się lepszymi właściwościami w obecności cieczy jonowej [DDA][Sach]. Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji przedstawia tabela XVII, która została zamieszczona w aneksie.

5.3.2. W KWASIE MLEKOWYM

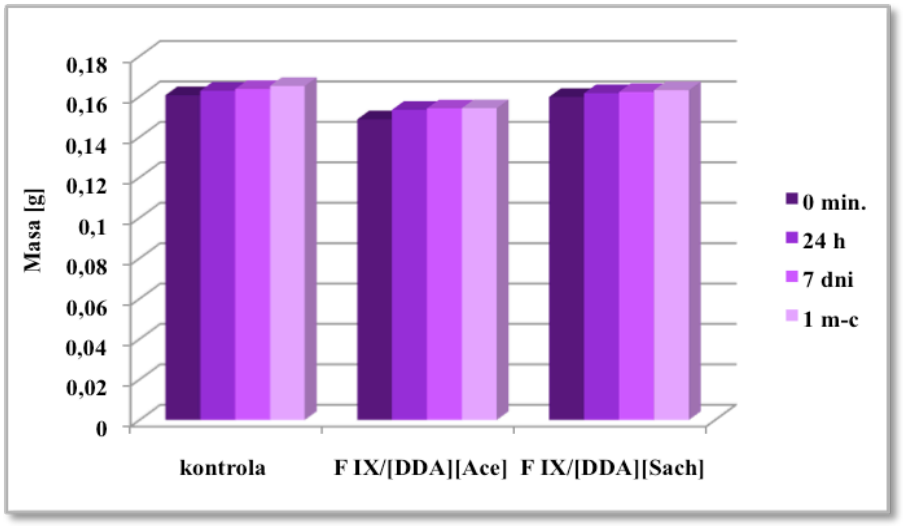
Wyniki badań rozpuszczalności w kwasie mlekowym przedstawiono w tabelach IX i X zamieszczonych w aneksie.



Rycina 32. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego KME przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.



Rycina 33. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego FT przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.



Rycina 34. Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego F IX przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.

Ryciny 32 – 34 przedstawiają zmianę masy modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych przechowywanych w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6. Wszystkie trzy zaprezentowane próby były przeprowadzone w identyczny sposób jak w przypadku rozpuszczalności w wodzie. Na wykresach przedstawiono średnie wartości mas próbek. Nie zaobserwowano rozpuszczalności badanych cementów w kwasie mlekowym po upływie 0 min., 24 godzin, 7 dni oraz 1 miesiąca.

Natomiast konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe, w pierwszych 24 godzinach, pochłonęły większą ilość płynu w stosunku do cementów modyfikowanych.

Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zmianie masy eksperymentalnych materiałów w zależności od czasu przechowywania w wodnym roztworze kwasu mlekowego pomiędzy grupą kontrolną a badanymi cementami szkło-jonomerowymi o zmodyfikowanym składzie ($p<0.0001$). Różnice te wynoszą od 0.0008 g do 0.038 g. Nie wykazano jedynie różnicy pomiędzy czystą postacią cementu szkło-jonomerowego a materiałem Fuji IX z dodatkiem cieczy jonowej [DDA][Sach] w 0 min. przechowywania. Najlepszymi właściwościami cechował się materiał Ketac Molar Easymix w połączeniu z cieczą jonomerową [DDA][Ace]. Wszystkie materiały cechowały się mniejszą ilością pochłanianego płynu w obecności cieczy jonowej [DDA][Ace], natomiast materiał Fuji IX jako jedyny cechował się mniejszą zdolnością do pochłaniania płynu w obecności cieczy [DDA][Sach] w porównaniu z grupą kontrolną.

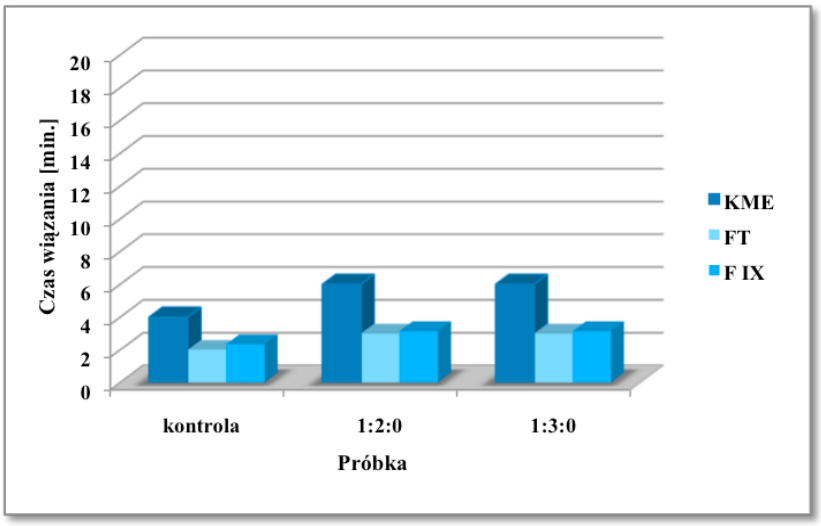
Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji przedstawia tabela XVII, która została zamieszczona w aneksie.

5.4. CZAS WIĄZANIA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

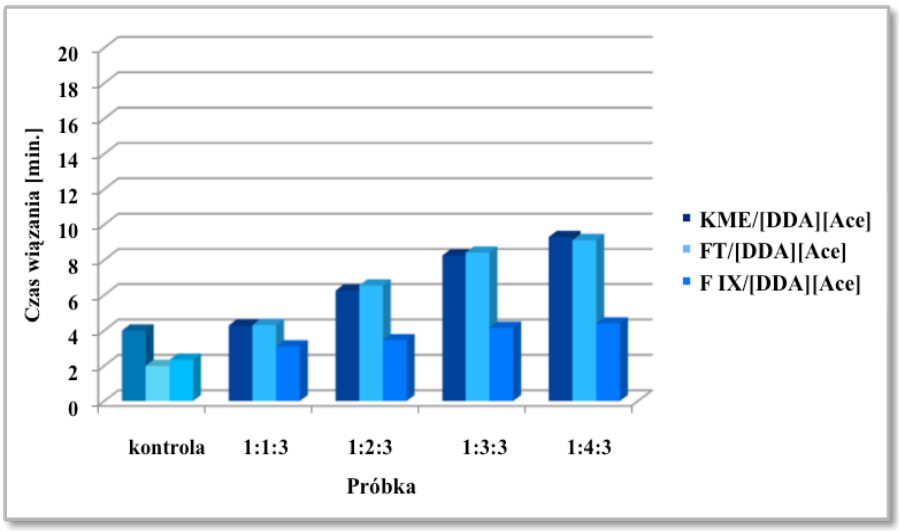
Wyniki czasu wiązania przedstawiono w tabeli XVIII, zamieszczonej w aneksie. Zebrano w niej wszystkie uzyskane wyniki poszczególnych pomiarów, wartości średnie oraz odchylenia standardowe.

Wyniki czasu wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych przedstawiono w tabelach XI i XII zamieszczonych w aneksie.

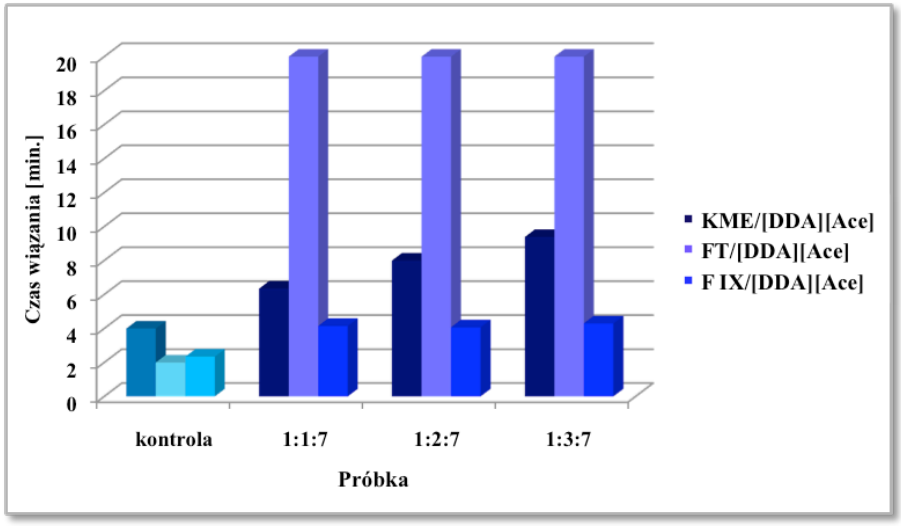
Rycina 35. przedstawia wyniki czasu wiązania uzyskane dla badanych cementów bez dodatku cieczy jonowej. Widać, iż zwiększenie ilości płynu cementu wpływa na wydłużenie czasu wiązania materiału. Rycina 36. i 37., z kolei, prezentują czas wiązania cementów szkło-jonomerowych zmodyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].



Rycina 35. Czas wiązania cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawiono w [min.].



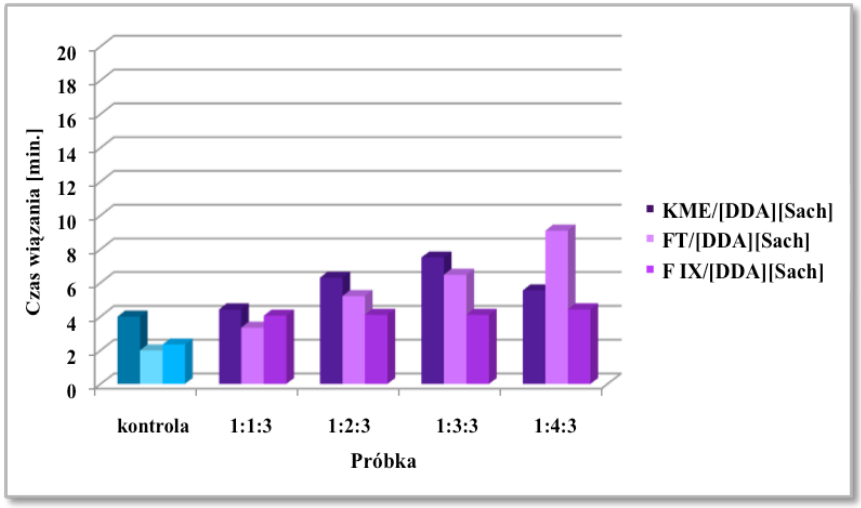
Rycina 36. Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawiono w [min.].



Rycina 37. Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawiono w [min.].

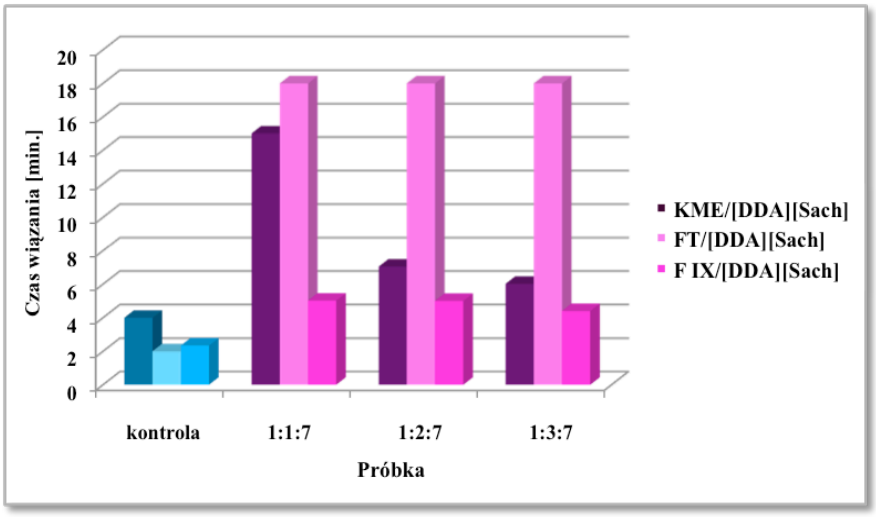
Po dodaniu cieczy jonowej [DDA][Ace] do cementów szkło-jonomerowych zaobserwowano, że wydłużenie czasu wiązania tych materiałów jest wprost proporcjonalne do ilości dodanej cieczy jonowej. W przypadku FT (rycina 37.) widać, że siedmiokrotna ilość cieczy jonowej doprowadziła do znacznego wydłużenia czasu wiązania. W przypadku dodania cieczy jonowej [DDA][Sach] do cementów szkło-jonomerowych także zaobserwowano wydłużenie czasu wiązania, które jest wprost proporcjonalne do ilości dodanego modyfikatora. Na wielkość zmiany czasu wiązania miał także wpływ rodzaj użytego cementu szkło-jonomerowego. Wyjątek stanowił Fuji IX, w przypadku którego nie zaobserwowano znacznego wydłużenia czasu wiązania proporcjonalnego do ilości dodanej cieczy jonowej.

Rycina 38. przedstawia czas wiązania cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego trzykrotną ilością cieczy jonowej [DDA][Sach]. Dodanie trzykrotnej ilości cieczy jonowej [DDA][Sach] do cementu spowodowało wydłużenie czasu wiązania: dla KME od 42 sekund dla proporcji 1:1:3, przez 3 minuty i 50 sekund dla proporcji 1:3:3, do 1 minuty i 55 sekund dla proporcji 1:4:3. W przypadku FT czas wiązania systematycznie wydłużał się od 1 minuty i 35 sekund dla proporcji 1:1:3, do 7 minut i 10 sekund dla proporcji 1:4:3. Ponownie najmniejsze zmiany widoczne są w przypadku F IX. Czas wiązania wydłużył się od 1 minuty i 30 sekund dla proporcji 1:1:3, do 2 minut i 7 sekund w przypadku proporcji 1:4:3.



Rycina 38. Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawiono w [min.].

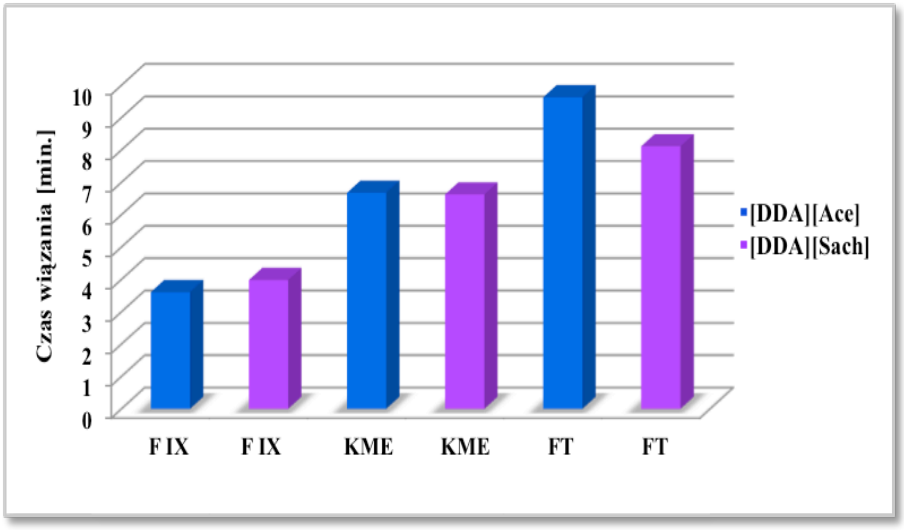
Na rycinie 39. zaprezentowano wyniki badań próbek zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej. Tak duża ilość dodanego związku chemicznego do cementu szkło-jonomerowego znacząco wpłynęła na czas wiązania wszystkich trzech cementów szkło-jonomerowych. Podobnie jak w przypadku wcześniej zaprezentowanej proporcji cieczy, siedmiokrotna zawartość [DDA][Sach] najsilniej wydłużyła czas wiązania materiału Fuji Triage. Ketac Molar Easymix osiągnął najdłuższy czas wiązania po zastosowaniu proporcji 1:1:7. Jedynie w przypadku F IX zwiększenie ilości cieczy jonowej do siedmiu porcji nieznacznie wydłużyło czas wiązania.



Rycina 39. Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawiono w [min.].

Analiza statystyczna wykazała istotność wszystkich analizowanych czynników. Czas wiązania jest uzależniony zarówno od cementu, cieczy jonowej jak i zastosowanej proporcji ($p<0.0001$). Ponadto zachodzi interakcja pomiędzy analizowanymi parametrami ($p<0.0001$).

Analizując wpływ zastosowanego cementu i cieczy jonowej stwierdzono istotne różnice pomiędzy wszystkimi układami: materiał – ciecz jonowa ($p<0.0001$). Najdłuższym czasem wiązania charakteryzował się materiał Fuji Triage po dodaniu cieczy jonowej [DDA][Ace] (ryc. 40) natomiast najkrótszym czasem wiązania charakteryzował się materiał Fuji IX z dodatkiem cieczy jonowej [DDA][Ace]. Zaobserwowano także interakcje pomiędzy typem cementu a cieczą jonową. Dla materiału Fuji IX zaobserwowano krótszy czas wiązania po dodaniu cieczy jonowej [DDA][Ace], podczas gdy materiał Ketac Molar Easymix oraz Fuji Triage charakteryzowały się krótszym czasem wiązania w obecności cieczy jonowej [DDA][Sach].



Rycina 40. Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawiono w [min.].

Badania statystyczne otrzymanych wyników czasu wiązania wykazały, iż różnice w czasie wiązania wszystkich zastosowanych proporcji zawierających dodatek cieczy jonowej okazały się istotne statystycznie względem użytego cementu szkło-jonomerowego, zastosowanej cieczy jonowej oraz połączenia cementu z cieczą jonową ($p<0.0001$). Proporcje 1:1:0 – grupa kontrolna, 1:2:0 oraz 1:3:0 były

mieszankami, które dowiodły, że różnice w czasie wiązania są również istotne statystycznie tylko dla proporcji proszku do płynu zastosowanego cementu stomatologicznego ($p<0.0001$).

5.5. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA ZASTOSOWANYCH CIECZY JONOWYCH

W tabeli II zestawiono wyniki MIC, MBC oraz MFC dla dwóch słodkich cieczy jonowych i dla chlorku didecylodimetyloamoniowego – [DDA][Cl]. Chlorek [DDA][Cl] jest szeroko stosowanym związkiem o działaniu bakteriobójczym i grzybobójczym.

Widać wyraźnie, iż badane ciecze jonowe w porównaniu z grupą kontrolną [DDA][Cl] wykazują nieznacznie słabsze właściwości biologiczne. Dodatkowo po porównaniu [DDA][Ace] z [DDA][Sach] można stwierdzić, iż obydwa związki chemiczne posiadają bardzo podobne działanie przeciw mikroorganizmom. Działają lepiej bakteriostatycznie i grzybostatycznie (wartości MIC) niż bakteribójczo (wartości MBC/MFC).

Spośród wszystkich testowanych drobnoustrojów należałoby zwrócić uwagę na *S. mutans* oraz na *C. albicans*. Obydwa drobnoustroje są jednymi z najczęściej spotykanych w jamie ustnej, a *S. mutans* jest odpowiedzialny za powstawanie próchnicy w zębach. W tabeli II przedstawiono badane związki chemiczne, które wykazują aktywność przeciwko specyficznym mikroorganizmom.

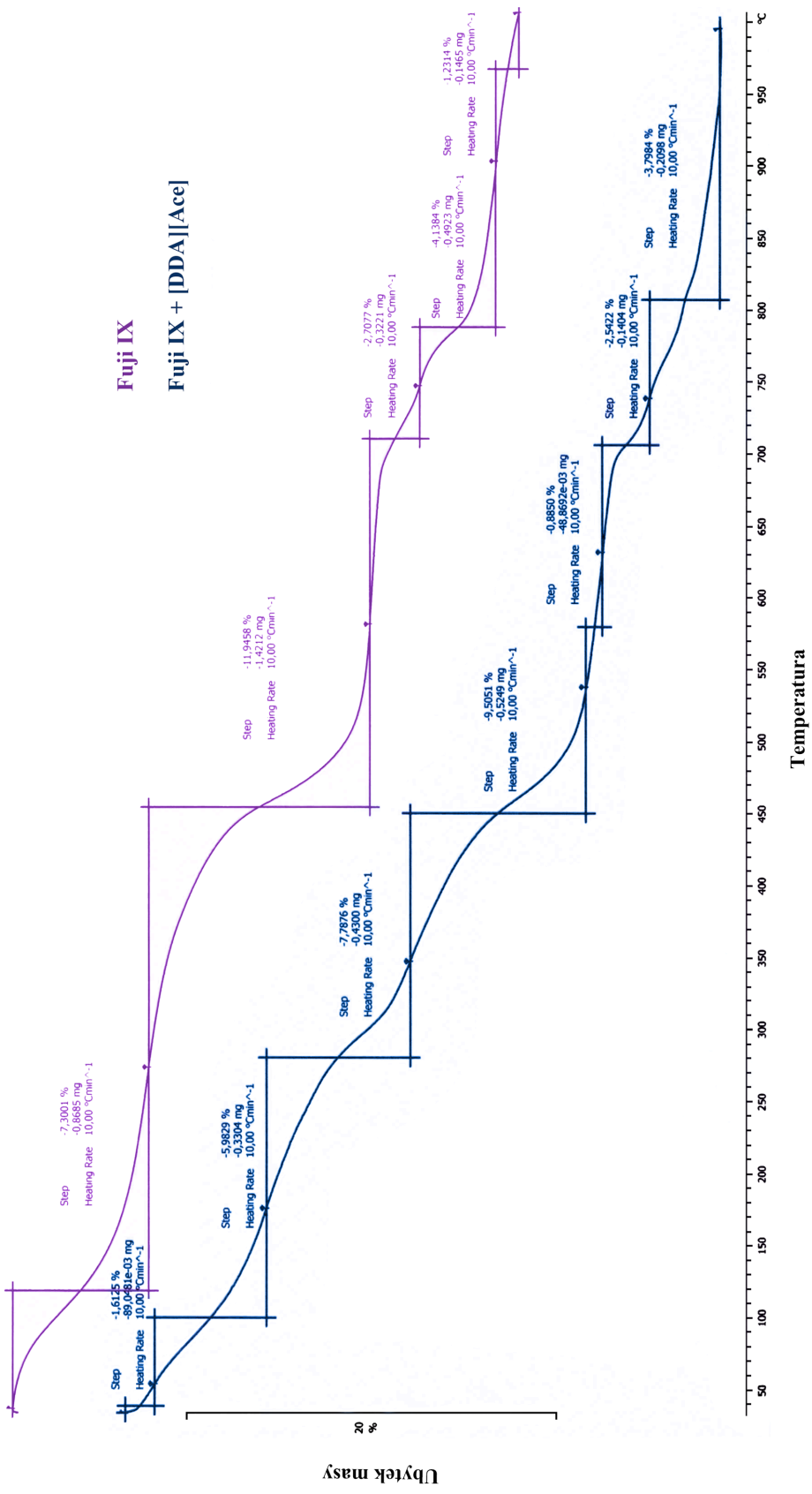
ciecz jonowa / szczep	MIC			MBC/MFC		
	[DDA][Cl]	[DDA][Ace]	[DDA][Sach]	[DDA][Cl]	[DDA][Ace]	[DDA][Sach
S. aureus	2	8	8	31,2	31,2	16
***S. aureus* (MRSA)**	2	4	4	31,2	31,2	31,2
E. faecium	4	8	8	31,2	16	16
M. luteus	2	4	4	31,2	31,2	62,5
S. epidermidis	2	4	4	31,2	16	31,2
E. coli	8	16	16	31,2	16	31,2
K. pneumoniae	4	4	4	16	16	31,2
S. mutans	2	16	16	16	62,5	62,5
C. albicans	8	16	16	16	16	31,2
R. rubra	4	16	16	31,2	31,2	62,5

Tabela II. Wartości MIC, MBC oraz MFC w [μg/cm^3] dla badanych cieczy jonowych [DDA][Ace] i [DDA][Sach] oraz dla wzorcowego chlorku [DDA][Cl].

5.6. ANALIZA TERMICZNA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

Rycina 38. przedstawia stabilność termiczną cementu szklano-jonomerowego oraz jego formy modyfikowane cieczą jonową [DDA][Ace]. Cement szkło-jonomerowy – F IX rozpada się pod wpływem temperatury w inny sposób niż cement modyfikowany. Widoczny jest wspólny przebieg krzywych dla obu próbek, który dotyczy przedziału temperatur powyżej 450°C. Zmiany w przebiegu krzywych TG można zaobserwować w przedziale temperatur od 170 do 350°C co stanowi dowód obecność cieczy jonowej [DDA][Ace] w cemencie. Ubytek masy w podanym przedziale różni się pomiędzy grupą kontrolną a grupą badaną o około 6%. Zastosowana technika TG pozwala jakościowo ustalić obecność cieczy jonowej w cemencie.

Na podstawie wyników analizy termicznej można przyjąć, że w cemencie szkło-jonomerowym modyfikowanym [DDA][Ace] jest możliwa reakcja chemiczna pomiędzy anionem cieczy jonowej a grupą karboksylową występującą w kwasie poliakrylowym. Należy przyjąć, że użyte ciecze jonowe acesulfamian i sacharynian nie są obojętnymi wypełniaczami.



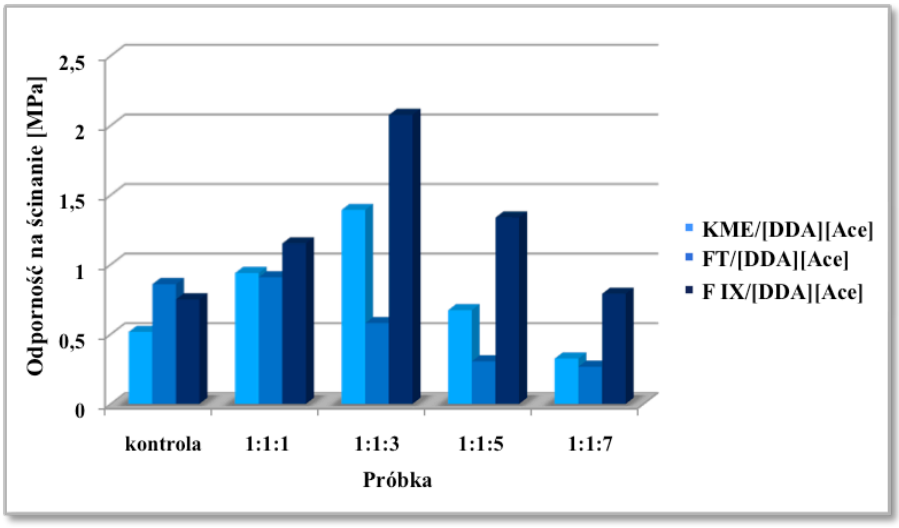
Rycina 41. Przebieg krzywych TG badanego materiału (F IX oraz F IX [DDA][Ace]).

5.7. ADHEZJA MODYFIKOWANYCH CEMENTÓW

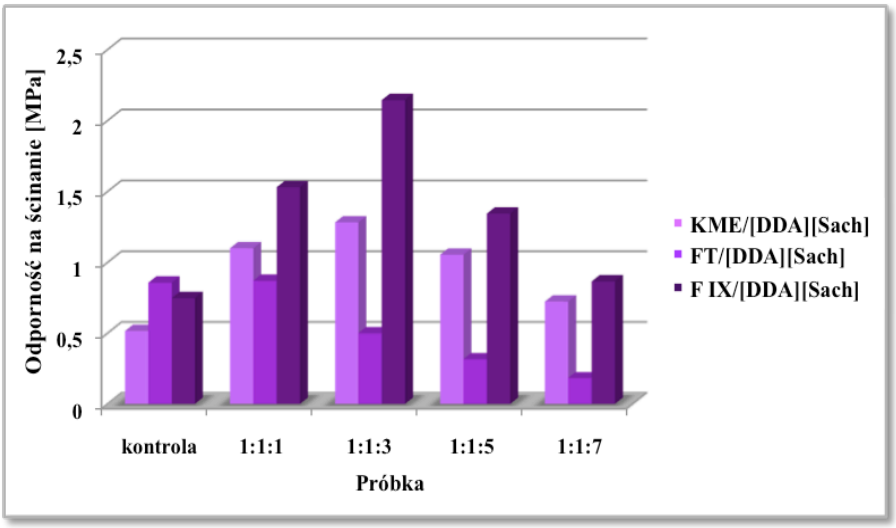
5.7.1. DO METALU

Wyniki siły wiązania do metalu przedstawiono w tabelach XIII i XIV, zamieszczonych w aneksie. Zebrano w nich wszystkie uzyskane wyniki poszczególnych pomiarów, wartości średnie oraz odchylenia standardowe.

Na rycinach 42. i 43. przedstawione są wartości średnie siły wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych do metalu. Widać na nich, iż niezależnie od rodzaju dodanej cieczy jonowej przebieg wykresów jest bardzo podobny. W przypadku KME oraz F IX obserwowano początkowo (dla proporcji 1:1:1 i 1:1:3) zwiększenie siły wiązania, natomiast dalsze zwiększenie ilości cieczy jonowej (proporcja 1:1:5 i 1:1:7) powodowało stopniowy spadek odporności na ścinanie badanego materiału. Natomiast w przypadku cementu szkło-jonomerowego FT, zwiększenie ilości cieczy jonowej, zarówno [DDA][Ace] jak i [DDA][Sach], doprowadza do zmniejszenia siły wiązania materiału do metalu.

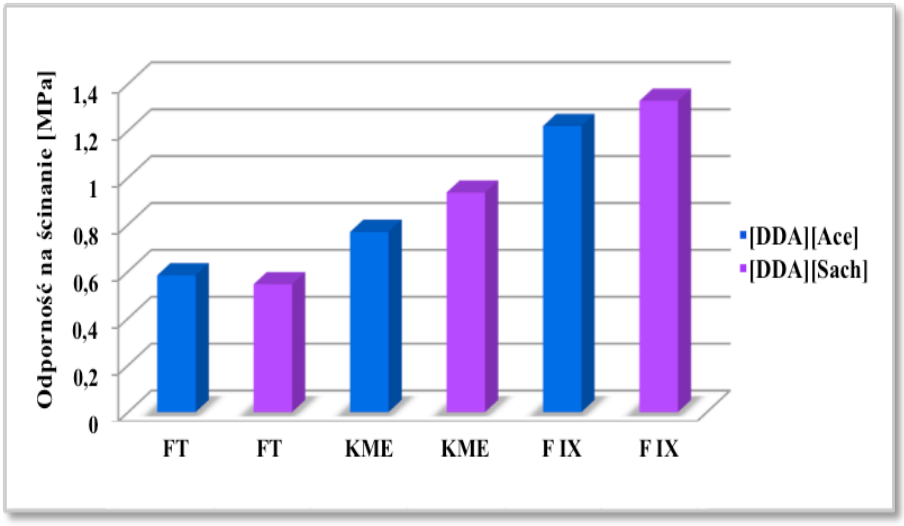


Rycina 42. Wartości średnie adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].



Rycina 43. Wartości średnie adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].

Badanie adhezji do metalu miało również na celu stwierdzenie, jaki rodzaj zjawiska fizycznego (adhezja, kohezja lub mieszane) doprowadzi do odklejenia się badanego materiału od powierzchni metalowej, podczas wykonywania testu odporności na ścinanie. Po dokładnym wizualnym przebadaniu cylindrów stopu stomatologicznego stwierdzono, iż w każdej grupie niezależnie, czy dodano ciecz jonową, czy nie, w przypadku czterech z sześciu próbek, pozostała niewielka ilość materiału na całej powierzchni stopu, na której materiał przylegał do metalu. Można przyjąć, że w większości przypadków doszło do kohezyjnego oderwania cementu modyfikowanego cieczami jonowymi, a w pozostałych przypadkach do adhezyjno-kohezyjnego modelu odrywania badanego materiału od powierzchni metalowej. Dowodzi to, iż cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczami jonowymi wykazują adhezję do metalu.



Rycina 44. Średnie wartości z wszystkich pomiarów adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) modyfikowanych cieczami jonowymi przedstawione w [MPa].

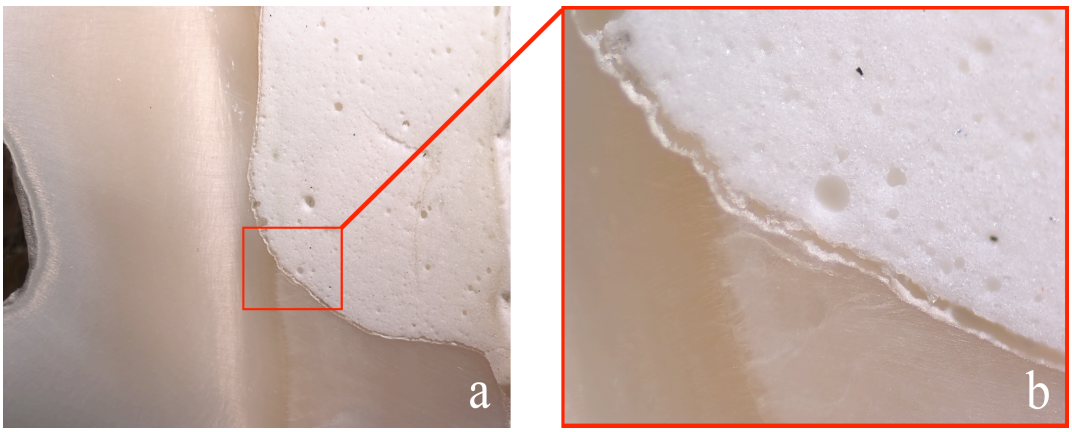
Analiza statystyczna wykazała istotność wszystkich analizowanych czynników. Siła wiązania jest uzależniona zarówno od zastosowanego materiału, cieczy jonowej jak i zastosowanej proporcji ($p<0.0001$). Ponadto zachodzi interakcja pomiędzy analizowanymi parametrami ($p<0.0001$).

Analizując wpływ zastosowanego cementu i cieczy jonowej stwierdzono istotne różnice pomiędzy wszystkimi układami: materiał – ciecz jonowa ($p<0.0001$). Najwyższą siłą wiązania do metalu charakteryzował się cement Fuji IX modyfikowany cieczą jonową [DDA][Sach] (ryc. 44), natomiast najniższą siłą wiązania charakteryzował się cement Fuji Triage modyfikowany cieczą jonową [DDA][Sach]. Zaobserwowano także interakcje pomiędzy rodzajem cementu a cieczą jonową. Dla materiału Fuji Triage obserwujemy wyższą siłę wiązania po dodaniu płynu [DDA][Ace], podczas gdy materiał Ketac Molar Easymix oraz Fuji IX osiągają wyższe siły wiązania po modyfikacji cieczą jonową [DDA][Sach]. Analiza statystyczna wyników adhezji materiału do metalu wykazała, iż różnice pomiędzy wynikami siły wiązania, uzyskanymi w obrębie grupy kontrolnej (1:1:0) są istotne statystycznie w zależności od zastosowanego materiału ($p<0.0001$). Z kolei różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla pozostałych przebadanych proporcji okazały się istotne statystycznie nie tylko wzgledem zastosowanego cementu, ale także rodzaju użytej cieczy jonowej do zmodyfikowania badanego materiału. Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji przedstawiono w tabeli XIX zamieszczonej w aneksie.

5.7.2. DO TKANEK ZĘBA

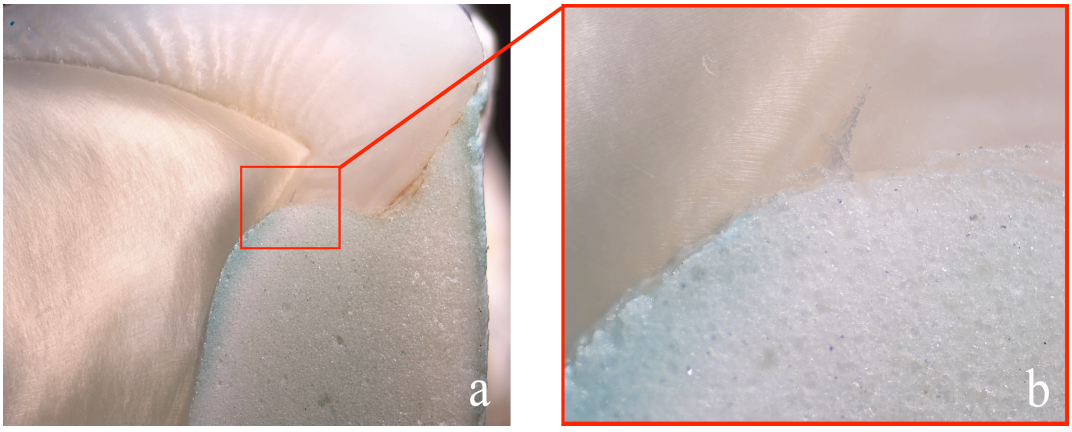
5.7.2.1. MATERIAŁ DO WYPEŁNIEŃ CZASOWYCH

W celu wstępnej oceny adhezji modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych wykonano fotografie mikroskopowe przedstawiające przekroje tkanek zęba i wypełnienia w obrębie koron zębów. Na rycinach 45 – 50 zaprezentowano zęby wypełnione zarówno konwencjonalnymi cementami szkło-jonomerowymi (KME i F IX), jak i cementami modyfikowanymi cieczami jonowymi. Ze względu na rodzaj użytej cieczy jonowej grupę badaną podzielono na zęby wypełnione badanym cementem zawierającym [DDA][Ace] oraz na cementy z [DDA][Sach]. Wszystkie zęby wypełnione cementami szkło-jonomerowymi modyfikowanymi cieczami jonowymi posiadały taką samą proporcję wagową składników – 1:1:1.



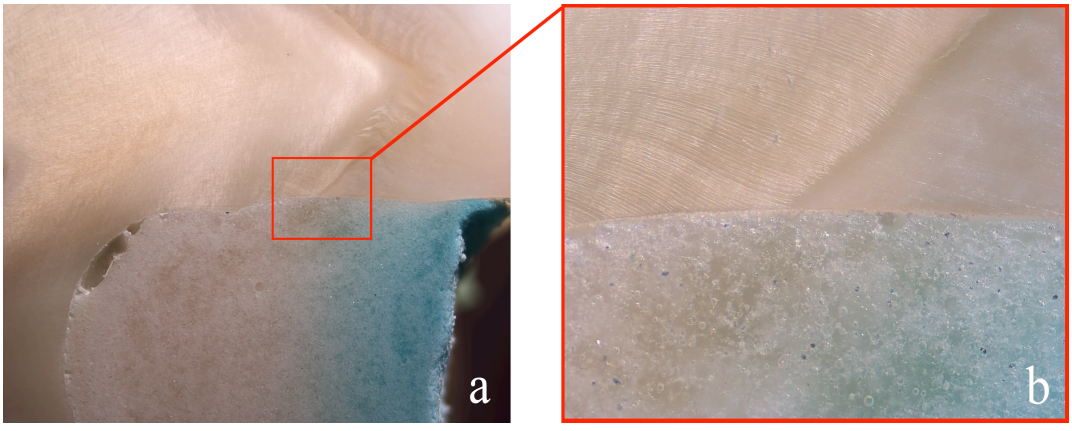
Rycina 45. Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i wypełnienia KME; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Na rycinie 45. przedstawiono fragment korony zęba trzonowego zawierające wypełnienie z grupy kontrolnej. Użytym cementem był materiał KME. Na rycinie „a" (powiększenie dwukrotne) widoczne jest, iż badany cement nie przebarwił się na zielony kolor barwnika – zieleni brylantowej, zawartej w wodzie. Ponadto widoczne są pęcherze powietrza zlokalizowane wewnątrz samego wypełnienia. Rycina „b" (powiększenie dziesięciokrotne) przedstawia fragment połączenia badanego wypełnienia ze szkliwem i zębiną. Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową wykazuje szczelne połączenie z tkankami zęba.



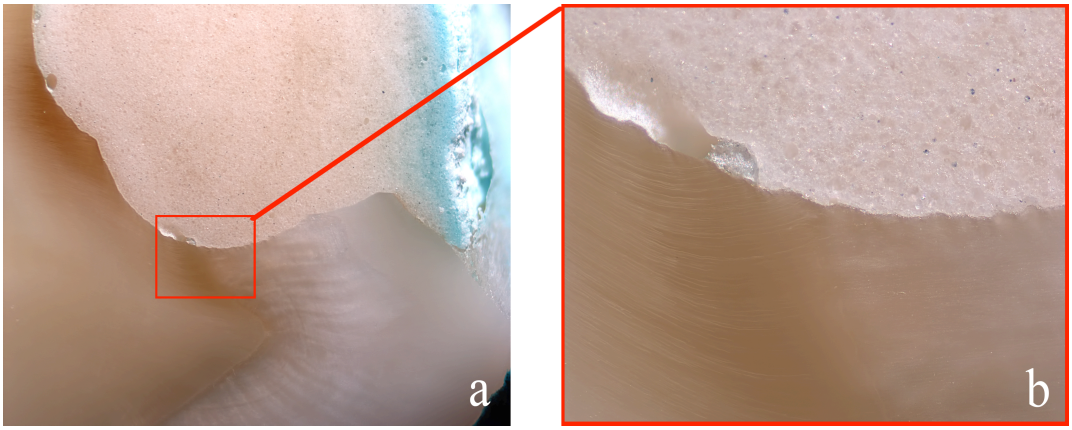
Rycina 46. Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i wypełnienia F IX; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 46. przedstawia fragment korony zęba przedtrzonowego z wypełnieniem, z konwencjonalnego cementu szkło-jonomerowego (grupa kontrolna). W tym przypadku użyto materiału F IX. Na rycinie „a" (powiększenie dwukrotne) widoczne jest, że powierzchnia cementu zabarwiła się na kolor barwnika spożywczego, zawartego w wodzie. Po prześledzeniu całego wypełnienia zauważono, że barwnika jest najwięcej na powierzchni żującej wypełnienia, gdzie cement miał bezpośredni kontakt z roztworem barwnika. Rycina „b" (powiększenie dziesięciokrotne) – przedstawia cement szkło-jonomerowy szczelnie przylegający do tkanek zęba. Świadczy to o tym, iż materiał wykazuje szczelność brzeżną.



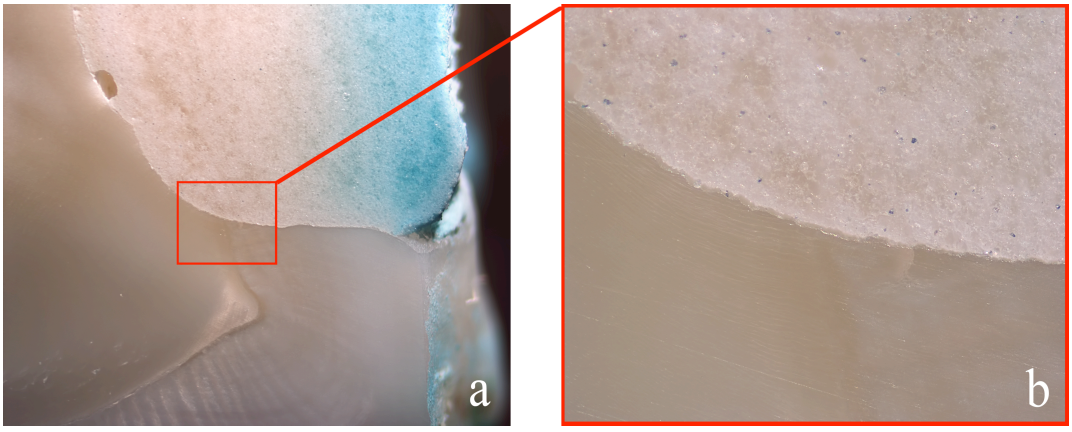
Rycina 47. Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia KME/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 47. prezentuje fragment korony zęba przedtrzonowego wypełnionego cementem szkło-jonomerowym (KME) modyfikowanym cieczą jonową [DDA][Ace]. Na rycinie „a" widoczne jest wyraźne przebarwienie na kolor zielony 1/3 górnej części wypełnienia. Spowodowane jest to faktem, iż materiał pochłonął niewielką ilość wody wraz z barwnikiem spożywczym. Pozostała część cementu nie została przebarwiona. Oprócz tego na zamieszczonym powiększeniu widoczny jest pęcherz powietrza pomiędzy wypełnieniem a zębiną. Do jego powstania doszło w trakcie zakładania wypełnienia. Wzdłuż dolnego brzegu wypełnienia a ścianą zęba nie obserwuje się obecności żadnej szczeliny. Na rycinie „b" przedstawiono powiększenie dziesięciokrotne w celu zobrazowania szczelności brzeżnej. Widoczne jest połączenie szkliwno-zębinowe oraz wypełnienie, które dokładnie i szczelnie przylega do ścian zęba.



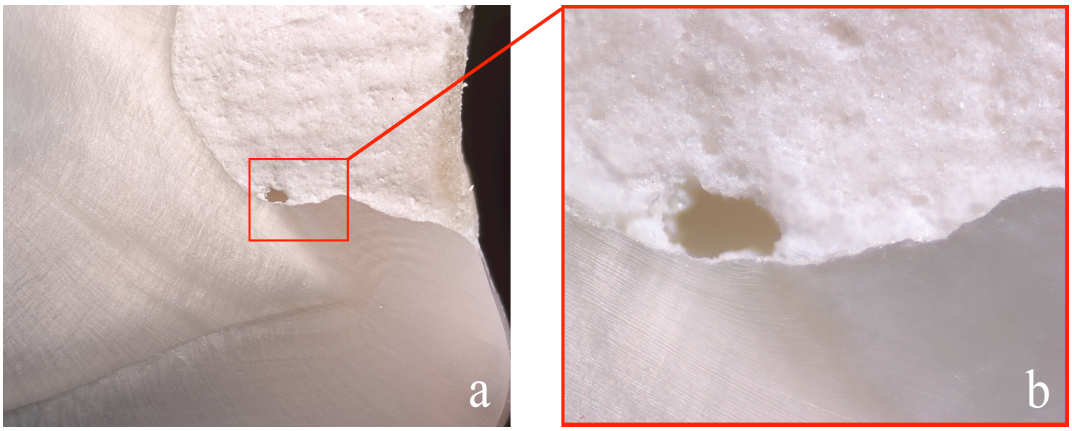
Rycina 48. Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia F IX/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 48. prezentuje fragment korony zęba trzonowego wypełnionego cementem szkło-jonomerowym (F IX) modyfikowanym cieczą jonową [DDA][Ace]. Na powiększeniu dwukrotnym widać, że materiał ten nieznacznie pochłonął wodę wraz z barwnikiem. Powierzchnia modyfikowanego wypełnienia uległa przebarwieniu na głębokość około 1 mm. W miejscu połączenia zębiny z modyfikowanym cementem widoczny jest pęcherz powietrza powstały podczas zakładania materiału. Na powiększeniu dziesięciokrotnym – rycina „b" – widoczne jest połączenie szkliwno-zębinowe oraz idealnie szczelny badany cement.



Rycina 49. Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia KME/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 49. ukazuje fragment korony zęba trzonowego wypełnionego cementem szkło-jonomerowym (KME) modyfikowanym cieczą jonową [DDA][Sach]. Widoczne jest przebarwienie wypełnienia w 1/3 górnej części, co świadczy o tym, iż badany cement wykazuje tendencję do chłonięcia wody. Na powiększeniu dziesięciokrotnym – rycina „b" – widoczne jest połączenie szkliwno-zębinowe oraz fragment wypełnienia. Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową [DDA][Sach] szczelnie przylega do tkanek zęba.



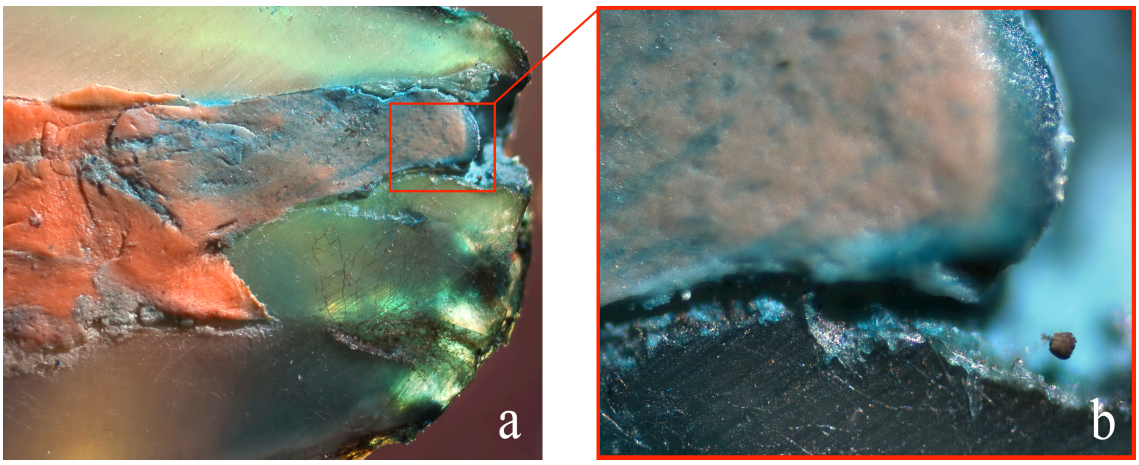
Rycina 50. Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia F IX/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 50. przedstawia fragment korony zęba trzonowego wypełnionego cementem szkło-jonomerowym (F IX) modyfikowanym cieczą jonową [DDA][Sach]. Na rycinie

„a” (powiększenie dwukrotne) wypełnienie nie przebarwiło się na kolor zielony pochodzący z barwnika spożywczego. Świadczy to o tym, że cement ten nie wykazuje tendencji do chłonięcia wody. Na powiększeniu dziesięciokrotnym – rycina „b” – zobrazowano połączenie szkliwno-zębinowe wraz z badanym cementem. W wypełnieniu, w miejscu połączenia z tkankami zęba widoczny jest pęcherz powierza. Poza tym artefaktem, wypełnienie dokładnie i szczelnie przylega do tkanek zęba.

5.7.2.2. USZCZELNIACZ KANAŁOWY

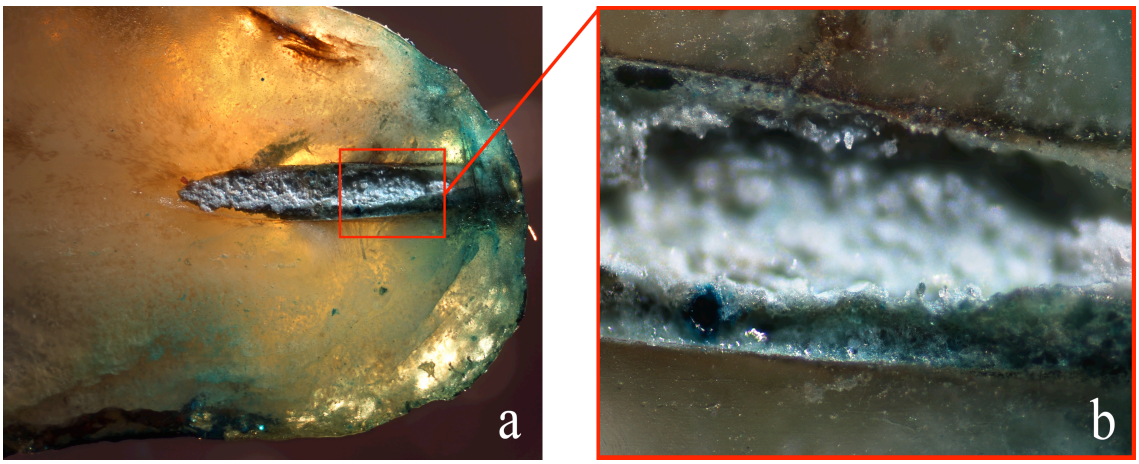
W celu wstępnej oceny adhezji modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych wykonano fotografie mikroskopowe przedstawiające przekroje przez wierzchołki zębów. Na rycinach 51 – 61 zebrano fotografie mikroskopowe przedstawiające przekroje prowadzone wzdłuż kanałów korzeniowych zębów wypełnionych badanymi materiałami z uwzględnieniem okolicy okołowierzchołkowej. Rycina 51 i 52 prezentuje uszczelniacze kanałowe zaliczone do grupy kontrolnej. Na pozostałych rycinach, od 53 do 58, przedstawione są uszczelniacze kanałowe na bazie cementu szkło-jonomerowego (Fuji Triage) modyfikowanego cieczą jonową [DDA][Ace] lub [DDA][Sach].



Rycina 51. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z uszczelniaczem kanałowym – Apexit; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

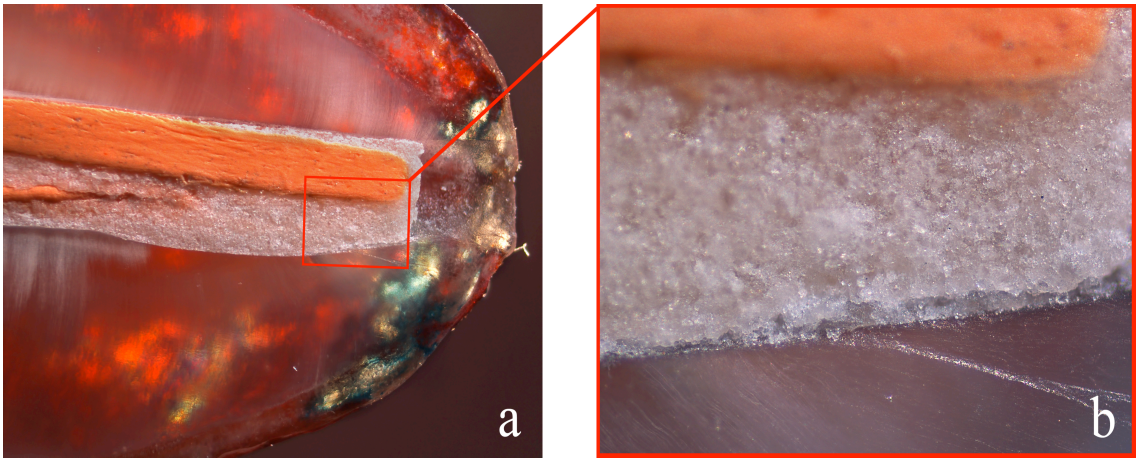
Rycina 51 prezentuje przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego górnego dwukanałowego. Ząb wypełniono metodą kondensacji bocznej gutaperki wraz z uszczelniaczem kanałowym na bazie wodorotlenku wapnia twardniejącego (Apexit).

Na powiększeniu dwukrotnym (rycina „a") widoczne są ćwieki gutaperkowe oraz uszczelniacz kanałowy. Użyty materiał uszczelniający uległ znacznemu rozpuszczeniu, a pozostały zabarwił się na zielony kolor pochodzący z barwnika spożywczego zawartego w wodzie. Na powiększeniu dziesięciokrotnym zaobserwowano szczelinę pomiędzy ścianą kanału a ćwiekiem gutaperkowym, oraz wypłukany uszczelniacz kanałowy. Ponadto na tym powiększeniu zauważono, że ze względu na brak szczelności wypełnienia endodontycznego, tkanki otaczające kanał korzeniowy wybarwiły się na kolor barwnika spożywczego.



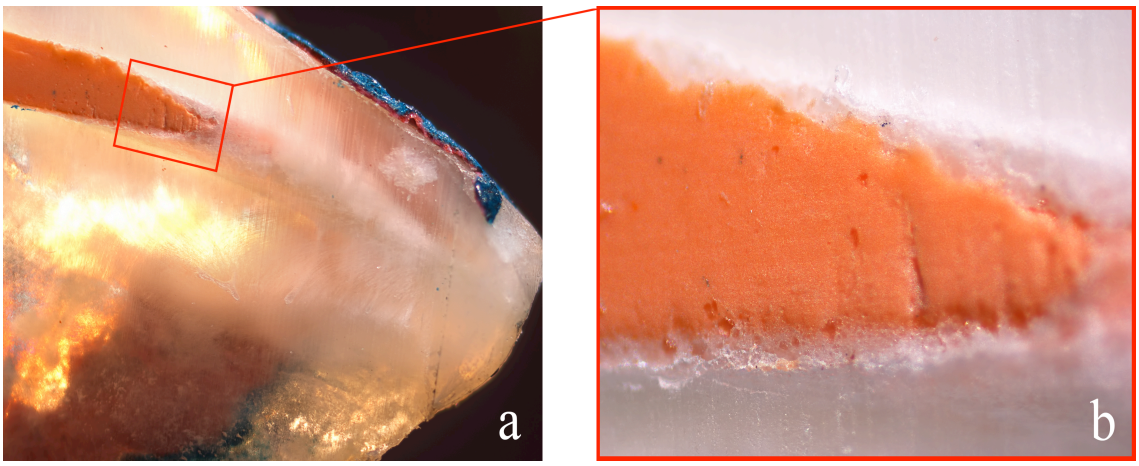
Rycina 52. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z uszczelniaczem kanałowym – AH+; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 52. ukazuje przekrój podłużny wierzchołka zęba przedtrzonowego górnego dwukanałowego. Kanały zęba wypełniono metodą kondensacji bocznej gutaperki z uszczelniaczem kanałowym. W przypadku tego zęba użyto uszczelniacza na bazie żywic syntetycznych – AH+. Na powiększeniu dwukrotnym (rycina „a") widać fragment kanału korzeniowego z zastosowanym uszczelniaczem kanałowym. Widoczny na rycinie materiał przyjął kolor barwnika spożywczego zawartego w wodzie, co świadczy o chłonięciu wody przez materiał uszczelniający. Z kolei na powiększeniu dziesięciokrotnym zauważono, że uszczelniacz kanałowy nie przylega od ścian kanału korzeniowego.



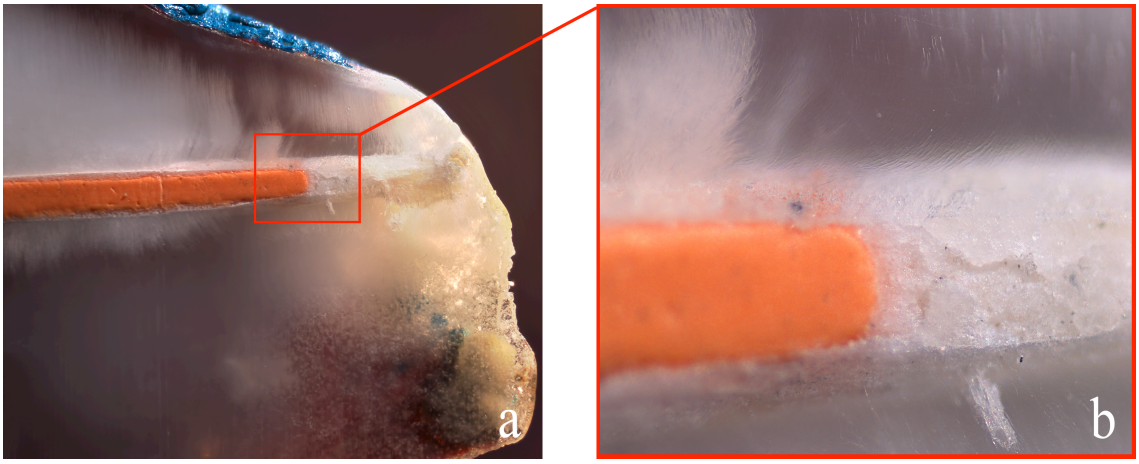
Rycina 53. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 53. przedstawia przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego dolnego jednokanałowego. Kanał korzeniowy zęba wypełniono metodą kondensacji bocznej gutaperki z badanym uszczelniaczem kanałowym na bazie cementu szkło-jonomerowego (FT) zmodyfikowanego cieczą jonową [DDA][Ace]. Na rycinie „a" widoczny jest kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi, a także uszczelniacz kanałowy. Zastosowany uszczelniacz kanałowy nie zaabsorbował koloru barwnika spożywczego. Na powiększeniu dziesięciokrotnym widać ponadto, że materiał dokładnie przylega do ścian kanału zęba. Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową szczelnie zamknął okolicę okołowierzchołkową.



Rycina 54. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

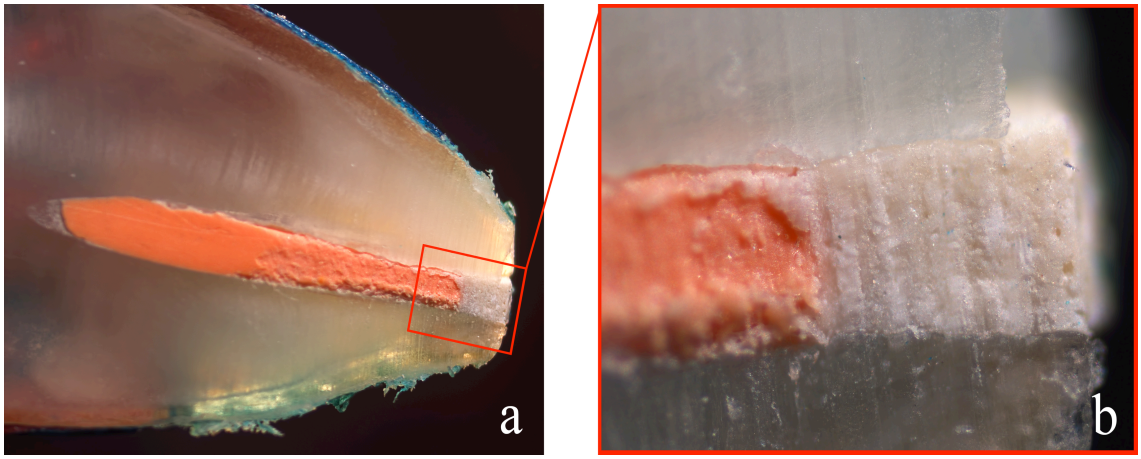
Rycina 54. prezentuje przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego górnego dwukanałowego. Ząb wypełniono metodą kondensacji bocznej gutaperki wraz z uszczelniaczem kanałowym na bazie cementu szkło-jonomerowego (FT) modyfikowanego cieczą jonową [DDA][Sach]. Widoczny jest jeden kanał korzeniowy wypełniony ćwiekiem gutaperkowym oraz fragment uszczelniacza kanałowego. Na uwagę zasługuje fakt, że modyfikowany uszczelniacz kanałowy nie przebarwił się na kolor barwnika spożywczego. Tkanki kanału korzeniowego również nie przebarwiły się na kolor zielony. Świadczy to o tym, że cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową szczelnie przylega do tkanek zęba, zamyka jego wierzchołek oraz nie chłonie wody. Powiększenie dziesięciokrotne przedstawia szczelne połączenie pomiędzy tkankami zęba a cementem oraz ćwiekiem gutaperkowym.



Rycina 55. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekiem gutaperkowym z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

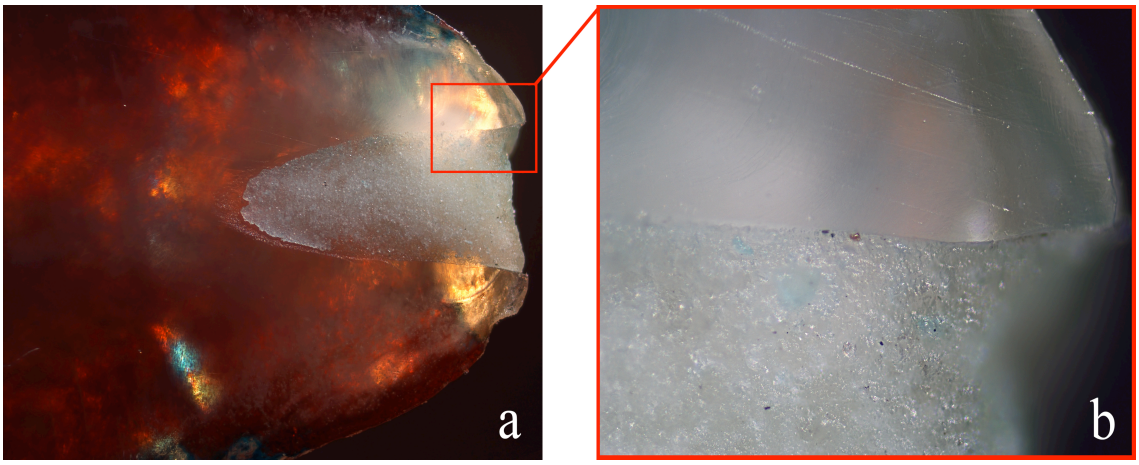
Rycina 55. obrazuje przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego górnego dwukanałowego. Kanały zęba przedtrzonowego wypełniono stosując metodę pojedyńczego ćwieka wraz z uszczelniaczem kanałowym – cement szkło-jonomerowy (FT) modyfikowany cieczą jonową [DDA][Ace]. Na rycinie „a” (powiększenie dwukrotne) widoczny jest cały wierzchołek zęba z kanałem wypełnionym ćwiekiem gutaperkowym wraz z zastosowanym uszczelniaczem kanałowym. Ponadto na rycinie „a” widać, że modyfikowany cement szczelnie zamknął okolicę okołowierzchołkową, gdyż nie doszło do wniknięcia barwnika do wnętrza kanału korzeniowego. Na powiększeniu dziesięciokrotnym widoczny jest koniec ćwieka gutaperkowego i część

wierzchołkowa kanału, która jest wypełniona badanym uszczelniaczem. Materiał szczelnie przylega do tkanek zęba i nie chłonie wody.



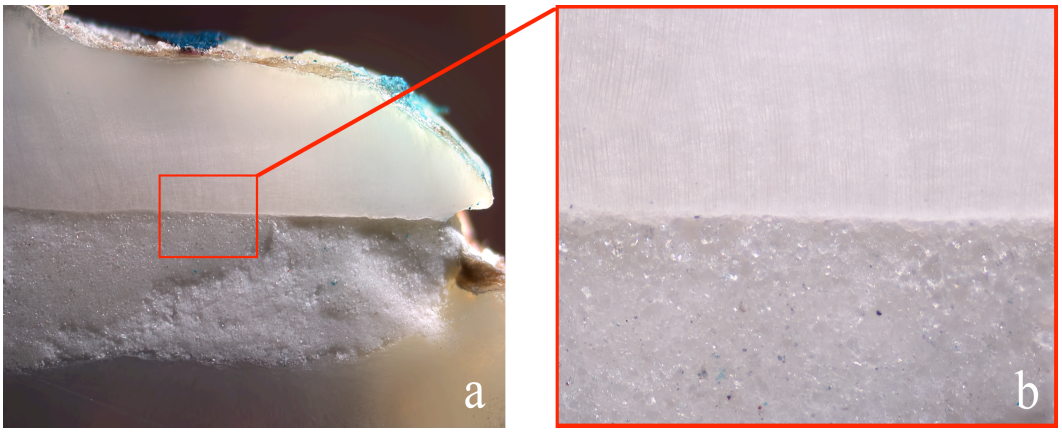
Rycina 56. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekiem gutaperkowym z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 56. przedstawia przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego dolnego jednokanałowego. Szlif wierzchołka zęba przedstawia fragment kanału korzeniowego wypełnionego ćwiekiem gutaperkowym i uszczelniaczem kanałowym – cement szkło-jonomerowy (FT) modyfikowany cieczą jonową [DDA][Sach]. Do wypełnienia kanału korzeniowego badanego zęba zastosowano metodę pojedyńczego ćwieka z uszczelniaczem kanałowym. Uszczelniacz kanałowy, w okolicy okołowierzchołkowej, nie przebarwił się na kolor barwnika występującego w wodzie. Ponadto na powiększeniu dziesięciokrotnym tego fragmentu widać wyraźnie, iż materiał szczelnie przylega do ścian kanału korzeniowego zęba. Brak widocznej szczeliny świadczy o tym, że materiał nie kurczy się, nie rozpuszcza się, w wodzie, a barwnik nie przenika w głąb tkanek.



Rycina 57. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Rycina 57. przedstawia szlif przeciętego wierzchołka zęba przedtrzonowego dolnego jednokanałowego. Kanał zęba przedtrzonowego dolnego wypełniono tylko uszczelniaczem kanałowym bez użycia ćwieka gutaperkowego. Na rycinie prezentującej cały wierzchołek widoczne jest szerokie ujście kanału korzeniowego wypełnionego tylko uszczelniaczem kanałowym. W przypadku tego zęba, jako uszczelniacza kanałowego zastosowano cement szkło-jonomerowy (FT) modyfikowany cieczą jonową [DDA][Ace] w proporcji 1:1:7. Doświadczalny materiał stomatologiczny nie przyjął barwy zieleni z barwnika spożywczego *brilliant green*, który był zawarty w wodzie. Na powiększeniu dziesięciokrotnym widoczny jest uszczelniacz kanałowy z fragmentem struktury zęba. Nie zaobserwowano szczeliny pomiędzy zastosowanym materiałem a ścianą kanału korzeniowego. Świadczy to idealnym połączeniu materiału z naturalnymi tkankami zęba.



Rycina 58. Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego, z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.

Na rycinie 58. widoczny jest przekrój podłużny przez wierzchołek zęba przedtrzonowego górnego dwukanałowego. Rycina prezentująca dwukrotne powiększnie przedstawia jeden z kanałów korzeniowych wypełniony w całości tylko uszczelniaczem kanałowym na bazie cementu szkło-jonomerowego (FT) modyfikowanego cieczą jonową [DDA][Sach]. Wyraźnie widać, że zastosowany uszczelniacz bardzo dobrze wypełnił cały kanał korzeniowy. Ponadto nie doszło do przebarwienia się materiału oraz ścian wewnątrz kanału korzeniowego. Świadczy to o tym, że materiał szczelnie przylega do struktur zęba i nie chłonie wody. Na powiększeniu dziesięciokrotnym widoczny jest fragment cementu szkło-jonomerowego zmodyfikowanego cieczą jonową oraz struktura zęba bez mikroszczeliny.

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Założeniem przedstawionej rozprawy doktorskiej było zbadanie, czy konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe można zmodyfikować poprzez dodanie nowego składnika – cieczy jonowej tak, aby uzyskać materiał spełniający wymagania stawiane uszczelniaczom kanałowym. Do badań wybrano ten konkretny rodzaj materiałów stomatologicznych ze względu na ich budowę chemiczną [9, 37, 45] oraz sposób wiązania – reakcję neutralizacji [9, 39, 53]. Istotne były również dobrze poznane właściwości fizykochemiczne, fizykomechanicze oraz szerokie zastosowanie cementów szkło-jonomerowych w stomatologii [7, 39, 85-89, 105]. Do badań wybrano trzy ogólnodostępne produkty; Ketac Molar Easymix (firmy 3M ESPE), Fuji Triage (firmy GC) oraz Fuji IX (firmy GC). Wybrano metodę zarabiania ręcznego ze względu na łatwość wprowadzenia modyfikatora.

Składnikiem modyfikującym były ciecze jonowe, które w ostatnich latach są szeroko wykorzystywane i znajdują już zastosowanie w naukach medycznych [20, 21]. Wybór cieczy jonowych podyktowany był ich strukturą chemiczną, właściwościami oraz wcześniejszym zastosowaniem [17]. Najważniejszymi właściwościami przemawiającymi za cieczami jonowymi była budowa jonowa, aktywność biologiczna przy zachowaniu niskiej szkodliwości wobec organizmów stałocieplnych oraz występowanie w stanie ciekłym w temperaturze umiarkowanej [17, 158-160]. Wybrano 18-cie cieczy jonowych należących do następujących grup: amoniowej, imidazoliowej, morfoliniowej oraz fosfoniowej. Następnie we wstępnych badaniach określono mieszalność tych cieczy z wybranymi cementami szkło-jonomerowymi. Ostatecznie wybrano acesulfamian didecylodimetyloamoniowy oraz sacharynian didecylodimetylo-amoniowy zaliczane do słodkich cieczy jonowych [224]. Toksyczność wymienionego acesulfamianu i sacharynianu jest już opisana w literaturze [212, 213].

Cementy szkło-jonomerowe w latach wcześniejszych były poddawane różnym modyfikacjom. W latach 70-tych dodano do proszku sproszkowane srebro w celu poprawienia wytrzymałości materiału [28]. W latach 90-tych płyn wzbogacono o syntetyczne żywice [16, 29], a na przełomie XX i XXI wieku dodano włókno szklane [33-36]. Nigdy wcześniej nie wprowadzono cieczy jonowych do materiałów stamatologicznych. Jednakże prekursorem tych związków był chlorek lub bromek

benzalkoniowy – związek bakteriobójczy, który jest składnikiem płukanek stomatologicznych [225, 226].

Połączenie cementu szkło-jonomerowego z wybranymi cieczami jonowymi było ważnym elementem badań. Po ustaleniu proporcji wszystkich trzech składników (proszek:płyn:ciecz jonowa) wybrano testy, jakimi zamierzano poddać modyfikowany cement. Ocenie poddano: odporność na ściskanie, mikrotwardość, rozpuszczalność w wodzie i w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego oraz czas wiązania, aktywność biologiczną, analizę termiczną oraz adhezję modyfikowanego cementu do metalu i do tkanek zęba.

Badanie odporności na ściskanie, które wykonano dla 792 próbek, miało na celu ustalenie, czy dodanie cieczy jonowej ma wpływ na odporność mechaniczną cementu. Było to pierwsze badanie z serii zaplanowanych, oceniające zmodyfikowany materiał. Okazało się, że dodatek cieczy jonowej – acesulfamianu czy sacharynianu didecylodimetyloamoniowego, doprowadziło do obniżenia odporności na ściskanie modyfikowanego materiału. Cementy szkło-jonomerowe charakteryzuje odporność na ściskanie w granicach 220 MPa [7, 89]. Po dodaniu jednej porcji słodkiej cieczy jonowej doszło do obniżenia wartości o średnio 84%. Może to sugerować, że wprowadzenie do cementu cieczy jonowej doprowadza do zachwiania relacji ilości proszku do płynu. W literaturze zwraca się uwagę na fakt, że wprowadzenie większej ilości proszku do materiału doprowadza do otrzymania cementu ze zwiększoną odpornością na ściskanie [227]. Przeprowadzone badania przez Aratani i współpracowników [228] dowiodły, że zwiększanie ilości płynu dwukrotnie lub trzykrotnie w przypadku cementu szkło-jonomerowego powoduje obniżone wartości odporności na ściskanie. Wykonane badania udowodniły, że cementy szkło-jonomerowe można modyfikować dodając do nich ciecze jonowe. Użyte ciecze jonowe – acesulfamian i sacharynian, powodowały obniżenie odporności na ściskanie proporcjonalnie do zastosowanego ich stężenia w cemencie. Odporność na ściskanie była pierwszym testem oceniającym nowo opracowane cementy. Dzięki przetestowaniu tak obszernej grupy próbek i otrzymaniu interesujących wyników, można było zawęzić pole badawcze przy następnych testach.

Mikrotwardość cementów szkło-jonomerowych zależy od proporcji proszku do płynu oraz wielkości cząsteczek proszku szklanego [229]. Wraz ze spadkiem ilości proszku wprowadzanego do płynu, a także wraz ze zmniejszeniem cząsteczek szkła,

mikrotwardość cementów maleje [230]. Wykonane badania pokazują, że obydwie słodkie ciecze jonowe w bardzo podobny sposób wpływają na cementy szkło-jonomerowe. Podobne wnioski, jak w przypadku odporności na ściskanie, można wyciągnąć w przypadku mikrotwardości. Dodanie badanej słodkiej cieczy jonowej do cementów Ketac Molar Easymix, Fuji Triage i Fuji IX powoduje znaczne obniżenie ich mikrotwardości. Spadek wartości mikrotwardości jest odwrotnie proporcjonalny do ilości wprowadzonej słodkiej cieczy jonowej. Wartości mikrotwardości dla cementu o składzie – 1 porcja proszku do 1 porcji płynu do 3 porcji słodkiej cieczy jonowej malała o 90%. Dalszy dodatek słodkiej cieczy jonowej powoduje spadek o 97,5%. Należy zaznaczyć, że po zwiększeniu ilości płynu cementu dochodziło do nieznacznego wzrostu o około 4 do 8 MPa odporności na ściskanie, jak i o około 3 do 15 HV mikrotwardości. Wykonane badania na 576 próbkach są zgodne z wynikami badań Crispa i współpracowników [231]. Wykazali oni, że stosowane proporcje ilości proszku do płynu mają bardzo duże znaczenie w otrzymaniu materiału o odpowiednich właściwościach fizykomechanicznych.

Ważnym badaniem z punktu widzenia klinicznego jest rozpuszczalność materiałów stomatologicznych [232]. Badanie rozpuszczalności modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego przeprowadzono w wodzie i kwasie mlekowym. Ocena rozpuszczalności w wodzie miała na celu sprawdzenie, czy cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową jest stabilny w warunkach wodnych oraz czy absorbuje płyn [233]. Badanie rozpuszczalności w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego wykonano w celu zweryfikowania, jak modyfikowany materiał zachowuje się w agresywnym środowisku jakim jest kwas mlekowy i czy nie dochodzi w nim do degradacji materiału [234, 235]. Otrzymane wyniki potwierdziły, że cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczami jonowymi nie rozpuszczają się w wodzie i w 88% roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6. Jednocześnie wykazano, że dochodzi do nieznacznego pochłaniania przez te cementy wody, co tym samym wiąże się z nieznacznym pęcznieniem materiału. Chłonięcie wody oraz pęcznienie konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych jest znaną w literaturze cechą, która najsilniej manifestuje się w pierwszych 24 godzinach od zamieszania produktu [16, 106, 236]. W przypadku modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych pęcznienie oraz chłonięcie wody było najsilniejsze w pierwszych 24 godzinach. Wahało się ono zaledwie w

granicach od 3,3 do 6,5% (w wodzie), a 2,4 do 3,3% w przypadku 88% wodnego roztworu kwasu mlekowego. W trakcie przechowywania próbek dłużej niż 24 godziny, pęcznienie materiału zmniejszało się. Ponadto odnotowano, że cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową przechowywany w wodzie chłonął nieznacznie więcej wody niż w przypadku przechowywania w kwasie mlekowym.

Czas wiązania cementów stomatologicznych jest ważnym czynnikiem, od którego zależy, jakie będzie dalsze zastosowanie tego materiału [25]. Krótki czas wiązania jest pożądany w przypadku cementów przeznaczonych do wypełnień. Z kolei uszczelniacze kanałowe muszą mieć odpowiednio długi czas wiązania [237]. Obecność słodkiej cieczy jonowej w cementach Ketac Molar Easymix, Fuji Triage i Fuji IX powoduje zmianę czasu wiązania. Zmiany są różne i zależą od rodzaju użytego cementu. Dla FT zaobserwowano duże zmiany, czas wiązania wydłużył się z 2 do 20 minut. Natomiast dla F IX wydłużenie czasu wiązania było niewielkie i mieściło się w przedziale od 2 minut i 35 sekund do 4 minut i 40 sekund. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że wzrost ilości słodkiej cieczy jonowej w modyfikowanym cemencie doprowadza do wydłużania czasu wiązania cementu. Trzykrotny wzrost ilości acesulfamianu didecylodimetyloamoniowego dodanego od cementu doprowadza do nieznacznego wydłużenia czasu wiązania. Natomiast siedmiokrotne zwiększenie ilości doprowadziło do wydłużenia czasu wiązania Fuji Triage nawet do 20 minut. W przypadku cementu Ketac Molar Easymix czas się wydłużył do 9 minut, a w przypadku Fuji IX maksymalnie do 4 minut i 30 sekund.

Ostateczne porównanie wpływu obu słodkiech cieczy jonowych na czas wiązania, wykonane na 576 próbkach dowiodło, że dodatek zarówno acesulfamianu jak i sacharynianu wydłużył czas wiązania cementów szkło-jonomerowych.

Według literatury [238, 239] wydłużony czas wiązania cementu szkło-jonomerowego doprowadza do zwiększenia kruchości materiału, zwiększonej sorpcji wody i do obniżenia właściwości mechanicznych. W przypadku cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych słodkimi cieczami jonowymi niektóre parametry zostały obniżone – odporność na ściskanie i mikrotwardość. Natomiast można powiedzieć, że po dodaniu słodkiej cieczy jonowych nie doszło do zwiększenia sorpcji wody przez modyfikowany materiał.

Otrzymanie przedstawionych powyżej wyników mogło by nasunąć przypuszczenie, iż badany materiał stomatologiczny mógł być mieszany w nieprawidłowy sposób. Wielu autorów zwraca uwagę, że stosunek proszku do płynu oraz szybkość zarabiania jest bardzo istotny w przypadku otrzymania prawidłowych wartości nie tylko odporności na ściskanie, ale także w przypadku innych badań [240-244]. W celu wyeliminowania nieścisłości takiego typu, każdą składową proporcji producenta (jedna porcja proszku do jednej kropli płynu) zważono oddzielnie na wadze analitycznej z dokładnością do 0,001 g. W przypadku słodkich cieczy jonowych oddzielnie zważono każdą krople. Ponadto wszystkie próbki były mieszane tą samą techniką, w pomieszczeniu o stałej temperaturze, a czas mieszania za każdym razem był równy 30 sekund. Ostatecznie otrzymano modyfikowany cement szkło-jonomerowy wzbogacony o słodką ciecz jonową, który jest materiałem stomatologicznym o zmienionych właściwościach.

Ciecze jonowe zawierające długie łańcuchy alkilowe wykazują aktywność względem mikroorganizmów [159, 160]. Dzięki tej aktywności modyfikowane cementy mogą dodatkowo być materiałami bioaktywnymi. Cementy szkło-jonomerowe poprzez uwalnianie jonów fluorkowych wykazują już działanie przeciwbakteryjne [245-249]. Przeprowadzone badania aktywności biologicznej acesulfamianu i sacharynianu didecylodimetyloamaniowego i porównane z grupą kontrolną chlorkiem didecylodimetyloamoniowym, znanym z wysokich właściwości bakteriobójczych [224], wykazały, że wybrane słodkie ciecze jonowe do modyfikacji materiału stomatologicznego są silnie aktywne względem bakterii i grzybów. Zmodyfikowany cement szkło-jonomerowy słodką cieczą jonową może mieć właściwości przeciwbakteryjne, a także przeciwgrzybicze. Planowane są dalsze badania, które umożliwią weryfikację tej hipotezy.

Zauważalne różnice pomiędzy grupą kontrolną, a badaną zachęciły do wykonania badania analizy termicznej – TG. Badanie analizy termicznej było wcześniej wykorzystywane do oceny cementów szkło-jonomerowych. TG stosowano do określenia charakteru proszku cementu [250], czy do oceny temperatury szkła materiału [240, 241]. Celem tego badania była ocena, czy cement szkło-jonomerowy modyfi-kowany cieczą jonową różni się, na poziomie chemicznym, od cementu konwen-cjonalnego oraz czy ciecze jonowe zmodyfikowały materiał stomatologiczny. Na podstawie wyników

analizy termicznej można przyjąć, że w zmodyfikowanym materiale acesulfamianem didecylodimetyloamoniowym możliwa jest reakcja chemiczna pomiędzy anionem cieczy jonowej a grupą karboksylową występującą w kwasie poliakrylowym. Należy przyjąć, że użyte ciecze jonowe jako acesulfamian i sacharynian didecylodimetyloamoniowe nie są obojętnymi wypełniaczami.

Wbudowanie się słodkich cieczy jonowych w strukturę cementu szkło-jonomerowego doprowadziło do powstania modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego. Ważnym aspektem, o którym należałoby wspomnieć jest fakt, iż wybrane ciecze jonowe są nisko toskycznymi substancjami chemicznymi [212, 213]. Dla porównania, stosowany w cementach kwas poliakrylowy o masie cząsteczkowej 40000 jednostek jest związkiem zalicznym do drugiego stopnia toksyczności według arkusza danych o bezpieczeństwie produktu. Monomery są związkami szeroko stosowanymi w stomatologii, na przykład metakrylan metylu (MMA), czy Bis-GMA, TEGDMA i HEMA. Są one bardziej toksyczne od polimerów, mimo że są zaliczane do tego samego, drugiego stopnia toksyczności według arkusza danych o bezpieczeństwie produktu, co jest związane z lotnym charakterem monomerów. Po spolimeryzowaniu monomery przechodzą w związki nielotne. Planowane jest wykonanie badania wpływu acesulfamianu i sacharynianu didecylodimetyloamoniowego na hodowlę komórkową fibroblastów, w celu określenia ich toksyczności miejscowej w stosunku do miazgi, tkanek okołowierzchołkowych i dziąsła.

Po wykonaniu wcześniejszych badań przystąpiono do sprawdzenia szczelności połączenia zmodyfikowanego cementu. Wszystkie cementy szkło-jonomerowe dostępne na rynku stomatologicznym wykazują naturalną adhezję do metali oraz szkliwa i zębiny, co zapewnia szczelność brzeżną względem tkanek zęba [251, 252]. W przypadku adhezji do metalu, którą zbadano przy pomocy testu odporności na ścinanie, wykazano, że słodka ciecz jonowa występująca w modyfikowanym cemencie szkło-jonomerowym poprawia zdolności przylegania materiału. Można przyjąć, że w większości przypadków doszło do kohezyjnego oderwania cementu, a w pozostałych przypadkach do adhezyjno-kohezyjnego modelu odrywania badanego materiału od powierzchni metalowej. Dowodzi to, iż cement szkło-jonomerowy modyfikowany słodką cieczą jonową wykazuje adhezję do metalu. Dzięki otrzymanym wynikom można stwierdzić, że dodanie od jednej do trzech porcji słodkiej cieczy jonowej

doprowadza do polepszenia przylegania materiału w stosunku do grupy kontrolnej od 0,1 do 0,8 MPa. Po dodaniu pięciu i więcej porcji słodkiej cieczy jonowej można zaobserwować tendencję do zmniejszenia adhezji do metalu, co jest powiązane z równoczesnym obniżeniem odporności na ściskanie. Najlepiej można to zaobserwować w przypadku Fuji Triage, gdzie może dojść do zmniejszenia adhezji nawet o 0,5 MPa. Pozostałe dwa cementy szkło-jonomerowe modyfikowane słodką cieczą jonową wykazały nieznacze obniżenie siły wiązania materiału z powierzchnią metalową.

Cementy szkło-jonomerowe posiadają różne zastosowania. Materiały przeznaczone do osadzania stałych prac protetycznych wykazują wyższą siłę wiązania do metalu niż materiały stosowane do wypełnień [253]. Należy zwrócić uwagę, że do badań użyto cementów o przeznaczeniu typowym do wypełnień lub stosowanych jako podkłady.

Przeprowadzono również wstępne testy szczelności połączenia konwencjonalnych jak i modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych ze szkliwem i zębiną. Adhezję do tkanek zęba podzielono ze względu na rodzaj wypełnienia. Pierwszą grupę stanowiły zęby wypełnione modyfikowanymi cementami szkło-jonomerowymi przeznaczonym do wypełnień czasowych. Drugą grupę stanowiły zęby wypełnione modyfikowanym materiałem przeznaczonym do uszczelniania kanałów. Materiały przeznaczone do wypełnień czasowych wykazują szczelne połączenie do szkliwa i zębiny. Na zdjęciach mikroskopowych widać wyraźnie, iż materiał idealnie przylega do ścian zęba i nie obserwuje się penetracji zielonego barwnika pomiędzy wypełnienie a ścianę zęba. Brak zabarwienia świadczy o tym, iż nie istnieje mikroszczelina pomiędzy materiałem eksperymentalnym a szkliwem i zębiną, a tym samym nie występuje mikroprzeciek. Należy również zwrócić uwagę, iż wypełnienia wykonane z modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych nie przebarwiły się wcale lub tylko nieznacznie na powierzchni, którą kontaktowały się z wodnym roztworem zieleni brylantowej. Cement szkło-jonomerowy KME modyfikowany obiema słodkimi cieczami jonowymi nie uległ przebarwieniu. W przypadku cementu szkło-jonomerowego F IX modyfikowanego sacharynianem didecylodimetylo-amoniowym widoczne jest, iż badany materiał nie pochłonął wody z barwnikiem jak miało to miejsce w przypadku cementu szkło-jonomerowego F IX modyfikowanego acesulfamianem didecylodimetylo-amoniowym. Ponadto cement F IX modyfikowany słodkimi cieczami jonowymi pochłaniał znacznie mniej wody w porównaniu do analo-gicznie modyfikowanego KME.

Zęby z drugiej grupy opracowano i wypełniono endodontycznie w celu oceny, czy modyfikowany materiał o proporcji 1:1:7 (proszek:płyn:ciecz jonowa) może być stosowany jako uszczelniacz kanałowy. Cementy szkło-jonomerowe modyfikowane słodkimi cieczami jonowymi, wykazując takie właściwości fizykomechaniczne i fizykochemiczne jakie zostały omówione powyżej, są materiałami posiadającymi pożądane właściwości dla uszczelniaczy kanałowych. Mają one niską odporność na ściskanie i mikrotwardość [254], długi czas wiązania [255], szczelne połączenie z tkankami zęba [256], nie rozpuszczaja się w wodzie [257] oraz bezpośrednio po zamieszaniu mają postać półpłynną.

Po porównaniu obrazów mikroskopowych kanałów zębów wypełnionych badanymi eksperymentalnymi uszczelniaczami kanałowymi z grupą kontrolną zaobserwowano znaczne różnice w szczelności brzeżnej. W grupie kontrolnej stwierdzono występowanie znacznej nieszczelności oraz przebarwienia materiału wypełniającego kanał. Wydaje się, iż materiały te są nieszczelne z powodu rozpuszczania się w wodzie (Apexit) oraz z powodu obkurczenia materiału (AH+). Ocena mikroskopowa wyników adhezji materiałów eksperymentalnych pozwoliła na stwierdzenie, że uszczelniacz kanałowy na bazie cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego słodkimi cieczami jonowymi jest pod tym względem materiałem spełniającym wymagania stawiane uszczelniaczom endodontycznym.

Wszystkie uszczelniacze kanałowe na bazie cementów szkło-jonomerowych, dostępne na rynku, są materiałami, które posiadają tą wadę, że po związaniu są bardzo twarde i bardzo trudne do usunięcia z kanału korzeniowego [258, 259]. Uszczelniacze kanałowe na bazie cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych słodkimi cieczami jonowymi, dzięki wyjątkowo niskiej odporności na zgniatanie oraz niskiej mikro-twardości są materiałami, które można łatwo usunąć z kanału korzeniowego w przypadku konieczności przeprowadzenia powtórnego leczenia endodontycznego.

Wszystkie badania zostały wykonane *in vitro*. Natomiast przed przystąpieniem do badań klinicznych należałoby wykonać więcej testów oraz badań oceniających możliwości zastosowania cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi. Otrzymane wyniki zachęcają do dalszych intensywnych badań nad wykorzystaniem cieczy jonowych w modyfikacji materiałów stomatologicznych.

7. WNIOSKI

Przeprowadzone, a następnie opisane w pracy badania doprowadziły do wyciągnięcia następujących wniosków:

1. Acesulfamian didecylodimetyloamoniowy i sacharynian didecylodimetyloamoniowy są słodkimi cieczami jonowymi, które można wykorzystać w celu połączenia z cementami szkło-jonomerowymi. Zmodyfikowany materiał stomatologiczny jest stabilnym chemicznie cementem szkło-jonomerowym modyfikowanym cieczą jonową.

2. Cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczami jonowymi w stosunku do konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych charakteryzują się zmienionymi właściwościami fizykochemicznymi i fizykomechanicznymi: obniżoną odpornością na ściskanie, zmniejszoną mikrotwardością, zmniejszoną rozpuszczalnością w wodzie i w kwasie mlekowym, wydłużonym czasem wiązania, większą siłą wiązania do metalu, a także szczelnym przyleganiem do szkliwa i zębyny.

3. Wstępna ocena przeprowadzona w warunkach *in vitro*, skłania do podjęcia dalszych badań potwierdzających możliwości praktycznego zastosowania tych materiałów jako uszczelniaczy kanałowych czy wypełnień czasowych.

8. PIŚMIENNICTWO

[1] Coppa A., Bondioli L., Cucina A., Frayer D.W., Jarrige C., Jarrige J.F., Quivron G., Rossi M., Vidale M., Macchiarelli R.: Early neolithic tradition of dentistry. *Nature*, 2006, 440, 755-756.

[2] Forshaw R.J.: The practice of dentistry in ancient Egypt, *Br. Dent. J.*, 2009, 206, 481-486.

[3] Knosp H., Holliday R.J., Corti C.W.: Gold in dentistry: alloys, uses and performance. *Gold Bulletin*, 2003, 36, 93-102.

[4] Donaldson J.A.: The use of gold in dentistry. An historical overview. Part II. *Gold Bulletin*, 1980, 13, 160-165.

[5] Schulein T.M.: Significant events in the history of operative dentistry. *J. Hist. Dent.*, 2005, 53, 63-72.

[6] Ferracane J.L.: Materials in dentistry: principles and applications. *Lippincott Wiliams and Wilkins*, 2001, 3-4.

[7] Chandra S., Chandra S., Chandra R.: A TB of dental material. *Jaypee*, 2007, 168-186.

[8] Bayne S.C.: Dental biomaterials: where are we and where are we going. *J. Dent. Educat.*, 2005, 69, 571-585.

[9] van Noort R.: Introduction to dental materials. *Mosby Elsevier*, 2007.

[10] Kohli A. Text book of endodontics. *Elsevier*, 2010, chapter 14, 189.

[11] Servais G.E., Cartz L.: Structure of zinc phosphate dental cement. *J. Dent.*, 1971, 50, 613-620.

[12] Leloup J.-M., Serraj S., Pauvert B., Terol A., Cluzel B., Margert J.: Chemical characterization of in vivo aged zinc polycarboxylate dental cements. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1998, 9, 493-496.

[13] Safwat E.M., Saniour S.H., Zaki D.Y., El-batran M.M., Mousa I.M.: Evaluation of an experimental zinc phosphate cement powder. *J. Am. Sci.*, 2011, 7, 264-268.

[14] Mayanagi G., Igarashi K., Washio J., Nakajo K., Domon-Tawaraya H., Takahashi N.: Evaluation of pH at the bacterial – dental cement interface. *J. Dent. Res.*, 2011, 90, 1446-1450.

[15] Stamboulis A., Hill R.G., Law R.V.: Characterization of the structure of calcium

alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). *Non-Cryst. Solids*, 2004, 333, 101-107.

[16] Mount G.J.: Buonocore memorial lecture. Glass-ionomer cements: past, present and future. *Oper. Dent.*, 1994, 19, 82-90.

[17] Wasserscheid P., Welton T.: Ionic liquids in synthesis. *Wiley-VCH*, Weinheim 2008.

[18] Koel M.: Ionic liquids in chemical analysis. *Taylor and Francis Group*, New York 2009.

[19] Petkovic M., Seddon K.R., Rebelo L.P.N., Pereira C.S.: Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1383-1403.

[20] Majewski P., Pernak A., Grzymisławski M., Iwanik K., Pernak J.: Ionic liquids in embalming and tissue preservation. Can traditional formalin-fixation be replaced safely? *Acta Histochem.*, 2003, 105, 135-142.

[21] Pernak A., Iwanik K., Majewski P., Grzymisławski M., Pernak J.: Ionic liquids as an alternative to formalin in histopathological diagnosis. *Acta Histochem.*, 2005, 107, 149-156.

[22] Wilson A.D., Kent B.E.: A new translucent cement for dentistry: the glass ionomer cement. *Brit. Dent. J.*, 1972, 132, 133-135.

[23] Wilson A.D., Kent B.E.: The glass-ionomer cement: a new translusent dental filling material. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1971, 21, 313.

[24] Wilson A.D., McLean J.W.: Glass ionomer cement. *Quintessence Publishing Co*, Chicago, 1988, chapter 2.

[25] Nagaraja Upadhya P., Kishore G.: Glass ionomer cement – the different generations. *Trends. Biomater. Artif. Organs*, 2005, 18, 158-165.

[26] Wilson A.D.: Alumino-silicate polyacrylic acid and related cements. *Brit. Polym. J.*, 1974, 6, 165-179.

[27] Crisp S., Wilson, A.D.: Reactions in glass-ionomer cements. 5. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid, *J. Dent. Res.*, 1976, 55, 1023-1031.

[28] Rajesh P., Kamath M.P.: Modification of glass ionomer cements. *Indian J. Dent. Res.*, 1999, 10, 92-94.

[29] McLean J.W., Nicholson J.W., Wilson A.D.: Proposed nomenclature for glass-

ionomer dental cements and related materials. *Quintessence Int.*, 1994, 25, 587-589.

[30] Uno S., Finger W.J., Fritz U.: Long-term mechanical characteristics of resin modified glass ionomer restorative materials. *Dent. Mater.*, 1996, 12, 64–69.

[31] Mitra S.B.: Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. *J. Dent. Res.*, 1991, 70, 72-74.

[32] Evans A.G., Zwez D.: The physics and mechanics of fibre- reinforced brittle matrix composites. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 3857-3896.

[33] Kobayashi M., Kon M., Miyai K., Asaoka K.: Strengthening of glass-ionomer cement by compounding short fibres with CaO-P2O5-SiO2-Al2O3 glass. *Biomaterials*, 2000, 21, 2051-2058.

[34] Kawano F., Kon M., Kobayashi M., Miyai K.: Reinforcement effect of short glass fibers with CaO–P2O5–SiO2–Al2O3 glass on strength of glass ionomer cements. *J. Dent.*, 2001, 29, 377-380.

[35] Lohbauer U., Walker J., Nikoleanko S., Warner J., Clare A., Petschelt A., Greil P.: Reactive fibre reinforced glass ionomer cements. *Biomaterials*, 2003, 24, 2901-2907.

[36] Xu H.H.K., Eichmiller F.C, Barndt P.R.: Effects of fiber length and volume fraction on the reinforcement of calcium phosphate cement. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2001, 12, 57-65.

[37] Schmalz G., Arenholt-Bindslev D.: Biocompatibility of dental materials. *Springer*, 2009, chapter 6.

[38] Brantley W.A., Eliades T.: Orthodontic materials. Scientific and clinical aspects. *Thieme*, 2000, chapter 9.

[39] Mount G.J.: An atlas of glass ionomer cements: a clinician's guide. *Martin Dunitz Ldt*, 2002.

[40] Barry T.I., Clinton D.J., Wilson A.D.: The structure of a glass-ionomer cement and its relationship to the setting process. *J. Dent. Res.*, 1979, 58, 1072-1079.

[41] Prentice L.H., Tyas M.J., Burrow M.F.: The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dent. Mater.*, 2004, 21, 505-510.

[42] Crowley C.M., Doyle J., Towler M.R., Rushe N., Hampshire S.: Influence of acid washing on the surface morphology of ionomer glasses and handling properties of

glass ionomer cements. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2007, 18, 1497-1506.

[43] Garg N., Garg A.: Textbook of operative dentistry. *Jaypee*, 2007, chapter 27.

[44] Raggio D.P., Bonifácio C.C., Bönecker M., Imparato J.P.P., de Gee A.J., van Amerongen W.E.: Effect of insertion method on Knoop hardness of high viscous glass ionomer cements. *Braz. Dent.J.*, 2010, 21, 439-445.

[45] Crisp S., Kent B.E., Lewis B.G., Ferner A.J., Wilson A.D.: Glass-ionomer cement formulations. II. The synthesis of novel polycarboxylic acid. *J. Dent. Res.*, 1980, 59, 1055-1063.

[46] Odian G.: Principles of polymerization. *Wiley-Interscience*, 2004.

[47] Tyas M.J.: Clinical evaluation of glass-ionomer cement restorations. *J. Appl. Oral Sci.*, 2006, 14, 10-13.

[48] Crisp S., Wilson A.D.: Formation of a glass-ionomer cement based on an lon-leachable glass and polyacrylic acid. *J. Chem. Technol. Biot.*, 1973, 23, 811-815.

[49] Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D.: Characterization of glass-ionomer cements 5. The effect of the tartaric acid concentration in the liquid component. *J. Dent.*, 1979, 7, 304-312.

[50] Hill R.G., Wilson A.D.: A rheological study of the role of additives on the setting of glass-ionomer cements. *J. Dent. Res.*, 1988, 67, 1446-1450.

[51] Prosser H.J., Richards C.P., Wilson A.D.: NMR spectroscopy of dental materials. II. The role of tartaric acid in glass–ionomer cements. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 1982, 16, 431-445.

[52] McCabe J.F., Walls A., Anderson J.N.: Applied dental materials. *Blackwell Munksgaard*, 2008.

[53] Nicholson J.W.: Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials*, 1998, 19, 485-494.

[54] McLean J.W., Gasser O.: Glass-cermet cements. *Quintessence Int*, 1985, 16, 333-343.

[55] O' Mahony A., Spencer P.: Core buildup materials and techniques. *J. Irish Dent. Assoc.*, 1999, 45, 84-90.

[56] DeWald J.P., Arcoria C.J., Ferracane J.L.: Evaluation of glass-cermet cores under cast crowns. *Dent. Mater.*, 1990, 6, 129-132.

[57] Kerby R.E., Bleiholder R.F.: Physical properties of stainless-steel and silver-

reinforced glass-ionomer cements. *J. Dent. Res.*, 1991, 70, 1358-1361.

[58] Chung K.H.: The properties of metal-reinforced glass ionomer materials. *J. Oral Rehabil.*, 1993, 20, 79-87.

[59] McLean J.W., Wilson A.D.: The clinical development of the glass ionomer cements: formulations and properties. *Aust Dent J.*, 1977, 22, 31-35.

[60] Krämer N., Frankenberger R.: Clinical performance of a condensable metal-reinforced glass ionomer cement in primary molars. *Brit. Dent. J.*, 2001, 190, 317-321.

[61] Williams J.A., Billington R.W., Pearson G.J.: Effect of moisture protective coatings on the strength of a modern metal-reinforced glass-ionomer cement. *J. Oral. Rehabil.*, 1998, 25, 535-540.

[62] Hse K.M.Y., Leung S.K., Wei S.H.Y.: Resin-ionomer restorative materials for children: A Review. *Aust. Dent. J.*, 1999, 44, 1-11.

[63] Mathis R.S., Ferracane J.L.: Properties of a glass ionomer/resin- composite hybrid material. *Dent. Mater.*, 1989, 5, 355-358.

[64] Wilson A.D.: Resin-modified glass ionomer cements. *Int. J. Prosthodont.*, 1990, 3, 425-429.

[65] Ellacuria J., Triana R., Soler I., Minguez N., Prado J., Cearra P., Garcia-Godoy F.: Development of glass ionomers. *Eur. J. Paediatr. Dent.*, 1999, 2, 59-66.

[66] Davidson C.L.: Advances in glass-ionomer cements. *J. Minim.Interv. Dent.*, 2009, 2, 3-14.

[67] de Gee A.J., van Duinen R.N.B., Werner A., Davidson C.L.: Early and long term wear of conventional and resin- modified glass ionomers. *J. Dent. Res.*, 1996, 75, 1613-1619.

[68] Attin T., Buchalla W., Kielbassa A.M., Hellwig E.: Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dent. Mater.*, 1995, 11, 359-362.

[69] Berzins D.W., Abey S., Costache M.C., Wilkie C.A., Roberts H.W.: Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition. *J. Dent. Res.*, 2010, 89, 82-86.

[70] Beriat N.C., Nalbant D.: Water absoption and HEMA release of resin-modified glass-ionomers. *Eur. J. Dent.*, 2009, 3, 267-272.

[71] Hübel S., Mejàre I.: Conventional versus resin-modified glass-ionomer cement for Class II restorations in primary molars. A 3-year clinical study. *Int. J. Paediatr. Dent.*, 2003, 13, 2-8.

[72] Lindstrom M., Alanko K., Keskinen H., Kanerva L.: Dentist's occupational asthma, rhinoconjunctivitis, and allergic contact dermatitis from methacrylates. *Allergy*, 2002, 57, 543-545.

[73] Mount G.J., Patel C., Makinson O.F.: Resin modified glass-ionomers: strength, cure depth and translucency. *Aust. Dent. J.*, 2002, 47, 339-343.

[74] Kinomoto Y., Torii M., Takeshige F., Ebisu S.: Comparison of polymerization contraction stresses between self- and light-curing composites. *J. Dent.*, 1999, 27, 383-389.

[75] Lopes L.G., Franco E.B., Pereira J.C., Mondelli R.F.L.: Effect of light-curing units and activation mode on polymerization shrinkage and shrinkage stress of composite resins. *J. Appl. Oral Sci.*, 2008, 16, 35-42.

[76] Tauböck T.T., Oberlin H., Buchalla W., Roos M., Attin T.: Comparing the effectiveness of self-curing and light curing in polymerization of dual-cured core buildup materials. *J. Am. Dent. Assoc.*, 2011, 142, 950-956.

[77] Fricker J.P.: A new self-cured resin-modified glass-ionomer cement for the direct bonding of orthodontic brackets in vivo. *Am. J. Orthod. Dentofac.*, 2006, 113, 384-386.

[78] Cho S.-Y., Cheng A.C.: A review of glass ionomer restorations in the primary dentition. *J. Can. Dent. Assoc.*, 1999, 65, 491-495.

[79] Millett D.T., Cummings A., Letters S., Roger E., Love J.: Resin-modified glass ionomer, modified composite or conventional glass ionomer for band cementation? — an in vitro evaluation. *Eur. J. Orthodont.*, 2003, 25, 609-614.

[80] Lohbauer U., Frankenberger R., Clare A., Petschelt A., Greil P.: Toughening of dental glass ionomer cements with reactive glass fibres. *Biomaterials*, 2004, 25, 5217-5225.

[81] Dolić O., Vojinović J., Obradović M., Sukara S., Kojić Z., Trtić N.: Application of composites, compomers and glass-ionomer cements in caries prevention on occlusal tooth surface. *Contemp. Materials*, 2010, 2, 169-174.

[82] Berg J.H.: Glass ionomer cements. *Pediatr. Dent.*, 2002, 24, 430-438.

[83] Yamamoto K., Kojima H., Tsutsumi T., Oguchi H.: Effects of tooth-conditioning agents on bond strength of a resin-modified glass–ionomer sealant to enamel. *J. Dent.*, 2003, 31, 13-18.

[84] Inoue S., Abe Y., Yoshida Y., De Munck J., Sano H., Suzuki K., Lambrechts P., Van Meerbeek B.: Effect of conditioner on bond strength of glass-ionomer adhesive to dentin/enamel with and without smear layer interposition. *Oper. Dent.*, 2004, 29, 685-682.

[85] Guida A., Hill R.G., Towler M.R., Eramo S.: Fluoride release from model glass ionomer cements. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2002, 13, 645-649.

[86] Arffin Z., Ngo H., McIntyre J.: Enhancement of fluoride release from glass ionomer cement following a coating of silver fluoride. *Aust. Dent. J.*, 2006, 51, 328-332.

[87] Forss H., Seppä L.: Studies on the effect of fluoride release by glass ionomers in the oral cavity. *Adv. Dent. Res.*, 1995, 9, 389-393.

[88] Frosten L.: Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials *in vitro*. *Scand. J. Dent. Res.*, 1990, 98, 179-185.

[89] Czarnecka B., Nicholson J.W., Limanowska-Shaw H.: Aktualne poglądy na adhezjęi przeciwpróchnicowe właściwości cementów szklano-jonomerowych. *Czas. Stomatol.*, 2003, 56, 60-74.

[90] Mickenautsch S., Yengopal V.: Caries-preventive effect of glass ionomer and resin-based fissure sealants on permanent teeth: An update of systematic review evidence. *BMC Res. Notes*, 2011, 4, 22.

[91] Yengopal V., Mickenautsch S., Bezerra A.C., Leal S.C..: Caries-preventive effect of glass ionomer and resin-based fissure sealants on permanent teeth: a meta analysis. *J. Oral Sci.*, 2009, 51, 373-382.

[92] Yengopal V, Mickenautsch S.: Caries-preventive effect of resin-modified glass-ionomer cement (RM-GIC) versus composite resin: a quantitative systematic review. *Eur. Arch. Peadiatr. Dent.*, 2011, 12, 5-14.

[93] Denner N., Heydecke G., Gerds T., Strub J.R.: Clinical comparison of postoperative sensitivity for an adhesive resin cement containing 4-META and a conventional glass-lonomer cement. *Int. J. Prosthodont.*, 2007, 20, 73-78.

[94] Drummond J.L., Lenke J.W., Randolph R.G.: Compressive strength comparison and crystal morphology of dental cements. *Dent Mater.*, 1988, 4, 38-40.

[95] Garcia L., Pires de Souza F., Toefilo J.M., Cestari A., Calefi P.S., Ciuffi K.J., Nassar E.J.: Synthesis and biocompatibility of an experimental glass ionomer cement prepared by a non-hydrolytic sol-gel method. *Braz. Dent. J.*, 2010, 21, 499-507.

[96] Lohbauer U.: Dental glass ionomer cements as permanent filling materials? — Properties, limitations and future trends. *Materials*, 2010, 3, 76-96.

[97] Mickenautsch S., Grossman E.S.: Atraumatic restorative treatmant (ART) – factors affecting success. *J. Minim. Interv. Dent.*, 2008, 1, 96-100.

[98] Czarnecka B., Limanowska-Shaw H., Nicholson J.W.: Microscopic evaluation of the interface between glass ionomer cements and tooth structures prepared by conventional drilling and the ART technique. *Quintessence Int.*, 2006, 7, 557-564.

[99] Czarnecka B.: The use of ART technique in modern dental practice: a personal view. *J. Dent.*, 2006, 34, 620.

[100] Wall A.W.G.: Glass polyalkenoate (glass-ionomer) cements: a review. *J. Dent.*, 1986, 14, 231-246.

[101] Causton B.E.: The physico-mechanical consequences of exposing glass ionomer cements to water during setting. *Biomaterials*, 1981, 2, 112-115.

[102] Eliades G., Eliades T., Brantley W.A., Watts D.C.: Dental Materials *In Vivo*. Aging and related phenomena. *Quintessence Books*, 2003.

[103] Francisconi L.F., Scaffa P.M.C., dos Santos Paes de Barros V.R., Coutinho M., Francisconi P.A.S.: Glass ionomer cements and their role in the restoration of non-carious cervical lesions. *J. Appl. Oral Sci.*, 2009, 17, 364-369.

[104] Eide R., Tveit A.B.: Finishing and polishing glass-ionomer cements. *Acta Odontol. Scand.*, 1990, 48, 409-413.

[105] Nicholson J.W.: Glass-ionomers in medicine and dentistry. *Proc. Inst. Mech. Eng. H.*, 1998, 212, 121-126.

[106] Susuki M., Jordan R.E.: Glass ionomer – composite sandwich technique. *J. Am. Dent. Assoc.*, 1990, 120, 55-57.

[107] Hewlett E.R., Mount G.J.: Glass ionomers in contemporary restorative dentistry – a clinical update. *CDA Journal*, 2003, 31, 483-492.

[108] Burgess J.O., Gallo J.R.: Treating root-surface caries. *Dent. Clin. N. Am.*, 2002, 46, 385-404.

[109] Corona S.A.M., Borsatto M.C., de Sá Rocha R.A.S., Palma-Dibb R.G.: Microleakage on class V glass ionomer restorations after cavity preparation with aluminum oxide air abrasion. *Braz. Dent. J.*, 2005, 16, 35-38.

[110] Grippo J.O.: Abfraction: a new classification of hard tissue lesions of teeth. *J. Esthet. Dent.*, 1991, 3, 14-19.

[111] Levitch L.C., Bader J.D., Shugars D.A., Heymann H.O.: Non-carious cervical lesions. *J. Dent.*, 1994, 22, 195-207.

[112] Grippo J.O., Simring M.: Dental "erosion" revisited. *J. Am. Dent. Assoc.*, 1995, 126, 619-630.

[113] Lee H.E., Lin C.L., Wang C.H., Cheng C.H., Chang C.H.: Stresses at the cervical lesion of maxillary premolar – a finite element investigation. *J. Dent.*, 2002, 30, 283-290.

[114] Hsu C.-Y.S., Donly K.J., Drake D.R., Wefel J.S.: Effect of Aged Fluoride-containing restorative materials on recurrent root caries. *J. Dent. Res.*, 1998, 77, 418-425.

[115] McComb D.: Systematic review of conservative operative caries management strategies. *J. Dent. Educ.*, 2001, 65, 1154-1161.

[116] Pyk N., Mejare I.: Tunnel restorations in general practice: influence of some clinical variables on the success rate. *Acta Odontol. Scand.*, 1999, 57, 195-200.

[117] Holst A., Brannstrom M.: Restoration of small proximal dentine lesions with the tunnel technique. *Swed. Dent. J.*, 1998, 22, 143-148.

[118] Lumley P.J., Fisher F.J.: Tunnel restorations: a long-term pilot study over a minimum of five years. *J. Dent.*, 1995, 23, 213-215.

[119] Pilebro E.C., van Dijken J.W.W., Stenberg R.: Durability of tunnel restorations in general practice: a three-year multicenter study. *Acta Odontol. Scand.*, 1999, 57, 35-39.

[120] Carvalho, T.S., et al.: The atraumatic restorative treatment approach: an "atraumatic" alternative. *Med. Oral. Patol. Oral Cir. Bucal.*, 2009, 14, 668-673.

[121] Rahimtoola S., et al.: Pain related to different ways of minimal intervention in the treatment of small caries lesions. *ASDC J. Dent. Child.*, 2000, 67, 123-127.

[122] Tyas M.J.: Cariostatic effect of glass ionomer cement: a five-year clinical study. *Aust. Dent. J.*, 1991, 36, 236-239.

[123] Yip H.K., Smales R.J.: Glass ionomer cements used as a fissure sealants with atraumatic restorative treatment (ART) approach: review of literature. *Int. Dent. J.*, 2002, 52, 67-70.

[124] Hichs J., Garcia-Godoy F., Donly K., Flaitz C.: Fluoride – releasing restorative materials and secondary caries. *J. Calif. Dent. Assoc.*, 2003, 31, 229-245.

[125] Hallgren A., Oliveby A., Twetman S.: Fluoride concentration in plaque adjacent to orthodontic appliances retained with glass ionomer cement. *Caries Res.*, 1993, 27, 51-54.

[126] Diaz-Arnold A.M., Wilcox L.R.: Restoration of endodontically treated anterior teeth: an evaluation of coronal microleakage of glass ionomer and composite resin materials. *J. Pros. Dent*., 1990, 64, 643-646.

[127] Czarnecka B., Limanowska-Shaw H., Hatton R., Nicholson J.W.: Ion release by endodontic grade glass-ionomer cement. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2007, 18, 649-652.

[128] Copeland J.L.: Transport properties in ionic liquids, Gordon and Breanch Science Publishers, *New York*, 1974.

[129] Wilkes J.S.: A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, 2002, 4, 73-80.

[130] Rây P.C., Rakshit J.N.: Nitrites of the alkylammonium bases: ethylammonium nitrite, dimethylammonium nitrite, and trimethylammonium nitrite. *J. Chem. Soc., Trans.*, 1911, 99, 1470-1475.

[131] Walden P.: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Russian Acad. Sci.*, 1914, 405-422.

[132] Hurley F.H., *patent USA*: 4 446 331, 1948; Wier T.P. Jr and Hurley F.H., *patent USA*: 4 446 349, 1948; Wier T.P. Jr, *patent USA*: 4 446 350, 1948.

[133] Seddon, K.R.: Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *Kinet. Catal.*, 1996, 37, 693-697.

[134] Hough W.L., Śmiglak M., Rodriguez H., Swatlowski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Rogers R.D.: The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.*, 2007, 31, 1429-1436.

[135] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T.: Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron*, 2011, 67, 4838-4844.

[136] Wasserscheid P., Keim W.: Ionic liquids - New 'solutions' for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3773-3789.

[137] Berthod A., Carda-Broch S.: Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate in CCC. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 383, 327-340.

[138] Earle M.J., Seddon K.R.: Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1391-1398.

[139] Olivier-Bourbiqou H., Magna L., Morvan D.: Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 373, 1-56.

[140] Welton T.: Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 2459-2477.

[141] Pârvulescu V.I., Hardacre C.: Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2615-2665.

[142] Plechkova N.V., Seddon K.R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 123-150.

[143] Sebesta R., Kmentová I., Toma S.: Catalysts with ionic tag and their use in ionic liquids. *Green Chem.*, 2008, 10, 484-496.

[144] Kubisa P.: Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 3-12.

[145] Han X., Armstrong D.W.: Ionic liquids in separations. *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1079-1086.

[146] Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö.: A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 43, 150-180.

[147] Martins M.A.P., Frizzo C.P., Moreira D.N., Zanatta N., Bonacorso H.G.: Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2015-2050.

[148] Winkel A., Reddy P.V.G., Wilhelm R.: Recent advances in the synthesis and application of chiral ionic liquids. *Synthesis*, 2008, 7, 999-1016.

[149] Imperato G., König B., Chiappe C.: Ionic green solvents from renewable resources. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 2007, 1049-1058.

[150] Feng L., Chen Z.I.: Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *J. Mol. Liquids*, 2008, 142, 1-5.

[151] Keglevich G., Baán Z., Hermecz I., Novák T., Odinets I.L.: The Phosphorus aspects of green chemistry: the use of quaternary phosphonium salts and 1,3-dialkylimidazolium hexafluorophosphates in organic synthesis. *Curr. Org. Chem.*, 2007, 11, 107-126.

[152] Lu J., Yan F., Texter J.: Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 431-448.

[153] Buszewski B., Studzińska S.: A review of ionic liquids in chromatographic and electromigration techniques. *Chromatographia*, 2008, 68, 1-10.

[154] Kosmulski M., Gustafsson J., Rosenholm J.B.: Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochim. Acta*, 2004, 412, 47-53.

[155] Pernak J.: Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku. *Przem. Chem.*, 2003, 82, 521-524.

[156] Wilkes J.S.: Properties of ionic liquids solvents for catalysis. *J. Mol. Catal.*, 2004, 214, 11-17.

[157] Okoturo O.O., Van der Noot T.J.: Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 568, 167-181.

[158] Pernak J., Czepukowicz A., Poźniak R.: New ionic liquids and their antielectrostatic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 2379-2383.

[159] Pernak J., Branicka M.: The properties of 1- alkoxymethyl-3-hydroxypirydinium and 1-alkoxymethyl-3-dimethylaminopirysdinium chlorides. *J. Surfactants. Deterg.*, 2003, 6, 119-123.

[160] Pernak J., Sobaszkiewicz K., Foksowicz-Flaczyk J.: Ionic liquids with symetrical dialkoxymethyl-substituted imidazolium cations. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 3479-3485.

[161] Pernak A.: Zastosowanie cieczy jonowych w diagnostyce histopatologicznej wybranych nowotworów głowy i szyi. *Rozprawa doktorska*, 2011.

[162] Pham T.P.T., Cho C.W., Yun Y.S.: Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, 2010, 44, 352-372.

[163] Pernak J., Rogoża J., Mirska I.: Synthesis and antimicrobial activities of new pyridinium and benzimidazolium chlorides. *Eur. J. Med. Chem.*, 2001, 36, 313-320.

[164] Pernak J., Sobaszkiewicz K., Mirska I.: Anti-microbial activities of ionic liquids.

Green Chem., 2003, 5, 52-56.

[165] Pernak J., Goc I., Mirska I.: Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion. *Green Chem.*, 2004, 6, 323-329.

[166] Pernak J., Feder-Kubis J.: Synthesis and properties of chiral ammonium-based ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 4441-4449.

[167] Morrissey S., Pegot B., Coleman D., Garcia M.T., Ferguson D., Quilty B., Gathergood N.: Biodegradable, non-bactericidal oxygen-functionalised imidazolium esters: a step towards greener ionic liquids. *Green Chem.*, 2009, 11, 475-483.

[168] Carson L., Chau P.K.W., Earle M.J., Gilea M.A., Gilmore B.F., Gorman S.P., McCann M.T., Seddon K.R.: Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chem.*, 2009, 11, 492-497.

[169] Busetti A., Crawford D.E., Earle M.J., Gilea M.A., Gilmore B.F., Gorman S.P., Laverty G., Lowry A.F., McLaughlin M., Seddon K.R.: Antimicrobial and antibiofilm activities of 1-alkyloquinolinium bromide ionic liquids. *Green Chem.*, 2010, 12, 420-425.

[170] Cho C.W., Pham T.P.T., Jeon Y.C., Vijayaraghavan K., Choe W.S., Yun Y.S.: Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*: Effect of alkyl-chain length. *Chemosphere*, 2007, 69, 1003-1007.

[171] Cho C.W., Pham T.P.T., Jeon Y.C., Yun Y.S.: Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*. *Green Chem.*, 2008, 10, 67-72.

[172] Pham T.P.T., Cho C.W., Min J., Yun Y.S.: Alkyl-chain length effects of imidazolium and pyridinium ionic liquids on photosynthetic response of *Pseudokirchneriella subcapitata*. *J. Biosci. Bioeng.*, 2008, 105, 425-428.

[173] Latała A., Nędzi M., Stepnowski P.: Toxicity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids towards algae. *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (green algae) and *Cyclotella meneghiniana*, *Skeletonema marinoi* (diatoms). *Green Chem.*, 2009, 11, 580-588.

[174] Latała A., Nędzi M., Stepnowski P.: Toxicity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids towards algae. *Bacillaria paxillifer* (a microphytobenthic

diatom) and *Geitlerinema amphibium* (a microphytobenthic blue green alga). *Green Chem.*, 2009, 11, 1371-1376.

[175] Pretti C., Chiappe C., Pieraccini D., Gregori M., Abramo F., Monni G., Intorre L.: Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.*, 2006, 8, 238-240.

[176] Wang S.H., Huang P.P., Li X.Y., Wang C.Y., Zhang W.H., Wang J.J.: Embryonic and developmental toxicity of the ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on goldfish. *Environ. Toxicol.*, 2010, 25, 243-250.

[177] Li X.Y., Zhou J., Yu M., Wang J.J., Pei Y.C.: Toxic effects of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on the early embryonic development of the frog *Rana nigromaculata*. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2009, 72, 552-556.

[178] Ranke J., Cox M., Müller A., Schmidt C., Beyersmann D.: Sorption, cellular distribution and toxicity of imidazolium ionic liquids in mammalian cells - Influence of lipophilicity. *Toxicol. Environ. Chem.*, 2006, 88, 273-285.

[179] Kumar R.A., Papaïconomou N., Lee J.M., Salminen J., Clark D.S., Prausnitz J.M.: *In vitro* cytotoxicities of ionic liquids: Effect of cation rings, functional groups, and anions. *Environ. Toxicol.*, 2009, 24, 388-395.

[180] Frade R.F.M., Matias A., Branco L.C., Afonso C.A.M., Duarte C.M.M.: Effect of ionic liquids on human colon carcinoma HT-29 and CaCo-2 cell lines. *Green Chem.*, 2007, 9, 873-877.

[181] Wilkes J.S, Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L.: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem*., 1982, 21, 1263-1264.

[182] Wilkes J.S., Zaworotko M.J.: Air and water stable 1-methyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1992, 965.

[183] Freemantle M.: Eyes on ionic liquids. *Chem. Eng. News,* 2000, 78, 37-50.

[184] Sheldon R.A., Lau R.M., Sorgedrager M.J., van Rantwijk F., Seddon K.R.: Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chem*., 2002, 4, 147-151.

[185] Gordon C.M.: New developments in catalysis using ionic liquids. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 222, 101-117.

[186] Erbeldinger M., Mesiano A.J., Russel A.J.: Enzymatic catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquid - An alternative to enzymatic catalysis in organic

solvents. *Biotechnol. Prog*., 2000, 16, 1129-1131.

[187] Kiełbasiński P., Albrycht M., Łuczak J., Mikołajczyk M.: Enzymatic reactions in ionic liquids: lipase-catalysed kinetic resolution of racemic, *P*-chiral hydroxymethanephosphinates and hydroxymethylphosphine oxides. *Tetrahedr. Asymmetr*., 2002, 13, 735-738.

[188] Eckstein M., Sesing M., Kragl U., Adlercreutz P.: At low water activity α-chymotrypsin is more active in an ionic liquid than in non-ionic organic solvents. *Biotechnol. Lett*., 2002, 24, 867-872.

[189] Nara S.J., Harjani J.R., Salunkhe M.M.: Lipase-catalysed transesterification in ionic liquids and organic solvents: a comparative study. *Tetrahedr. Lett*., 2002, 43, 2979-2982.

[190] Pandey S.: Analytical applications of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 556, 38-45.

[191] Koel M.: Ionic liquids in chemical analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem*., 2005, 35, 177-192.

[192] Ding J., Welton T., Armstrong D.W.: Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography *Anal. Chem*., 2004, 76, 6819-6822.

[193] Stalcup A.M., Cabovska B.: Ionic liquids in chromatography and capillary electrophoresis. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol*., 2004, 27, 1443-1459.

[194] He L.J., Zhang W.Z., Zhao L., Liu X., Jiang S.X.: Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrines by liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*., 2003, 1007, 39-45.

[195] Anderson J.L., Armstrong D.W.: High-stability ionic liquids: a new class of stationary phases for gas chromatography. *Anal. Chem*., 2003, 75, 4851-4858.

[196] Kaliszan R., Marszałł M.P., Markuszewski M.J., Bączek T., Pernak J.: Suppression of deleterious effect of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *J. Chromatogr. A*., 2004, 1030, 263-271.

[197] Zhang S., Zhang C.: Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chem.*, 2002, 4, 376-379.

[198] Formentín P., García H.: Ionic liquids as exceedingly convenient solvents for the Friedel–Crafts monoalkylation of electron-rich arenes with paraformaldehyde using

HCl as catalyst. *Catal. Lett.*, 2002, 78, 115-118.

[199] Pinkert A., Marsh K.N., Pang S., Staiger M.P.: Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 6712-6728.

[200] Fort D.A., Remsing R.C., Swatloski R.P., Moyna P., Moyna G., Rogers R.D.: Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chem.*, 2007, 9, 63-69.

[201] Hermanutz F., Gähr F., Uerdingen E., Meister F., Kosan B.: New developments in dissolving and processing of cellulose in ionic liquids. *Macromol. Symp.*, 2008, 262, 23-27.

[202] Vanoye L., Fanselow M., Holbrey J.D., Atkins M.P., Seddon K.R.: Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chem.*, 2009, 11, 390-396.

[203] Engel P., Mladenov R., Wulfhorst H., Jäger G., Spiess A.C.: Point by point analysis: how ionic liquid affects the enzymatic hydrolysis of native and modified cellulose. *Green Chem.*, 2010, 12, 1959-1966.

[204] Xu A., Wang J., Wang H.: Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. *Green Chem.*, 2010, 12, 268-275.

[205] Maciejewski H., Szubert K., Marciniec B., Pernak J.: Hydrosilylation of functionalised olefins catalysed by rhodium siloxide complexes in ionic liquids. *Green Chem.*, 2009, 11, 1045-1051.

[206] Pernak J., Goc I., Fojutowski A.: Protic ionic liquids with organic anion as wood preservative. *Holzforschung*, 2005, 59, 473-475.

[207] Li X., Geng Y., Simonsen J., Li K.: Application of ionic liquids for electrostatic control in wood. *Holzforschung*, 2004, 58, 280-285.

[208] Haixia S., Zaijun L., Ming L.: Ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for extraction of lead in environmental water samples with detection by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 2007, 159, 95-100.

[209] Shimojo K., Goto M.: Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes. *Anal. Chem.*, 2004, 76, 5039-5044.

[210] Smiglak M., Metlen A., Rogers R.D.: The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials — energetic examples from the ionic liquid Cookbook. *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1182-1192.

[211] Katritzky A.R., Singh S., Kirichenko K., Holbrey J.D., Smiglak M., Reichert W.M., Rogers R.D.: 1-Butyl-3-methylimidazolium 3,5-dinitro-1,2,4-triazolate: a novel ionic liquid containing a rigid, planar energetic anion. *Chem. Commun*., 2005, 7, 868-870.

[212] Jodynis-Liebert J., Nowicki M., Adamska T., Ewertowska M., Kujawska M., Petzke E., Konwerska A., Ostalska-Nowicka D., Pernak J.: Acute and subacute (28-Day) toxicity studies of ionic liquid, didecyldimethylammonium acesulfamate, in rats. *Drug and Chemical Toxicology*, 2009, 32, 395-404.

[213] Jodynis-Liebert J., Nowicki M., Murias M., Adamska T., Ewertowska M., Kujawska M., Piotrowska H., Konwerska A., Ostalska-Nowicka D., Pernak J.: Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethylammonium saccharinate, in rats. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, 57, 266-273.

[214] Hatrick C.D, Eakle W.S., Bird W.F.: Dental materials: clinical applications for dental assistants and dental hygienists. *Saunder Elsevier*, 2003, chapter 10.

[215] Craig R.G.: Mechanical properties. in restorative dental materials. *St. Louis Mosby*, 1997, 56-103.

[216] Combe E.C.: Notes on dental materials. *Pearson Professional Limited*, 1992, chapter 1.

[217] Hajmiragha H., Nokar S., Alikhasi M., Nikzad S., Dorriz H.: Solubility of three luting cements in dynamic artificial saliva. *J. Dent.*, 2008, 5, 95-98.

[218] Ballal S., Venkateshbabu N., Nandini S., Kandaswamy D.: An in vitro study to assess the setting and surface crazing of conventional glass ionomer cement when layered over partially set mineral trioxide aggregate. *J. Endodont.*, 2008, 34, 478-480.

[219] Kokorin A.: Ionic liquids: applications and perspectives. *InTech*, 2011, chapert 26.

[220] Pernak J., Smiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B., Pernak A., Zabielska-Matejuk J., Fojutowski A., Kita K., Rogers R.D.: Long alkyl chain

quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications. *Green Chem.*, 2006, 8, 798-806.

[221] Pernak J., Syguda A., Mirska I., Pernak A., Nawrot J., Prądzyńska A., Griffin S.T., Rogers R.D.: Choline derivative-based ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 6817-6827.

[222] Hibino Y., Kuramochi K., Hoshino T., Moriyama A., Watanabe Y., Nakajima H.: Relationship between the strength of glass ionomers and their adhesive to metals. *Dent. Mater.*, 2002, 18, 552-557.

[223] Carvalho T.S., van Amerongen W.E., de Gee A., Bönecker M., Sampaio F.C.: Shear bond strengths of three glass ionomer cements to enamel and dentine. *Med. Oral Patol. Oral Cir. Bucal.*, 2011, 16, 406-410.

[224] Hough-Troutman W.L., Smiglak M., Griffin S., Reichert W.M., Mirska I., Jodynis-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R.D., Pernak J.: Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-base salts. *New J. Chem.*, 2009, 33, 26-33.

[225] Cummins D., Creeth J.E.: Delivery of antiplaque agents from dentifrices, gels and mouthwashes. *J. Dent. Res.*, 1992, 71, 1439-1449.

[226] Pierce M.E., Tilden E.B.: Evaluation of antimicrobial agents. The germicidal activity of a synthetic detergent. *J. Dent. Res.*, 1945, 24, 259-266.

[227] Wong T.C.C., Bryant R.W.: Glass ionomer cements: dispensing and strength. *Aust. Dent. J.*, 1985, 30, 336-340.

[228] Aratani M., Pereira A.C., Correr-Sobrinho L., Coelho Sinhoreti M.A., Consani S.: Compressive strength of resin-modified glass ionomer restorative material: effect of P/L ratio and storage time. *J. Appl. Oral Sci.*, 2005, 13, 356-359.

[229] McKinney J.E., Antonucci J.M., Rupp N.W.: Wear and microhardness of glass-ionomer cements. *J. Dent. Res.*, 1987, 66, 1134-1139.

[230] Behr M., Rosentritt M., Loher H., Kolbeck C., Trempler C., Stemplinger B., Kopzon V., Handel G.: Changes of cement properties caused by mixing errors: The therapeutic range of different cement types. *Dental Materials*, 2008, 24, 1187-1193.

[231] Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D.: Characterization of glass-ionomer cements: 2. Effect of the powder-liquid ratio on the physical properties. *J. Dent.*, 1976, 4, 287-

290.

[232] Keyf F., Tuna S.H., Sen M., Safrany A.: Water sorption and solubility of different luting and restorative dental cements. *Turk. J. Med. Sci.*, 2007, 37, 47-55.

[233] Ali Abdul Wahab Razooki Al-Shekhli: Solubility of four dental luting cements. *J. Intern. Dent. Medical Res.*, 2010, 3, 104-107.

[234] Bapna M.S., Mueller H.J.: Relative solubilities of hybrid ionomers and compomers by acid impingement. *J. Oral Rehabil.*, 1999, 26, 786-790.

[235] Billington R.W., Williams J.A., Pearson G.J.: *In vitro* erosion of 20 commercial glass ionomer cements measured using the lactic acid jet test. *Biomaterials*, 1992, 13, 543-547.

[236] Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D.: Characterization of glass-ionomer cements: 6. A study of erosion and water absorption in both neutral and acidic media. *J. Dent.*, 1980, 8, 68-74.

[237] Nielsen B.A., Beeler W.J., Vy C., Baumgartner C.J.: Setting times of Resilon and other sealers in aerobic and anaerobic enviroments. *JOE*, 2006, 32, 130-132.

[238] McLean J.W., Wilson A.D., Prosser H.J.: Development after use of water hardening glass ionomer luting cements. *J. Prosthet. Dent.*, 1984, 52, 175-181.

[239] Atkinson A.S., Pearson G.J.: The evolution of glass ionomer cements. *Brit. Dent. J.*, 1985, 159, 335-337.

[240] Knox J., Jones M.L., Hubsch P., Middleton J.: The influence of orthodontic adhesive properties on the quality of orthodontic attachment. *Angle Orthod.*, 2000, 70, 241-246.

[241] Hill R.G., Goat C., Wood D.: Thermal analysis of a SiO_2─Al_2O_3─CaO─CaF_2 glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 778-785.

[242] Fleming G.J.P., Farooq A.A., Barralet J.E.: Influence of powder/liquid mixing ratio on the performance of a restorative glass-ionomer dental cement. *Biomaterials*, 2003, 24, 4173-4179.

[243] Nomoto R., McCabe J.F.: Effect of mixing methods on the compressive strength of glass ionomer cements. *J. Dent.*, 2001, 29, 205-210.

[244] Czarnecka B., Zieleniewska A., Dylewski Ł., Marcinowski M., Twarowska E., Alagierska A., Prylińska A.: Zależność odporności cementu szkło-jonomerowego na zgniatanie od sposobu jego przygotowania. *Czas. Stomatol.*, 2006, LIX, 388-

392.

[245] Shashibhushan K.K., Basappa N., Subba Reddy V.V.: Comparison of antibacterial activity of three fluorides- and zinc-releasing commercial glass ionomer cements on strains of mutans streptococci: an in vitro study. *J. Indian Soc. Pedod. Prev. Dent.*, 2008, 26, 256-261.

[246] da Silva R.C., Zuanon A.C., Spolidorio D.M., Campos J.A.: Antibacterial activity of four glass ionomer cements used in atraumatic restorative treatment. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2007, 18, 1859-1862.

[247] Wiegand A., Buchalla W., Attin T.: Review on fluoride-releasing restorative materials - fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. *Dent. Mater.*, 2007, 23, 343-362.

[248] Fisherman S.A., Tinanoff N.: Theeffect of acid and fluoride release on the antimicrobial properties of four glass ionomercement . *Pediatr.*, 1994, 16, 368-370.

[249] Davidovich E., Weiss E., Fuks A.B., Beyth N.: Surface antibacterial properties of glass ionomer cements used in atraumatic restorative treatment. *J. Am. Dent. Assoc.*, 2007, 138, 1347-1352.

[250] Cestari A., Avila L.R., Nassor E.C.O., dos Santos Periera P.F., Calefi P.S., Ciuffi K.J., Nakagaki S., Gomes A.C.P., Nassar E.J.: Characterization of the calcium-fluoroaluminosilicate glass prepared by a non-hydrolytic sol-gel route for future dental application as glass ionomer cement. *Mat. Res.*, 2009, 12, 139-143.

[251] Pryliński M., Piotrowski P.: Badanie siły wiązania wewnątrzustnych systemów do naprawy uzupełnień ceramiczno-metalowych. *Dent. Forum*, 2008, 36, 23-26.

[252] Øen J.O., Gjerdet N.R., Wisth P.J.: Glass ionomer cements used as bonding materials for metal orthodontic brackets. An in vitro study. *Eur. J. Orthodont.*, 1991, 13, 187-191.

[253] Tyas M.J., Burrow M.F.: Adhesive restorative materials: a review. *Aust. Dent. J.*, 2004, 49, 112-121.

[254] Khedmat S., Sedaghati M.: Comparison of the tensile bond strength of four root canal sealers. *J. Dent.*, 2006, 3, 1-5.

[255] Harcourt J.K., Moser J.B., Young A.R.: Working and setting times of root canal sealants determined by the oscillating rheometer. *Aust. Dent. J.*, 1981, 26, 292-298.

[256] Timpawat S., Harnirattisai C., Senawongs P.: Adhesion of a glass-ionomer root

canal sealer to the root canal wall. *J. Endod.*, 2001, 27, 168-171.

[257] Poggio C., Arciola C.R., Dagna A., Colombo M., Bianchi S., Visai L.: Solubility of root canal sealers: a comparative study. *Int. J. Artif. Organs*, 2010, 33, 676-681.

[258] Garg N., Garg A.: Textbook of endodontics. *Japee*, 2010, 278-279.

[259] Friedman S., Löst C., Zarrabian M., Trope M.: Evaluation of success and failure after endodontic therapy using a glass ionomer cement sealer. *J. Endod.*, 1995, 21, 384-390.

9. WYKAZ RYCIN I TABEL

RYCINY		
RYCINA 1	Struktury chemiczne kwasów występujących w płynie cementów szkło-jonomerowych.	str. 9
RYCINA 2	Kanapka zamknięta, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony.	str. 15
RYCINA 3	Kanapka otwarta, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony.	str. 16
RYCINA 4	Metoda tunelowa, na niebiesko – cement szkło-jonomerowy, na żółto – materiał złożony.	str. 17
RYCINA 5	Przykłady kationów.	str. 20
RYCINA 6	Przykłady anionów.	str. 21
RYCINA 7	Liczba publikacji dotyczących cieczy jonowych, ukazujących się na przestrzeni ostatnich lat.	str. 22
RYCINA 8	Możliwości zastosowania cieczy jonowych.	str. 28
RYCINA 9	Wzory strukturalne użytych w badaniach cieczy jonowych.	str. 35
RYCINA 10	Hydrofobowe ciecze jonowe – typ A.	str. 36
RYCINA 11	Słabo hydrofilowe ciecze jonowe – typ B.	str. 36
RYCINA 12	Hydrofilowe ciecze jonowe – typ C.	str. 37
RYCINA 13	Prawidłowy ruch wykonywany podczas mieszania materiału.	str. 40
RYCINA 14	Próbka nr 1, wysokość – 6 mm, średnica – 4 mm.	str. 41
RYCINA 15	Próbka nr 2, wysokość – 2 mm, średnica – 4 mm.	str. 41
RYCINA 16	Graficzne przedstawienie badania mikrotwardości.	str. 43
RYCINA 17	Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawione w [MPa].	str. 53
RYCINA 18	Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawione w [MPa].	str. 54
RYCINA 19	Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawione w [MPa].	str. 54

RYCINA 20	Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedsta-wione w [MPa].	str. 55
RYCINA 21	Wartości średnie odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmio-krotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawione w [MPa].	str. 55
RYCINA 22	Średnie wartości odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi nie zależnie od zastosowanej proporcji w [MPa].	str. 56
RYCINA 23	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomero-wych (KME, FT i F IX) w jednostkach Vikersa[HV].	str. 57
RYCINA 24	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomero-wych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] w jednostkach Vikersa[HV].	str. 58
RYCINA 25	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomero-wych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] w jednostkach Vikersa[HV].	str. 59
RYCINA 26	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomero-wych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] w jednostkach Vikersa[HV].	str. 60
RYCINA 27	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonomero-wych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] w jednostkach Vikersa[HV].	str. 60
RYCINA 28	Wartości średnie mikrotwardości cementów szkło-jonome-rowych modyfikowanych cieczami jonowymi (KME, FT i F IX) w zalezności od zastosowanej cieczy jonowej w jednostkach Vikersa [HV].	str. 61
RYCINA 29	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego KME w wodzie.	str. 62
RYCINA 30	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego FT w wodzie.	str. 63
RYCINA 31	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego F IX w wodzie.	str. 63
RYCINA 32	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego ceme-ntu szkło-jonomerowego KME przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.	str. 64

RYCINA 33	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego FT przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.	str. 65
RYCINA 34	Rozpuszczalność – zmiana masy [g] modyfikowanego cementu szkło-jonomerowego F IX przechowywanego w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH=2,6.	str. 65
RYCINA 35	Czas wiązania cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawiono w [min.].	str. 67
RYCINA 36	Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawiono w [min.].	str. 67
RYCINA 37	Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Ace] przedstawiono w [min.].	str. 68
RYCINA 38	Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających trzykrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawiono w [min.].	str. 69
RYCINA 39	Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) zawierających siedmiokrotną ilość cieczy jonowej [DDA][Sach] przedstawiono w [min.].	str. 69
RYCINA 40	Czas wiązania modyfikowanych cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) przedstawiono w [min.].	str. 70
RYCINA 41	Przebieg krzywych TG badanego materiału (F IX oraz F IX [DDA][Ace]).	str. 74
RYCINA 42	Wartości średnie adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 75
RYCINA 43	Wartości średnie adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 76
RYCINA 44	Średnie wartości z wszystkich pomiarów adhezji do metalu cementów szkło-jonomerowych (KME, FT i F IX) modyfikowanych cieczami jonowymi przedstawione w [MPa].	str. 77
RYCINA 45	Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i wypełnienia KME; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 78
RYCINA 46	Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i wypełnienia F IX; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 79

RYCINA 47	Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia KME[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 79
RYCINA 48	Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia F IX [DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 80
RYCINA 49	Przekrój podłużny korony zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia KME[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 81
RYCINA 50	Przekrój podłużny korony zęba trzonowego z uwzględnieniem zębiny, szkliwa i modyfikowanego wypełnienia F IX [DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 81
RYCINA 51	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z uszczelniaczem kanałowym – Apexit; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 82
RYCINA 52	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z uszczelniaczem kanałowym – AH+; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 83
RYCINA 53	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 84
RYCINA 54	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekami gutaperkowymi z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 84
RYCINA 55	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekiem gutaperkowym z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 85
RYCINA 56	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony ćwiekiem gutaperkowym z badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 86

RYCINA 57	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Ace]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 87
RYCINA 58	Przekrój podłużny przez korzeń zęba przedtrzonowego z uwzględnieniem wierzchołka; kanał korzeniowy wypełniony badanym uszczelniaczem kanałowym FT/[DDA][Sach]; powiększenie: a – 2x, b – 10x.	str. 88
TABELE		
TABELA I	Zestawione wybrane ciecze jonowe.	str. 34
TABELA II	Wartości MIC, MBC oraz MFC w [µg/cm^3] dla badanych cieczy jonowych [DDA][Ace] i [DDA][Sach] oraz dla wzorcowego chlorku [DDA][Cl].	str. 72
TABELA III	Odporność na ściskanie wyrażone w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 132
TABELA IV	Odporność na ściskanie wyrażone w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 133
TABELA V	Mikrotwardość wyrażona w [HV] cementów szkło-jonome-rowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 134
TABELA VI	Mikrotwardość wyrażona w [HV] cementów szkło-jonome-rowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 135
TABELA VII	Rozpuszczalność w wodzie wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 136
TABELA VIII	Rozpuszczalność w wodzie wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 137
TABELA IX	Rozpuszczalność w kwasie mlekowym wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 139
TABELA X	Rozpuszczalność w kwasie mlekowym wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 139

TABELA XI	Czas wiązania wyrażony w [min.] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 140
TABELA XII	Czas wiązania wyrażony w [min.] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 141
TABELA XIII	Adhezja do metalu wyrażona w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace].	str. 142
TABELA XIV	Adhezja do metalu wyrażona w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach].	str. 143
TABELA XV	Analiza statystyczna odporności na ściskanie, wartości w kolorze czerwonym są istosne statystycznie.	str. 144
TABELA XVI	Analiza statystyczna mikrotwardości, wartości w kolorze czerwonym są istosne statystycznie.	str. 145
TABELA XVII	Analiza statystyczna rozpuszczalności w wodzie i w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego, wartości w kolorze czerwonym są istosne statystycznie.	str. 146
TABELA XVIII	Analiza statystyczna czasu wiązania, wartości w kolorze czerwonym są istosne statystycznie.	str. 147
TABELA XIX	Analiza statystyczna adhezji do metalu, wartości w kolorze czerwonym są istosne statystycznie.	str. 148

10. STRESZCZENIE

W stomatologii zachowawczej, endodoncji i stomatologii dziecięcej coraz większą rolę w zastępowaniu utraconych tkanek zęba pełnią materiały na bazie cementów szkło-jonomerowych. Znajdują one zastosowanie jako podkłady pod wypełnienia ostateczne, wypełnienia tymczasowe, laki szczelinowe oraz uszczelniacze kanałowe.

Obecnie nie istnieje materiał, który spełniałby wszystkie wymagania, jakie stawiane są zarówno wypełnieniom ostatecznym zębów jak i uszczelniaczom endodontycznym.

W przypadku uszczelniaczy kanałowych stomatologia dysponuje wieloma rodzajami materiałów, z których każdy posiada jednak wady. Wydaje się, że obiecującym prekursorem idealnego uszczelniacza kanałowego są cementy szkło-jonomerowe, które powinny być biokompatybilne, bakteriostatyczne, wykazywać naturalną adhezję do tkanek zęba, nierozpuszczać się w wodzie i w kwasach organicznych, łatwo wprowadzić się do kanału korzeniowego, a po związaniu dać się z niego łatwo usunąć. Obecnie stosowane w leczeniu endodontycznym materiały te, są zbyt twarde po związaniu, co jest ich dużą wadą w przypadku konieczności powtórnego udrożnienia wypełnionego kanału zęba.

W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę modyfikacji cementów szkło-jonomerowych w celu stworzenia nowego materiału, który zachowując pożądane z punktu widzenia klinicznego cechy charakterystyczne dla cementów szkło-jonomerowych charakteryzowałby się również nowymi właściwościami. W tym celu postanowiono połączyć konwencjonalne cementy szkło-jonomerowe z cieczami jonowymi.

Ciecze jonowe, będące związkami organicznymi występujące w formie płynnej w temperaturze pokojowej, wykazują szereg cennych właściwości, które kwalifikują je jako modyfikatory cementów szkło-jonomerowych.

Założono, że materiał, który nazwano cementem szkło-jonomerowym modyfikowanym cieczami jonowymi, będzie się charakteryzował zmienionymi właściwościami mechanicznymi. Jednocześnie przyjęto, że adhezja do metali i tkanek zęba oraz rozpuszczalność w wodzie nie powinny ulec pogorszeniu. Założenie to oparto na fakcie, że właściwości mechaniczne materiału, takie jak odporność na ściskanie i

mikrotwardość, są między innymi pochodną proporcji proszku do płynu w cemencie. Zwiększenie ilości proszku w stosunku do płynu powoduje wzrost tych wartości. Poprzez dodanie trzeciego komponentu – cieczy jonowej, spodziewano się zmiany właściwości mechanicznych. Nie znano jednak jaki wpływ będzie miało dodanie cieczy jonowej do cementów szkło-jonomerowych na rozpuszczalność w wodzie i w kwasie mlekowym, a także na adhezję i siłę wiązania do metalu i tkanek zęba.

Cement szkło-jonomerowy modyfikowany cieczą jonową jest nowatorską koncepcją i w związku z tym nie ma doniesień literaturowych na temat jego właściwości.

Celem pracy było wyselekcjonowanie cieczy jonowych odpowiednich do połączenia z cementami szkło-jonomerowymi. Następnie oceniano właściwości fizykomechaniczne i fizykochemiczne cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi. Badano odporność na ściskanie, mikrotwardość, rozpuszczalność w wodzie i kwasie mlekowym, czas wiązania oraz adhezję do metali i tkanek zęba. Ostatnim celem pracy było ocena możliwości praktycznego zastosowania modyfikowanych cementów w stomatologii.

Do badań wybrano trzy materiały: Ketac Molar Easymix firmy 3M ESPE, Fuji Triage firmy GC oraz Fuji IX firmy GC. Następnie przeprowadzono selekcję cieczy jonowych, szukając w 18-tu cieczach jonowych potencjalnych modyfikatorów wybranych cementów. Ostatecznie wytypowano dwie ciecze jonowe – acesulfamian didecylodimetyloamoniowy [DDA][Ace] oraz sacharynian didecylodimetyloamoniowy [DDA][Sach], które są słodkimi cieczami jonowymi.

W wyniku połączenia konwencjonalnych cementów szkło-jonomerowych ze słodkimi cieczami jonowymi doprowadzono do otrzymania stabilnego materiału. Zostało to potwierdzone dzięki wykonaniu analizy termicznej cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego cieczą jonową [DDA][Ace].

Badania odporności na ściskanie cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczami jonowymi wykazały, że wzrost ilości cieczy jonowej doprowadza do osłabienia tej właściwości. Jednocześnie zwrócono uwagę, iż zwiększenie ilości dwu- i trzykrotne płynu cementu nieznacznie podwyższyło odporność na ściskanie.

Badanie mikrotwardości, wykonane pod mikroskopem świetlnym z

wykorzystaniem mikrotwardościomierza Anton Paar MHT-10 Microhardness Tester wykazało, że mikrotwardość materiału sukcesywnie malała wraz ze zwiększaniem się ilości słodkiej cieczy jonowej dodanej do cementu.

W celu zweryfikowania stabilności nowego materiału w środowisku wilgotnym cementy szkło-jonomerowe modyfikowane poddano badaniu rozpuszczalności w wodzie oraz w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego o pH równym 2,6. Cementy te okazały się materiałami nieulegającymi rozpuszczeniu i wykazały niewielką tendencję do pęcznienia w porównaniu z cementami konwencjonalnymi.

Badania czasu wiązania potwierdziły, że wraz ze zwiększaniem ilości słodkiej cieczy jonowej w cemencie szkło-jonomerowym czas wiązania się wydłuża.

Słodkie ciecze jonowe użyte w badaniach posiadają właściwości przeciw drobnoustrojom; zarówno przeciw bakteriom, jak i grzybom. Należy spodziewać się, że modyfikowany cement tymi cieczami będzie również aktywny wobec drobnoustrojów.

Kolejnym badaniem podkreślającym zmianę właściwości cementów szkło-jonomerowych po ich zmodyfikowaniu było badanie siły wiązania do metalu. Doświadczenie to wykazało, iż cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczami jonowymi charakteryzuje zwiększona siłą wiązania do metalu, w stosunku do konwencjonalnych cementów szkło-jonomerych,. Wykazano, że siła ta jest ściśle związana z zastosowaną proporcją cieczy jonowej.

Otrzymane cementy szkło-jonomerowe modyfikowane słodkimi cieczami jonowymi są materiałem posiadającym zmienione właściwości fizykomechaniczne i fizykochemiczne w porównaniu z dostępnymi cementami szkło-jonomerowymi.

Istotnym zadaniem było sprawdzenie, czy modyfikowany materiał będzie wykazywał szczelność połączenia z tkankami zęba. Cementy szkło-jonomerowe modyfikowane cieczami jonowymi w proporcji od 1:1:2 do 1:1:4 (proszek cementu:płyn cementu:ciecz jonowa) okazały się szczelne na całej długości wypełnienia ubytku w koronie zęba. Z kolei cementy o proporcji 1:1:7 zastosowane jako uszczelniacze kanałowe również wykazały idealne połączenie z tkankami zęba. Ponadto uszczelniacze kanałowe na bazie cementu szkło-jonomerowego modyfikowanego słodkimi cieczami jonowymi okazały się łatwe do wprowadzenia i w razie konieczności, łatwe do usunięcia z kanału korzeniowego.

Przeprowadzone badania nad cementami szkło-jonomerowymi

modyfikowanymi słodkimi cieczami jonowymi sugerują, że materiały te mogłyby być stosowane jako uszczelniacze kanałowe w leczeniu endodontycznym oraz jako wypełnienia czasowe w stomatologii zachowawczej.

11. ABSTRACT

In general dentistry, endodontics and in pedodontics, glass ionomer cements are becoming more and more popular in tooth restoration. They are used as a base under fillings, as permanent fillings, as temporary fillings, as fissure sealants and as root canal sealants.

Currently there is no such a material that would satisfy all possible requirements that are placed on both permanent fillings and endodontic sealants.

Dentistry features a lot of root canal sealants, however they all present a certain degree of disadvantages. It seems that a promising precursor of an ideal root canal sealant is glass ionomer cement, which should be biocompatible, bacteriostatic, presenting natural adhesion to tooth tissue, insoluble in water and in organic acids, easy to apply to the root canal and after setting easy to remove. Nowadays, root canal sealants based on glass ionomer cements are too hard after setting which becomes a problem in case of re-endodontic treatment.

In this PhD thesis an attempt upon a modification of glass ionomer cements was taken to create a modified material, which would maintain its characteristical features. The modified material would also present new features such as soft consistency after setting. For this purpose conventional glass ionomer cements were combined with ionic liquids.

Ionic liquids, which are organic compounds and liquid in room temperature, exhibit a variety of important properties that qualifies them as modifiers of glass ionomer cements.

It was assumed that modified glass ionomer cements would feature altered mechanical properties. At the same time it was assumed that the adhesion to metal, tooth tissues and the solubility in water should not be prejudiced. This assumption was based on the fact that the mechanical properties of the material, such as compressive strength and microhardness were, among other a derivative of powder to liquid ratio in cements. An increase of powder in relation to the liquid causes an increase of these values. After adding an ionic liquid as a third component it was expected that mechanical properties would change. However, the influence of ionic liquids upon new cements were unknown. That is why tests of solubility in water and lactic acid, as well

as, adhesion and bonding strength of the tested material to metal and to tooth tissues were performed.

Since glass ionomer cements modified with ionic liquids are a novel concept, there is no literature data about its properties.

The aim of this study was to select ionic liquids that would modify glass ionomer cements. Furthermore, physicomechanical and physicochemical properties of modified glass ionomers such as: compressive strength, microhardness, solubility in water and in lactic acid, setting time, adhesion to metals and to tooth tissues were established. The final objective was to assess the possibility of practical application of the modified cements in dentistry.

In the studies three dental materials were selected: Ketac Molar Easymix 3M ESPE, Fuji Triage GC and Fuji IX GC. The next step was to select an ionic liquid from 18 chemical compounds that would potentially modify selected cements. Eventually, two ionic liquids were selected - acesulfamian didecyldimethylammonium [DDA] [Ace] and saccharin didecyldimethylammonium [DDA] [Sach], which are sweet ionic liquids.

By combining conventional glass ionomer cements with sweet ionic liquids [DDA] [Ace] and [DDA] [Sach] a stable material was obtained. This was confirmed by thermal analysis that was performed on glass ionomer cement modified with ionic liquid [DDA] [Ace].

The test of compressive strength performed on the modified glass ionomer cements have shown that an increase of ionic liquid in the material causes a decrease of strength of the examined cement. At the same time increasing the amount of cement liquid, two and three times, causes the compressive strength to slightly increases, however the effect of the ionic liquid was crucial.

A microhardness study performed under a light microscope, using a microhardness Anton Paar MHT-10 Microhardness Tester, led to obtain the same conclusion as in the previous study. The microhardness of the materials gradually decreased with increasing the amount of the ionic liquid added to the cement.

In order to verify the stability of the new materials in a humid environment, glass ionomer cements modified with ionic liquids were tested for its solubility in water and in 88% aqueous solution of lactic acid of pH=2.6. These cements proved to be

insoluble and showed a slight tendency of swelling.

While examining the new modified cements it was observed that the material setting time was significantly elongated. The increased amount of ionic liquid added to glass ionomer cement contributes to the prolongation of the material setting time.

Selected ionic liquids used in the study exhibit antimicrobial properties against both bacteria and fungi. It is expected that those properties of ionic liquids will be present in the modified cements.

Another study highlighting the change in nature of modified glass ionomer cements with sweet ionic liquids is the bonding strength. This experiment shows that glass ionomer cements modified with ionic liquids have increased adhesion to metal. However, the bonding force of the new material is closely linked to the proportion of ionic liquid used to modify the cement.

The obtained glass ionomer cements modified with sweet ionic liquids compared to conventional glass ionomer cements are dental materials that have changes in physicomechanical and physicochemical properties.

The most important study was to determine whether the new modified cements would show a tight connection to tooth tissues. Glass ionomer cements modified with ionic liquids mixed in a ratio of 1:1:2 to 1:1:4 (cement powder:liquid cement:ionic liquid) proved to adhere to the tooth on the entire length of the filling. The ratio of 1:1:7 used as a root canal sealant also showed a perfect adhesion with the tooth tissues. In addition, the root canal sealants based on glass ionomer cement modified with ionic liquids are easy to apply and also easy to remove from the root canal, if necessary.

Thanks to research conducted over the glass ionomer cements modified with ionic liquids it can be concluded that these materials may be used as root canal sealers in endodontic treatment and as temporary fillings in dentistry.

12. ANEKS

Próbka / Proporcja	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
kontrola	197,28	197,41	197,33	197,26	197,20	197,32	**197,30**	**0,0712**	176,01	176,13	176,24	175,96	176,12	176,14	**176,10**	**0,1001**	184,76	185,01	184,96	184,82	184,90	184,95	**184,90**	**0,0940**
1:1:2	42,22	42,29	42,35	42,31	42,23	42,28	**42,28**	**0,0489**	45,23	45,15	45,36	45,17	45,10	45,07	**45,18**	**0,1043**	55,34	55,27	55,17	55,20	55,21	55,31	**55,25**	**0,0672**
1:1:3	29,39	29,30	29,25	29,40	29,35	29,35	**29,34**	**0,0565**	28,86	28,94	29,00	28,81	28,79	28,88	**28,88**	**0,0792**	31,82	31,60	31,73	31,65	31,79	31,55	**31,69**	**0,1075**
1:1:4	18,54	18,67	18,63	18,50	18,54	18,66	**18,59**	**0,0721**	15,37	15,46	15,43	15,32	15,40	15,48	**15,41**	**0,0593**	28,73	28,75	28,83	28,68	28,63	28,76	**28,73**	**0,0689**
1:1:5	10,27	10,44	10,18	10,09	10,15	10,19	**10,22**	**0,1226**	9,78	9,69	9,60	9,54	9,67	9,62	**9,65**	**0,0829**	19,00	19,11	19,20	19,35	19,18	19,06	**19,15**	**0,1229**
1:1:6	8,59	8,67	8,50	8,71	8,52	8,55	**8,59**	**0,0841**	5,00	5,15	5,08	5,01	4,96	5,04	**5,04**	**0,0672**	9,14	9,06	9,17	9,20	9,09	9,24	**9,15**	**0,0675**
1:1:7	7,45	7,52	7,12	7,47	7,40	7,38	**7,39**	**0,1414**	1,77	1,73	1,65	1,79	1,69	1,57	**1,70**	**0,0817**	5,30	5,23	5,41	5,47	5,32	5,37	**5,35**	**0,0850**
1:2:0	83,88	83,79	83,74	83,85	83,71	83,83	**83,80**	**0,0657**	80,67	80,57	80,71	80,52	80,58	80,55	**80,60**	**0,0737**	93,22	93,09	93,18	93,26	93,21	93,24	**93,20**	**0,0603**
1:2:2	49,51	49,46	49,62	49,54	49,58	49,59	**49,55**	**0,0586**	50,14	50,09	50,03	49,97	50,08	50,11	**50,07**	**0,0609**	58,81	58,89	58,78	58,90	58,95	58,83	**58,86**	**0,0638**
1:2:3	32,40	32,48	32,51	32,39	32,55	32,49	**32,47**	**0,0629**	36,89	36,94	36,84	36,75	36,85	36,89	**36,86**	**0,0644**	37,67	37,55	37,85	37,50	37,56	37,71	**37,64**	**0,1296**
1:2:4	26,65	26,72	26,89	26,83	26,78	26,81	**26,78**	**0,0848**	24,70	24,72	24,53	24,81	24,69	24,57	**24,67**	**0,1029**	27,36	27,45	27,30	27,33	27,31	27,41	**27,36**	**0,0593**
1:2:5	20,73	20,99	21,12	21,04	20,98	20,90	**20,96**	**0,1340**	11,60	11,69	11,55	11,47	11,61	11,50	**11,57**	**0,0802**	22,34	22,51	22,66	22,58	22,41	22,50	**22,50**	**0,1147**
1:2:6	19,47	19,26	19,13	19,22	19,28	19,32	**19,28**	**0,1133**	7,09	7,15	7,32	7,24	7,01	7,15	**7,16**	**0,1091**	12,77	12,94	13,16	12,83	12,91	12,85	**12,91**	**0,1363**
1:2:7	8,66	8,72	8,68	8,76	8,73	8,65	**8,70**	**0,0433**	3,00	3,12	3,24	3,07	3,15	3,08	**3,11**	**0,0814**	7,53	7,61	7,69	7,56	7,49	7,54	**7,57**	**0,0707**
1:3:0	88,72	88,64	88,70	88,74	88,73	88,67	**88,70**	**0,0384**	86,04	86,10	86,12	86,29	86,07	85,98	**86,10**	**0,1052**	140,49	140,52	140,35	140,23	140,45	140,36	**140,40**	**0,1077**
1:3:2	53,70	53,64	53,71	53,59	53,74	53,82	**53,70**	**0,0797**	53,33	53,27	53,19	53,10	53,21	53,16	**53,21**	**0,0812**	63,31	63,47	63,44	63,27	63,49	63,42	**63,40**	**0,0894**
1:3:3	34,65	34,75	34,60	34,51	34,55	34,54	**34,60**	**0,0885**	39,00	38,86	39,07	39,21	39,03	38,95	**39,02**	**0,1179**	51,26	51,29	51,14	51,19	51,23	51,09	**51,20**	**0,0753**
1:3:4	29,70	29,76	29,72	29,65	29,63	29,74	**29,70**	**0,0509**	27,93	27,74	27,66	27,57	27,69	27,61	**27,70**	**0,1274**	39,54	39,90	39,59	39,47	39,67	39,53	**39,62**	**0,1540**
1:3:5	23,20	23,31	23,07	23,18	23,52	23,10	**23,23**	**0,1651**	19,14	19,05	18,94	18,88	19,01	19,10	**19,02**	**0,0977**	27,57	27,79	27,85	27,92	27,76	27,91	**27,80**	**0,1293**
1:3:6	17,13	17,09	16,87	17,11	17,04	17,12	**17,06**	**0,0983**	10,20	10,07	10,00	9,98	10,03	10,26	**10,09**	**0,1141**	24,84	24,76	24,70	24,77	24,79	24,88	**24,79**	**0,0632**
1:3:7	10,35	10,32	10,40	10,27	10,48	10,40	**10,37**	**0,0732**	5,40	5,29	5,22	5,35	5,07	5,29	**5,27**	**0,1154**	17,23	17,32	17,38	17,40	17,37	17,52	**17,37**	**0,0954**
1:4:3	57,59	57,82	57,80	57,77	58,00	57,82	**57,80**	**0,1309**	45,64	45,71	45,51	45,70	45,65	45,69	**45,65**	**0,0740**	64,18	64,28	64,23	64,10	64,19	64,22	**64,20**	**0,0603**

Tabela III. Odporność na ściskanie wyrażone w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD
kontrola	197,28	197,41	197,33	197,26	197,20	197,32	**197,30**	**0,0712**	176,01	176,13	176,24	175,96	176,12	176,14	**176,10**	**0,1001**	184,76	185,01	184,96	184,82	184,90	184,95	**184,90**	**0,0940**
1:1:2	44,80	44,86	44,91	44,82	44,79	44,74	**44,82**	**0,0589**	7,65	7,70	7,75	7,88	7,69	7,71	**7,73**	**0,0802**	54,26	54,31	54,38	54,29	54,22	54,34	**54,30**	**0,0569**
1:1:3	25,33	25,37	25,27	25,26	25,34	25,41	**25,33**	**0,0576**	5,03	5,00	4,93	4,89	4,96	4,89	**4,95**	**0,0576**	29,55	29,51	29,57	29,68	29,46	29,53	**29,55**	**0,0740**
1:1:4	13,41	13,33	13,39	13,46	13,30	13,27	**13,36**	**0,721**	2,52	2,48	2,45	2,41	2,56	2,52	**2,49**	**0,0544**	18,42	18,37	18,49	18,34	18,36	18,42	**18,40**	**0,0547**
1:1:5	6,34	6,30	6,41	6,55	6,39	6,35	**6,39**	**0,0874**	1,48	1,39	1,15	1,29	1,26	1,41	**1,33**	**0,1194**	15,35	15,19	15,27	15,44	15,36	15,31	**15,32**	**0,0853**
1:1:6	5,55	5,62	5,56	5,41	5,55	5,61	**5,55**	**0,0750**	1,18	1,09	1,14	1,24	1,26	1,11	**1,17**	**0,0692**	5,40	5,52	5,58	5,32	5,43	5,45	**5,45**	**0,0912**
1:1:7	4,64	4,67	4,61	4,56	4,50	4,68	**4,61**	**0,0692**	0,86	0,99	1,06	1,10	1,08	0,91	**1,00**	**0,0977**	4,15	4,20	4,25	4,18	4,36	4,30	**4,24**	**0,0792**
1:2:0	83,88	83,79	83,74	83,85	83,71	83,83	**83,80**	**0,0657**	80,67	80,57	80,71	80,52	80,58	80,55	**80,60**	**0,0737**	93,22	93,09	93,18	93,26	93,21	93,24	**93,20**	**0,0603**
1:2:2	36,10	36,14	36,06	36,20	36,03	36,13	**36,11**	**0,0606**	10,94	11,00	10,97	11,09	10,88	11,00	**10,98**	**0,0701**	69,43	69,51	69,54	69,61	69,53	69,38	**69,50**	**0,0824**
1:2:3	30,72	30,69	60,34	60,71	60,88	60,74	**30,68**	**0,1798**	7,41	7,47	7,53	7,66	7,37	7,50	**7,49**	**0,1017**	27,70	27,63	27,76	27,73	27,67	27,59	**27,68**	**0,0632**
1:2:4	25,52	25,46	25,59	25,48	25,61	25,58	**25,54**	**0,0622**	4,75	4,80	4,72	4,87	4,66	4,70	**4,75**	**0,0753**	26,12	26,23	26,20	26,29	26,27	26,21	**26,22**	**0,0600**
1:2:5	14,63	14,78	14,95	15,00	14,69	14,75	**14,80**	**0,1458**	3,57	3,54	3,49	3,53	3,41	3,46	**3,50**	**0,0586**	25,75	25,59	25,55	25,46	25,60	25,47	**25,57**	**0,1060**
1:2:6	10,52	10,58	10,49	10,50	10,54	10,43	**10,51**	**0,0505**	2,57	2,61	2,64	2,55	2,49	2,62	**2,58**	**0,0551**	16,38	16,40	16,28	16,21	16,26	16,33	**16,31**	**0,0732**
1:2:7	5,07	5,15	4,94	5,02	4,83	4,93	**4,99**	**0,1136**	1,00	1,09	1,16	1,22	1,14	1,17	**1,13**	**0,0764**	11,88	11,90	11,98	12,04	11,82	11,84	**11,91**	**0,0846**
1:3:0	88,72	88,64	88,70	88,74	88,73	88,67	**88,70**	**0,0384**	86,04	86,10	86,12	86,29	86,07	85,98	**86,10**	**0,1052**	140,49	140,52	140,35	140,23	140,45	140,36	**140,40**	**0,1077**
1:3:2	48,62	48,69	48,77	48,74	48,68	48,70	**48,70**	**0,0517**	18,17	18,13	18,08	18,15	18,05	18,08	**18,11**	**0,0469**	67,14	67,02	66,87	66,92	67,05	67,00	**67,00**	**0,0957**
1:3:3	38,07	37,98	37,89	38,04	38,09	37,93	**38,00**	**0,0800**	10,44	10,50	10,39	10,31	10,34	10,48	**10,41**	**0,0764**	33,45	33,38	33,31	33,15	33,25	33,44	**33,33**	**0,1167**
1:3:4	35,42	35,35	35,50	35,56	35,45	35,48	**35,46**	**0,0718**	7,66	7,61	7,65	7,58	7,56	7,66	**7,62**	**0,433**	33,15	33,20	33,10	33,03	33,09	33,15	**33,12**	**0,0593**
1:3:5	24,67	24,72	24,61	24,59	24,78	24,65	**24,67**	**0,0707**	4,18	4,10	4,26	4,36	4,22	4,26	**4,23**	**0,0874**	32,99	32,94	32,87	33,03	32,96	32,85	**32,94**	**0,0692**
1:3:6	16,16	16,23	16,12	16,08	16,17	16,14	**16,15**	**0,0505**	3,10	3,17	3,13	3,07	3,21	3,04	**3,12**	**0,0623**	21,11	20,99	20,87	21,00	20,97	20,94	**20,98**	**0,0789**
1:3:7	6,20	6,16	6,03	6,11	6,24	6,10	**6,14**	**0,0756**	2,57	2,52	2,44	2,49	2,54	2,50	**2,51**	**0,0447**	20,55	20,51	20,61	20,54	20,65	20,56	**20,57**	**0,0509**
1:4:3	36,32	36,36	36,48	36,37	36,29	36,40	**36,37**	**0,0663**	21,39	21,48	21,51	21,40	21,33	21,35	**21,41**	**0,0712**	56,00	56,09	56,17	56,25	56,06	56,03	**56,10**	**0,0938**

Tabela IV. Odporność na ściskanie wyrażone w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
kontrola	165,4	166,4	164,9	166,5	165,9	165,7	**165,8**	**0,6066**	172,5	172,3	172,6	173,2	172,9	172,1	**172,6**	**0,4000**	168,8	169,6	169,3	168,5	169,1	169,5	**169,0**	**0,4226**
1:1:1	32,8	33,5	33,4	33,0	33,9	33,2	**33,3**	**0,3898**	70,0	69,3	69,9	70,7	69,9	69,7	**69,9**	**0,4578**	79,6	78,9	78,7	80,0	79,5	79,7	**79,4**	**0,4979**
1:1:3	14,2	13,9	13,6	14,5	14,1	13,7	**14,0**	**0,3346**	9,2	9,8	9,3	10,2	9,1	9,4	**9,5**	**0,4195**	21,3	21,6	22,0	21,5	21,7	22,1	**21,7**	**0,3033**
1:1:5	5,1	5,4	5,7	5,9	4,8	4,9	**5,3**	**0,4427**	3,1	3,0	3,6	2,8	2,7	3,0	**3,0**	**0,3141**	7,6	7,9	7,3	7,7	7,6	7,5	**7,6**	**0,2000**
1:1:7	2,3	2,1	2,5	1,8	2,3	2,2	**2,2**	**0,2366**	2,8	2,5	2,0	1,8	2,5	2,2	**2,3**	**0,3687**	3,3	3,8	2,7	2,3	3,0	2,9	**3,0**	**0,5138**
1:2:0	78,6	79,0	78,9	79,5	78,3	79,7	**79,0**	**0,5291**	96,8	96,3	97,2	96,7	96,9	97,5	**96,9**	**0,4147**	115,8	114,8	115,7	115,1	115,8	116,4	**115,6**	**0,5692**
1:2:1	47,0	46,5	47,1	46,3	46,7	46,6	**46,7**	**0,3033**	39,0	39,3	38,7	39,9	40,1	39,4	**39,4**	**0,5291**	83,7	82,7	82,5	82,4	81,5	82,8	**82,6**	**0,7099**
1:2:3	13,3	12,8	12,6	12,3	12,1	12,5	**12,6**	**0,4195**	26,2	25,9	25,0	26,8	25,3	26,2	**25,9**	**0,6572**	35,6	35,4	35,8	35,2	35,9	35,1	**35,5**	**0,3224**
1:2:5	8,4	8,3	8,6	7,9	7,9	8,1	**8,2**	**0,2828**	5,9	5,2	5,5	5,5	6,2	5,9	**5,7**	**0,3633**	11,9	12,4	12,4	12,0	12,8	12,3	**12,3**	**0,3224**
1:2:7	3,3	3,4	3,5	3,9	3,1	3,8	**3,5**	**0,3033**	3,8	3,5	4,0	4,3	3,9	4,0	**3,9**	**0,2639**	8,5	8,0	8,6	9,1	7,7	7,9	**8,3**	**0,5253**
1:3:0	86,5	86,6	86,1	85,8	85,9	86,3	**86,2**	**0,3224**	98,6	98,4	97,7	97,5	98,2	98,5	**98,0**	**0,4505**	135,0	134,9	135,7	134,8	135,0	135,6	**135,1**	**0,3829**
1:3:1	69,5	70,0	69,9	70,8	69,9	69,3	**69,9**	**0,5176**	65,3	65,6	65,4	65,7	65,9	65,1	**65,6**	**0,2898**	52,9	53,5	53,5	54,1	52,8	53,6	**53,4**	**0,4816**
1:3:3	34,3	34,4	37,1	32,4	33,1	32,2	**33,9**	**1,8126**	27,8	27,6	28,0	28,9	27,7	28,6	**28,1**	**0,5291**	35,4	34,8	36,1	34,6	35,6	35,3	**35,3**	**0,5440**
1:3:5	15,9	15,6	15,4	15,8	15,3	15,6	**15,6**	**0,2280**	6,9	6,6	6,7	6,9	6,4	6,7	**6,7**	**0,1897**	26,0	25,8	25,3	26,0	25,6	25,5	**25,7**	**0,2828**
1:3:7	4,9	5,4	4,1	4,4	4,6	4,9	**4,8**	**0,4535**	4,0	4,1	3,7	3,4	3,6	4,0	**3,8**	**0,2756**	9,3	8,9	9,6	9,4	10,3	9,5	**9,5**	**0,4604**
1:4:3	52,0	51,6	50,9	50,8	51,5	51,7	**51,4**	**0,4708**	32,7	33,1	32,9	33,2	32,9	32,6	**32,9**	**0,2280**	37,9	37,3	38,8	37,5	38,0	37,9	**37,9**	**0,5176**

Tabela V. Mikrotwardość wyrażona w [HV] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD
kontrola	165,4	166,4	164,9	166,5	165,9	165,7	**165,8**	**0,6066**	172,5	172,3	172,6	173,2	172,9	172,1	**172,6**	**0,4000**	168,8	169,6	169,3	168,5	169,1	169,5	**169,0**	**0,4226**
1:1:1	57,5	57,0	56,9	56,7	57,8	57,3	**57,2**	**0,4098**	35,9	36,4	35,7	36,1	35,2	35,5	**35,8**	**0,4289**	52,5	52,8	52,2	53,0	52,8	52,9	**52,7**	**0,2966**
1:1:3	7,1	7,9	7,5	8,4	7,7	7,6	**7,7**	**0,4335**	9,3	9,1	8,9	9,4	9,7	9,4	**9,3**	**0,2756**	27,3	26,9	26,7	27,5	27,0	27,2	**27,1**	**0,2898**
1:1:5	2,9	3,6	1,9	2,6	3,0	2,8	**2,8**	**0,5549**	0,9	1,3	1,8	1,3	1,0	1,5	**1,3**	**0,3286**	6,6	6,8	6,0	6,2	5,7	5,9	**6,2**	**0,4242**
1:1:7	1,6	1,8	2,4	1,9	2,0	1,7	**1,9**	**0,2828**	1,3	0,5	0,8	1,0	0,7	0,5	**0,8**	**0,3098**	1,1	1,7	2,0	1,5	2,4	2,1	**1,8**	**0,4647**
1:2:0	78,6	79,0	78,9	79,5	78,3	79,7	**79,0**	**0,5291**	96,8	96,3	97,2	96,7	96,9	97,5	**96,9**	**0,4147**	115,8	114,8	115,7	115,1	115,8	116,4	**115,6**	**0,5692**
1:2:1	77,2	77,9	77,8	78,2	77,8	78,5	**77,9**	**0,4381**	65,6	65,4	65,0	64,9	65,0	65,3	**65,2**	**0,2756**	68,4	68,7	67,8	68,0	68,6	68,9	**68,4**	**0,4242**
1:2:3	30,4	29,5	29,7	30,0	29,1	30,1	**29,8**	**0,4647**	9,2	9,6	9,7	10,3	9,8	9,6	**9,7**	**0,3577**	28,1	28,6	28,3	28,5	29,2	28,9	**28,6**	**0,4000**
1:2:5	11,6	12,4	11,2	10,7	12,0	11,2	**11,5**	**0,6145**	1,5	1,9	1,8	1,6	1,4	2,0	**1,7**	**0,2366**	10,7	11,1	11,3	11,3	11,0	11,2	**11,1**	**0,2280**
1:2:7	7,2	7,6	7,0	7,4	8,3	8,1	**7,6**	**0,5099**	1,2	1,5	0,9	0,8	1,1	0,5	**1,0**	**0,3464**	7,2	6,6	7,1	7,0	6,9	6,0	**6,8**	**0,4427**
1:3:0	86,5	86,6	86,1	85,8	85,9	86,3	**86,2**	**0,3224**	98,6	98,4	97,7	97,5	98,2	98,5	**98,0**	**0,4505**	135,0	134,9	135,7	134,8	135,0	135,6	**135,1**	**0,3829**
1:3:1	70,1	69,8	69,5	69,7	70,3	70,0	**69,9**	**0,2898**	72,4	73,5	73,6	72,7	73,3	72,5	**73,0**	**0,5291**	77,8	77,3	78,3	77,5	78,0	78,5	**77,9**	**0,4604**
1:3:3	35,4	35,8	36,4	36,1	35,7	35,9	**35,9**	**0,3430**	12,5	12,3	12,8	12,4	12,1	12,3	**12,4**	**0,2366**	46,0	49,6	51,1	53,2	49,7	47,4	**49,5**	**2,5674**
1:3:5	24,9	24,5	25,2	25,3	24,8	24,7	**24,9**	**0,3033**	2,2	2,3	1,8	1,9	2,6	2,4	**2,2**	**0,3033**	15,9	15,5	16,1	16,2	15,7	16,0	**15,9**	**0,2607**
1:3:7	7,9	8,2	8,5	7,8	7,7	7,3	**7,9**	**0,4147**	1,2	1,0	0,9	1,1	1,3	1,1	**1,1**	**0,1414**	8,4	8,9	9,2	9,0	9,0	8,9	**8,9**	**0,4549**
1:4:3	47,8	48,1	47,3	47,6	47,9	47,5	**47,7**	**0,2898**	42,8	42,5	42,2	41,7	41,9	42,7	**42,3**	**0,4427**	43,9	44,6	42,7	43,8	44,0	43,8	**43,8**	**0,6164**

Tabela VI. Mikrotwardość wyrażona w [HV] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

Czas w H_2O	Próbka / Proporcja	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
		1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
0 min.	**kontrola**	0,1371	0,1383	0,1377	0,1385	0,1378	0,1374	**0,1378**	**0,0005**	0,1712	0,1720	0,1708	0,1701	0,1699	0,1714	**0,1709**	**0,0008**	0,1718	0,1710	0,1713	0,1726	0,1720	0,1721	**0,1718**	**0,0005**
	1:1:7	0,1286	0,1293	0,1288	0,1281	0,1279	0,1289	**0,1286**	**0,0005**	0,1234	0,1245	0,1242	0,1228	0,1236	0,1243	**0,1238**	**0,0006**	0,1527	0,1538	0,1531	0,1525	0,1523	0,1524	**0,1528**	**0,0005**
24 h	**kontrola**	0,1415	0,1423	0,1422	0,1409	0,1402	0,1425	**0,1416**	**0,0009**	0,1730	0,1729	0,1723	0,1717	0,1727	0,1730	**0,1726**	**0,0005**	0,1722	0,1714	0,1726	0,1733	0,1727	0,1716	**0,1723**	**0,0007**
	1:1:7	0,1374	0,1379	0,1365	0,1361	0,1382	0,1365	**0,1371**	**0,0008**	0,1300	0,1307	0,1302	0,1311	0,1308	0,1302	**0,1305**	**0,0004**	0,1582	0,1576	0,1572	0,1577	0,1575	0,1580	**0,1577**	**0,0003**
1 tyd.	**kontrola**	0,1419	0,1425	0,1422	0,1427	0,1423	0,1422	**0,1423**	**0,0002**	0,1750	0,1747	0,1741	0,1743	0,1739	0,1744	**0,1744**	**0,0004**	0,1735	0,1741	0,1745	0,1740	0,1731	0,1742	**0,1739**	**0,0005**
	1:1:7	0,1407	0,1400	0,1397	0,1403	0,1399	0,1400	**0,1401**	**0,0003**	0,1311	0,1315	0,1325	0,1322	0,1314	0,1321	**0,1318**	**0,0005**	0,1614	0,1617	0,1609	0,1612	0,1623	0,1609	**0,1614**	**0,0005**
1 m-c	**kontrola**	0,1422	0,1425	0,1430	0,1419	0,1428	0,1432	**0,1426**	**0,0004**	0,1752	0,1757	0,1742	0,1748	0,1755	0,1746	**0,1750**	**0,0005**	0,1743	0,1754	0,1758	0,1751	0,1760	0,1752	**0,1753**	**0,0006**
	1:1:7	0,1420	0,1415	0,1412	0,1419	0,1423	0,1407	**0,1416**	**0,0005**	0,1326	0,1323	0,1318	0,1321	0,1325	0,1331	**0,1324**	**0,0004**	0,1627	0,1625	0,1616	0,1623	0,1619	0,1616	**0,1621**	**0,0004**

Tabela VII. Rozpuszczalność w wodzie wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

		Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Czas w H_2O	Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
0 min.	**kontrola**	0,1371	0,1383	0,1377	0,1385	0,1378	0,1374	**0,1378**	**0,0005**	0,1712	0,1720	0,1708	0,1701	0,1699	0,1714	**0,1709**	**0,0008**	0,1718	0,1710	0,1713	0,1726	0,1720	0,1721	**0,1718**	**0,0005**
	1:1:7	0,1346	0,1349	0,1341	0,1336	0,1342	0,1344	**0,1343**	**0,0004**	0,1480	0,1485	0,1494	0,1491	0,1485	0,1493	**0,1488**	**0,0005**	0,1510	0,1513	0,1508	0,1506	0,1502	0,1509	**0,1508**	**0,0003**
24 h	**kontrola**	0,1415	0,1423	0,1422	0,1409	0,1402	0,1425	**0,1416**	**0,0009**	0,1730	0,1729	0,1723	0,1717	0,1727	0,1730	**0,1726**	**0,0005**	0,1722	0,1714	0,1726	0,1733	0,1727	0,1716	**0,1723**	**0,0007**
	1:1:7	0,1405	0,1408	0,1415	0,1413	0,1406	0,1413	**0,1410**	**0,0004**	0,1554	0,1550	0,1558	0,1564	0,1556	0,1560	**0,1557**	**0,0004**	0,1563	0,1554	0,1561	0,1561	0,1555	0,1554	**0,1558**	**0,0004**
1 tyd.	**kontrola**	0,1419	0,1425	0,1422	0,1427	0,1423	0,1422	**0,1423**	**0,0002**	0,1750	0,1747	0,1741	0,1743	0,1739	0,1744	**0,1744**	**0,0004**	0,1735	0,1741	0,1745	0,1740	0,1731	0,1742	**0,1739**	**0,0005**
	1:1:7	0,1432	0,1427	0,1436	0,1421	0,1419	0,1433	**0,1428**	**0,0006**	0,1571	0,1567	0,1563	0,1574	0,1570	0,1575	**0,1570**	**0,0004**	0,1561	0,1568	0,1574	0,1577	0,1572	0,1568	**0,1570**	**0,0005**
1 m-c	**kontrola**	0,1422	0,1425	0,1430	0,1419	0,1428	0,1432	**0,1426**	**0,0004**	0,1752	0,1757	0,1742	0,1748	0,1755	0,1746	**0,1750**	**0,0005**	0,1743	0,1754	0,1758	0,1751	0,1760	0,1752	**0,1753**	**0,0006**
	1:1:7	0,1437	0,1449	0,1442	0,1447	0,1439	0,1438	**0,1442**	**0,0004**	0,1565	0,1569	0,1573	0,1580	0,1571	0,1568	**0,1571**	**0,0005**	0,1588	0,1583	0,1589	0,1579	0,1587	0,1584	**0,1585**	**0,0003**

Tabela VIII. Rozpuszczalność w wodzie wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

		Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Czas w H_2O	Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
0 min.	**kontrola**	0,1591	0,1585	0,1583	0,1598	0,1587	0,1584	**0,1588**	**0,0005**	0,1543	0,1549	0,1554	0,1547	0,1552	0,1555	**0,1550**	**0,0004**	0,1600	0,1607	0,1612	0,1605	0,1607	0,1611	**0,1607**	**0,0004**
	1:1:7	0,1225	0,1228	0,1233	0,1229	0,1224	0,1223	**0,1227**	**0,0003**	0,1263	0,1260	0,1267	0,1255	0,1259	0,1268	**0,1262**	**0,0004**	0,1488	0,1493	0,1489	0,1484	0,1485	0,1489	**0,1488**	**0,0003**
24 h	**kontrola**	0,1625	0,1621	0,1627	0,1620	0,1617	0,1622	**0,1622**	**0,0003**	0,1563	0,1566	0,1561	0,1557	0,1559	0,1566	**0,1562**	**0,0003**	0,1631	0,1623	0,1629	0,1636	0,1627	0,1628	**0,1629**	**0,0004**
	1:1:7	0,1254	0,1255	0,1261	0,1259	0,1256	0,1251	**0,1256**	**0,0003**	0,1299	0,1296	0,1289	0,1294	0,1291	0,1289	**0,1293**	**0,0004**	0,1536	0,1541	0,1533	0,1528	0,1534	0,1538	**0,1535**	**0,0004**
1 tyd.	**kontrola**	0,1645	0,1648	0,1650	0,1643	0,1635	0,1649	**0,1645**	**0,0005**	0,1561	0,1564	0,1567	0,1563	0,1573	0,1568	**0,1566**	**0,0004**	0,1635	0,1640	0,1632	0,1637	0,1644	0,1640	**0,1638**	**0,0004**
	1:1:7	0,1267	0,1264	0,1258	0,1252	0,1261	0,1264	**0,1261**	**0,0005**	0,1296	0,1303	0,1307	0,1293	0,1299	0,1308	**0,1301**	**0,0006**	0,1548	0,1544	0,1541	0,1533	0,1539	0,1547	**0,1542**	**0,0005**
1 m-c	**kontrola**	0,1651	0,1645	0,1642	0,1653	0,1657	0,1652	**0,1650**	**0,0005**	0,1583	0,1579	0,1587	0,1589	0,1586	0,1592	**0,1586**	**0,0004**	0,1653	0,1659	0,1652	0,1645	0,1654	0,1655	**0,1653**	**0,0004**
	1:1:7	0,1264	0,1258	0,1266	0,1274	0,1268	0,1266	**0,1266**	**0,0005**	0,1320	0,1314	0,1315	0,1307	0,1309	0,1319	**0,1314**	**0,0005**	0,1541	0,1536	0,1544	0,1548	0,1545	0,1544	**0,1543**	**0,0004**

Tabela IX. Rozpuszczalność w kwasie mlekowym wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

Czas w H_2O	Próbka / Proporcja	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
		1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
0 min.	**kontrola**	0,1591	0,1585	0,1583	0,1598	0,1587	0,1584	**0,1588**	**0,0005**	0,1543	0,1549	0,1554	0,1547	0,1552	0,1555	**0,1550**	**0,0004**	0,1600	0,1607	0,1612	0,1605	0,1607	0,1611	**0,1607**	**0,0004**
	1:1:7	0,1663	0,1675	0,1662	0,1675	0,1677	0,1668	**0,1670**	**0,0006**	0,1587	0,1582	0,1575	0,1578	0,1586	0,1584	**0,1582**	**0,0004**	0,1610	0,1604	0,1596	0,1587	0,1602	0,1595	**0,1599**	**0,0008**
24 h	**kontrola**	0,1625	0,1621	0,1627	0,1620	0,1617	0,1622	**0,1622**	**0,0003**	0,1563	0,1566	0,1561	0,1557	0,1559	0,1566	**0,1562**	**0,0003**	0,1631	0,1623	0,1629	0,1636	0,1627	0,1628	**0,1629**	**0,0004**
	1:1:7	0,1704	0,1710	0,1707	0,1712	0,1705	0,1716	**0,1709**	**0,0004**	0,1606	0,1599	0,1608	0,1594	0,1603	0,1596	**0,1601**	**0,0005**	0,1617	0,1615	0,1620	0,1622	0,1613	0,1615	**0,1617**	**0,0003**
1 tyd.	**kontrola**	0,1645	0,1648	0,1650	0,1643	0,1635	0,1649	**0,1645**	**0,0005**	0,1561	0,1564	0,1567	0,1563	0,1573	0,1568	**0,1566**	**0,0004**	0,1635	0,1640	0,1632	0,1637	0,1644	0,1640	**0,1638**	**0,0004**
	1:1:7	0,1710	0,1708	0,1713	0,1717	0,1709	0,1715	**0,1712**	**0,0003**	0,1611	0,1607	0,1603	0,1615	0,1608	0,1616	**0,1610**	**0,0004**	0,1615	0,1621	0,1627	0,1630	0,1624	0,1621	**0,1623**	**0,0005**
1 m-c	**kontrola**	0,1651	0,1645	0,1642	0,1653	0,1657	0,1652	**0,1650**	**0,0005**	0,1583	0,1579	0,1587	0,1589	0,1586	0,1592	**0,1586**	**0,0004**	0,1653	0,1659	0,1652	0,1645	0,1654	0,1655	**0,1653**	**0,0004**
	1:1:7	0,1722	0,1727	0,1725	0,1729	0,1733	0,1726	**0,1727**	**0,0003**	0,1614	0,1624	0,1613	0,1606	0,1617	0,1610	**0,1614**	**0,0006**	0,1630	0,1633	0,1636	0,1632	0,1629	0,1632	**0,1632**	**0,0002**

Tabela X. Rozpuszczalność w kwasie mlekowym wyrażona w [g] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD
kontrola	4,01	4,00	3,99	3,98	4,02	4,00	**4,00**	**0,0141**	1,57	2,00	2,02	2,05	1,55	2,01	**2,00**	**0,2382**	2,35	2,34	2,30	2,41	2,38	2,32	**2,35**	**0,0400**
1:1:1	4,05	4,08	4,10	4,17	4,03	4,11	**4,09**	**0,0493**	3,18	3,22	3,29	3,25	3,30	3,24	**3,25**	**0,0445**	2,43	2,56	2,49	2,40	2,44	2,38	**2,45**	**0,0657**
1:1:3	4,38	4,31	4,22	4,30	4,27	4,26	**4,29**	**0,0544**	4,34	4,37	4,23	4,26	4,29	4,39	**4,31**	**0,0634**	3,00	3,09	3,15	3,13	3,08	3,15	**3,10**	**0,0572**
1:1:5	4,50	4,47	4,56	4,41	4,45	4,49	**4,50**	**0,0505**	20,04	19,56	19,57	20,11	19,58	19,54	**20,00**	**0,2659**	3,34	3,22	3,31	3,27	3,27	3,39	**3,30**	**0,0600**
1:1:7	6,40	6,37	6,30	6,31	6,42	6,30	**6,35**	**0,0536**	20,01	19,57	19,50	19,59	20,08	20,05	**20,00**	**0,2727**	4,15	4,22	4,16	4,10	4,09	4,18	**4,15**	**0,0489**
1:2:0	6,00	5,57	5,59	6,02	6,01	6,01	**6,00**	**0,2222**	3,00	3,05	3,01	2,56	3,00	2,58	**3,00**	**0,2306**	3,20	3,18	3,11	3,08	3,17	3,10	**3,14**	**0,0493**
1:2:1	6,15	6,18	6,10	6,12	6,06	6,11	**6,12**	**0,0414**	6,42	6,39	6,34	6,32	6,35	6,40	**6,37**	**0,0389**	3,29	3,34	3,31	3,37	3,32	3,35	**3,33**	**0,0289**
1:2:3	6,20	6,24	6,30	6,33	6,25	6,24	**6,26**	**0,0469**	6,50	6,54	6,57	6,52	6,58	6,59	**6,55**	**0,0357**	3,43	3,47	3,55	3,48	3,40	3,37	**3,45**	**0,0641**
1:2:5	6,51	6,54	6,49	6,43	6,56	5,47	**6,50**	**0,0473**	8,53	8,56	9,02	9,00	9,10	8,59	**9,00**	**0,2657**	4,08	4,04	3,56	4,00	3,58	3,54	**4,00**	**0,2644**
1:2:7	7,55	8,02	8,09	8,01	8,00	7,53	**8,00**	**0,2550**	19,57	20,04	20,11	20,03	19,48	19,57	**20,00**	**0,2880**	4,02	4,00	4,08	4,12	4,09	4,11	**4,07**	**0,0489**
1:3:0	7,55	8,01	7,45	7,59	7,50	8,00	**7,55**	**0,2535**	4,59	5,01	4,40	4,48	4,52	4,44	**4,49**	**0,2237**	3,38	3,59	3,47	3,54	3,51	3,51	**3,50**	**0,0709**
1:3:1	8,10	8,15	8,21	8,17	8,18	8,09	**8,14**	**0,0469**	7,16	7,10	7,13	7,17	7,15	7,19	**7,15**	**0,0316**	4,10	4,07	4,03	4,09	4,01	4,12	**4,07**	**0,0424**
1:3:3	8,23	8,26	8,30	8,24	8,27	8,26	**8,26**	**0,0244**	8,33	8,40	8,56	8,46	8,35	8,42	**8,42**	**0,0831**	4,12	4,18	4,23	4,17	4,10	4,16	**4,16**	**0,0460**
1:3:5	8,52	8,49	8,46	8,43	8,44	8,42	**8,46**	**0,0384**	12,00	12,05	11,52	12,14	11,59	11,50	**12,00**	**0,2936**	4,28	4,22	4,17	4,13	4,27	4,13	**4,20**	**0,0669**
1:3:7	9,39	9,43	9,34	9,36	9,40	9,42	**9,39**	**0,0346**	19,54	20,00	20,09	19,49	20,01	20,07	**20,00**	**0,2750**	4,27	4,31	4,35	4,32	4,29	4,26	**4,30**	**0,0334**
1:4:3	9,30	9,34	9,37	9,28	9,30	9,27	**9,31**	**0,0379**	9,18	9,05	9,09	9,15	9,18	9,13	**9,13**	**0,0517**	4,40	4,48	4,39	4,35	4,42	4,36	**4,40**	**0,0469**

Tabela XI. Czas wiązania wyrażony w [min] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**	1	2	3	4	5	6	**śr.**	**SD**
kontrola	4,01	4,00	3,99	3,98	4,02	4,00	**4,00**	**0,0141**	1,57	2,00	2,02	2,05	1,55	2,01	**2,00**	**0,2382**	2,35	2,34	2,30	2,41	2,38	2,32	**2,35**	**0,0400**
1:1:1	4,13	4,14	4,16	4,15	4,15	4,17	**4,15**	**0,0141**	2,15	2,13	2,15	2,18	2,21	2,08	**2,15**	**0,0442**	3,27	3,26	3,32	3,39	3,30	3,26	**3,30**	**0,0501**
1:1:3	4,44	4,40	4,40	4,42	4,43	4,43	**4,42**	**0,0167**	3,40	3,33	3,35	3,26	3,32	3,38	**3,34**	**0,0493**	4,00	4,04	4,09	4,06	4,05	4,04	**4,05**	**0,0294**
1:1:5	6,37	6,41	6,40	6,42	6,41	6,39	**6,40**	**0,0178**	14,58	15,12	15,00	14,45	15,05	15,00	**15,00**	**0,2789**	4,20	4,17	4,14	4,12	4,21	4,18	**4,17**	**0,0346**
1:1:7	15,01	15,05	14,58	15,00	15,02	14,54	**15,00**	**0,2384**	17,59	17,56	18,02	18,06	17,59	17,58	**18,00**	**0,2381**	5,06	5,03	5,00	4,56	5,03	5,06	**5,02**	**0,1956**
1:2:0	6,00	5,57	5,59	6,02	6,01	6,01	**6,00**	**0,2222**	3,00	3,05	3,01	2,56	3,00	2,58	**3,00**	**0,2306**	3,20	3,18	3,11	3,08	3,17	3,10	**3,14**	**0,0493**
1:2:1	6,15	6,20	6,17	6,22	6,18	6,16	**6,18**	**0,0260**	3,34	3,15	3,28	3,38	3,36	3,29	**3,30**	**0,0831**	4,01	4,03	3,97	4,02	3,93	4,04	**4,00**	**0,0419**
1:2:3	6,40	6,35	6,24	6,28	6,24	6,29	**6,30**	**0,0635**	5,18	5,28	5,30	5,20	5,14	5,16	**5,21**	**0,0654**	4,06	4,11	4,12	4,09	4,15	4,07	**4,10**	**0,0334**
1:2:5	6,35	6,55	6,49	7,05	6,49	6,47	**6,50**	**0,2457**	8,05	8,01	7,58	8,00	7,53	8,03	**8,00**	**0,2425**	4,31	4,26	4,20	4,33	4,29	4,27	**4,27**	**0,0454**
1:2:7	7,10	7,08	7,05	7,03	7,00	7,04	**7,05**	**0,0357**	18,00	17,55	17,58	18,04	18,01	18,03	**18,00**	**0,2355**	5,00	4,57	4,55	5,05	5,10	4,53	**5,00**	**0,2759**
1:3:0	7,55	8,01	7,45	7,59	7,50	8,00	**7,55**	**0,2535**	4,59	5,01	4,40	4,48	4,52	4,44	**4,49**	**0,2237**	3,38	3,59	3,47	3,54	3,51	3,51	**3,50**	**0,0709**
1:3:1	7,47	7,39	7,50	7,48	7,43	7,49	**7,46**	**0,0419**	5,50	5,48	5,51	5,57	5,55	5,45	**5,51**	**0,0442**	4,08	4,05	4,01	4,07	4,02	4,07	**4,05**	**0,0289**
1:3:3	7,49	7,54	7,51	7,40	7,48	7,58	**7,50**	**0,0609**	6,45	6,55	6,47	6,42	6,45	6,48	**6,47**	**0,0442**	4,12	4,07	4,16	4,08	4,10	4,07	**4,10**	**0,0352**
1:3:5	6,15	6,22	6,18	6,07	6,15	6,13	**6,15**	**0,0501**	9,32	9,29	9,25	9,27	9,30	9,25	**9,28**	**0,0282**	4,23	4,20	4,12	4,07	4,13	4,15	**4,15**	**0,0576**
1:3:7	5,57	6,10	6,05	6,00	5,55	6,05	**6,02**	**0,2550**	18,02	18,04	17,55	18,01	18,00	17,58	**18,00**	**0,2342**	4,37	4,47	4,39	4,44	4,38	4,35	**4,40**	**0,0456**
1:4:3	5,48	5,50	5,59	6,05	5,53	5,55	**5,55**	**0,2157**	9,10	9,07	9,06	9,10	9,15	9,12	**9,10**	**0,0328**	4,47	4,40	4,39	4,45	4,37	4,42	**4,42**	**0,0377**

Tabela XII. Czas wiązania wyrażony w [min] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD
kontrola	0,520	0,518	0,516	0,513	0,512	0,517	**0,516**	**0,0030**	0,859	0,863	0,857	0,854	0,860	0,855	**0,858**	**0,0033**	0,748	0,746	0,751	0,749	0,754	0,746	**0,749**	**0,0030**
1:1:1	0,933	0,936	0,942	0,939	0,937	0,941	**0,938**	**0,0033**	0,909	0,912	0,903	0,905	0,905	0,908	**0,907**	**0,0032**	1,153	1,151	1,152	1,147	1,149	1,154	**1,151**	**0,0026**
1:1:3	1,396	1,390	1,392	1,387	1,393	1,388	**1,391**	**0,0033**	0,573	0,578	0,584	0,581	0,582	0,576	**0,579**	**0,0040**	2,074	2,077	2,073	2,072	2,076	2,078	**2,075**	**0,0023**
1:1:5	0,671	0,674	0,669	0,675	0,673	0,670	**0,672**	**0,0023**	0,300	0,303	0,307	0,308	0,305	0,307	**0,305**	**0,0030**	1,338	1,335	1,339	1,332	1,334	1,338	**1,336**	**0,0027**
1:1:7	0,322	0,325	0,326	0,324	0,329	0,324	**0,325**	**0,0023**	0,267	0,269	0,265	0,264	0,268	0,269	**0,267**	**0,0020**	0,793	0,791	0,786	0,790	0,788	0,786	**0,789**	**0,0028**

Tabela XIII. Adhezja do metalu wyrażona w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Ace]

	Ketac Molar Easymix								Fuji Triage								Fuji IX							
Próbka / Proporcja	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD	1	2	3	4	5	6	śr.	SD
kontrola	0,520	0,518	0,516	0,513	0,512	0,517	**0,516**	**0,0030**	0,859	0,863	0,857	0,854	0,860	0,855	**0,858**	**0,0033**	0,748	0,746	0,751	0,749	0,754	0,746	**0,749**	**0,0030**
1:1:1	1,098	1,103	1,100	1,097	1,106	1,102	**1,101**	**0,0033**	0,875	0,872	0,869	0,866	0,873	0,871	**0,871**	**0,0031**	1,533	1,528	1,530	1,534	1,527	1,534	**1,531**	**0,0030**
1:1:3	1,287	1,286	1,282	1,280	1,284	1,279	**1,283**	**0,0032**	0,502	0,500	0,498	0,496	0,497	0,501	**0,499**	**0,0023**	2,144	2,141	2,146	2,148	2,144	2,147	**2,145**	**0,0025**
1:1:5	1,055	1,056	1,059	1,052	1,051	1,057	**1,055**	**0,0030**	0,320	0,315	0,313	0,316	0,314	0,318	**0,316**	**0,0026**	1,342	1,345	1,346	1,348	1,347	1,342	**1,345**	**0,0025**
1:1:7	0,728	0,726	0,723	0,720	0,727	0,726	**0,725**	**0,0029**	0,186	0,182	0,180	0,185	0,178	0,181	**0,182**	**0,0030**	0,866	0,869	0,870	0,864	0,865	0,868	**0,867**	**0,0023**

Tabela XIV. Adhezja do metalu wyrażona w [MPa] cementów szkło-jonomerowych modyfikowanych cieczą jonową [DDA][Sach]

		Wieloczynnikowa analiza wariancji				
		SS	Stopień swobody	MS	F	p
gr kontrolna	ciecz	0.000	1	0.000	0.0	1.000000
	materiał	2722.560	2	1361.280	170444.1	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.000	0.0	1.000000
	błąd	0.240	30	0.008		
1:1:3	ciecz	904.806	1	904.8064	163716.5	0.000000
	materiał	1228.779	2	614.3893	111168..1	0.000000
	ciecz * materiał	875.107	2	437.5537	79171.4	0.000000
	błąd	0.166	30	0.0055		
1:1:7	ciecz	21.0681	1	21.06810	2316.873	0.000000
	materiał	139.7702	2	69.88510	7685.312	0.000000
	ciecz * materiał	7.2834	2	3.64170	400.480	0.000000
	błąd	0.2728	30	0.00909		
1:2:0	ciecz	0.000	1	0.0000	0.0	1.000000
	materiał	1029.440	2	514.7200	115235.8	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.0000	0.0	1.000000
	błąd	0.134	30	0.0045		
1:2:3	ciecz	467.424	1	467.424	11.64081	0.001864
	materiał	2323.360	2	1161.680	28.93066	0.000000
	ciecz * materiał	3501.643	2	1750.822	43.60274	0.000000
	błąd	1204.618	30	40.154		
1:2:7	ciecz	1.8225	1	1.8225	277.26	0.000000
	materiał	355.0842	2	177.5421	27009.45	0.000000
	ciecz * materiał	107.7378	2	53.8689	8195.07	0.000000
	błąd	0.1972	30	0.0066		
1:3:0	ciecz	0.00	1	0.00	0	1.000000
	materiał	22512.56	2	11256.28	1397717	0.000000
	ciecz * materiał	0.00	2	0.00	0	1.000000
	błąd	0.24	30	0.01		
1:3:3	ciecz	1855.886	1	1855.886	208839.4	0.000000
	materiał	1911.184	2	955.592	107531.0	0.000000
	ciecz * materiał	1592.401	2	796.200	89594.9	0.000000
	błąd	0.267	30	0.009		
1:3:7	ciecz	14.364	1	14.3641	2260.9	0.000000
	materiał	1445.083	2	722.5417	113726.4	0.000000
	ciecz * materiał	92.887	2	46.4437	7310.1	0.000000
	błąd	0.191	30	0.0064		
1:4:3	ciecz	2891.213	1	2891.213	389301.6	0.000000
	materiał	4252.227	2	2126.113	286281.0	0.000000
	ciecz * materiał	446.085	2	223.042	30032.6	0.000000
	błąd	0.223	30	0.007		

Tabela XV. Analiza statystyczna odporności na ściskanie, wartości w kolorze czerwonym są istotne statystycznie.

		Wieloczynnikowa analiza wariancji				
		SS	Stopień swobody	MS	F	p
gr kontrolna	ciecz	0.000	1	0.000	0.0	1.000000
	materiał	277.4756	2	138.7378	588.9811	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.000	0.0	1.000000
	błąd	7.0667	30	0.2356		
1:1:3	ciecz	1.210	1	1.2100	9.973	0.003609
	materiał	1642.820	2	821.4100	6769.863	0.000000
	ciecz * materiał	205.460	2	102.7300	846.676	0.000000
	błąd	3.640	30	0.1213		
1:1:7	ciecz	9.000000	1	9.000000	63.67925	0.000000
	materiał	4.380000	2	2.190000	15.49528	0.000024
	ciecz * materiał	2.340000	2	1.170000	8.27830	0.001371
	błąd	4.240000	30	0.141333		
1:2:0	ciecz	0.000	1	0.0000	0.0	1.000000
	materiał	8038.640	2	4019.320	15538.61	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.0000	0.0	1.000000
	błąd	7.760	30	0.259		
1:2:3	ciecz	34.810	1	34.8100	171.760	0.000000
	materiał	1329.380	2	664.6900	3279.720	0.000000
	ciecz * materiał	1782.860	2	891.4300	4398.503	0.000000
	błąd	6.080	30	0.2027		
1:2:7	ciecz	0.1003	1	0.10028	0.5936	0.447073
	materiał	157.9339	2	78.96694	467.4137	0.000000
	ciecz * materiał	82.6006	2	41.30028	244.4607	0.000000
	błąd	5.0683	30	0.16894		
1:3:0	ciecz	0.00	1	0.00	0	1.000000
	materiał	15643.08	2	7821.541	51722.17	0.000000
	ciecz * materiał	0.00	2	0.00	0	1.000000
	błąd	4..54	30	0.151		
1:3:3	ciecz	0.218	1	0.218	0.1230	0.728303
	materiał	3045.980	2	1522.990	859.8526	0.000000
	ciecz * materiał	1355.776	2	677.888	382.7232	0.000000
	błąd	53.137	30	1.771		
1:3:7	ciecz	0.0136	1	0.0136	0.108	0.744958
	materiał	275.2439	2	137.6219	1089.935	0.000000
	ciecz * materiał	53.3372	2	26.6686	211.190	0.000000
	błąd	3.7883	30	0.1263		
1:4:3	ciecz	134.1736	1	134.1736	669.938	0.000000
	materiał	917.5972	2	458.7986	2290.811	0.000000
	ciecz * materiał	276.7772	2	138.3886	690.983	0.000000
	błąd	6.0083	30	0.2003		

Tabela XVI. Analiza statystyczna mikrotwardości, wartości w kolorze czerwonym są istotne statystycznie.

		Analiza wariancji dla powtarzalnych pomiarów				
		SS	Stopień swobody	MS	F	p
rozpuszczalność w wodzie	ciecz jonowa	0.002657	1	0.002657	8504	0.000000
	materiał	0.009086	2	0.004543	14538	0.000000
	rozpuszczalność w wodzie * materiał	0.005130	2	0.002565	8209	0.000000
	błąd	0.000009	30	0.000000		
	czas	0.001959	3	0.000653	2600	0.000000
	czas * rozpuszczalność w wodzie	0.000020	3	0.000007	27	0.000000
	czas * materiał	0.000053	6	0.000009	35	0.000000
	czas * rozpuszczalność w wodzie * materiał	0.000013	6	0.000002	8	0.000000
	błąd	0.000023	90	0.000000		
rozpuszczalność w kwasie mlekowym	ciecz jonowa	0.029036	1	0.029036	121557	0.000000
	materiał	0.004078	2	0.002039	8536	0.000000
	rozpuszczalność w kwasie * materiał	0.007945	2	0.003972	16633	0.000000
	błąd	0.000007	30	0.000000		
	czas	0.000413	3	0.000138	563	0.000000
	czas * rozpuszczalność w kwasie	0.000007	3	0.000002	9	0.000018
	czas * materiał	0.000004	6	0.000001	2	0.029180
	czas * rozpuszczalność w kwasie * materiał	0.000022	6	0.000004	15	0.000000
	błąd	0.000022	90	0.000000		

Tabela XVII. Analiza statystyczna rozpuszczalności w wodzie i w 88% wodnym roztworze kwasu mlekowego, wartości w kolorze czerwonym są istotne statystycznie.

		Wieloczynnikowa analiza wariancji				
		SS	Stopień swobody	MS	F	p
gr kontrolna	ciecz	0.000	1	0.000	0.0	1.000000
	materiał	30.02889	2	15.01444	769.3578	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.000	0.0	1.000000
	błąd	0.58547	30	0.01952		
1:1:3	ciecz	0.010678	1	0.010678	4.625	0.039696
	materiał	3.817267	2	1.908633	826.646	0.000000
	ciecz * materiał	5.570689	2	2.785344	1206.357	0.000000
	błąd	0.069267	30	0.002309		
1:1:7	ciecz	52.659	1	52.6592	1364.70	0.000000
	materiał	1220.961	2	610.4805	15821.02	0.000000
	ciecz * materiał	179.707	2	89.8535	2328.62	0.000000
	błąd	1.158	30	0.0386		
1:2:0	ciecz	0.000	1	0.0000	0.0	1.000000
	materiał	66.03769	2	33.01884	943.2758	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.0000	0.0	1.000000
	błąd	1.05013	30	0.03500		
1:2:3	ciecz	0.42250	1	0.42250	148.768	0.000000
	materiał	43.46420	2	21.73210	7652.148	0.000000
	ciecz * materiał	6.23660	2	3.11830	1097.993	0.000000
	błąd	0.08520	30	0.00284		
1:2:7	ciecz	4.074	1	4.0737	86.26	0.000000
	materiał	1383.545	2	691.7723	14647.74	0.000000
	ciecz * materiał	10.720	2	5.3599	113.49	0.000000
	błąd	1.417	30	0.0472		
1:3:0	ciecz	0.00	1	0.00	0.0	1.000000
	materiał	113.2977	2	56.64884	1423.179	0.000000
	ciecz * materiał	0.00	2	0.00	0.0	1.000000
	błąd	1.1941	30	0.03980		
1:3:3	ciecz	7.6729	1	7.67290	2780.04	0.000000
	materiał	100.9638	2	50.48190	18290.54	0.000000
	ciecz * materiał	5.4782	2	2.73910	992.43	0.000000
	błąd	0.0828	30	0.00276		
1:3:7	ciecz	29.196	1	29.1960	876.06	0.000000
	materiał	1390.489	2	695.2444	20861.51	0.000000
	ciecz * materiał	19.654	2	9.8270	294.87	0.000000
	błąd	1.000	30	0.0333		
1:4:3	ciecz	13.7394	1	13.73938	1488.736	0.000000
	materiał	136.8550	2	68.42748	7414.487	0.000000
	ciecz * materiał	27.1863	2	13.59314	1472.891	0.000000
	błąd	0.2769	30	0.00923		

Tabela XVIII. Analiza statystyczna czasu wiązania, wartości w kolorze czerwonym są istotne statystycznie.

		Wieloczynnikowa analiza wariancji				
		SS	Stopień swobody	MS	F	p
gr kontrolna	ciecz	0.000	1	0.000	0.0	1.000000
	materiał	0.732536	2	0.366268	28614.69	0.000000
	ciecz * materiał	0.000	2	0.000	0.0	1.000000
	błąd	0.000384	30	0.000013		
1:1:1	ciecz	0.257049	1	0.257049	25877.42	0.000000
	materiał	1.298786	2	0.649393	65375.13	0.000000
	ciecz * materiał	0.259746	2	0.129873	13074.46	0.000000
	błąd	0.000298	30	0.000010		
1:1:3	ciecz	0.01392	1	0.013924	1491.9	0.000000
	materiał	14.80950	2	7.404748	793365.9	0.000000
	ciecz * materiał	0.05497	2	0.027484	2944.7	0.000000
	błąd	0.00028	30	0.000009		
1:1:5	ciecz	0.162409	1	0.162409	21751.2	0.000000
	materiał	6.376952	2	3.188476	427028.0	0.000000
	ciecz * materiał	0.278264	2	0.139132	18633.7	0.000000
	błąd	0.000224	30	0.000007		
1:1:7	ciecz	0.154449	1	0.154449	22276.3	0.000000
	materiał	2.185286	2	1.092643	157592.7	0.000000
	ciecz * materiał	0.365478	2	0.182739	26356.6	0.000000
	błąd	0.000208	30	0.000007		

Tabela XIX. Analiza statystyczna adhezji do metalu, wartości w kolorze czerwonym są istotne statystycznie.