



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjno-Techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Mechaniczna

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

# **Opracowanie powłok ochronnych dla elementów ortodontycznych eksploatowanych w środowisku jamy ustnej**

**mgr inż. Justyna Joanna Bącela**

Promotor / Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Jerzy Detyna

prof. dr hab. n. med. Michał Sarul

**Słowa kluczowe:** stalowe łuki ortodontyczne, zol-żel, powłoka  $\text{TiO}_2$ , powłoka  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , chropowatość powierzchni, test zginania, pomiar grubości, *Streptococcus mutans*, antybakteryjność

**WROCLAW 2024**



## **PODZIĘKOWANIA**

Chciałabym wyrazić wdzięczność wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności:

Promotorowi

**Panu prof. dr. hab. inż. Jerzemu Detynie,**

z Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Wrocławskiej

Drugiemu Promotorowi

**Panu prof. dr. hab. n. med. Michałowi Sarulowi,**

z Katedry i Zakładu Stomatologii Zintegrowanej z Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu

**Pani dr Beacie Borak**

z Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Wrocławskiej

**Rodzicom**

**Najbliższym**

*Niniejszą pracę dedykuję moim kochanym Rodzicom i Najbliższym w podziękowaniu za nieustanne wsparcie, troskę i wiarę we mnie.*



## STRESZCZENIE

Ortodoncja jako jedna z kluczowych dziedzin stomatologii, koncentruje się na korygowaniu nieprawidłowości zgryzu i estetyki uśmiechu. Postępy w inżynierii materiałowej i technologiach powlekań otworzyły nowe perspektywy dla leczenia ortodontycznego, skupiając się na ulepszaniu zarówno wydajności, jak i funkcjonalności aparatów ortodontycznych. W kontekście ciągłej ewolucji potrzeb pacjentów oraz wyzwań klinicznych, powłoki funkcjonalne na łukach ortodontycznych stanowią istotny obszar badań, który może przyczynić się do rewolucji w tradycyjnych metodach leczenia.

Łuki ortodontyczne, będące kluczowym komponentem stałych aparatów ortodontycznych, odgrywają centralną rolę w kierowaniu i przemieszczaniu zębów do pożądanej pozycji. Jednakże, zmagają się one z problemami takimi jak korozja, tarcie oraz adhezja bakteryjna, które mogą wpływać na efektywność leczenia oraz komfort pacjenta. W odpowiedzi na te wyzwania, niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na badaniu i rozwoju innowacyjnych powłok funkcjonalnych dla łuków ortodontycznych

Celem przedstawionej pracy było opracowanie i zbadanie wpływu różnych rodzajów powłok, takich jak dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) i jego wariant domieszkowany srebrem ( $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ) na właściwości łuków ortodontycznych. Badano ich zdolność do redukcji biofilmu, właściwości antybakteryjne i antyadhezyjne, co jest kluczowe dla utrzymania higieny jamy ustnej podczas leczenia. Zbadano również właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne łuków ortodontycznych z naniesioną powłoką. Przeprowadzono testy wielopunktowego zginania, ocenę chropowatości powierzchni oraz grubości i ciągłości powłok.

Wymienione badania są kluczowe dla zrozumienia, jak łuki ortodontyczne reagują na obciążenia w realistycznych warunkach, co ma fundamentalne znaczenie dla projektowania powłok ochronnych zdolnych do wytrzymania dynamicznych i zmiennych sił działających w środowisku jamy ustnej. Praca doktorska wnosi istotny wkład w rozwój powłok ochronnych stosowanych na łukach ortodontycznych, co może znacząco wpłynąć na podnoszenie funkcjonalności i niezawodności leczenia ortodontycznego, zwiększając tym samym satysfakcję i komfort pacjentów.

## **ABSTRACT**

As one of the key areas of dentistry, orthodontics focuses on the correction of bite abnormalities and smile aesthetics. Advances in materials science and coating technologies have opened up new perspectives for orthodontic treatment, focusing on improving both the performance and functionality of orthodontic appliances. In the context of constantly evolving patient needs and clinical challenges, functional coatings on orthodontic arches represent an important area of research that can contribute to revolutionising traditional treatment methods.

Orthodontic arches, a key component of fixed braces, play a central role in directing and moving teeth into the desired position. However, they struggle with problems such as corrosion, friction and bacterial adhesion, which can affect treatment efficiency and patient comfort. In response to these challenges, this dissertation focuses on the research and development of innovative functional coatings for orthodontic arches

The aim of the present study was to investigate the effects of different types of coatings, such as titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and its silver doped variant ( $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ), on the properties of orthodontic arches. Their ability to reduce biofilm, antimicrobial and anti-adhesion properties, which is crucial for maintaining oral hygiene during treatment, were studied. The mechanical and physicochemical properties of orthodontic arches with the coatings applied were also investigated. Multi-point bending tests, evaluation of surface roughness, and coating thickness and continuity were conducted.

These tests are important for understanding how orthodontic arches respond to loads under realistic conditions, which is fundamental to designing protective coatings capable of withstanding dynamic and variable forces acting in the oral environment. The dissertation makes an important contribution to the development of protective coatings used on orthodontic arches, which can significantly improve the functionality and reliability of orthodontic treatment, thereby increasing patient satisfaction and comfort.

## SPIS TREŚCI

1.	Wstęp.....	16
2.	Przegląd literatury .....	18
2.1	Aparaty ortodontyczne .....	18
2.2	Metody nanoszenia powłok ochronnych.....	21
2.2.1	Fizyczne procesy osadzania .....	22
2.2.2	Chemiczne procesy osadzania.....	24
2.3	Rodzaje powłok ochronnych.....	28
2.3.1	Powlekanie elementów ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek TiO <sub>2</sub> .....	29
2.3.2	Powlekanie łuków i zamków ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek TiO <sub>2</sub> domieszkowanych azotem.....	31
2.3.3	Nanocząstki w elementach ortodontycznych .....	35
2.4	Właściwości przeciwdrobnoustrojowe powłok na elementach ortodontycznych .....	37
2.4.1	Powszechne drobnoustroje jamy ustnej .....	42
2.4.2	Redukcja początkowej adhezji mikroorganizmów na aparatach ortodontycznych .....	43
2.5	Właściwości mechaniczne powłok dla elementów ortodontycznych .....	44
2.5.1	Właściwości mechaniczne: test wielopunktowego zginania.....	44
2.5.2	Chropowatość powierzchni, tarcie i zużycie ściernie łuków ortodontycznych .....	50
3.	Cel pracy doktorskiej i hipotezy badawcze.....	53

4.	Materiały i metody badawcze.....	55
4.1	Materiały .....	55
4.1.1	Łuki ortodontyczne ze stali nierdzewnej.....	55
4.1.2	Przygotowanie zolu TiO <sub>2</sub> i nano-TiO <sub>2</sub> :Ag.....	56
4.1.3	Przygotowanie cienkich warstw .....	56
4.2	Metody badawcze: Badania wstępne .....	58
4.2.1	Ocena trwałości powłok przy użyciu mikroskopu metalograficznego ....	58
4.2.2	Analiza powierzchni łuków ortodontycznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego .....	59
4.3	Metody badawcze: Badania mechaniczne i fizykochemiczne .....	59
4.3.1	Ocena chropowatości powierzchni.....	59
4.3.2	Test pięciopunktowego zginania .....	60
4.3.3	Ocena topografii powierzchni i grubość warstw .....	62
4.3.4	Dyfrakcja rentgenowska.....	63
4.4	Metody badawcze: Badania mikrobiologiczne .....	63
4.4.1	Opis badanego szczepu bakteryjnego i warunki hodowli bakteryjnej .....	63
4.4.2	Ocena adhezji <i>Streptococcus mutans</i> do powłok łuków ortodontycznych .....	64
4.4.3	Ocena tworzenia biofilmu przez <i>Streptococcus mutans</i> przy użyciu metody hodowli ilościowej .....	65
4.4.4	Wizualizacja mikroskopowa biofilmu <i>Streptococcus mutans</i> na drutach ortodontycznych .....	65
4.5	Analiza statystyczna .....	66
5.	Wyniki badań i dyskusja .....	67
5.1	Badanie wstępne – wyniki.....	67
5.1.1	Ocena powłok na łukach ortodontycznych za pomocą mikroskopu metalograficznego .....	67



5.1.2	Analiza powierzchni łuków ortodontycznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego .....	72
5.2	Badania wstępne – dyskusja.....	76
5.3	Badania mechaniczne i fizykochemiczne - wyniki .....	76
5.3.1	Ocena chropowatości powierzchni.....	76
5.3.2	Test pięciopunktowego zginania .....	79
5.3.3	Ocena topografii powierzchni i grubość warstw .....	83
5.3.4	Dyfrakcja rentgenowska.....	88
5.4	Badania mechaniczne i fizykochemiczne – dyskusja.....	89
5.5	Badania mikrobiologiczne - wyniki .....	94
5.5.1	Weryfikacja założeń normalności rozkładów.....	94
5.5.2	Analiza wpływu powłoki na poziom pH.....	96
5.5.3	Ocena adhezji <i>Streptococcus mutans</i> do powłok łuków ortodontycznych .....	100
5.5.4	Ocena tworzenia biofilmu przez <i>Streptococcus mutans</i> przy użyciu metody hodowli ilościowej .....	103
5.6	Badania mikrobiologiczne – dyskusja.....	109
6.	Podsumowanie, wnioski końcowe i kierunki dalszych badań .....	114
	Spis literatury .....	118
	Spis rysunków.....	137
	Spis tabel.....	142
	Dorobek naukowy.....	144
	Załączniki.....	146
	Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni.....	147
	Załącznik 2: Histogramy poziomu pH, adhezji oraz wyników posiewów w zależności od zastosowanej powłoki .....	154



## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

**ALD** – osadzanie warstw atomowych

**APCVD** – osadzanie z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym

**BHI** – podłoże do hodowli mikroorganizmów o wysokich wymaganiach odżywczych

**CFU** – jednostka tworząca kolonię

**CS** – chitozan

**CVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

**DLC** – węgiel diamentopodobny

**DSC** – skaningowa kalorymetria różnicowa

**E** – moduł sprężystości

**EDS** – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

**EVD** – elektrochemiczne osadzanie z fazy gazowej

**FIB-SEM** – dwuwiązkowy wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy

**IBAD** – osadzanie wspomagane wiązką jonów

***L. acidophilus*** – *Lactobacillus acidophilus*

**LPCVD** – niskociśnieniowe osadzanie z fazy gazowej

**LSCM** – skaningowa laserowa mikroskopia konfokalna

**MDPB** – monomer bromku 12-metakryloksydodecylpirydyniowego

**MOCVD** – osadzanie z fazy gazowej poprzez stosowanie związków metaloorganicznych

**MRS** – bulion (De Man, Rogosa i Sharpe) do hodowli bakterii kwasu mlekowego

**MoS<sub>2</sub>** – disiarczek molibdenu

**NiTi** – nitinol

**NPs** – nanocząstki

**PBS** – sól fizjologiczna buforowana fosforanami

**PEG** – glikol polietylenowy

***P. gingivalis*** – *Porphyromonas gingivalis*

**PTFE** – politetrafluoroetylen

**PVD** – fizyczne osadzanie z fazy gazowej

**ROS** – reaktywne formy tlenu

**SEM** – skaningowy mikroskop elektronowy

***S. mutans*** – *Streptococcus mutans*

**SS** – stal nierdzewna

**TiO<sub>2</sub>** – dwutlenek tytanu

**TiO<sub>2</sub>:Ag** – dwutlenek tytanu domieszkowany srebrem

**TiN** – azotek tytanu

**TSA** – agar tryptonowo-sojowy

**TSB** – bulion tryptonowo-sojowy

**WS<sub>2</sub>** – disiarczek wolframu

**WSL** – (ang. *White Spot Lesions*) uszkodzenie szkliwa związane z jego odwapnieniem i pojawianiem się białych przebarwień

**XRD** – dyfrakcja rentgenowska

**ZnO** – tlenek cynku



## 1. WSTĘP

W ostatnich dekadach ortodoncja stała się jednym z kluczowych obszarów stomatologii, który nieustannie dąży do udoskonalenia technik leczniczych mających na celu nie tylko poprawę funkcji zgryzu, ale także estetyki uśmiechu. Korygowanie pozycji zębów może mieć istotny wpływ na zdrowie jamy ustnej i ogólny wygląd osoby, przyczyniając się do atrakcyjnego uśmiechu, co z kolei może poprawić samoocenę i pewność siebie pacjentów. Przy rosnącym zapotrzebowaniu w różnych grupach wiekowych, leczenie ortodontyczne przy zastosowaniu aparatów stałych cienkołukowych oferuje jedną z najskuteczniejszych metod korygowania położenia zębów.

Współczesna ortodoncja nieustannie poszukuje nowych rozwiązań technologicznych, które umożliwiają skuteczniejsze leczenie ortodontyczne oraz poprawę estetyki i komfortu pacjentów. Stale nierdzewne (SS) są powszechnie wykorzystywane w ortodoncji do produkcji elementów takich jak zamki, łuki, ligatury oraz różnego rodzaju aparaty ortodontyczne. Ze względu na swoje właściwości, takie jak wysoki moduł sprężystości, wysoką wytrzymałość na rozciąganie, stabilność środowiskowa i korzystny koszt, stale te odgrywają kluczową rolę w codziennej praktyce ortodontycznej. Jednakże, mimo wielu zalet, konieczne jest ciągle doskonalenie tych materiałów, szczególnie w kontekście właściwości antybakteryjnych i zmniejszenia tarcia w trakcie mechaniki ślizgowej pomiędzy łukami a zamkami ortodontycznymi, co może przyczynić się do poprawy leczenia ortodontycznego i ogólnego stanu zdrowia jamy ustnej pacjentów.

Łuki ortodontyczne pełnią kluczową rolę w nowoczesnej stomatologii, pozwalając na korygowanie wad zgryzu i poprawę stanu zdrowia jamy ustnej pacjentów. Jednakże, zmagają się one z problemami takimi jak korozja, tarcie oraz adhezja bakteryjna, które mogą wpływać na efektywność leczenia oraz komfort pacjenta. Współczesne badania naukowe skupiają się na poprawie wydajności i trwałości aparatów ortodontycznych poprzez stosowanie funkcjonalnych powłok, takich jak dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz dwutlenek tytanu domieszkowany srebrem ( $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ). Te powłoki są projektowane nie tylko w celu poprawy

właściwości mechanicznych łuków ortodontycznych, ale również zapewnienia właściwości antybakteryjnych, co ma kluczowe znaczenie dla higieny jamy ustnej w trakcie leczenia.

Płytki nazębna i biofilm są uważane za główne czynniki powodujące próchnicę zębów i choroby przyzębia. Ponadto niepożądane efekty uboczne leczenia ortodontycznego, takie jak białe plamy lub próchnica są powszechne. Literatura dentystyczna sugeruje, że leczenie za pomocą stałych aparatów ortodontycznych prowadzi do zwiększonego nagromadzenia płytki nazębnej i podwyższonego poziomu bakterii *Streptococcus mutans* oraz *Lactobacillus species*, które są uważane za główne patogeny w próchnicy zębów.

W niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na opracowaniu i badaniu powłok  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  na stalowych łukach ortodontycznych. Celem była weryfikacja ich zachowania podczas wielopunktowego zginania, ocena chropowatości powierzchni oraz grubości powłok. Badania te są istotne dla zrozumienia odpowiedzi mechanicznej łuków ortodontycznych w realistycznych warunkach obciążenia, co ma fundamentalne znaczenie dla projektowania powłok ochronnych, które mogą wytrzymać dynamiczne i zmienne siły działające w środowisku jamy ustnej.

Dodatkowo, w pracy uwzględniono również kwestie związane z higieną jamy ustnej, jako że aparaty ortodontyczne stanowią dodatkowe miejsca retencji płytki nazębnej, co sprzyja demineralizacji szkliwa i powstawaniu chorób przyzębia. Jest to szczególnie ważne, biorąc pod uwagę, że niedostateczna higiena jamy ustnej może prowadzić do powstawania biofilmu bakteryjnego, co z kolei może wpłynąć na mechaniczne właściwości elementów aparatu oraz przyspieszyć procesy korozyjne.

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie właściwości mechanicznych i antybakteryjnych powłok  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  na stalowych łukach ortodontycznych. Dodatkowo, uwzględniono techniki powlekania i materiały, jak również różne metody obróbki powierzchniowej stosowane na materiałach ortodontycznych w celu osiągnięcia właściwości antybakteryjnych oraz odpowiednich właściwości mechanicznych. Wyniki te mogą znacząco wpłynąć na projektowanie powłok ochronnych stosowanych na łukach ortodontycznych, a tym samym podnieść funkcjonalność i niezawodność leczenia ortodontycznego.

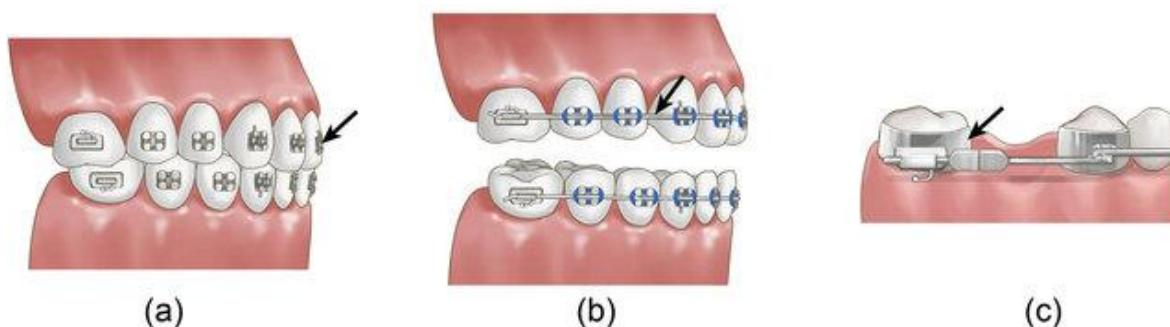
## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

### 2.1 Aparaty ortodontyczne

Aparaty stałe ortodontyczne to jedne z najczęściej używanych narzędzi w ortodoncji, służące do korygowania nieprawidłowości zgryzu i estetyki uśmiechu. Ich konstrukcja pozwala na precyzyjne manipulowanie położeniem zębów, co przekłada się na długotrwałą korektę i estetyczne efekty.

Aparaty stałe składają się z kilku kluczowych elementów (Rys. 1):

- zamki ortodontyczne: mocowane na zębach, stanowią główny element aparatu, do którego przymocowany jest łuk,
- łuk ortodontyczny: drut, który przenosi siły na zęby i przemieszcza je,
- ligatury: elastyczne elementy, które utrzymują drut ortodontyczny w zamkach,
- tuby i pierścienie: mocowane na zębach trzonowych, służą jako dodatkowe punkty zakotwiczenia dla drutów,
- dodatkowe elementy: takie jak sprężyny, gumki czy łańcuszki, które są używane do wywierania dodatkowych sił [1,2].



Rys. 1 Stały aparat ortodontyczny: a) zamki ortodontyczne; b) łuk ortodontyczny; c) pierścień ortodontyczny [3]



Druty ortodontyczne, kluczowe w mechanice aparatu, są produkowane z różnych materiałów, z których każdy charakteryzuje się specyficznymi właściwościami:

- stal nierdzewna: łuki ze stali nierdzewnej są wykorzystywane przez najdłuższy okres w procesie leczenia ortodontycznego; ich najważniejsze cechy to duża sztywność, niska sprężystość, odporność na korozję oraz łatwość formowania; druty ze stali są trwałe, ale mniej elastyczne; są również najtańsze,
- nikiel-tytan (NiTi): łuki z niklu-tytanu są znane z wysokiej elastyczności i stosowane na początkowych etapach leczenia ortodontycznego do wyrównywania i ustawiania zębów; są droższe niż łuki ze stali nierdzewnej; ich główne cechy to wysoka sprężystość i pamięć kształtu,
- beta-tytan: łuki te, składające się głównie z tytanu, charakteryzują się wysoką elastycznością i odpornością na korozję; są używane w leczeniu ortodontycznym ze względu na ich zdolność do utrzymania kształtu oraz odporność na korozję; są formowalne, a jednocześnie cechują się dużą elastycznością; stosowane są głównie w końcowych etapach leczenia ortodontycznego [4–9]

Aparaty stałe cienkołukowe składają się z zamków ortodontycznych wykonanych ze stopu metalu albo ceramiki oraz drutów ortodontycznych wykonanych z różnych stopów metali. Łuki używane w tych aparatach są wykonane z nowoczesnych stopów, które pozwalają na łagodne i precyzyjne przemieszczanie zębów. Dzięki swojej cienkiej konstrukcji, łuki te wywierają mniejsze siły na zęby, co jest szczególnie korzystne w przypadku pacjentów o wrażliwych dziąsłach lub niskim progu bólu [4].

Łuki ortodontyczne stanowią kluczowy element stałych aparatów ortodontycznych, odgrywając zasadniczą rolę w przemieszczaniu i wyrównywaniu zębów podczas leczenia ortodontycznego. Łuk ortodontyczny to drut dopasowany do łuku zębowego, używany wraz z aparatem ortodontycznym, który wywiera siłę na zęby, kierując je do pożądanej pozycji [5].

Łuki ortodontyczne występują w różnych kształtach i rozmiarach:

- druty okrągłe: bardziej elastyczne, stosowane na początkowych etapach leczenia do wyrównywania i ustawiania zębów,
- druty prostokątne: zapewniają lepszą kontrolę nad ruchem zębów, używane w późniejszych etapach leczenia.

Podstawową rolą łuków jest wywieranie ciągłej, delikatnej siły na zęby, co skutkuje ich przesunięciem do pożądanych pozycji. Siła ta jest magazynowana w drucie i uwalniana jako bodźce wpływające na więzadło przyzębia, prowadzące do biologicznych, chemicznych,

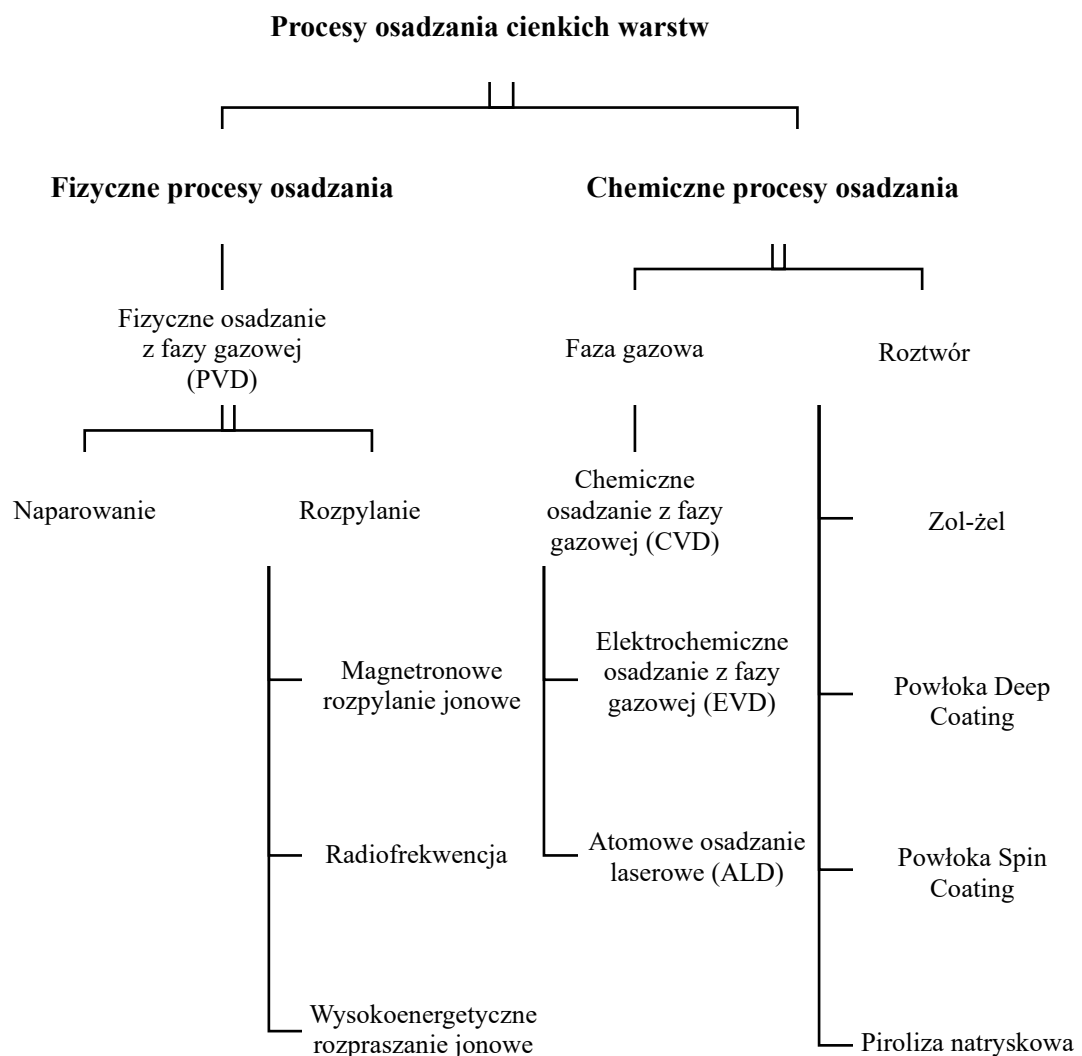
molekularnych i komórkowych zmian ułatwiających ruch zębów. Łuki działają jako siła napędowa systemu aparatu ortodontycznego, kierując i przemieszczając zęby do właściwego ustawienia. Są niezbędne do osiągnięcia pożądaných pozycji zębów i korygowania nieprawidłowości zębowych [2,6].

W zależności od etapu leczenia, stosuje się różne łuki ortodontyczne. Podczas etapu początkowego używa się elastycznych, okrągłych łuków z NiTi stosowanych do delikatnego wyrównywania i ustawiania zębów. W przypadku etapu pośredniego wprowadzane są sztywniejsze druty, takie jak prostokątne NiTi lub beta-tytanowe, aby zapewnić dokładniejszą kontrolę nad ruchem zębów. Dla etapu końcowego stosowane są silniejsze, mniej elastyczne druty, takie jak stal nierdzewna, do drobnego dopracowania i finalnych regulacji. Niektóre łuki są zaprojektowane do konkretnych celów, takich jak utrzymanie istniejącej pozycji zębów (cel retencyjny) lub zapewnienie dodatkowego zakotwiczenia [4,5,7,8].

Łuki ortodontyczne są niezastąpione w leczeniu ortodontycznym, dostarczając niezbędnej siły do przemieszczania zębów w odpowiednie pozycje. Dostępne są w różnych materiałach, kształtach i rozmiarach, każdy dostosowany do różnych etapów leczenia i konkretnych potrzeb ortodontycznych. Zrozumienie właściwości i ról różnych łuków ortodontycznych pomaga ortodontom osiągnąć precyzyjne i skuteczne przemieszczanie zębów, prowadząc do pomyślnych wyników leczenia.

## 2.2 Metody nanoszenia powłok ochronnych

Nanoszenie powłok jest jedną z metod modyfikacji powierzchni materiałów stosowanych w ortodoncji. Zastosowanie różnorodnych technik i materiałów do powlekania łuków ortodontycznych jest strategicznym podejściem mającym na celu poprawę zarówno właściwości mechanicznych, jak i biologicznych metali używanych w tej dziedzinie medycyny. Powłoki te są rozwijane w celu wpływania na charakterystykę powierzchni łuków, co przekłada się na ich właściwości takie jak chropowatość powierzchni [9–11], grubość [12], właściwości mechaniczne i tarcie [9,11–17], odporność na korozję [18], adhezję bakteryjną [19] oraz stabilność powłoki [20,21].



Rys. 2 Klasyfikacja technik powlekania cienkowarstwowego [22]

W zależności od zamierzonego celu, stosuje się różne typy powłok. Techniki te są dobierane tak, aby poprawić określone właściwości powierzchni, co jest kluczowe dla doskonalenia funkcji biomateriałów metalicznych stosowanych w ortodoncji. Mimo wielu zalet, obserwuje się również pewne problemy związane z powłokami, takie jak ich zużycie czy delaminacja. Trwają badania nad znalezieniem odpowiednich materiałów i technik powlekania, które umożliwiłyby poprawę właściwości tych materiałów [20,23].

Różnorodność technik powlekania, z których część jest stosowana w ortodoncji, pozwala na polepszenie właściwości powierzchniowych stosowanych materiałów. Klasyfikacja technik powlekania wykorzystywanych do nanoszenia cienkich warstw jest szeroka, a ich wybór zależy od specyficznych wymagań aplikacyjnych. Właściwy dobór metody powlekania jest kluczowy dla zapewnienia najkorzystniejszych właściwości powierzchniowych, które przyczyniają się do zwiększenia efektywności terapeutycznej i komfortu pacjenta [24,25]. Na Rys. 2 przedstawiono klasyfikację technik powlekania stosowanych do osadzania cienkich warstw, z których niektóre zostały wdrożone w ortodoncji w celu poprawy właściwości powierzchni takich materiałów.

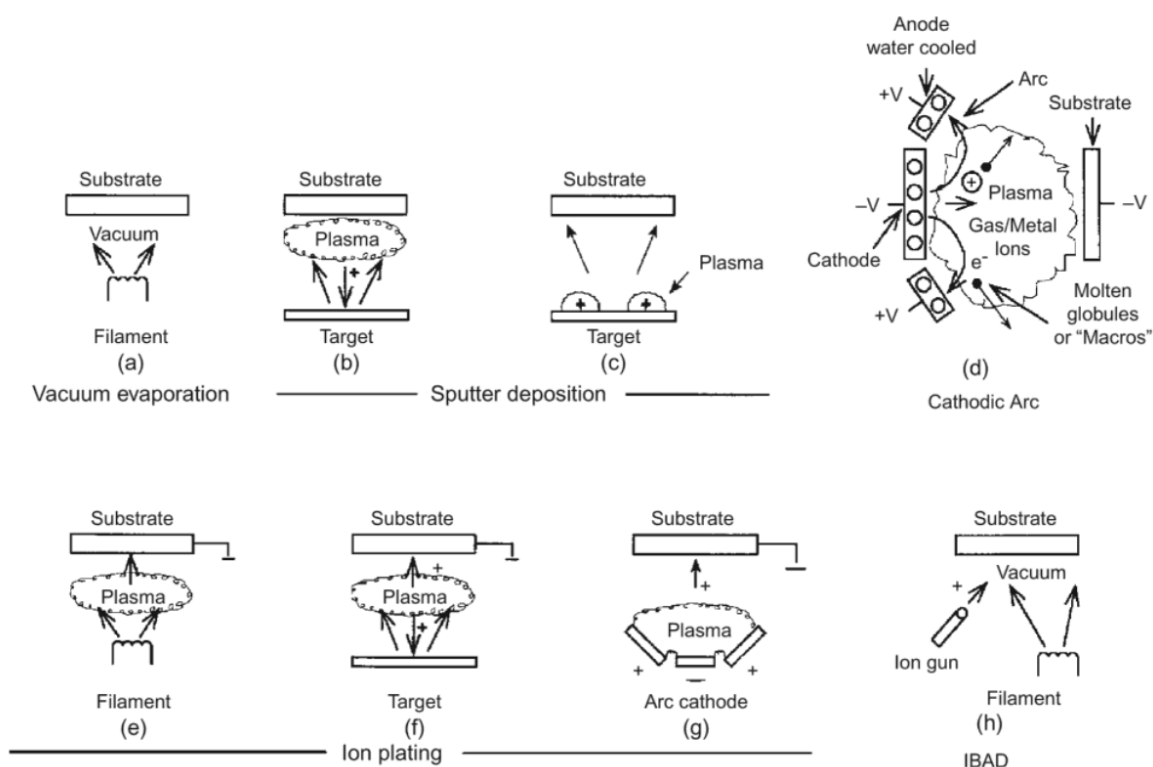
Podsumowując, rozwój i implementacja zaawansowanych technik powlekania w ortodoncji odgrywa kluczową rolę w doskonaleniu wykorzystywanych materiałów, zwiększając tym samym ich funkcjonalność oraz odporność na czynniki zewnętrzne i wewnętrzne, które mogą wpływać na ich żywotność i skuteczność w trakcie leczenia ortodontycznego.

### **2.2.1 Fizyczne procesy osadzania**

#### **Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)**

Proces fizycznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Physical Vapor Deposition*, PVD) to fizyczna metoda wzrostu reakcji w fazie gazowej, w której materiał jest odparowywany ze źródła stałego lub ciekłego, a następnie transportowany w formie pary przez próżnię lub środowisko gazowe o niskim ciśnieniu (lub plazmowe) do podłoża, gdzie ulega skondensowaniu. Proces ten nadaje się do osadzania powłok o grubościach od kilku nanometrów do kilku tysięcy nanometrów, umożliwia osadzanie powłok o zróżnicowanym składzie, wielowarstwowych filmów, bardzo grubych depozytów oraz niezależnych struktur. Typowe szybkości osadzania w metodzie PVD wynoszą od 1 do 10 nanometrów na sekundę [26]. Proces fizycznego osadzania z fazy gazowej można podzielić na kilka kategorii, w tym: naparowanie, rozpylanie, termiczne parowanie, rozpylanie katodowe, katodę łukową, jak

pokazano na Rys. 3 [20,26]. Najczęściej stosowanymi procesami fizycznego osadzania z fazy gazowej są rozpylanie katodowe i naparowanie.



Rys. 3 Techniki przetwarzania PVD obejmujące kategorie naparowywania próżniowego (a), napyłania jonowego w środowisku plazmowym (b i c) oraz w próżni (d), osadzania jonowego w środowisku plazmowym ze źródłem naparowywania termicznego (e), ze źródłem napyłania jonowego (f) i ze źródłem naparowywania łukowego (g) oraz osadzania wspomaganego jonami (IBAD) (h) [26]

## Naparowanie

Naparowanie, często określane jako osadzanie próżniowe, jest jedną z najprostszych technik fizycznego osadzania z fazy gazowej. Technika ta jest przeprowadzana w systemie próżniowym, gdzie materiał jest podgrzewany do temperatur zbliżonych do jego punktu topnienia lub sublimacji [20,21,27]. Następnie pary te kondensują się na powierzchni podłoża, tworząc cienką warstwę. Istnieją różne metody naparowania, w tym: termiczne, za pomocą wiązki elektronów czy lasera. Proces termicznego naparowania próżniowego prowadzi się w specjalnych komorach próżniowych. W jednym z badań zastosowano termiczne odparowywanie do nakładania powłok z dodatkiem srebra na łuki ortodontyczne ze stali nierdzewnej i niklowo-tytanowe w celu zmniejszenia adhezji bakterii [28]. Tripi i in. zastosowali tę metodę do powlekania endodontycznych pilników z NiTi [21].

## Fizyczne napyłanie

Metoda osadzania przez napyłanie (ang. *sputtering*) to osadzanie cząstek odparowanych z powierzchni w procesie fizycznego napyłania jonowego. W tym procesie atomy lub cząsteczki odparowują z powierzchni stałej dzięki transferowi pędu od bombardujących je energetycznych cząstek o rozmiarach atomowych. Te cząstki to jony gazu, które są przyspieszane w polu elektrycznym [20,21,27]. Napyłanie fizyczne obejmuje kilka metod, na przykład napyłanie magnetronowe z użyciem częstotliwości radiowych (RF) oraz wysokoenergetyczne rozpraszanie jonów.

Napyłanie magnetronowe z użyciem częstotliwości radiowych to skuteczna technika dzięki swojej wszechstronności, możliwości osadzania w niskich temperaturach oraz zapewnieniu równomiernego pokrycia powierzchni [29–31]. Metoda ta usuwa atomy powierzchniowe z katody stałej poprzez bombardowanie jej pozytywnie naładowanymi jonami z gazu szlachetnego, na przykład argonu. Następnie atomy te są osadzane na powierzchni, tworząc cienką warstwę. Substraty są umieszczane w komorze próżniowej i poddawane próżni do osiągnięcia określonego ciśnienia procesowego. Gdy na materiał docelowy nałożony jest ujemny ładunek, rozpoczyna się proces napyłania. Powoduje to powstanie plazmy lub wyładowania jarzeniowego. Pozytywnie naładowane jony gazu, powstałe w regionie plazmy są przyciągane do ujemnie naładowanej płyty docelowej z bardzo dużą prędkością. Ta kolizja powoduje transfer pędu i wyrzucenie cząstek o rozmiarach atomowych z celu. Te cząstki są następnie osadzane jako cienka warstwa na powierzchni substratów [32]. Shah i in. [32] stosowali napyłanie magnetronowe z częstotliwością radiową do nanoszenia fotokatalitycznego  $\text{TiO}_2$  na stalowe zamki ortodontyczne w celu oceny ich właściwości antybakteryjnych i antyadhezyjnych przeciwko *Lactobacillus acidophilus*. Główną zaletą tej metody jest zdolność do osadzania cienkich powłok z nieorganicznych nanocząstek o kontrolowanych kształcie i rozmiarze przez dostosowanie warunków napyłania [33].

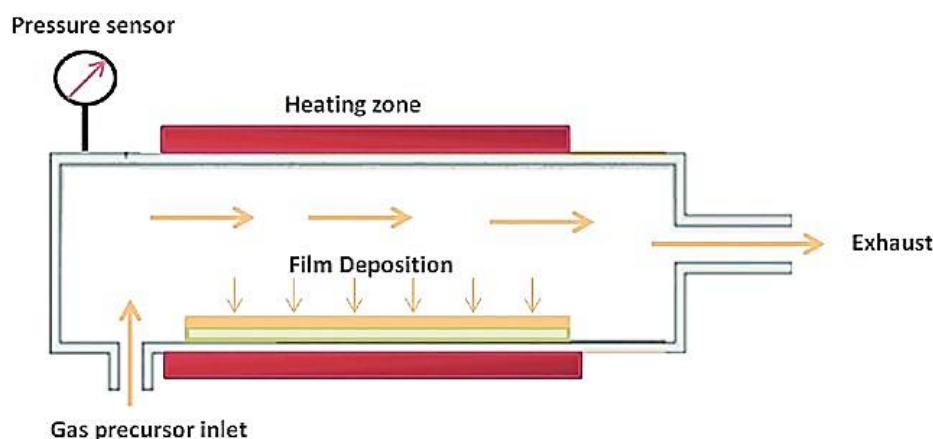
### 2.2.2 Chemiczne procesy osadzania

#### Chemical Vapor Deposition (CVD)

Proces chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapor Deposition*, CVD), polega na dostarczeniu gazowych prekursorów do komory reakcyjnej, w której znajdują się podgrzewane substraty. Pod wpływem wysokiej temperatury następuje rozkład lub reakcja chemiczna prekursorów, co prowadzi kolejno do osadzania się pożądanego materiału na powierzchni podłoża. Produkty uboczne reakcji chemicznej oraz nieprzereagowane gazy są

następnie usuwane z komory. Schematyczny wykres chemicznego osadzania z fazy gazowej przedstawiono na Rys. 4.

Tradycyjne metody CVD wymagają wysokich temperatur (600-900°C) niezbędnych do zajścia pożądanej reakcji, co znacznie ogranicza zakres zastosowania tych metod. Istnieje kilka rodzajów technik CVD, w tym niskociśnieniowe osadzanie z fazy gazowej (LPCVD), osadzanie z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym (APCVD), osadzanie z fazy gazowej poprzez stosowanie związków metaloorganicznych (MOCVD), laserowe osadzanie z fazy gazowej oraz fotochemiczne osadzanie z fazy gazowej. Główną zaletą CVD jest uzyskiwanie powłok konforemnych, co oznacza, że grubość warstwy na wierzchu jest porównywalna z grubością filmu na ściankach bocznych, co prezentuje wysokie tempo osadzania i pozwala na wykorzystanie szerokiej gamy materiałów. Ponadto, obiekty mogą być pokrywane z wysokim poziomem czystości. Jednakże, metoda CVD posiada również kilka wad, między innymi wymóg wysokich temperatur, co może być problematyczne dla podłoży wrażliwych na ciepło, a także toksyczność niektórych gazów prekursorowych, które mogą być żrące lub wybuchowe [20,34,35].



Rys. 4 Schemat chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [36]

## Elektroosadzanie

Elektroosadzanie to proces, który odbywa się w roztworze elektrolitu i wykorzystuje prąd elektryczny do redukcji jonów metalu, które osadzają się na katodzie, tworząc powłokę. Proces ten stosuje się, aby uzyskać pożądane właściwości elektryczne i odporność na korozję, zmniejszyć zużycie i tarcie oraz poprawić tolerancję na ciepło [24]. Redlich i in. [41] wykorzystali tę technikę do pokrycia łuków ortodontycznych, mając na celu redukcję tarcia [37]. Użyli do tego powłoki opartej na elektroosadzanej warstwie niklu wzbogaconej o fulereny disiarczku wolframu. Wyniki wykazały znaczące zmniejszenie tarcia dla łuków pokrytych w porównaniu z niepokrytymi. Zein El Abedin i in. [38] zastosowali elektroosadzanie do

elektrolitycznego pokrycia stopów NiTi tantalem i przeprowadzili testy elektrochemiczne w roztworach NaCl o stężeniu 3,5%. Wyniki wykazały, że próbki pokryte charakteryzowały się lepszą odpornością na korozję niż stop niepokryty. Qiu i in. [39] zastosowali powłoki z hydroksyapatytu oraz kompozytowe z hydroksyapatytu i cyrkonii na stopach NiTi za pomocą elektroosadzania. Celem ich badania było ocenienie odporności na korozję. Wyniki wykazały, że odporność na korozję w symulowanym płynie ustrojowym znacząco poprawiła się po nałożeniu takiej powłoki.

Elektroosadzanie to wszechstronna technika stosowana do nanoszenia różnych funkcjonalnych i estetycznych powłok na łuki i zamki ortodontyczne, poprawiając ich właściwości i wydajność pod względem redukcji tarcia, odporności na korozję oraz estetyki. Elektroosadzanie umożliwia równomierną i kontrolowaną aplikację powłok na skomplikowanych kształtach i powierzchniach, co czyni tę technikę odpowiednią do zastosowań ortodontycznych [40,41].

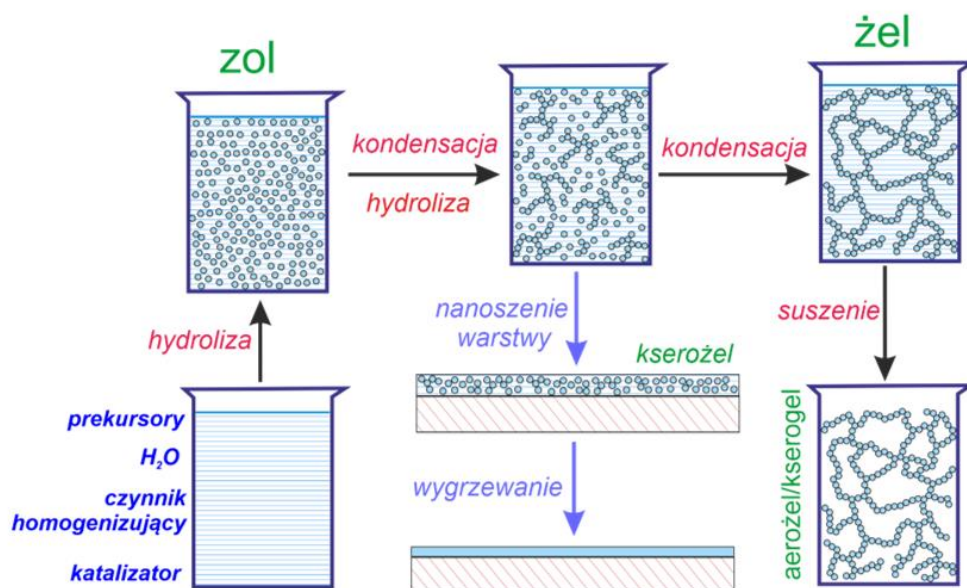
### **Metoda zol-żel**

Proces zol-żel jest ugruntowaną metodą przemysłową, służącą do tworzenia nanocząstek koloidalnych z fazy ciekłej, która została rozwinięta w celu wytwarzania zaawansowanych nanomateriałów i powłok. Metoda zol-żel to chemiczny proces syntezy materiałów, takich jak tlenki metali i ceramika, umożliwiający tworzenie proszków, cienkich warstw, włókien i monolitów. Umożliwiająca syntezę materiałów w znacznie niższych temperaturach w porównaniu z metodami takimi jak CVD, PVD czy natryskiwanie plazmowe [42,43]. [46,47]

Metoda zol-żel polega na przejściu układu roztworu z fazy ciekłej soli do stałego żelu, a ostatecznie do żelu suchego. Materiały wyjściowe używane do przygotowania soli to głównie nieorganiczne sole metali lub metaloorganiczne związki. Formowanie soli polega na stabilnym rozproszeniu cząstek koloidalnych lub polimerów w rozpuszczalniku. Zazwyczaj prekursor podlega serii reakcji hydrolizy i polimeryzacji, aby utworzyć koloidalną zawiesinę lub zol [44–48]. W następnym etapie proces umożliwia tworzenie materiałów w różnych formach, takich jak: monolity, włókna, filmy i proszki o jednolitym rozmiarze. Drugi etap po uzyskaniu jednorodnej soli to żelowanie, czyli proces kondensacji polegający na tworzeniu sieci wiązań. Faza żelu jest uzyskiwana poprzez ciągłą trójwymiarową sieć, która obejmuje fazę ciekłą, lub przez wiązanie łańcuchów polimerowych. Sieć w żelu koloidalnym składa się z aglomeratów cząstek koloidalnych. Agregacji sprzyjają oddziaływania typu van der Waalsa pomiędzy nanocząstkami. Ogólnie, interakcje między cząstkami soli dominują siły van der Waalsa oraz wiązania wodorowe. Dojrzewanie jest kolejnym etapem procesu zol-żel. W wyniku tego, trójwymiarowa struktura żelu rozszerza się, co wiąże się z wydzielaniem wody i alkoholu.



Uzyskany żel jest następnie poddawany procesowi suszenia, podczas którego kształtuje się jego ostateczna struktura. Ostatnim etapem procesu zol-żel jest wypalanie, którego celem jest usunięcie pozostałych grup hydroksylowych lub organicznych [40,49,50]. Na Rys. 5 przedstawiono etapy procesu zol-żel.



Rys. 5 Etapy metody zol-żel [51]

Depozycja powłok to jedno z najstarszych komercyjnych zastosowań techniki zol-żel. Obecnie cienkie powłoki zol-żel są intensywnie badane pod kątem różnorodnych zastosowań, takich jak powłoki optyczne i ochronne, o wysokiej lub niskiej stałej dielektrycznej, warstwy pasywacyjne i polaryzacyjne, sensory, membrany nieorganiczne, filmy nadprzewodzące, warstwy elektrooptyczne i nieliniowe, elektrochromowe, półprzewodnikowe, antystatyczne, wzmocnienia i ferroelektryki [40,52–54]. Główne zalety metody zol-żel to [51,57,58]:

- lepsza jednorodność struktury,
- wysoka czystość materiałów wyjściowych,
- niskotemperaturowy proces otrzymywania zol-żeli, co pozwala na zatrzymanie cząstek o niskiej odporności chemicznej,
- możliwość kontroli porowatości i struktury stałej, trójwymiarowej sieci żeli,
- możliwość kontrolowania przewodnictwa uzyskanego materiału [47,53,54].

Ta metoda była używana przez Chun i in. [55] do oceny właściwości antybakteryjnych i antyadhezyjnych na stalowych łukach ortodontycznych. Zastosowali oni fotokatalityczny dwutlenek tytanu ( $TiO_2$ ) do powlekania powierzchni drutów. Wyniki wykazały efekt antyadhezyjny w stosunku do niektórych szczepów bakteryjnych w porównaniu z niepokrytymi

drutami. Badanie to potwierdziło również, że fotokatalityczny  $\text{TiO}_2$  może być używany do ochrony przed rozwojem płytki nazębnej podczas leczenia ortodontycznego. W 2015 roku, Syed i in. [41] opracowali nową metodę powlekania łuków ortodontycznych jednolitym i gładkim filmem nanoproszkowym, używając do tego nanoceramik. Metoda użyta w tym badaniu to cienkowarstwowe powlekanie metodą zanurzeniową zol-żel.

Metoda zol-żel jest wszechstronną i korzystną techniką nanoszenia różnorodnych funkcjonalnych powłok na łuki i zamki ortodontyczne, zwiększając ich właściwości antibakteryjne, przeciwadhezyjne i odporność na korozję.

### 2.3 Rodzaje powłok ochronnych

W kontekście współczesnej ortodoncji, poprawa wydajności i trwałości aparatów ortodontycznych przez zastosowanie powłok ochronnych stanowi istotny obszar badań. Powłoki te są projektowane w celu ulepszenia różnorodnych właściwości aparatów, takich jak odporność na korozję, właściwości antibakteryjne, a także minimalizacja tarcia między elementami aparatu. Poniżej przedstawiono przegląd różnych typów powłok ochronnych, które znajdują zastosowanie w ortodoncji.

Jednym z głównych wyzwań w leczeniu ortodontycznym jest zapobieganie powstawaniu i rozwojowi biofilmu bakteryjnego na aparatach ortodontycznych, co może prowadzić do próchnicy i chorób dziąseł. Powłoki antibakteryjne, takie jak te zawierające jony srebra, nanocząstki dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), tlenku cynku ( $\text{ZnO}$ ) czy  $\text{TiO}_2$  domieszkowane azotem są stosowane do redukcji adhezji bakterii na powierzchniach metalowych i kompozytowych. Te powłoki uwalniają stopniowo składniki aktywne, które hamują wzrost bakteryjny, zapewniając ochronę przez długi czas [3,28,56,57].

Stale stosowane w ortodoncji, mimo swoich właściwości, mogą podlegać procesom korozyjnym w wyniku długotrwałego kontaktu ze środowiskiem kwaśnym ustnej jamy. Aby temu przeciwdziałać, stosuje się powłoki przeciwkorozyjne, takie jak chromowanie czy pokrywanie tytanem, które zabezpieczają metal przed bezpośrednim kontaktem z płynami ustnymi i zwiększają jego odporność na korozję [28,58–62].

W celu usprawnienia ruchu zębów i zminimalizowania dyskomfortu pacjenta, stosuje się powłoki redukujące tarcie między łukami a zamkami ortodontycznymi. Materiały takie jak poli(tetrafluoroetylen) (PTFE) czy pokrycia ceramiczne zapewniają gładką powierzchnię, która zmniejsza tarcie i ułatwia przesuwanie się łuku w zamkach, co przyspiesza czas leczenia i zwiększa komfort użytkowania [28,59].

Powłoki z węgla diamentopodobnego (DLC) są stosowane na stalowe łuki ortodontyczne w celu zmniejszenia tarcia i poprawy odporności na zużycie. Także powłoki z azotku tytanu (TiN) są aplikowane na stalowe łuki ortodontyczne, aby zmniejszyć tarcie i poprawić odporność na korozję. Z kolei nanocząstki takie jak disiarczek wolframu ( $WS_2$ ) czy disiarczek molibdenu ( $MoS_2$ ) są impregnowane w powłokach niklowych na łukach ortodontycznych w celu redukcji tarcia [28,58,59,63,64].

Powłoki na bazie hydroksyapatytu i kompozytu hydroksyapatytu z cyrkonem są stosowane na łukach ze stopu niklu-tytanu (NiTi) w celu zwiększenia odporności na korozję i biokompatybilności. Natomiast powłoki polimerowe plazmowe są używane na zamkach ortodontycznych do immobilizacji biomolekuł, takich jak aminokwasy, co poprawia biokompatybilność i redukuje uwalnianie jonów metalu [58,59,65–70].

Wybór odpowiedniego rodzaju powłoki ochronnej może wpłynąć na efektywność biomechaniki przesunięć zębowych oraz zwiększyć komfort leczenia jednocześnie obniżając ryzyko wystąpienia powikłań. Wdrażanie innowacji w zakresie materiałów i technologii powlekania otwiera nowe perspektywy dla przyszłych badań i rozwoju w dziedzinie ortodoncji. Rozwój tych technologii ma bezpośredni wpływ na skuteczność leczenia oraz zadowolenie pacjentów, co jest nieodzowne w praktyce klinicznej.

### **2.3.1 Powlekanie elementów ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek $TiO_2$**

W ostatnich latach zainteresowanie zastosowaniem nanotechnologii w ortodoncji znacząco wzrosło, szczególnie w kontekście poprawy właściwości elementów ortodontycznych za pomocą nanocząstek dwutlenku tytanu ( $TiO_2$ ). Powłoki  $TiO_2$  są badane pod kątem ich zdolności do poprawy właściwości antybakteryjnych, antyadhezyjnych oraz estetycznych łuków i zamków ortodontycznych. Ta sekcja omawia zastosowanie i korzyści wynikające z powlekania elementów ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek  $TiO_2$ .

Powlekanie łuków i zamków ortodontycznych nanocząstkami  $TiO_2$  jest zwykle realizowane za pomocą technik takich jak metoda zol-żel, elektroforeza czy technik rozpylania magnetronowego. Metoda zanurzeniowa zol-żel polega na zanurzeniu elementów ortodontycznych w roztworze zol-żel zawierającym nanocząstki  $TiO_2$ . Następnie komponenty są wyjmowane ze stałą prędkością, co umożliwia powstanie cienkiej warstwy powłoki na ich powierzchniach. Ta technika jest korzystna ze względu na swoją prostotę, efektywność kosztową oraz zdolność do wytwarzania jednolitych powłok. Proces zol-żel umożliwia także włączenie innych funkcjonalnych materiałów, co zwiększa ogólne właściwości powłoki [49,70–73].

Nanocząstki dwutlenku tytanu są cenione za ich właściwości fotokatalityczne i antybakteryjne. Pod wpływem światła  $\text{TiO}_2$  generuje reaktywne formy tlenu (ROS), które efektywnie eliminują bakterie i redukują tworzenie biofilmu. Jest to szczególnie korzystne w środowisku jamy ustnej, gdzie kolonizacja bakteryjna może prowadzić do próchnicy zębów i chorób przyzębia. Badania udowodniły, że pokryte  $\text{TiO}_2$  zamki ortodontyczne wykazały znaczącą aktywność antybakteryjną przeciwko takim patogenom jak *Streptococcus mutans* i *Porphyromonas gingivalis* [70,74]. W kontekście ortodontycznym, powłoki  $\text{TiO}_2$  mogą skutecznie zredukować adhezję bakteryjną i formację biofilmu na metalowych elementach ortodontycznych, co jest kluczowe dla zapobiegania powikłaniom takim jak demineralizacja szkliwa i zapalenie dziąseł [75,76].

Tarcie między łukami a zamkami ortodontycznymi jest kluczowym czynnikiem w leczeniu ortodontycznym, wpływającym na efektywność przemieszczania zębów. Wysokie tarcie może wydłużać czas leczenia i wpływać na efektywność ruchu zębów. Powlekanie łuków i zamków  $\text{TiO}_2$  znacząco redukuje tarcie, co przypisuje się gładkiej powierzchni i właściwościom przeciwadhezyjnym  $\text{TiO}_2$ , minimalizując interakcje między powierzchniami drutu i zamka [65,77].

Aparaty ortodontyczne są narażone na korozję w środowisku jamy ustnej, co może prowadzić do degradacji materiału i zmniejszenia skuteczności. Powłoki  $\text{TiO}_2$  zwiększają odporność na korozję łuków i zamków ortodontycznych, przedłużając ich żywotność i utrzymując integralność mechaniczną [22,28,74].

Chociaż krótkoterminowe badania potwierdziły skuteczność powłok  $\text{TiO}_2$ , niezbędne są długoterminowe badania, aby ocenić ich trwałość i utrzymujące się właściwości antybakteryjne. W jednym z badań oceniano długoterminowe (90 dni) właściwości antybakteryjne przeciwko *Streptococcus mutans* zamków ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych cienką warstwą  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego azotem, wykazując znaczące efekty antybakteryjne [78]. Dalsze badania są potrzebne do oceny długoterminowej wydajności i potencjalnych obaw związanych z uwalnianiem nanocząstek z powłok podczas leczenia ortodontycznego [79].

Zapewnienie biokompatybilności i bezpieczeństwa powłok  $\text{TiO}_2$  jest kluczowe dla ich zastosowania klinicznego.  $\text{TiO}_2$  jest ogólnie uważany za biokompatybilny, ale potencjalne uwalnianie nanocząstek i ich interakcje z tkankami ustnymi muszą być dokładnie zbadane. Długoterminowe badania i badania kliniczne są niezbędne, aby potwierdzić bezpieczeństwo i skuteczność tych powłok w zastosowaniach ortodontycznych [79,80].

Powlekanie łuków i zamków ortodontycznych nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  oferuje szereg korzyści, w tym poprawione właściwości antybakteryjne, zmniejszone tarcie, lepszą odporność na korozję oraz ulepszone właściwości powierzchni. Te powłoki można aplikować przy użyciu metod takich jak powlekanie metodą zol-żel i rozpylanie magnetronowe z częstotliwością radiową. Chociaż korzyści krótkoterminowe są dobrze udokumentowane, długoterminowe badania są niezbędne do pełnego zrozumienia trwałości i bezpieczeństwa tych powłok w zastosowaniach klinicznych. Kontynuacja rozwoju i udoskonalanie powłok z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  mają obiecujące perspektywy dla poprawy wyników leczenia ortodontycznego i zwiększenia satysfakcji pacjentów.

### **2.3.2 Powlekanie łuków i zamków ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek $\text{TiO}_2$ domieszkowanych azotem**

Pokrycie łuków i zamków ortodontycznych cienką warstwą nanocząstek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych azotem ( $\text{TiO}_2$  NPs) zostało zbadane jako potencjalna metoda poprawy właściwości antybakteryjnych tych elementów ortodontycznych. Metoda ta opiera się na fotokatalitycznych i antybakteryjnych właściwościach nanocząstek  $\text{TiO}_2$ , które zostały szeroko zbadane i wykazały doskonałą aktywność antybakteryjną przeciwko szerokiej gamie bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych [81–84].

Fotokataliza dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) na powierzchniach elementów ortodontycznych w porównaniu z powierzchniami niemodyfikowanymi, sprzyja ograniczeniu formowania biofilmów poprzez zwiększenie hydrofilowości [85,86]. Nanorozmiar proszku  $\text{TiO}_2$  jest trudny do dyspersji ze względu na silną agregację wynikającą z wysokiej energii powierzchniowej, co bezpośrednio wpływa na jego właściwości antymikrobiologiczne i fizykochemiczne [87].

Shah i in. [32] ocenili właściwości antyadhezyjne i antybakteryjne przeciwko *Lactobacillus acidophilus* zmodyfikowanych powierzchniowo zamków ortodontycznych ze stali nierdzewnej. Modyfikacja powierzchni została przeprowadzona metodą rozpylania magnetronowego z wykorzystaniem fotokatalitycznego  $\text{TiO}_2$ . Szczep bakteryjny przygotowano w dokładnie taki sam sposób, jak w eksperymencie Mhaskego [19]. Niepokryte zamki SS wykazały większy wzrost masy (4,1%) w porównaniu z pokrytymi zamkami ortodontycznymi, gdzie odnotowano zmianę masy na poziomie 2,6%. Aby ocenić aktywność antybakteryjną zmodyfikowanych powierzchniowo zamków, badacze obliczyli wskaźnik przeżywalności bakterii na podstawie liczby jednostek tworzących kolonie (ang. *Colony-Forming Unit*, CFU) dla *lactobacilli*. Podobnie jak w poprzednim eksperymencie, szczep bakteryjny rozcieńczono w bulionie MRS, aby osiągnąć odpowiednią gęstość optyczną, a następnie przeniesiono na

niepokryte i pokryte zamki, które oświetlano światłem UV-A w komorze z laminarnym przepływem powietrza. Następnie zawieszinę bakteryjną rozcieńczono i nałożono na płytki agarowe MRS. Grupa zawierająca zamki z powłoką TiO<sub>2</sub> wykazała statystycznie istotny spadek wskaźnika przeżywalności *lactobacilli* w porównaniu z niepokrytymi zamkami ze stali nierdzewnej. W tym badaniu potwierdzono, że fotokatalityczne TiO<sub>2</sub> wykazuje właściwości antyadhezyjne i antibakteryjne przeciwko *Lactobacillus acidophilus* [32].

Kolejnym badaniem przeprowadzonym przez Chhattaniego i in. [88] była ocena właściwości antyadhezyjnych i antibakteryjnych zmodyfikowanych powierzchniowo łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej i niklu-tytanu przeciwko *Streptococcus mutans*. Modyfikacja powierzchni została przeprowadzona metodą zanurzeniową z cienką warstwą zol-żel z wykorzystaniem fotokatalitycznego TiO<sub>2</sub>. W badaniu wykorzystano 80 próbek każdego typu drutów, które podzielono na osiem grup (cztery grupy do testów antyadhezyjnych i cztery do testów antibakteryjnych). Grupy z niepokrytymi drutami SS i NiTi służyły jako grupy kontrolne dla odpowiednich grup eksperymentalnych z drutami pokrytymi. Szczep bakteryjny przygotowano w dokładnie taki sam sposób, jak w badaniach przeprowadzonych przez Mhaskego oraz Shaha [19,32]. Przed oceną adhezji bakterii, druty były poddawane działaniu ultradźwięków w celu usunięcia makroskopowych zanieczyszczeń i suszone w eksykatorze. Następnie ważono druty przed inokulacją. Roztwór hodowlany *S. mutans* zaszczerpiono w sterylnej zlewce zawierającej 10 ml bulionu BHI do ostatecznego stężenia 10% [23]. Porównanie masy drutów podczas testu adhezji bakteryjnej wskazało, że niepokryte druty SS wykazały wzrost masy o 35,4%, podczas gdy druty zmodyfikowane powierzchniowo tylko o 4,08%. Dla drutów NiTi wzrost masy wynosił 20,5% dla drutów niepokrytych i 4,4% dla pokrytych łuków ortodontycznych. W ten sposób, druty niepokryte wykazały statystycznie znaczący wzrost masy w porównaniu z drutami zmodyfikowanymi powierzchniowo. Aby ocenić aktywność antibakteryjną zmodyfikowanych powierzchniowo drutów, badacze obliczyli wskaźnik przeżywalności bakterii na podstawie liczby CFU dla *S. mutans*. Wyniki były następujące: dla drutów SS – 838,60 (±48,97) (grupa kontrolna), 220,90 (±30,73) (druty pokryte); dla drutów NiTi – 748,90 (±35,64) (grupa kontrolna), 203,20 (±41,94) (druty pokryte). Wyniki wykazały, że grupy z drutami pokrytymi charakteryzował statystycznie istotny spadek wskaźnika przeżywalności *S. mutans* wyrażonego jako CFU w porównaniu z grupami z drutami niepokrytymi.

Shuai i in. [89] porównali efekty antibakteryjne cienkich powłok na zamkach ze stali nierdzewnej. Badanie przeprowadzono na czterech próbkach, z których jedna będąca grupą kontrolną, nie wykazywała działania antibakteryjnego (próbki niepokryte). Grupa testowa

z cienką warstwą TiO<sub>2</sub> domieszkowana azotem wykazała najskuteczniejszą zdolność antybakteryjną, osiągając wynik 77,2%. Grupa pokryta tylko TiO<sub>2</sub> wykazała wynik 5,9%, co oznacza brak efektu bakteriobójczego według standardowych kryteriów redukcji bakterii, które przedstawiają się następująco:

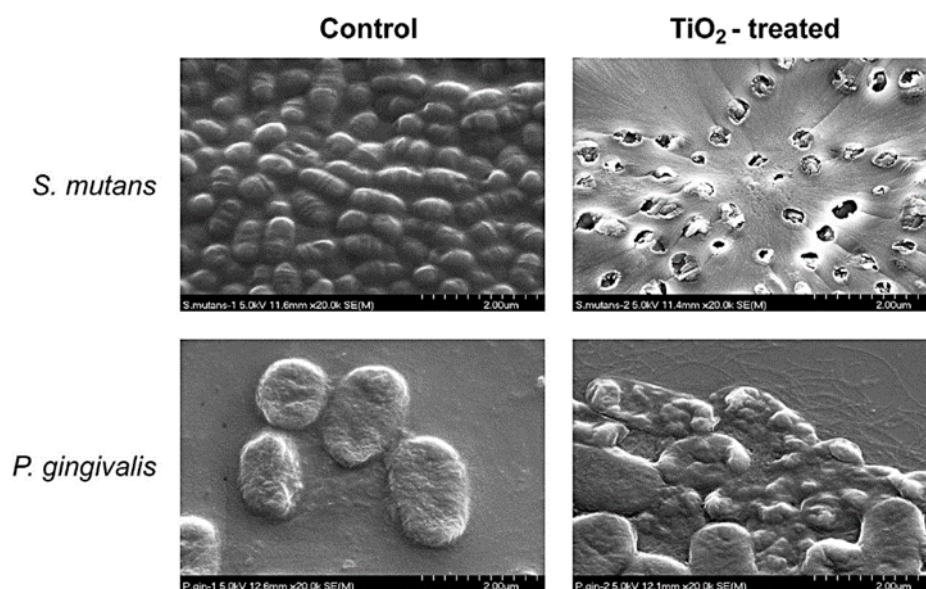
- mniej niż 0–20% redukcji wskazuje na brak efektu bakteriobójczego,
- 20–50% redukcji wskazuje na niski efekt bakteriobójczy,
- między 50 a 70% redukcji wskazuje na wyraźne działanie bakteriobójcze,
- powyżej 70% redukcji jest uważane za potężny efekt bakteriobójczy.

Wyniki te wskazują, że użycie łuków pokrytych TiO<sub>2</sub> domieszkowanych azotem z wysoką aktywnością antybakteryjną pod wpływem światła widzialnego skutecznie eliminowało większość bakterii *Streptococcus mutans*, które są głównym czynnikiem odpowiedzialnym za próchnicę. To wskazuje na wysoki potencjał badanej powłoki w praktyce klinicznej.

Cao i in. [90] przeprowadzili badanie oceniające właściwości antyadhezyjne i antybakteryjne cienkiej warstwy TiO<sub>2</sub> domieszkowanej azotem na zamkach ortodontycznych ze stali nierdzewnej. Domieszkowanie azotem i modyfikacja pozwoliły TiO<sub>2</sub> na wykazywanie aktywności katalitycznej w obszarze światła widzialnego. W eksperymencie zaobserwowano dobre właściwości antyadhezyjne przeciwko *Streptococcus mutans*. Stwierdzono, że powłoka miała 95%, 91%, 69% i 99% aktywność antybakteryjną przeciwko *Streptococcus mutans*, *Lactobacillus acidophilus*, *Actinomyces viscosus* oraz *Candida albicans*. Wyniki te wskazują, że ta powłoka może być użyteczna w zapobieganiu demineralizacji szkliwa i zapaleniu dziąseł podczas leczenia ortodontycznego.

Badania przeprowadzone przez Chun i in. [55] wykazały, że powlekanie ortodontycznych drutów ze stali nierdzewnej cienką warstwą TiO<sub>2</sub> przy użyciu metody zanurzeniowej zol-żel pozwoliło na osiągnięcie aktywności fotokatalitycznej. Analizowano właściwości antyadhezyjne i antybakteryjne powłok w kontekście dwóch szczepów bakteryjnych: *Streptococcus mutans* oraz *Porphyromonas gingivalis*. Rezultaty wykazały, że zmiana masy drutów pokrytych TiO<sub>2</sub> wyniosła 0,33%, podczas gdy w przypadku drutów niepokrytych obserwowano wzrost masy o 4,97%. W badaniach antybakteryjnych, przy użyciu metody rozcieńczeń na agarze, stwierdzono, że wskaźnik przeżycia *S. mutans* wyniósł 100 CFU (jednostek tworzących kolonie) dla drutów pokrytych TiO<sub>2</sub>, w porównaniu do 720 CFU dla grupy kontrolnej. Ponieważ *P. gingivalis* są bakteriami beztlenowymi, zastosowano inną metodę oceny aktywności antybakteryjnej, mierząc zmniejszenie gęstości optycznej przy

660 nm. Dodatkowo, za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej zbadano powierzchnię bakteryjną, co umożliwiło dalsze badania efektu antybakteryjnego powłok  $\text{TiO}_2$ . Stosowanie oświetlenia UV-A spowodowało znaczne uszkodzenia komórek *Streptococcus*, natomiast uszkodzenia *P. gingivalis* były stosunkowo niewielkie (Rys. 6).



Rys. 6 Analiza skaningowej mikroskopii elektronowej *Streptococcus mutans* i *Porphyromonas gingivalis* [55]

Z kolei badania przeprowadzone przez Cao i in. [87] na ceramicznych zamkach ortodontycznych pokrytych cienkimi warstwami  $\text{TiO}_2$  również potwierdziły ich właściwości antybakteryjne. Użyto metody powlekania zanurzeniowego zol-żel do przygotowania cienkich warstw  $\text{TiO}_2$  na ceramicznych zamkach. Aktywność antybakteryjna wybranych cienkich powłok została zmierzona wobec *Lactobacillus acidophilus* oraz *Candida albicans* za pomocą licznika kolonii. Stwierdzono, że liczba warstw powłoki nie wpływała na mikrostrukturę cienkich warstw, lecz zmniejszała żywotność komórek bakteryjnych. Najniższą żywotność komórek, na poziomie 8% dla *L. acidophilus* i 15% dla *C. albicans*, wykazał film z pięcioma warstwami powłoki, co świadczy o najlepszej wydajności antybakteryjnej w porównaniu z pozostałymi próbkami.

Zastosowanie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych azotem na łukach i zamkach ortodontycznych może przynieść kilka korzyści. Po pierwsze, może to zwiększyć właściwości antybakteryjne tych elementów ortodontycznych, zmniejszając ryzyko adhezji bakterii i formowania biofilmów na ich powierzchniach. Jest to szczególnie ważne podczas leczenia ortodontycznego, ponieważ biofilmy bakteryjne mogą prowadzić do odwapnienia i powstawania białych plam na zębach. Po drugie, użycie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych azotem może poprawić właściwości fotokatalityczne elementów ortodontycznych. Może to



zwiększyć degradację związków organicznych, takich jak resztki jedzenia i ślina, które mogą gromadzić się na powierzchniach łuków i zamków podczas leczenia. Ta degradacja może pomóc w utrzymaniu czystości i higieny elementów ortodontycznych, zmniejszając ryzyko wzrostu bakterii i rozwoju biofilmów. Po trzecie, zastosowanie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych azotem może zapewnić biokompatybilną i nietoksyczną powłokę dla łuków i zamków ortodontycznych. Jest to szczególnie ważne w leczeniu ortodontycznym, gdzie stosowanie materiałów o niskiej toksyczności i biokompatybilności jest kluczowe dla zapewnienia zdrowia i dobrego samopoczucia pacjentów [81–84].

### 2.3.3 Nanocząstki w elementach ortodontycznych

Nanomateriały dzięki swoim wyjątkowym właściwościom znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, w tym również w ortodoncji. Ze względu na swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe, nanocząstki metaliczne takie jak tlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), złoto (Au), srebro (Ag), miedź (Cu), dwutlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ) oraz tlenek cynku ( $\text{ZnO}$ ) [91,92], a także nanocząstki kurkuminy, produkowane z podziemnych łodyg *Curcuma longa* [93], zyskują na znaczeniu w leczeniu ortodontycznym. Stosowanie nanocząstek pozwala na redukcję ilości próchnicy oraz zmniejszenie liczby mikroorganizmów w jamie ustnej, co jest odpowiedzią na rosnącą liczbę szczepów bakterii opornych na antybiotyki.

Badania przeprowadzone przez Mirshashemi i in. [94] oraz Tahmasbi i in. [92] wykazały, że użycie nanocząstek tlenku cynku ( $\text{ZnO}$ ) i chitozanu (CS) w kompozytach dentystycznych może znacznie ograniczyć tworzenie biofilmu, szczególnie gdy zawartość tych nanocząstek wynosi 10%. W eksperymentach zastosowano trzy różne stężenia mieszanki tych nanocząstek: 1%, 5% i 10%.

W badaniach *in vivo* przeprowadzonych przez Metin-Gürsoy i in. [95] łuki ortodontyczne pokryto nanocząstkami srebra, co skutkowało znacznym ograniczeniem wzrostu bakterii *Streptococcus mutans* oraz zmniejszeniem występowania próchnicy na gładkich powierzchniach zębów. Inne nanocząstki, takie jak  $\text{CuO}$ , są również stosowane w klejach ortodontycznych w celu redukcji mikroorganizmów. Zgodnie z badaniem przeprowadzonym przez Ghasemi i in. [96], użycie cienkich powłok ze srebra i tlenku tytanu na stałych zamkach ortodontycznych ze stali nierdzewnej pozwoliło na obniżenie liczby bakterii *S. mutans*, choć powłoka z nanotlenku tytanu zwiększyła tarcie, co jest niekorzystne w leczeniu ortodontycznym.

Srebro od dawna jest cenione za swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe przeciwko bakteriom Gram-dodatnim (w tym *Streptococcus mutans*), Gram-ujemnym, pierwotniakom,

grzybom, niektórym wirusom oraz szczepom opornym na antybiotyki [97–99]. W badaniach przeprowadzonych przez Mhaske i in. [19] zastosowano metodę termicznego parowania w celu modyfikacji powierzchni łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej i niklu-tytanu poprzez naniesienie cienkiej warstwy czystego srebra (99,9%). Badania wykazały, że pokrycie srebrem zapobiega adhezji *Lactobacillus acidophilus* i wykazuje działanie antybakteryjne, co pozwala na wnioskowanie, że takie powłoki mogą być skutecznym środkiem w zapobieganiu rozwojowi próchnicy zębów i płytki nazębnej podczas leczenia ortodontycznego [22].

Ryu i in. [100] opracowali twardą powłokę dla stałych zamków ortodontycznych na bazie stopu srebra i platyny. Powłoka ta została stworzona metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej. Badano właściwości przeciwdrobnoustrojowe tej powłoki. Wyniki wykazały, że już po 16 godzinach od ekspozycji na bakterie Gram-dodatnie, *Streptococcus mutans* został zredukowany o około 60%. Wyniki te potwierdzają, że powłoki Ag-Pt na powierzchniach stałych zamków ortodontycznych mogą zapewnić odpowiednią aktywność przeciwdrobnoustrojową oraz odporność na tworzenie biofilmu.

Stosowanie nanocząstek w elementach ortodontycznych przynosi wiele korzyści, zarówno z punktu widzenia skuteczności leczenia, jak i komfortu pacjentów. Poniżej zestawiono najważniejsze zalety:

1. właściwości antybakteryjne: nanocząstki, szczególnie srebra i tlenku cynku, wykazują silne działanie przeciwbakteryjne przeciwko takim mikroorganizmom jak *Streptococcus mutans* i *Lactobacillus acidophilus* i mogą zmniejszyć ryzyko powstawania demineralizacji oraz białych plam na zębach w trakcie leczenia ortodontycznego [3,101]
2. poprawa właściwości biomechanicznych: zastosowanie nanomateriałów może poprawić właściwości biomechaniczne zamków ortodontycznych i łuków, co prowadzi do lepszej kontroli zakotwienia i bardziej przewidywalnych wyników leczenia [101,102]; pokrycia nanocząstkami mogą polepszyć właściwości powierzchni zamków ortodontycznych i drutów, redukując tarcie i zwiększając komfort pacjentów podczas leczenia [103],
3. zwiększona trwałość materiałów: nanocząstki mogą wzmacniać materiały używane w aparatach ortodontycznych, co przekłada się na poprawę ich trwałości i zmniejszenie ryzyka pęknięć [103],
4. poprawa zdrowia jamy ustnej: antybakteryjne właściwości nanocząstek mogą przyczynić się do lepszego stanu zdrowia jamy ustnej podczas leczenia ortodontycznego, zmniejszając ryzyko powikłań i poprawiając ogólne wyniki leczenia [3,101],

5. skrócenie czasu leczenia: zastosowanie nanocząstek może prowadzić do skrócenia czasu leczenia, co może obniżyć koszty terapii, liczbę powikłań i zwiększyć satysfakcję pacjentów [101],
6. potencjał zastosowań zrównoważonych: rozwój nanomateriałów o właściwościach biokompatybilnych i nietoksycznych może prowadzić do zrównoważonych zastosowań w ortodoncji, zapewniając bezpieczeństwo pacjentów; ograniczając korozję elementów ortodontycznych można potencjalnie zmniejszać uwalnianie niklu [101],
7. postępy w przyszłości: integracja nanotechnologii w ortodoncji ma perspektywę dalszego rozwoju, a trwające badania skupiają się na opracowaniu nowych nanomateriałów i ich zastosowaniach w leczeniu ortodontycznym [3,101].

## **2.4 Właściwości przeciwdrobnoustrojowe powłok na elementach ortodontycznych**

W ostatnich latach, rosnące zainteresowanie naukowców zastosowaniem powłok antybakteryjnych na elementach aparatów ortodontycznych można zaobserwować jako odpowiedź na problematykę powikłań zdrowotnych związanych z obecnością mikroorganizmów na powierzchni tych urządzeń. Zjawisko to prowadzi do istotnych komplikacji, takich jak demineralizacja szkliwa czy powstawanie białych plam (ang. *White Spot Lesions*, WSL) wokół aparatów ortodontycznych. Rozwiązaniem, które zyskuje na popularności, jest wykorzystanie powłok przeciwdrobnoustrojowych, które zapobiegają rozwojowi szkodliwych mikroorganizmów lub znacząco ten rozwój ograniczają.

Pierwszym podejściem do ograniczenia adhezji bakterii i formowania się biofilmu jest stworzenie powierzchni antyadhezyjnej. Można to osiągnąć poprzez modyfikacje fizyczne lub chemiczne, które zmieniają właściwości powierzchniowe materiałów, tak aby były one mniej przyjazne dla bakterii. Na przykład, zmiany w topografii powierzchni lub modyfikacje chemiczne mogą znacząco zmniejszyć zdolność mikroorganizmów do przylegania do powierzchni ortodontycznych, co w konsekwencji hamuje rozwój biofilmu [104–106].

Drugie podejście koncentruje się na stworzeniu powłok, które mają zdolność do uwalniania środków antybakteryjnych. Takie powłoki mogą systematycznie dostarczać aktywne związki chemiczne bezpośrednio w miejsce ich potrzeby, co redukuje ryzyko toksyczności oraz rozwój odporności wśród patogenów. Środki antybakteryjne, takie jak jony srebra czy związki zawierające cynk, mogą być inkorporowane do matrycy powłoki i uwalniane w kontrolowany sposób, by zapewnić długotrwałą ochronę przed bakteriami [107,108].

Trzecim podejściem jest zastosowanie powłok biobójczych, gdzie związki o działaniu antybakteryjnym są immobilizowane na powierzchni, co zapewnia stały efekt ochronny. Takie powłoki działają poprzez bezpośredni kontakt bakterii z powierzchnią, co prowadzi do ich szybkiego unieszkodliwiania. Techniki te obejmują zastosowanie nanocząstek srebra, które są znane z wysokiej skuteczności biobójczej, lub zastosowanie fotokatalitycznych powłok  $\text{TiO}_2$ , które pod wpływem światła mogą degradować komórki mikroorganizmów [109,110].

Różnorodność badań nad właściwościami antybakteryjnymi materiałów i powłok ortodontycznych została zestawiona w Tabeli 1. Ostatnie lata przyniosły liczne badania, które potwierdziły skuteczność różnych strategii antybakteryjnych w kontekście poprawy higieny ortodontycznej i ochrony przed powikłaniami mikrobiologicznymi. Badania te kładą podstawy dla dalszych innowacji w projektowaniu powłok przeciwdrobnoustrojowych, które będą jeszcze skuteczniejsze w walce z problemami zdrowotnymi w ortodoncji.

Analiza badań zawartych w Tabeli 1 umożliwia ocenę skuteczności i efektywności różnych typów powłok, co jest kluczowe dla dalszego rozwoju i implementacji nowych technologii w praktyce klinicznej. Rozwój tych technologii przyczynia się nie tylko do poprawy efektów leczenia ortodontycznego, ale również do zwiększenia komfortu pacjentów poprzez minimalizację ryzyka komplikacji, jakie niesie ze sobą długotrwała terapia ortodontyczna.

Tabela 1 Podsumowanie badań nad antyadhezyjnymi i antybakteryjnymi właściwościami materiałów ortodontycznych i powłok na elementy ortodontyczne [22]

Material/ podłoże	Skład powłoki	Technika powlekania	Szczepy mikroorga- nizmów	Metody	Wyniki	Ref.
<b>Stal nierdzewna (SS) i luki NiTi</b>	Czyste srebro (99,9%)	Metoda parowania termicznego	<i>L. acidophilus</i>	Antyadhezja oceniana przez zmianę masy drutów; Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze	Powłoka srebrna zapobiegła adhezji <i>L. acidophilus</i> i wykazała działanie antybakteryjne.	Mhaske i in. [19]
<b>Zamki SS</b>	Fotokatality czny TiO <sub>2</sub>	Rozpylenie magnetronowe z wykorzystaniem częstotliwości radiowych	<i>L. acidophilus</i>	Antyadhezja oceniana przez zmianę masy zatków; Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze	Fotokatalityczne powłoka TiO <sub>2</sub> zapobiegła adhezji <i>L. acidophilus</i> i wykazała działanie antybakteryjne.	Shah i in. [32]
<b>Stal nierdzewna (SS) i luki NiTi</b>	Fotokatality -czny TiO <sub>2</sub>	Metoda zanurzeniowa z cienką warstwą zol-żel	<i>S. mutans</i>	Antyadhezja oceniana przez zmianę masy drutów; Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze	Fotokatalityczna powłoka TiO <sub>2</sub> zapobiegła adhezji <i>S. mutans</i> i wykazała działanie antybakteryjne.	Chhattani i in. [88]
<b>Kompozyto- we luki (CA: luki NiTi i SS</b>	99,99% ceramika TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> N- domieszko- wany	Rozpylenie magnetronowe z wykorzystaniem częstotliwości radiowych	<i>S. mutans</i>	Antyadhezja oceniana przez zmianę masy drutów; Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze	Druty pokryte cienką warstwą N- domieszkowanego TiO <sub>2</sub> wykazały najskuteczniejsze działanie antymikrobowe.	Liu i in. [29]
<b>Stal nierdzewna ortodontycz- na</b>	Fotokatality czny TiO <sub>2</sub>	Metoda zanurzeniowa z cienką warstwą zol-żel	<i>S. mutans</i> i <i>P. gingivalis</i>	Antyadhezja oceniana przez zmianę masy drutów; Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze dla <i>S. mutans</i> i spektrofotometrycz- nie dla <i>P. gingivalis</i>	Powłoki TiO <sub>2</sub> na drutach ortodontycznych wykazały działanie antyadhezyjne przeciwko <i>S. mutans</i> i bakteriobójcze na <i>S. mutans</i> i <i>P. gingivalis</i> .	Chun i in. [55]
<b>Kompozyt ortodontycz- ny</b>	Chitozan (CS) i nanocząstki tlenku cynku (ZnO)		<i>S. mutans</i> , <i>S. anguis</i> i <i>L. acidophilus</i>	Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze.	Antybakteryjność przez metodę rozcieńczeniową na agarze.	Mirhashemi i in. [94]

Tabela 1 cd. Podsumowanie badań nad antyadhezyjnymi i antybakteryjnymi właściwościami materiałów ortodontycznych i powłok na elementy ortodontyczne [22]

Material/ podłoże	Skład powłoki	Technika powlekania	Szczepy mikroorga- nizmów	Metody	Wyniki	Ref.
<b>Zamki ortodontyczne</b>	Nanosrebro	Metoda parowania wiązką	<i>S. mutans</i>	Antybakteryjność oceniana metodą rozcieńczenia na agarze	Nanosrebro na zamkach ortodontycznych sprzyjało inhibicji <i>S. mutans</i> w 30. dniu i redukcji próchnicy na gładkich powierzchniach.	Metin-Gürsoy i in. [95]
<b>Powierzchnie ze stali nierdzewnej (SS)</b>	Stopy Ag i Ag-Pt	Fizyczne osadzanie z fazy pary	<i>S. mutans</i> i <i>Aggregatibacter actinomycetemcomitans</i>	Antybakteryjność oceniana metodą rozcieńczenia na agarze	Powłoki uwalniały wystarczającą ilość jonów Ag po zanurzeniu w buforowanym roztworze soli fosforanowej i wykazywały efekt antybakteryjny na szczepy <i>S. mutans</i> i <i>A. actinomycetemcomitans</i>	Ryu i in. [11]
<b>Zamki SS</b>	TiO <sub>2</sub>	Fizyczne osadzanie z fazy pary	Korelacja adhezji powłoki i chropowatości powierzchni	Adhezyjność powłoki TiO <sub>2</sub> oceniana ilościowo i jakościowo przez pomiar twardości metodą mikrotwardości Vickersa	Chropowatość powierzchni koreluje z adhezją powłoki; wzrost chropowatości powoduje zmniejszenie adhezji powłoki.	Supriadi i in. [111]
<b>Zamki ceramiczne</b>	Fotokatalityczny TiO <sub>2</sub>	Powlekanie metodą zanurzeniową zol-żel	<i>L. acidophilus</i> i <i>Candida albicans</i>	Antybakteryjność mierzona liczbą kolonii tych szczepów na płytce oraz testem antybakteryjnym pod światłem UV-A	Filmy z 5 warstwami powłoki i wyżarzane w temperaturze 700°C wykazywały największą aktywność antybakteryjną przeciwko <i>L. acidophilus</i> i <i>C. albicans</i> pod światłem UV-A.	Cao i in. [87]
<b>Łuki NiTi i Cu-NiTi</b>	Brak powłoki		<i>S. mutans</i>	Adhezja <i>S. mutans</i> oceniana za pomocą reakcji łańcuchowej polimerazy w czasie rzeczywistym	Adhezja <i>S. mutans</i> , chropowatość powierzchni i wolna energia powierzchni były większe w łukach Cu-NiTi niż w NiTi.	Abraham i in. [112]
<b>Łuki NiTi po 4 i 8 tygodniach użytkowania wewnątrzustnego</b>	Estetyczne powlekane łuki NiTi: - Ortho Organizers (Sao Marcos, Kalifornia) - Forestadent (Pforzheim, Niemcy) - TP Orthodontics (Laporte, Indiana)		<i>S. mutans</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> i <i>Candida albicans</i>	Ilość adhezji bakteryjnej mierzona metodą liczenia kolonii	Adhezja biofilmu wzrosła po użytkowaniu w jamie ustnej we wszystkich odstępach czasowych. Istnieje dodatnia korelacja między chropowatością powierzchni a adhezją biofilmu tylko <i>in vivo</i> .	Taha i in. [113]
<b>Zamki SS</b>	Azotowane	Rozpył. magnetronowe z wykorzyst. częstotliwości radiowych	<i>S. mutans</i> , <i>L. acidophilus</i> , <i>Actinomyces viscosus</i> i <i>Candida albicans</i>	Aktywność antybakteryjna oceniana na podstawie liczby kolonii	Zamki pokryte cienką warstwą wykazały wysoką aktywność antybakteryjną przeciwko bakteriom i silnie zapobiegały ich adhezji.	Cao i in. [114]

Tabela 1 cd. Podsumowanie badań nad antyadhezyjnymi i antybakteryjnymi właściwościami materiałów ortodontycznych i powłok na elementy ortodontyczne [22]

Material/ podłoże	Skład powłoki	Technika powlekania	Szczepy mikroorga- nizmów	Metody	Wyniki	Ref.
<b>Metale Ti i TiAg</b>	Fotokatalityczny TiO <sub>2</sub>	Anodowa oksydacja (AO) i termiczna oksydacja (TO)	<i>S. mutans</i>	Fotokatalityczna aktywność antybakteryjna pod wpływem światła UV-A.	Efekt antybakteryjny powłoki TiO <sub>2</sub> utworzonej przez AO był lepszy niż w przypadku TO. Dodatek Ag do próbki Ti wskazuje na synergiczny efekt.	Choi i in. [115]
<b>Zamki ortodontyczne ze stali, ceramiki i tworzyw sztucznych</b>	Bez powłoki	<i>S. mutans</i> i <i>S. sanguis</i>		Adhezję oceniano techniką kultury mikrobiologicznej poprzez traktowanie zamek z przylegającymi bakteriami trypsyną i zliczanie żywych bakterii.	Nie stwierdzono różnic w adhezji do zamków ze stali, ceramiki lub tworzyw sztucznych. Obecność wstępnej osłonki ślinowej i <i>S. sanguis</i> zmniejszyła adhezję <i>S. mutans</i> .	Papaioannou i in. [116]
<b>Cztery różne rodzaje estetycznych drutów oraz dwa niepokryte: druty ze stali nierdzewnej i NiTi</b>	- Powłoka epoksydowa na stopie niklu-tytanu - Bio-polimer (zewnątrzna) i powłoka srebrna (wewnętrzna) na stopie niklu-tytanu - Powłoka rodowa na stopie niklu- tytanu - Powłoka ze złota 24K na stali nierdzewnej	<i>S. mutans</i> i <i>S. sanguis</i>		Liczbę przylegających bakterii kwantyfikowano metodą liczenia kolonii i obserwacją za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego.	Adhezja <i>S. mutans</i> do drutów była większa niż <i>S.</i> <i>sobrinus</i> . Niektóre estetyczne powłoki na stopie NiTi mogły redukować adhezję <i>S. mutans</i> w krótkim okresie <i>in vitro</i> .	Kim i in. [10]
<b>Konwencjonal- ny kompozyt ortodontyczny (Transbond XT) + eksperymental- ny materiał kompozytowy (ECA) oraz dwa konwencjonal- ne kleje (kompozyt i zmodyfikowany szkło-jonomer)</b>	ECA modyfikowany przez dodanie nanowypełniaczy krzemionkowych i nanocząstek srebra	<i>S. mutans</i> i <i>S. sanguis</i>		Ocena charakterystyk powierzchni, właściwości fizycznych i aktywności antybakteryjnej ECA przeciwko <i>S. mutans</i> próchnicotwórczym.	ECA miał bardziej szorstką powierzchnię niż tradycyjne kleje ze względu na dodatek nanocząstek srebra, a adhezja bakterii do ECA była mniejsza niż do tradycyjnych klejów. Nie stwierdzono znaczących różnic w wytrzymałości na ścinanie i interfejsie złamania wiązania między ECA a tradycyjnymi klejami.	Uysal e i in. [76], Ahn i in. [117]

### 2.4.1 Powszechne drobnoustroje jamy ustnej

Jama ustna jest jednym z najbardziej zróżnicowanych mikrobiologicznie środowisk w całym organizmie ludzkim. Według najnowszych badań w jamie ustnej występuje ponad 700 rodzajów mikroorganizmów, z czego tylko 250 zostało w pełni zidentyfikowanych [118–120]. Te liczne gatunki bakterii zamieszkują w jamie ustnej, tworząc tzw. mikroflorę ustną, która odgrywa kluczową rolę w utrzymaniu zdrowia jamy ustnej [121,122]. Powszechne choroby jamy ustnej, takie jak próchnica zębów, zapalenie przyzębia i infekcje są głównie spowodowane przez biofilmy mikrobiologiczne. Mikrobiota ustna, zorganizowana w postaci biofilmów, chroni przed kolonizacją patogennych mikroorganizmów i problemami zdrowotnymi ogólnoustrojowymi. Próchnica zębów jest związana z obecnością kariogennych mikroorganizmów w mikrobiomie ustnym, co jest zależne od czynników genetycznych i środowiskowych [123–125].

Większość gatunków bakterii znajduje się w określonych obszarach jamy ustnej, które sprzyjają ich rozwojowi. Na przykład bakterie *Streptococcus mutans* często inicjują rozwój białych plam na zębach, znanych jako WSL. Natomiast zwiększona kolonizacja bakterii *Porphyromonas gingivalis* może sprzyjać powstawaniu zapalenia przyzębia [118–120,126].

Do najczęściej izolowanych bakterii z ludzkiej jamy ustnej należą szczepy takie jak *Lactobacillus acidophilus*, *Porphyromonas gingivalis*, *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* oraz drożdże *Candida albicans* [32,87,111,112,126–128]. Wiele badań zostało poczynionych w celu stworzenia antybakteryjnego systemu adhezyjnego w ortodoncji, który chroniłby przed demineralizacją szkliwa na styku z aparatem ortodontycznym. Jednym z rozwiązań jest dodanie różnych środków przeciwdrobnoustrojowych, takich jak chlorheksydyna i fluor, do substancji adhezyjnych używanych w ortodoncji poprzez ich fizyczne mieszanie [129–131]. Niemniej jednak te środki mają pewne ograniczenia, takie jak krótkotrwałe uwalnianie substancji przeciwdrobnoustrojowych i ograniczone właściwości mechaniczne. Dlatego też adhezja *S. mutans* do materiałów ortodontycznych może być uważana za kluczowy czynnik w patogenezie demineralizacji szkliwa podczas leczenia ortodontycznego [10,109]. Wśród wielu patogennych organizmów, które gromadzą się i kolonizują w postaci płytki nazębnej, *lactobacilli* nie odgrywają głównej roli w inicjacji, ale są ważne w postępie procesu tworzenia się zmian [117,132,133]. Przy ustalonym niskim pH liczba *lactobacilli* wzrasta, a liczba bakterii *S. mutans* maleje. Przyczynia się to do dalszej demineralizacji zębów, gdy już ustanowione są zmiany WSL. Zapobieganie powikłaniu jakim są WSL jest poważnym zagadnieniem dla ortodontów, ponieważ ich pojawienie się jest z zasady



nieodwracalne lub trudne do odwrócenia oraz wpływa negatywnie nie tylko na estetykę ale i zdrowie zębów [28,32,128,134,135].

#### **2.4.2 Redukcja początkowej adhezji mikroorganizmów na aparatach ortodontycznych**

Obecnie istnieje pilna potrzeba opracowania biomateriałów stomatologicznych o właściwościach antyadhezyjnych w stosunku do bakterii. Redukcja pierwotnej adhezji mikroorganizmów na aparatach ortodontycznych jest kluczowa dla utrzymania zdrowia jamy ustnej podczas leczenia ortodontycznego. Zmniejszenie pierwotnej adhezji bakterii na powierzchni aparatów ortodontycznych może być skuteczniejsze niż stosowanie środków bakteriobójczych, które hamują rozwój nagromadzonych bakterii [136–138]. Proces ten obejmuje stosowanie powłok antybakteryjnych na powierzchni aparatów ortodontycznych, które mogą znacząco zmniejszyć adhezję mikroorganizmów, takich jak *Streptococcus mutans*. Właściwości antybakteryjne tych powłok można osiągnąć dzięki różnym metodom, w tym zastosowaniu nanocząstek takich jak  $\text{TiO}_2$  z domieszką azotu. Te powłoki wykazały silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe przeciwko *S. mutans* poprzez przedłużone okresy, na przykład 90 dni. W celu nadania właściwości antybakteryjnych, również inne substancje (np. chlorheksydyna i fluor) były mieszane z adhezyjnymi materiałami stomatologicznymi [138]. Jednakże nadal poszukiwane są nowe środki przeciwdrobnoustrojowe. Z tego powodu Peng i in. [137] zaproponowali użycie aparatury ortodontycznej z powłoką glikolu polietylenowego (PEG) o długim łańcuchu. Dzięki zwiększonej hydrofilowości zmodyfikowanych łuków ze stali nierdzewnej osiągnięto skuteczną redukcję adhezji *Streptococcus mutans* przez długi czas. Altmann i in. [136] opracowali ortodontyczny klej zawierający 1,3,5-triakryloyloheksahydro-1,3,5-triazynę o działaniu antybakteryjnym (przeciw *S. mutans*). Degrazia i in. [137] użyli kleju ortodontycznego zawierającego triazynę i bioaktywne szkło fosforanu niobu wokół zamków, co skutkowało inhibicją wzrostu *S. mutans* oraz działaniem przeciwko demineralizacji. Yu i in. [136] zauważyli, że żywiczne kleje ortodontyczne używane do mocowania zamków do szkliwa, z powodu ich szorstkiej powierzchni mogą ułatwiać adhezję mikroorganizmów. Dlatego też zaproponowano dodanie do kleju antybakteryjnego monomeru bromku 12-metakryloksydodecylopirydyniowego (MDPB), który wykazywał znaczące hamowanie wzrostu *S. mutans*. Imazato i in. [138] unieruchomili w materiale na bazie żywicy monomer bromku MDPB, który wykazywał aktywność przeciwbakteryjną wobec *Streptococcus mutans*, *Actinomyces viscosus* i *Lactobacillus casei*.

Nowe żywice polimetakrylanowe są znane z odporności na adhezję bakterii, tłumienia biofilmów ustnych i produkcji kwasów. Chemicznie stabilne i nietoksyczne polimerowe środki

antybakteryjne wykazują efekt mikrobiobójczy przez oddziaływanie i zakłócanie błon komórkowych bakterii [87,139].

Oprócz stosowania powłok antybakteryjnych, istotne są także odpowiednie praktyki higieny jamy ustnej, aby zmniejszyć początkową adhezję mikroorganizmów na aparatach ortodontycznych. Praktyki te obejmują regularne szczotkowanie i nitkowanie zębów, jak również używanie szczoteczek międzyzębowych oraz nici dentystycznych do czyszczenia przestrzeni wokół drutów i zamków. Ponadto stosowanie płynów do płukania jamy ustnej może również być korzystne w redukcji początkowej adhezji mikroorganizmów, jednak powinno być one bezalkoholowe i zatwierdzone przez ortodontę [121,140].

Podsumowując, redukcja początkowej adhezji mikroorganizmów na aparatach ortodontycznych jest kluczowa dla utrzymania zdrowia jamy ustnej podczas leczenia ortodontycznego. Można to osiągnąć dzięki stosowaniu powłok antybakteryjnych, odpowiednich praktyk higieny jamy ustnej oraz starannemu usuwaniu nadmiaru kleju wokół aparatury ortodontycznej.

## **2.5 Właściwości mechaniczne powłok dla elementów ortodontycznych**

Ta sekcja została podzielona na 2 podrozdziały zgodnie z właściwościami i charakterystyką każdego rodzaju powłok stosowanych na łukach ortodontycznych [141–144]: (1) właściwości mechaniczne: test wielopunktowego zginania, (2) chropowatość powierzchni, tarcie i zużycie ściernie łuków ortodontycznych.

### **2.5.1 Właściwości mechaniczne: test wielopunktowego zginania**

Właściwości mechaniczne łuków ortodontycznych zależą od materiału, z którego są wykonane oraz od geometrii ich przekroju. W zależności od pola przekroju poprzecznego druty ortodontyczne wykonane z tego samego materiału będą różnić się w zakresie sztywności, skręcania oraz generowanego tarcia w układzie łuk ortodontyczny - zamek. Druty o przekroju okrągłym cechują się niższymi współczynnikami tarcia niż druty o przekroju prostokątnym. Te ostatnie stosowane są z kolei, gdy korzystne jest uzyskanie dużej powierzchni kontaktu ze szczeliną zamka ortodontycznego i dużej sztywności drutu [145]. Łuki o okrągłym przekroju generują niskie siły, tarcie i zużycie w szczelinie zamka. Z kolei druty o przekroju prostokątnym indukują wysokie siły i dzięki idealnemu dopasowaniu do szczeliny zamka, zapewniają pełną kontrolę nad ruchem zębów [146–148].

Istnieje kilka rodzajów testów zginania łuków ortodontycznych, które są stosowane w celu oceny ich właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych. Każdy z tych testów ma swoje specyficzne zastosowania, zalety i wady, co pozwala na wszechstronną analizę materiałów używanych w ortodoncji. Najbardziej powszechnymi metodami są testy trzy- i pięciopunktowe, z których każdy oferuje różne podejścia do oceny rozkładu sił i odkształceń w łukach ortodontycznych [149].

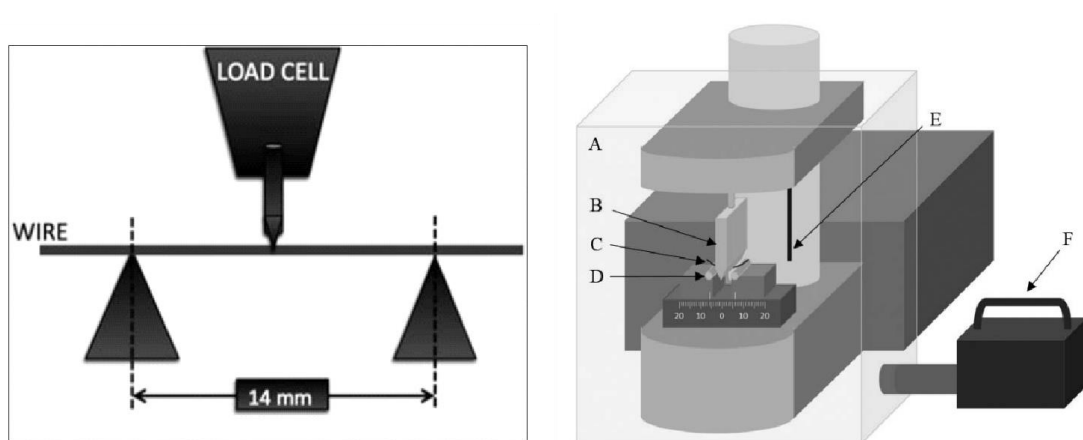
Trzypunktowy test zginania jest najprostszy i najszybszy do przeprowadzenia, co czyni go powszechnym wyborem do oceny właściwości mechanicznych drutów ortodontycznych. Jego łatwa procedura oraz mniejsze wymagania sprzętowe i proceduralne sprawiają, że jest on powszechnie stosowany. Zapewnia zlokalizowane informacje o właściwościach mechanicznych w punkcie środkowym drutu, co jest przydatne do zrozumienia zachowania w określonych warunkach obciążenia. Niestety test ten dostarcza tylko informacji o zachowaniu drutu w jednym punkcie, co może nie w pełni odzwierciedlać działanie drutu w warunkach klinicznych, w których występuje wiele punktów kontaktu i obciążenia. Istnieje także ryzyko niepożądanego odkształcenia lub poślizgu podczas testu, co może wpłynąć na dokładność wyników [150].

Podczas pięciopunktowego testu zginania wprowadza się dwa dodatkowe punkty styku, co znacząco poprawia stabilność łuku ortodontycznego podczas zgięcia. Przekłada się to na dokładniejsze i bardziej wiarygodne pomiary. Ta metoda umożliwia kompleksową analizę właściwości mechanicznych łuku, oceniając wiele punktów wzdłuż drutu, co lepiej odwzorowuje warunki panujące w praktyce klinicznej. Niemniej jednak, procedura testu pięciopunktowego zginania jest bardziej skomplikowana i wymaga większej precyzji w ustawieniu punktów podparcia. Dodatkowe punkty styku i potrzeba bardziej szczegółowych pomiarów mogą zwiększyć czas i zasoby wymagane do przeprowadzenia testu [149].

Podsumowując, podczas gdy trzypunktowy test zginania jest prostszy i łatwiejszy do przeprowadzenia, pięciopunktowy test zginania oferuje większą stabilność i bardziej kompleksową analizę właściwości mechanicznych drutu, co czyni go cennym narzędziem do symulacji warunków klinicznych i uzyskiwania szczegółowych informacji na temat działania łuku ortodontycznego. Ta precyzyjna analiza odkształceń i naprężeń jest kluczowa dla doskonalenia materiałów używanych do produkcji łuków ortodontycznych, co w efekcie prowadzi do lepszych wyników klinicznych.

Test trzypunktowego zginania jest metodą badania właściwości mechanicznych, która pozwala ocenić właściwości obciążeniowo-odkształceniowe łuków ortodontycznych. Podczas testu trzypunktowego zginania, obciążenie jest przykładane do łuku ortodontycznego w dwóch

punktach, przy czym trzeci punkt jest punktem stałym. Test ten imituje siły działające na łuk ortodontyczny podczas leczenia, podobnie jak siły działające na zęby i otaczające tkanki. W teście mierzy się ugięcie łuku pod obciążeniem, co jest ważnym wskaźnikiem jego elastyczności oraz odporności na deformację (Rys. 7). Badanie to jest kluczowe dla zrozumienia natury ruchu zębów i dostarcza informacji o zachowaniu drutów. Test ten umożliwia uzyskanie symulacji mechanicznej zbliżonej do warunków klinicznych [151]. Test trzypunktowego zginania umożliwia analizę różnych parametrów, takich jak krzywa obciążenia, krzywa rozładowania, moduł sprężystości, forma sprężystości materiału, czy zdolność materiału do magazynowania energii podczas deformacji [9,152].



Rys. 7 Trzypunktowa próba zginania - schemat; A - ekran termiczny, B - wglębnik, C - próbka drutu, D - punkty podparcia, E - czujnik temperatury, F - regulator temperatury obiegu gorącego powietrza [12,153]

Podczas testu trójpunktowego zginania uzyskuje się kilka typów wykresów, które pomagają zrozumieć właściwości mechaniczne badanego materiału. Najważniejsze z nich to wykres siły względem przemieszczenia oraz wykres naprężenia względem odkształcenia. Wykres siły względem przemieszczenia jest najczęstszym wykresem wykreślanym na podstawie danych z próby zginania trzypunktowego. Pokazuje on zależność między przyłożonym obciążeniem (siłą) a wynikowym przemieszczeniem (ugięciem) próbki w połowie rozpiętości. Krzywa obciążenie-przemieszczenie zazwyczaj wykazuje początkowy obszar liniowy, w którym materiał zachowuje się elastycznie, a następnie obszar nieliniowy, gdy materiał ulega odkształceniu plastycznemu. Obciążenie szczytowe reprezentuje maksymalną siłę, jaką może wytrzymać próbka przed wystąpieniem uszkodzenia lub pęknięcia. Natomiast krzywa naprężenie-odkształcenie dostarcza informacji o module sprężystości materiału (nachylenie początkowego obszaru liniowego), granicy plastyczności i wytrzymałości granicznej.

Należy zauważyć, że podczas gdy krzywa obciążenie-przemieszczenie jest powszechnie raportowana w większości testów zginania trzypunktowego, dostępność innych wykresów, takich jak krzywe naprężenie-odkształcenie lub moment-krzywizna, zależy od konkretnej konfiguracji eksperymentalnej, oprzyrządowania i metod analizy danych stosowanych przez badaczy.

W badaniach przeprowadzonych przez Da Silve i in. [154] analizowano cztery rodzaje estetycznych łuków ortodontycznych powlekanych dostarczonych przez różnych producentów (Ortho Organizers, Carlsbad, Calif; TP Orthodontics, LaPorte, Ind; Orthometric, Beijing, Chiny; i Trianeiro, Rio Claro, Sao Paulo, Brazylia) oraz ich odpowiedniki kontrolne (konwencjonalne łuki ze stali nierdzewnej i niklowo-tytanowe). Oceniano następujące parametry: wewnętrzne wymiary drutu, moduł sprężystości, maksymalną siłę ugięcia i charakterystykę krzywych siły-przemieszczenia. Wszystkie próbki testowano na uniwersalnej maszynie badawczej w teście trzypunktowego zginania. Grupy z warstwą powłoki na wszystkich powierzchniach wykazywały większe redukcje wewnętrznych wymiarów rdzenia stopu, aby zrekompensować grubość warstwy powłoki. Powlekane druty nieużywane i po badaniach klinicznych charakteryzowały się mniejszymi siłami podczas obciążenia i odciążenia oraz mniejszymi wartościami modułu sprężystości i maksymalnej siły ugięcia w porównaniu z drutami kontrolnymi.

W innym badaniu analizowano właściwości mechaniczne i fizyczne odzyskanych *ex vivo* powlekanych łuków NiTi w porównaniu z powlekanymi łukami w stanie wyjściowym. Badano powlekane łuki Ultraesthetic™ 0,016 cala (G&H® Wire Company). Łuki ortodontyczne poddano trzypunktowemu testowi zginania przy użyciu konwencjonalnych i samoligaturujących zamków ortodontycznych. W badaniu wykazano, że odzyskane *ex vivo* powlekane łuki w porównaniu z konwencjonalnymi zamkami generowały mniejszą siłę odciążenia w porównaniu z ich odpowiednikami w stanie wyjściowymi przy odkształceniu 1,0 i 1,5 mm. Jest to najprawdopodobniej spowodowane zwiększonymi siłami tarcia między nieregularną powierzchnią powłoki a zamkami. W przypadku pasywnych zamków samoligaturujących Damon 2 (Ormco, Orange, Calif, USA), odzyskane powlekane łuki ortodontyczne nie wykazały statystycznie istotnej różnicy w sile obciążenia i odciążenia w porównaniu z łukami w stanie wyjściowym przy różnych odchyleniach obciążenia i odciążenia. Prawdopodobnie spowodowane to było faktem, że pasywne zamki samoligaturujące generują niskie tarcie i nie są podatne na zwiększoną chropowatość powierzchni oraz pogorszenie powłoki w odzyskanych próbkach. Wyniki te pokazały korzyści

płynące z zastosowania pasywnych zamków samoligaturujących z powlekanymi łukami ortodontycznymi [155].

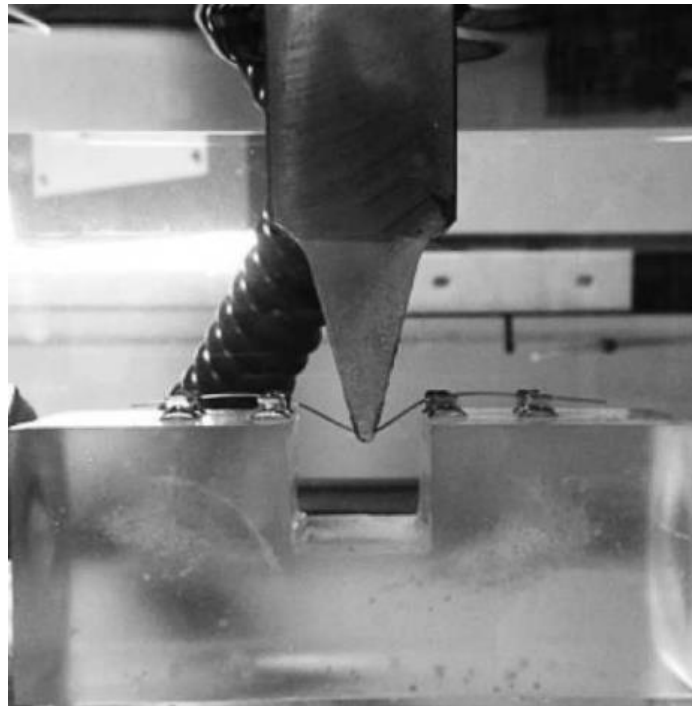
W badaniu przeprowadzonym przez Matias i in. [151] porównywano właściwości obciążeniowo-odkształceniowe powlekanego łuku niklowo-tytanowego (NiTi) i estetycznych łuków w połączeniu z konwencjonalnymi zamkami ceramicznymi. W eksperymencie użyto łuków NiTi niepokrytych oraz NiTi powlekanych rodem, teflonem, żywicą epoksydową, a także łuków polimerowych wzmocnionych włóknami. Dodatkowo, zastosowano trzy różne konwencjonalne zamki polikrystaliczne z wkładem metalowym, polikrystaliczne ceramiczne i monokrystaliczne ceramiczne. Wyniki wykazały malejący ranking sił obciążeniowych łuków: powlekany rodem NiTi, niepokryty NiTi, powlekany teflonem NiTi, powlekany żywicą epoksydową NiTi oraz polimer wzmocniany włóknem.

W 2015 roku Washington i in. [15] przeprowadzili test różnic w siłach obciążenia i odciążenia dla NiTi drutów oraz ich odpowiedników niepokrytych dostarczonych od sześciu komercyjnych firm. Druty zostały ocenione przy użyciu trzypunktowego testu zginania w oparciu o metodę zawartą w normie ISO 15841. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w wartościach siły między drutami powlekanymi i niepowlekanymi, wymienionych na podstawie ugięcia w trzypunktowym zginaniu.

W badaniu przeprowadzonym przez Bradleya i innych [13] porównywano właściwości mechaniczne dwóch rodzajów estetycznie pokrytych drutów NiTi z niepokrytymi odpowiednikami w stanie nieużywanym oraz po użyciu klinicznym. Wyniki wykazały statystycznie istotne różnice we wszystkich parametrach sztywności podczas aktywacji i dezaktywacji oraz siłach między grupą drutów niepokrytych a pokrytymi. Żaden z niepokrytych drutów NiTi nie wykazał różnic w wartościach ugięcia, natomiast pokryte próbki wykazały statystycznie istotne różnice w stanie nieużywanym i po użyciu klinicznym dla większości parametrów sztywności i siły.

W badaniu przeprowadzonym przez Lombardo i in. [156] poddano analizie charakterystyki obciążeniowo-odkształceniowe oraz poziomy sił łuków ortodontycznych wykonanych z niklu i tytanu, zarówno w tradycyjnych, jak i aktywowanych cieplnie wersjach. W badaniu wykorzystano zmodyfikowany test zginania trzypunktowego, który przeprowadzono na próbkach łuków o różnych średnicach dostarczonych przez siedmiu różnych producentów. Test zginania wielopunktowego przeprowadzono w warunkach imitujących środowisko kliniczne, umieszczając próbki w samoligaturujących zamkach pasywnych umocowanych na podstawie z żywicy akrylowej. Całość była zanurzona

w wodzie o stałej temperaturze 37,0°C, aby zapewnić odpowiednie warunki termiczne podczas testów. Strzałka ugięcia dla tego eksperymentu wynosiła 4 mm (Rys. 8).



Rys. 8 Ugięcie łuku ortodontycznego zamontowanego na 4 zamkach ortodontycznych z ostrzem 1 mm [156]

Wyniki wykazały różnice statystycznie istotne między łukami tradycyjnymi a aktywowanymi cieplnie, przy czym te drugie charakteryzowały się dłuższym plateau i mniejszymi średnimi siłami. Analiza ujawniła również, że zwiększenie średnicy drutu prowadziło do stabilnego wzrostu średniej siły, co było bardziej widoczne u łuków aktywowanych cieplnie w porównaniu do tradycyjnych [156].

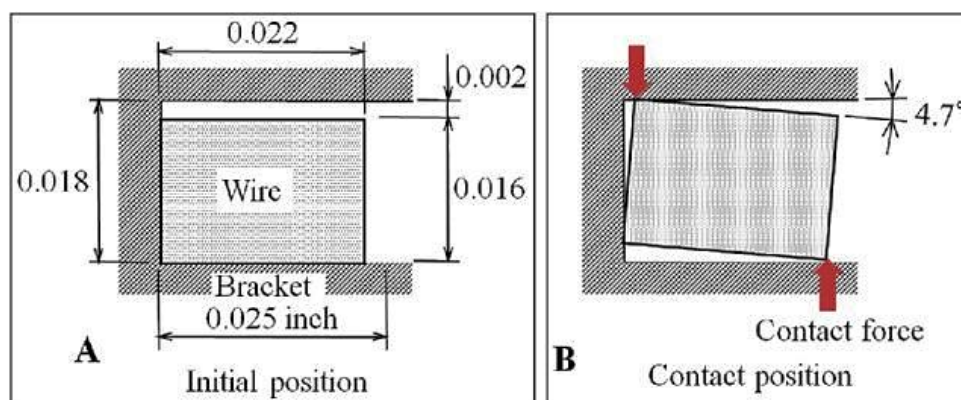
Właściwości mechaniczne obciążenia i odkształcenia łuków ortodontycznych są kluczowe dla oceny ich wydajności i skuteczności podczas leczenia ortodontycznego. Test trzypunktowego zginania to metoda powszechnie stosowana do badania wytrzymałości na zginanie oraz sztywności łuków ortodontycznych. Właściwości mechaniczne obciążenia i odkształcenia łuków ortodontycznych mogą być różnicowane przez różne czynniki, w tym skład materiałowy, wymiary przekroju poprzecznego oraz właściwości powierzchni łuku. Dla przykładu, badania wykazały, że łuki wykonane ze stopów niklu-tytanu (NiTi) wykazują lepszą wytrzymałość na zginanie i sztywność w porównaniu z tymi wykonanymi ze stali nierdzewnej (SS) czy ze stopów beta-tytanu ( $\beta$ -Ti) [157,158].

Podsumowując, właściwości mechaniczne łuków ortodontycznych są decydujące dla oceny ich wydajności i skuteczności w trakcie leczenia ortodontycznego. Test trzypunktowego zginania to metoda powszechnie stosowana do oceny tych właściwości, a wyniki mogą być

różnicowane przez takie czynniki jak skład materiałowy, wymiary przekroju poprzecznego oraz właściwości powierzchni łuków.

## 2.5.2 Chropowatość powierzchni, tarcie i zużycie ściernie łuków ortodontycznych

Chropowatość powierzchni jest jednym z kluczowych czynników wpływających na właściwości mechaniczne, zachowanie korozyjne, estetykę oraz biokompatybilność elementów ortodontycznych, takich jak łuki ortodontyczne. W kontekście klinicznym, zwiększona chropowatość powierzchni sprzyja akumulacji płytki nazębnej, dodatkowo zwiększa tarcie, korozję oraz niestabilność koloru [159,160]. Kontakt pomiędzy dwoma elementami w szczeliny zamka (Rys. 9) podczas leczenia ortodontycznego nasila procesy tarcia i zużycia [133,161]. Co więcej, środowisko jamy ustnej wpływa na współdziałanie drutu i zamka, indukując złożony proces erozji materiału, określanego jako proces biotribokorozyjny [37].



Rys. 9 Pozycja łuku w szczeliny zamka: pozycja początkowa (po lewej), maksymalne przemieszczenie drutu i punkty kontaktu - obszary największego zużycia ścierającego (po prawej) [153]

Do oceny stanu powierzchni stosuje się wiele metod, takich jak mikroskopia sił atomowych czy profilometria kontaktowa powierzchni. Negatywny wpływ zjawisk korozyjnych wpływa na właściwości fizyczne i mechaniczne, takie jak właściwości ślizgowe drutu [162].

W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań dotyczących metod i materiałów używanych do poprawy powierzchni łuków ortodontycznych i zamków ortodontycznych. Badania Farronato i in. wykazały, że powłoka z teflonu na łukach ortodontycznych ma potencjał do redukcji oporu ślizgu, gdyż w przypadku wszystkich kombinacji zamka i łuku, druty pokryte teflonem wykazywały mniejsze tarcie niż odpowiadające im druty niepokryte [163].

W innych badaniach da Silva i in. ocenili charakterystyki powierzchni i stabilność powłoki estetycznych drutów ortodontycznych po 21 dniach ekspozycji w jamie ustnej. Wyniki



wskazały, że powłoka wykazywała znaczne pogorszenie i większą chropowatość powierzchni w porównaniu do kontrolnych drutów ze stali nierdzewnej i niklu-tytanu [154].

Dla porównania Zhang i in. przeprowadzili badanie porównujące wpływ nanostrukturalnej powłoki z węgla diamentopodobnego (DLC) oraz procesu azotowania na właściwości tarcia ortodontycznych drutów ze stali nierdzewnej. Wyniki wykazały, że obie metody znacząco poprawiały twardość powierzchni i zmniejszały tarcie drutów ze stali nierdzewnej, zapewniając odporność na korozję oraz poprawioną elastyczność [159].

W 2017 roku Muguruma i in. analizowali powłoki pokrywające estetyczne druty ortodontyczne oraz wpływ tych powłok na właściwości zginania i tarcia. Badania potwierdziły, że tarcie pokrytych drutów było zależne od całkowitych wymiarów poprzecznych i wewnętrznych, modułu sprężystości rdzenia wewnętrznego, nanotwardości rdzenia wewnętrznego oraz modułu sprężystości, ale nie od chropowatości powierzchni [146].

Redlich i in. zmniejszyli tarcie między pokrytymi łukami ortodontycznymi ze stali nierdzewnej a pokrytymi zamkami poprzez pokrycie drutu niklowo-fosforową bezprądową powłoką impregnowaną nieorganicznymi nanocząstkami dwusiarczku wolframu podobnymi do fulerenów (IF-WS<sub>2</sub>). Wyniki pokazały, że tarcie na pokrytym drucie zmniejszyło się o do 54%. Wykazano, że druty pokryte tymi nanocząstkami mogą znacząco zmniejszyć tarcie podczas ruchu zębów [37].

Jednak badania przeprowadzone *in vivo* wykazały, że kliniczne stosowanie pokrytych łuków ortodontycznych zwiększa ich chropowatość powierzchni oraz poziom tarcia [9,164]. Najnowsze osiągnięcia technologiczne w badaniach ortodontycznych skupiają się na wysokiej estetyce aparatów ortodontycznych. Doprowadziło to do wytworzenia drutu polimerowego o wysokiej plastyczności i elastyczności [165]. Bradley i in. porównywali właściwości mechaniczne, strukturalne i estetyczne dwóch rodzajów estetycznych powlekanych drutów niklowo-tytanowych (NiTi) w porównaniu z niepokrytymi drutami NiTi w stanie wyjściowym i po zastosowaniu klinicznym [13]. Druty zostały umieszczone w jamie ustnej pacjentów na okres od 4 do 12 tygodni, co pozwoliło na ocenę stopnia utrzymania powłoki estetycznej i jej wpływu na właściwości mechaniczne i strukturalne drutów. W badaniu zastosowano techniki skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz testy zginania trójpunktowego, które pozwoliły na dokładne określenie zmian właściwości metalurgicznych drutów po ich eksploatacji. Wyniki wykazały znaczną utratę powłoki estetycznej w większości badanych próbek, co było również dostrzeżone przez pacjentów podczas ankietyzacji. Druty estetyczne po zastosowaniu klinicznym wykazywały większą sztywność i wartości siły w porównaniu z drutami otrzymanymi fabrycznie. Wnioski z badań wskazują na konieczność dalszej analizy

właściwości biologicznych odłączającej się powłoki oraz różnic w zachowaniu drutów powlekanych i niepowlekanych podczas użytkowania klinicznego, co może mieć znaczenie dla dalszego rozwoju i ulepszenia materiałów stosowanych w ortodoncji [13].

Podsumowując, chropowatość powierzchni łuków ortodontycznych jest kluczowym czynnikiem, który determinuje skuteczność ruchu zębów prowadzonych łukiem. Wpływa ona na mechanizm ślizgowy, tarcie, zużycie i zachowanie korozyjne, które są istotnymi czynnikami w leczeniu ortodontycznym [22].

### **3. CEL PRACY DOKTORSKIEJ I HIPOTEZY BADAWCZE**

W toku analizy literatury przedmiotu dotyczącej problematyki niniejszej pracy doktorskiej stwierdzono, że istnieją liczne publikacje na temat powłok stosowanych w ortodoncji, a także ich wpływu na właściwości mechaniczne i fizykochemiczne łuków ortodontycznych. Badania te są skoncentrowane na różnych materiałach powłok i technikach ich aplikacji. Istnieje jednak ograniczona liczba publikacji skupionych na kompleksowej analizie powłok TiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub> domieszkowanych nanocząstkami srebra (Ag) na stalowych łukach ortodontycznych.

Liczne prace naukowe odnoszą się w zasadzie do badania ogólnych właściwości mechanicznych lub antybakteryjnych powłok TiO<sub>2</sub> oraz ich modyfikacji za pomocą różnych domieszek, takich jak azot, które wykazują właściwości antybakteryjne. Jednakże, kompleksowe badania dotyczące powłok TiO<sub>2</sub> domieszkowanych nanocząstkami srebra są sporadyczne. Powłoki TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> domieszkowane azotem były szczegółowo badane pod kątem ich właściwości antybakteryjnych i mechanicznych. Zidentyfikowano lukę badawczą w postaci braku holistycznego podejścia, które uwzględniałoby wszystkie aspekty jednocześnie, tj. kompleksową analizę łączącą zarówno właściwości mechaniczne, fizykochemiczne, jak i antybakteryjne powłok TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag w kontekście naukowym i utylitarnym dla ich praktycznego zastosowania w ortodoncji.

#### **Cel pracy**

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie i holistyczna ocena powłok TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag dla stalowych łuków ortodontycznych w aspekcie ich właściwości mechanicznych, fizykochemicznych i antybakteryjnych. Cel ten był realizowany m.in. poprzez testy wielopunktowego zginania, pomiar chropowatości powierzchni, ocenę topografii powierzchni oraz analizę grubości i ciągłości powłoki, a także poprzez badania antybakteryjne i antyadhezyjne wobec *Streptococcus mutans*.

Wyniki tej pracy mogą być istotne podczas projektowania procesów technologicznych w zakresie nakładania powłok ochronnych dla łuków ortodontycznych, co ostatecznie zwiększy ich funkcjonalność i niezawodność w aplikacjach klinicznych.

## **Hipotezy badawcze**

*Hipoteza 1:* Powłoki  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  wytworzone metodą zol-żel poprawiają właściwości antybakteryjne stalowych łuków ortodontycznych, zmniejszając adhezję bakterii *Streptococcus mutans* do powierzchni łuku, co prowadzi do zmniejszenia formacji biofilmu.

*Hipoteza 2:* Powłoki  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  wytworzone metodą zol-żel poprawiają właściwości mechaniczne i fizykochemiczne stalowych łuków ortodontycznych, co przyczynia się do większej skuteczności leczenia ortodontycznego.

Wymienione powyżej cele i hipotezy stanowią podstawę badawczą niniejszej pracy doktorskiej, a ich weryfikacja przyczyni się zarówno do rozwoju naukowego w zakresie inżynierii mechanicznej, materiałów stosowanych w ortodontyce, jak i do praktycznego wykorzystania wyników badań w celu zwiększenia efektywności i komfortu leczenia ortodontycznego.

## 4. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

### 4.1 Materiały

#### 4.1.1 Łuki ortodontyczne ze stali nierdzewnej

Przedmiotem badań w niniejszej pracy doktorskiej były druty ortodontyczne ze stali nierdzewnej 304V (70% Fe, 19% Cr, 9% Ni, 1.5% Mn, 0.5% Si), które zostały dostarczone przez producenta (Adenta GmbH) (Rys. 10). Przekrój próbki drutu w stanie początkowym był prostokątny i mierzył 0,016 x 0,022 cala. Próbki drutów ortodontycznych zostały wyczyszczone w acetonie i wodzie destylowanej w ultradźwiękowej kąpeli przez 15 minut. Metoda cienkiego powlekania zol-żel została użyta do modyfikacji powierzchni drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ .



Rys. 10 Łuki ortodontyczne ze stali nierdzewnej producenta Adenta GmbH

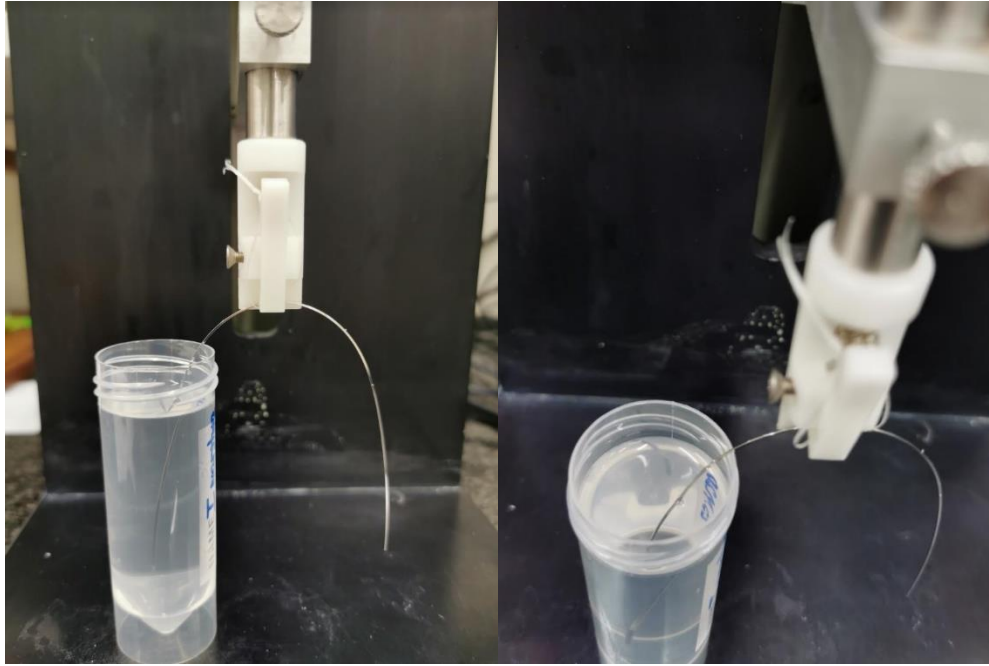
#### 4.1.2 Przygotowanie zolu $\text{TiO}_2$ i nano- $\text{TiO}_2\text{:Ag}$

W przygotowaniu roztworu  $\text{TiO}_2$ , do 85 ml izopropanolu (Eurochem BDG, Polska) dodano 6 ml izopropanolu (Eurochem BDG, Polska) i 0,5 ml kwasu octowego (99%, Aldrich). Do roztworu  $\text{TiO}_2$  dodano glikol polipropylenowy (PPG,  $M_w = 1000$ , Alfa Aesar) w ilości 1% mas, w celu zmniejszenia chropowatości powierzchni. Roztwór był mieszany magnetycznym mieszadłem w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Następnie mieszany roztwór pozostawiono na 24 godziny w temperaturze  $4^\circ\text{C}$ .

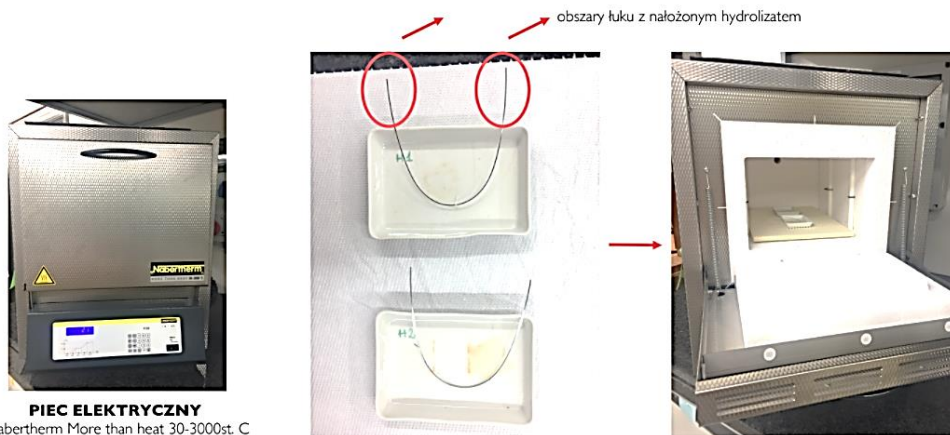
Azotan srebra ( $\text{AgNO}_3$ ; Sigma-Aldrich) został użyty do przygotowania zolu nano- $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ . 1g  $\text{AgNO}_3$  zostało rozpuszczone w mieszaninie 2,4 ml wody, 10 ml kwasu octowego i 12 ml izopropanolu. Następnie roztwór został zmieszany z solą prekursora  $\text{TiO}_2$  w temperaturze pokojowej przez 3 godziny przy użyciu magnetycznego mieszadła.

#### 4.1.3 Przygotowanie cienkich warstw

Wcześniej przygotowane druty ortodontyczne ze stali nierdzewnej zostały pokryte cienkimi powłokami  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  za pomocą metody zanurzeniowej. Każdy drut ortodontyczny był zanurzany w roztworze przez 1 minutę, a następnie wynurzany z równą prędkością 68 mm/min, aby uzyskać równomierne pokrycie, co pokazano na Rys. 11. Następnie próbki były suszone przez 1 godzinę w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  z szybkością ogrzewania i chłodzenia wynoszącą  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Procedurę tę powtórzono dwukrotnie, aby zwiększyć grubość cienkiej powłoki. Pokryte druty były następnie wygrzewane przez 2 godziny w piecu elektrycznym (Naberthem P330) w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  z szybkością ogrzewania i chłodzenia wynoszącą  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  w atmosferze laboratoryjnej (Rys. 12). Po wyżarzeniu drutów ortodontycznych ich proste części zostały pocięte na próbki o długości 1 cm. Ostateczna podgrupa badanego materiału jest przedstawiona w Tabela 2.



Rys. 11 Procedura nanoszenia hydrolizatu na łuki ortodontyczne



Rys. 12 Procedura suszenia i wygrzewania łuków ortodontycznych z naniesioną powłoką

Tabela 2 Grupy modyfikowanych powierzchniowo drutów ortodontycznych używanych do badań

<b>Grupa 1</b>	Grupa kontrolna składająca się z niepowlekanych drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej; „C”.
<b>Grupa 2</b>	Grupa eksperymentalna składająca się z drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych cienką warstwą TiO <sub>2</sub> ; powłoka podstawowa; "B".
<b>Grupa 3</b>	Grupa eksperymentalna składająca się z drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych cienką warstwą TiO <sub>2</sub> :Ag; powłoka funkcjonalna; "A".

## 4.2 Metody badawcze: Badania wstępne

Badania wstępne miały na celu wybranie najbardziej korzystnych parametrów procesu nakładania powłoki, takich jak liczba warstw, prędkość wynurzania próbki łuku ortodontycznego z roztworu oraz temperatura wygrzewania próbki. Te parametry zostały starannie dobrane, aby zapewnić jak najlepsze warunki procesu nakładania powłoki na druty ortodontyczne. Badania te miały na celu uzyskanie powłoki o najlepszych właściwościach morfologicznych i adhezyjnych, co mogłoby wpłynąć na ostateczne właściwości mechaniczne oraz antybakteryjne drutów ortodontycznych.

### 4.2.1 Ocena trwałości powłok przy użyciu mikroskopu metalograficznego

Obserwacje powierzchni powłok i potencjalne zjawiska delaminacji prowadzono przy użyciu mikroskopu metalograficznego OLYMPUS BX53M RF w świetle odbitym. Próbki obserwowano przy użyciu obiektywu jasnopolewego semiapochromatycznego do światła odbitego 10x plan semiapochromat NA= 0.30; WD=6.5 mm.

Ocenę powierzchni powłoki TiO<sub>2</sub> na łuku ortodontycznym prowadzono w oparciu o różne konfiguracje eksperymentalne bazując na następujących czynnikach:

- liczba warstw (2 oraz 3),
- prędkość wynurzania próbki łuku ortodontycznego z roztworu (34 mm/min oraz 68 mm/min),
- temperatura wygrzewania próbki (300°C, 500°C oraz 700°C).



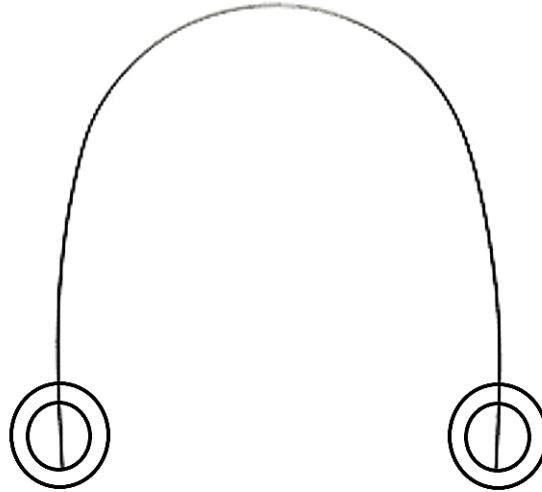
## **4.2.2 Analiza powierzchni luków ortodontycznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego**

Powierzchnia pokrytych drutów ze stali nierdzewnej, na których zastosowano warstwy  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , została dokładnie zbadana pod kątem morfologii i składu chemicznego za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM S-3400N HITACHI) z wykorzystaniem detektora promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Metoda ta umożliwiła precyzyjną analizę struktury powierzchni oraz identyfikację pierwiastków składających się na badane warstwy. Dzięki skaningowej mikroskopii możliwe było uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości, co pozwoliło na szczegółowe zbadanie topografii powierzchni oraz ewentualnych zmian strukturalnych wynikających z naniesionych warstw. Metoda ta jest powszechnie stosowana w badaniach materiałowych ze względu na swoją skuteczność i precyzję w analizie powierzchni próbek.

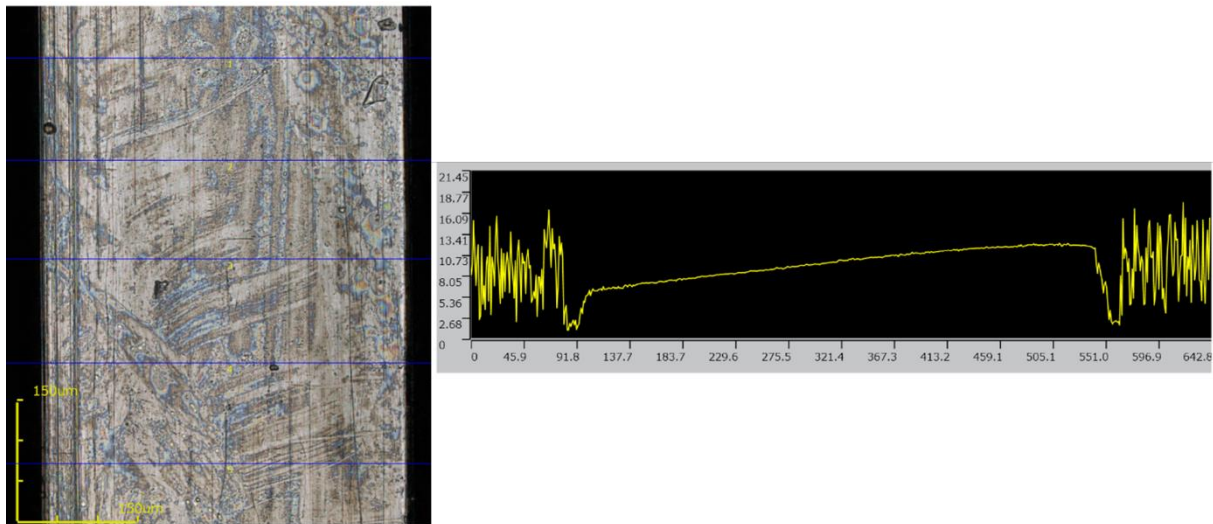
## **4.3 Metody badawcze: Badania mechaniczne i fizykochemiczne**

### **4.3.1 Ocena chropowatości powierzchni**

Pomiar chropowatości zewnętrznych powierzchni drutów ortodontycznych został zrealizowany za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego (Olympus Lext OLS 4000). Badania przeprowadzono na 5 drutach ortodontycznych w każdej z trzech grup (druty pokryte cienką warstwą  $\text{TiO}_2$ , pokryte cienką warstwą  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , niepokryte druty - kontrola). Dla każdego drutu ortodontycznego dokonano sześciu pomiarów, po trzy pomiary dla każdego z dwóch prostych końcowych odcinków drutu (Rys. 13). Liczebność próbek została dobrana na podstawie obliczenia mocy testu ANOVA dla oceny chropowatości powierzchni. Dla przedstawionej liczebności uzyskano wynik mocy testu na poziomie 0,94, co wskazuje na wysoką zdolność testu do wykrywania rzeczywistych różnic między badanymi grupami. Szczegółowe wyniki testu oraz moc testu w odniesieniu do wielkości grupy przedstawiono w Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni. Średnia chropowatość powierzchni ( $R_a$ ) została obliczona przy użyciu oprogramowania dostarczonego wraz z LSCM (ang. *Laser Scanning Confocal Microscopy*, LSCM). Przykład pomiaru chropowatości powierzchni wybranych próbek przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 13 Miejsca na łuku ortodontycznym, w którym przeprowadzono pomiary chropowatości (zaznaczone w okręgach)



Rys. 14 Przykład pomiaru chropowatości powierzchni wybranej próbki

#### 4.3.2 Test pięciopunktowego zginania

Test trzypunktowego zginania jest zalecany przez normę ISO 15841 [166]. Na tej podstawie zaprojektowano test pięciopunktowego zginania. Testy przeprowadzono na czterech grupach łuków: drutach ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych cienką warstwą  $\text{TiO}_2$ , pokrytych cienką warstwą  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , niepokrytych drutach oraz niepokrytych drutach po kalcynowaniu w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Wprowadzenie dodatkowej grupy łuków ortodontycznych w postaci niepokrytych łuków po wyżarzeniu w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  miało na celu sprawdzenie wpływu obróbki termicznej i odpowiednio wyznaczeniu próbki referencyjnej dla analizowanych powlekanych łuków. Dla każdej grupy przetestowano sześć drutów, korzystając z testu zginania pięciopunktowego. Liczebność próbek została dobrana na

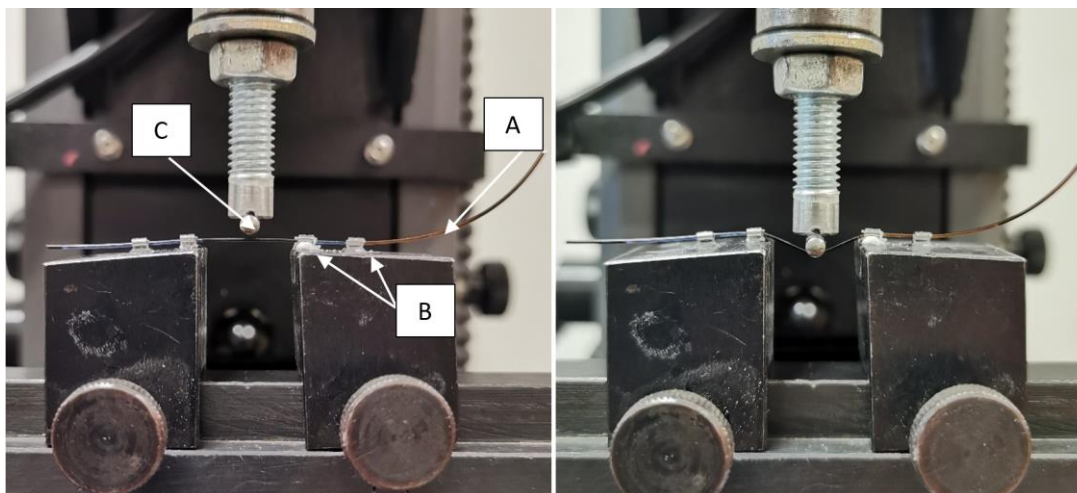
podstawie obliczenia mocy testu ANOVA. Dla przedstawionej liczebności uzyskano wynik mocy testu na poziomie 0,84, co wskazuje na wysoką zdolność testu do wykrywania rzeczywistych różnic między badanymi grupami. Szczegółowe wyniki testu oraz moc testu w odniesieniu do wielkości grupy przedstawiono w Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni. Aby ocenić próbki w warunkach zbliżonych do klinicznych, próbki zostały zamontowane w czterech pasywnych zamkach samoligaturujących (TP Orthodontics, Inc.). Zamki te zostały przyklejone do podłoża w taki sposób, aby między wewnętrznymi stronami dwóch sąsiednich zamków powstał rozstaw o długości 14 mm. Siła zastosowana była regulowana za pomocą siłomierza Instron 4467 (Instron, Norwood, MA) połączonego z czujnikiem obciążenia (100 N). Metalowe ostrze, o zakresie zakrzywienia wynoszącym 2 mm na jego końcu, zostało zamocowane do czujnika obciążenia w celu wygięcia drutów ortodontycznych (Rys. 15). Strzałka ugięcia wynosiła 4 mm przy prędkości odkształcenia wynoszącej 1 mm/min. Po wygięciu łuk ortodontyczny powracał do swojego poziomego punktu wyjścia '0' z taką samą prędkością. Stopień tego odkształcenia został wybrany ze względu na jego możliwe wystąpienie w warunkach klinicznych.

Moduł sprężystości  $E$  [GPa] został obliczony w oparciu o następujące równanie:

$$E = \frac{L^3 F}{4BH^3 d}$$

gdzie:

- $F$  - maksymalne obciążenie na próbce [N],
- $L$  - odległość między podporami [mm],
- $B$  - szerokość próbki mierzona tuż przed testem [mm],
- $H$  - wysokość próbki również mierzona bezpośrednio przed testem [mm],
- $d$  - odległość pokonana przez obciążenie  $F$  podczas zginania, mierzona od pozycji początkowej.

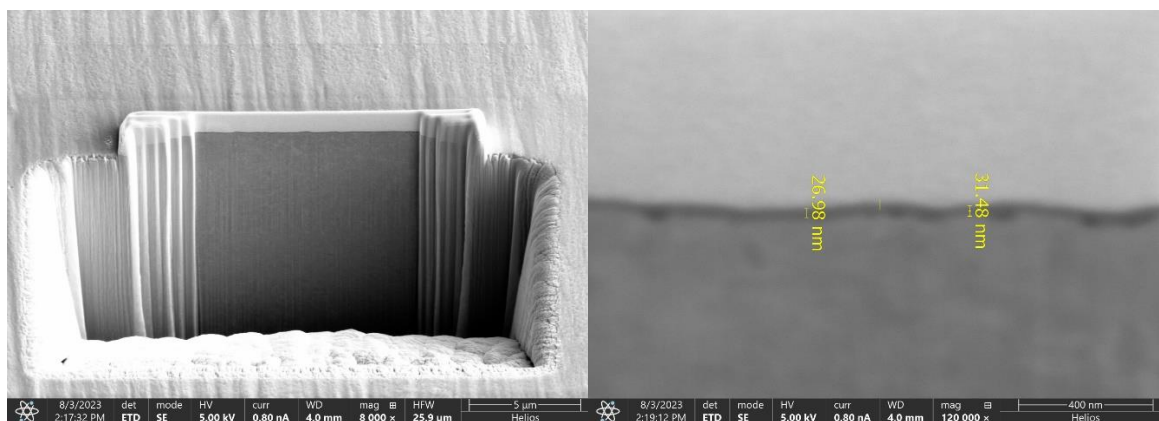


Rys. 15 Ilustracja pracy urządzenia do pięciopunktowego testu zginania: A - próbka łuku ortodontycznego, B - pasywny zamek samoligaturujący, C – wglębnik

#### 4.3.3 Ocena topografii powierzchni i grubość warstw

Morfologia powierzchni i skład drutów powlekanych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  zostały analizowane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM S-3400N HITACHI) wyposażonej w detektor rentgenowski z dyspersją energii (EDS). Aby zmierzyć grubość oraz zaobserwować wiązanie między powłoką a podłożem, próbki łuków ortodontycznych zostały przycięte do długości 1 cm. Grubość powłoki została zmierzona poprzez obserwację przekroju, wykorzystując hybrydowy instrument FIB-SEM (*Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope*) do przygotowania przekroju powłoki oraz pomiaru grubości warstw. Powierzchnia drutu ortodontycznego oraz jego morfologia w przylegającym przekroju zostały zbadane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM; QUANTA 200 FEG; FEI Company, Hillsboro, OR, USA). Stała kontrola procesu frezowania wiązką jonów za pomocą SEM została przeprowadzona przy napięciu 3 kV (dla powierzchni) lub 5 kV (dla przekroju) i prądzie 0,80 nA. Obrazy SEM przekrojonych cząstek uzyskano przy użyciu tych samych warunków operacyjnych SEM. Elementy zostały zidentyfikowane za pomocą spektroskopii dyspersji energii (EDS; FEI Company, Hillsboro, OR, USA). Na Rys. 16 przedstawiono obrazy uzyskane podczas obserwacji in-situ SEM powierzchni pokrycia przygotowanych za pomocą FIB.

Morfologia powierzchni i skład powlekanych drutów  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  zostały przebadane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM S-3400N HITACHI) wyposażonej w analizator EDS.



Rys. 16 Ogólny obraz przekroju warstw ortodontycznych. Linie wskazują miejsca pomiarów grubości

#### 4.3.4 Dyfrakcja rentgenowska

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zostały przeprowadzone na dyfraktometrze rentgenowskim Ultima IV (Rigaku, Japonia), z promieniowaniem  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) w zakresie kątów  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $85^\circ$ , krokiem  $0,05$  i czasem naświetlania  $1 \text{ s}$  na punkt. Badano dwa rodzaje powłok  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , które odpowiednio wyżarzono w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  oraz wysuszone do formy proszków. Badanie to miało na celu określenie struktury krystalicznej oraz fazowej analizowanych materiałów, co jest kluczowe dla zrozumienia ich właściwości mechanicznych i fizycznych oraz ich potencjalnych zastosowań w inżynierii mechanicznej i ortodoncji.

#### 4.4 Metody badawcze: Badania mikrobiologiczne

Badania mikrobiologiczne zostały przeprowadzone przy współpracy z Laboratorium Katedry i Zakładu Mikrobiologii Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu. Współpraca z laboratorium miała charakter wspomagający i konsultacyjny, zapewniając odpowiednie warunki techniczne oraz dostęp do specjalistycznego sprzętu i odczynników niezbędnych do realizacji badań. Całość procedur przygotowania próbek do badań oraz analiza uzyskanych wyników były przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, aby zapewnić pełną kontrolę nad procesem badawczym i jego rezultatami.

##### 4.4.1 Opis badanego szczepu bakteryjnego i warunki hodowli bakteryjnej

Powłoki zostały poddane testom przy użyciu określonego szczepu *Streptococcus mutans* (*S. mutans*), znanego jako ATCC 25175. *S. mutans* hodowano w bulionie mózgowo-sercowym (BHI) przez 12 godzin w temperaturze  $37^\circ\text{C}$ . Po inkubacji, 1 ml 18-godzinnej kultury bakterii

poddano odwirowaniu z prędkością 16 000 obr./min przez 10 minut w temperaturze 4°C. Uzyskany bakteryjny osad został następnie ponownie zawieszony w roztworze buforu fosforanowego (PBS) o pH 7,4. Gęstość zawiesiny bakteryjnej została zmierzona za pomocą spektrofotometrii i wynosiła  $6 \times 10^8$  CFU na mililitr. Następnie zawiesinę *S. mutans* rozcieńczono w stosunku 1:100 stosując sztuczną ślinę składającą się z Lab-lemco (0,05 g), wyciągu drożdżowego (0,1 g), peptonu proteazowego (0,25 g), mucyny (0,125 g), NaCl (0,01 g), KCl (0,01 g) i CaCO<sub>3</sub> (0,015 g) na litr, zgodnie z metodologią opisaną przez Pratten i in. w ich publikacji z 1998 roku [167].

#### **4.4.2 Ocena adhezji *Streptococcus mutans* do powłok luków ortodontycznych**

Ocena zdolności *S. mutans* do adhezji i kolonizacji powłok ortodontycznych została przeprowadzona w warunkach sztucznej śliny, zarówno z obecnością 3% roztworu sacharozy, jak i bez. Niesterylne druty ortodontyczne ze stali nierdzewnej, niepokryte oraz pokryte bazową powłoką (B) i funkcjonalną powłoką (A), zostały przedinkubowane w 1 ml sterylnej sztucznej śliny w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Następnie druty zwilżone śliną zakażono zawiesiną *S. mutans* ( $6 \times 10^8$  CFU/ml) i inkubowano przez 4 godziny w temperaturze 37°C w warunkach mikroaerofilnych, tj. w atmosferze z zawartością CO<sub>2</sub> w przedziale 5-10%. Po inkubacji druty ortodontyczne zostały przepłukane 0,9% roztworem soli fizjologicznej, aby usunąć luźno związane bakterie, a następnie umieszczone w 1 ml bulionu tryptonowo-sojowym (TSB). Następnie próbki poddano sonikacji na lodzie (3 × 5 s, 20 kHz, sonikator Labo-Plus, Vibra Cell Sonics), aby usunąć bakterie związane z powierzchnią badanych drutów. Otrzymane zawiesiny bakteryjne rozcieńczono w bulionie TSB, a 100 µl każdego roztworu nałożono na płytki agarowe tryptonowo-sojowe (TSA). Płytki inkubowano przez 48 godzin w temperaturze 37°C w warunkach mikroaerofilnych. Następnie były liczone kolonie *S. mutans*, a wyniki wyrażono w jednostkach CFU/ml. Liczba kolonii bakteryjnych wyrosłych z pokrytych drutów ortodontycznych była powiązana z liczbą kolonii na niepokrytych drutach, uznanych za 100%. Test powtórzono trzykrotnie w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono jako średnią z pomiarów.

#### **4.4.3 Ocena tworzenia biofilmu przez *Streptococcus mutans* przy użyciu metody hodowli ilościowej**

Głównym celem eksperymentu była ocena zdolności *Streptococcus mutans*, bakterii będącej przedmiotem zainteresowania, do inicjowania i rozwijania biofilmu na różnych powłokach powierzchniowych nałożonych na drutach ortodontycznych. Ocena ta została przeprowadzona w kontrolowanych warunkach przy użyciu sztucznej śliny, przy dwóch różnych warunkach eksperymentalnych: jednym z obecnością 3% roztworu sacharozy, a drugim bez sacharozy. Tworzenie biofilmu było oceniane po okresach inkubacji wynoszących 24, 48 i 96 godzin w temperaturze 37°C, w warunkach mikroaerofilnych, zgodnych z protokołem stosowanym w teście przylegania. Druty ze stali nierdzewnej, zarówno niepokryte, jak i pokryte powłokami TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag, były poddawane wcześniejszej inkubacji w sztucznej ślinie. Następnie druty te były wystawiane na zakażenie przez *S. mutans* i utrzymywane w określonych warunkach środowiskowych. Aby złagodzić potencjalne zakwaszenie podczas rozwoju biofilmu, podłoże hodowlane było codziennie uzupełniane. Ponadto, pomiary pH przeprowadzano również codziennie za pomocą dedykowanego miernika. Po czterodniowym okresie inkubacji druty, które były narażone na zakażenie, były poddawane dokładnemu płukaniu, a następnie poddawane sonikacji w bulionie TSB w celu ułatwienia oderwania przylegających populacji bakteryjnych. Otrzymane zawiesiny bakteryjne były odpowiednio rozcieńczane przed wysiewaniem na płytki agarowe TSA w celu ułatwienia ilościowego oznaczania kolonii bakteryjnych. Liczba kolonii powstałych z pokrytych drutów była następnie porównywana z tymi z niepokrytych odpowiedników, które stanowiły bazę (uważane za 100%). Taka procedura eksperymentalna była powtarzana trzykrotnie w trzech powtórzeniach, a średnie wyniki uzyskane z trzech niezależnie przeprowadzonych eksperymentów dla każdego rodzaju próbki drutu zostały odnotowywane.

#### **4.4.4 Wizualizacja mikroskopowa biofilmu *Streptococcus mutans* na drutach ortodontycznych**

W celu ułatwienia wizualizacji formowania się biofilmu, druty ortodontyczne były ekspozowane na działanie *S. mutans* przez określone interwały czasowe: 24, 48 i 96 godzin. Po określonych okresach inkubacji druty ortodontyczne były unieruchamiane poprzez zanurzenie w 4% buforowanym roztworze formaliny przez okres 10 minut, po czym przeprowadzono serię trzech kolejnych płukanek przy użyciu buforu fosforanowego. W celu zwiększenia widoczności próbek, poddano je barwieniu oranżem akrydyny o stężeniu 1 mg/ml

rozpuszczonym w buforze fosforanowym przez okres 10 minut. Po procesie barwienia przeprowadzono dwie dodatkowe płukanki, zapewniając usunięcie nadmiaru barwnika. Następnie, tak przygotowane druty ortodontyczne zostały zbadane pod mikroskopem fluorescencyjnym (model Olympus BX51).

## 4.5 Analiza statystyczna

Analizy statystyczne przeprowadzono przy użyciu pakietu TIBCO Statistica v. 13.3 w celu szczegółowego zweryfikowania hipotez postawionych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Pakiet został wykorzystany do analizy podstawowych statystyk opisowych zmiennych ilościowych poddanych badaniu, jak również do oceny normalności ich rozkładu za pomocą testu Shapiro-Wilka. Test ten jest powszechnie uznawany za jedną z najbardziej wiarygodnych metod sprawdzania założenia o normalności zmiennej losowej. Jest on korzystny ze względu na wysoką moc statystyczną, co oznacza, że ma większą szansę wykrycia odchyień od hipotezy zerowej w porównaniu z innymi podobnymi testami.

Przeprowadzono serię jednoczynnikowych analiz wariancji (ANOVA) w porównaniu międzygrupowym, pod warunkiem spełnienia założenia o normalności rozkładu badanych zmiennych. W przypadkach, gdy założenie o równości wariancji między grupami było naruszone, jako alternatywę wykorzystano test ANOVA z poprawką Welcha.

Do oceny jednorodności wariancji między grupami badawczymi użyto testu Levene'a. Ponadto, po głównej analizie, przeprowadzono badania *post hoc* z wykorzystaniem procedury Newman-Keulsa w celu dokładnej oceny różnic między badanymi grupami. Analiza statystyczna została uwzględniona w Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni i Załącznik 2: Histogramy poziomu pH, adhezji oraz wyników posiewów w zależności od zastosowanej powłoki.



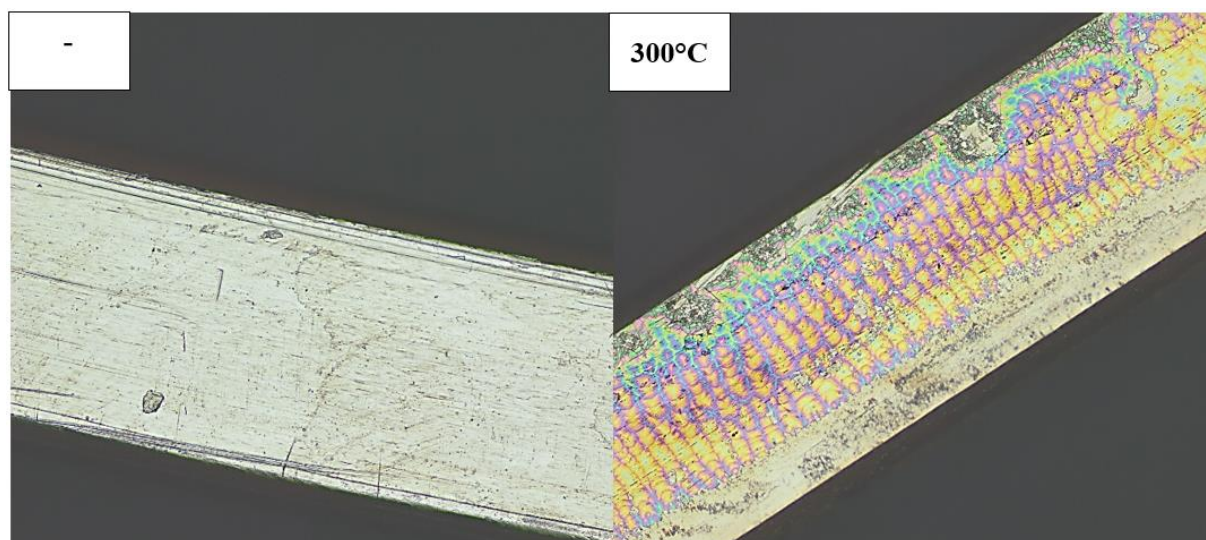
## 5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

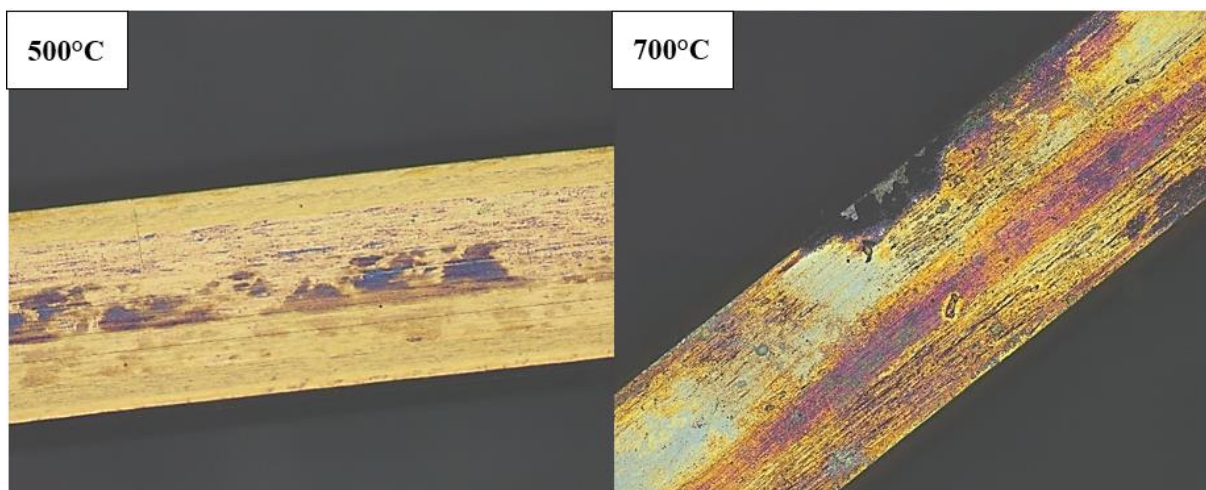
### 5.1 Badanie wstępne – wyniki

#### 5.1.1 Ocena powłok na łukach ortodontycznych za pomocą mikroskopu metalograficznego

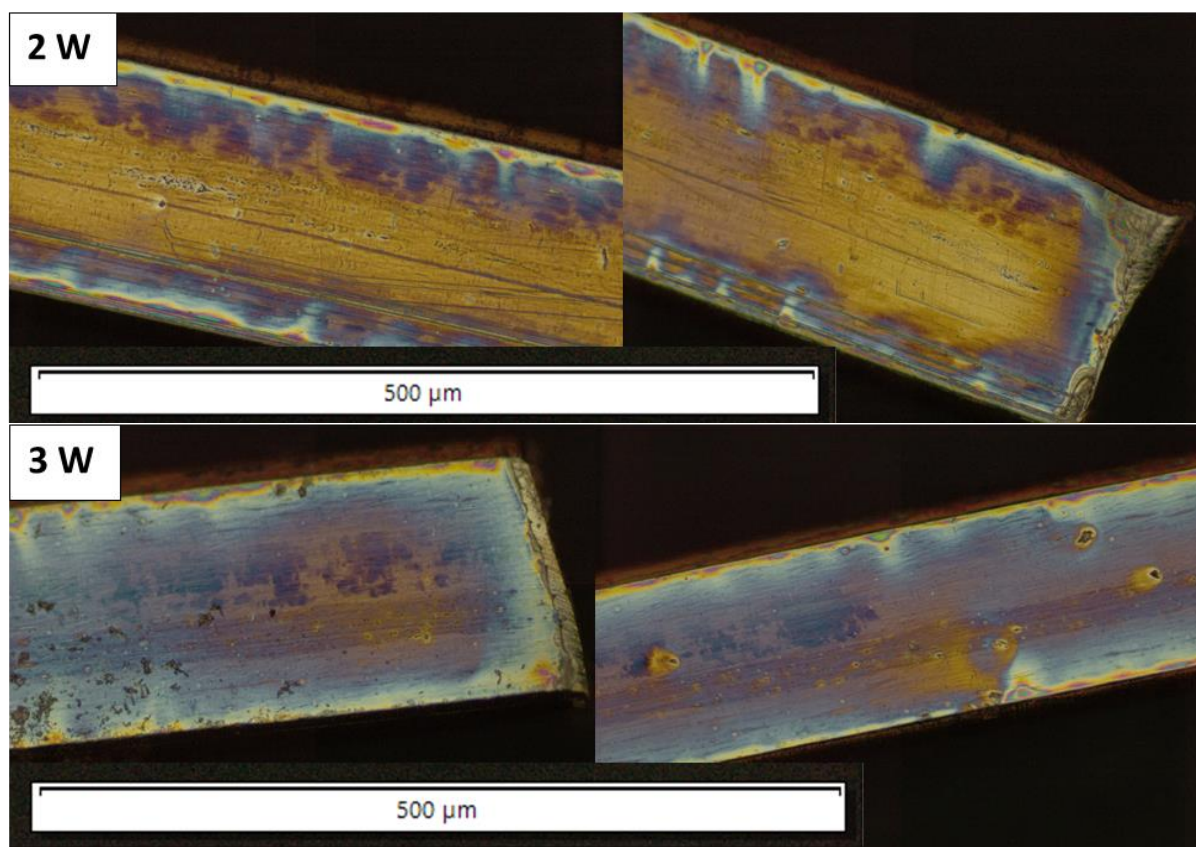
W niniejszym podrozdziale przedstawiono badania wstępne dotyczące oceny powłoki  $TiO_2$  na łukach ortodontycznych, przeprowadzone przy użyciu mikroskopu metalograficznego. Celem tych badań była wstępna analiza wpływu różnych parametrów procesu nakładania powłok na ich jednorodność oraz przyleganie do powierzchni łuku ortodontycznego. W tym celu przebadano szereg czynników, takich jak liczba warstw powłoki, prędkość wynurzania próbki z roztworu czy temperatura wygrzewania próbki.

Na Rys. 17 przedstawiono powierzchnie łuków ortodontycznych dostarczonych od producenta w stanie wyjściowym oraz po procesie kalcynowania w piecu w temperaturze  $300^\circ C$ ,  $500^\circ C$  oraz  $700^\circ C$ , które kolejno były próbką referencyjną do dalszej analizy.





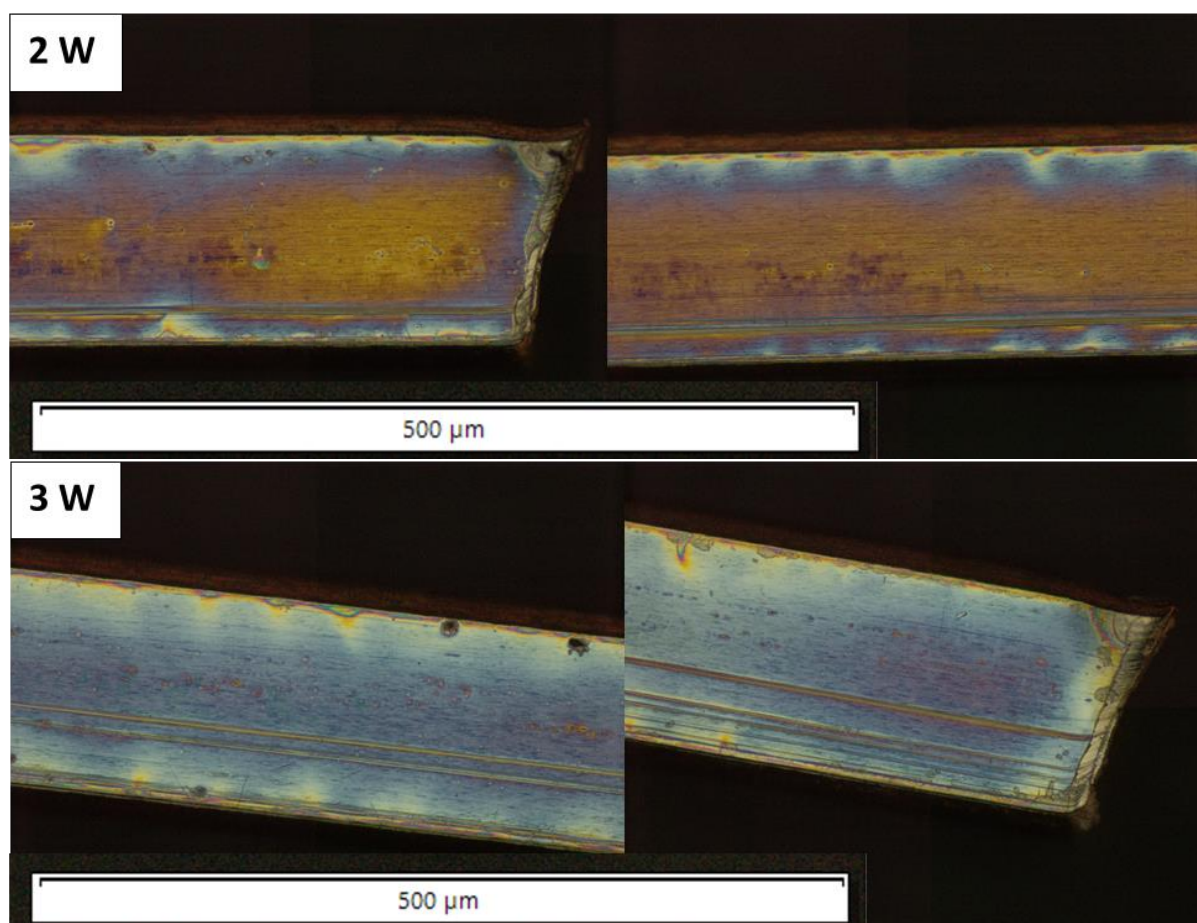
Rys. 17 Łuki ortodontyczne w stanie wyjściowym bez powłoki (górny po lewej) oraz kolejno wygrzewane w temperaturach 300°C, 500°C oraz 700°C. Powiększenie 10x



Rys. 18 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  (u góry i na dole odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $34 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewane w temperaturze 300°C. Powiększenie 10x

Na Rys. 18 przedstawiono próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolizatu równą  $34 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewanych w temperaturze 300°C. Dla wszystkich badanych przypadków stwierdzono brak ciągłości powłoki oraz nierówne pokrycie powierzchni łuku ortodontycznego.

Natomiast na Rys. 19 przedstawiono próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolizatu równą  $68 \frac{mm}{min}$  również wygrzewanych w temperaturze  $300^{\circ}C$ . Dla wszystkich analizowanych przypadków stwierdzono brak ciągłości powłoki oraz nierówne pokrycie powierzchni łuku ortodontycznego. Porównując prędkości wynurzania próbek z roztworu hydrolizatu, lepsze wyniki uzyskano dla większej prędkości, tj.  $68 \frac{mm}{min}$ . Dla większej prędkości zaobserwowano wyraźną poprawę pokrycia powierzchni łuku ortodontycznego powłoką.



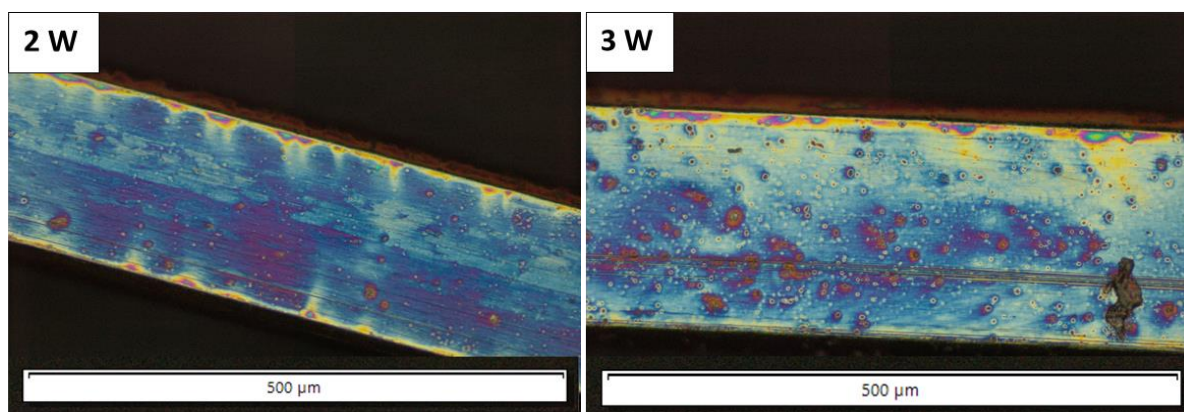
Rys. 19 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $TiO_2$  (u góry i na dole odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $68 \frac{mm}{min}$ , wygrzewane w temperaturze  $300^{\circ}C$ . Powiększenie 10x

Na Rys. 20 pokazano próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolizatu równą  $34 \frac{mm}{min}$ , wygrzewanych w temperaturze  $500^{\circ}C$ .

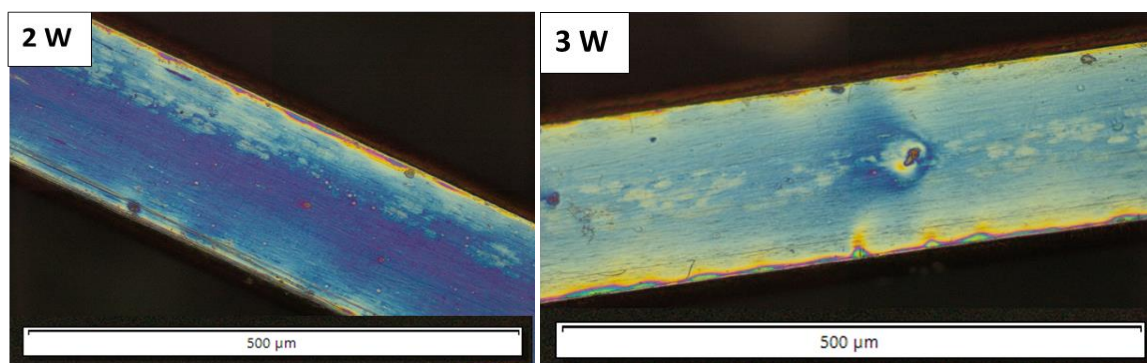
Natomiast na Rys. 21 przedstawiono próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolizatu równą  $68 \frac{mm}{min}$  również wygrzewanych w temperaturze  $500^{\circ}C$ . Dla próbek wynurzanych z roztworu



hydrolyzatu z prędkością  $34 \frac{mm}{min}$  stwierdzono brak ciągłości powłoki oraz nierówne pokrycie powierzchni łuku ortodontycznego zarówno dla 2, jak i 3 warstw. Porównując 2 warstwy powłoki wynurzanej z roztworu z większą prędkością, tj.  $68 \frac{mm}{min}$  z nałożonymi 3 warstwami powłoki, lepsze pokrycie powierzchni łuku ortodontycznego i brak delaminacji można zaobserwować dla tych pierwszych.

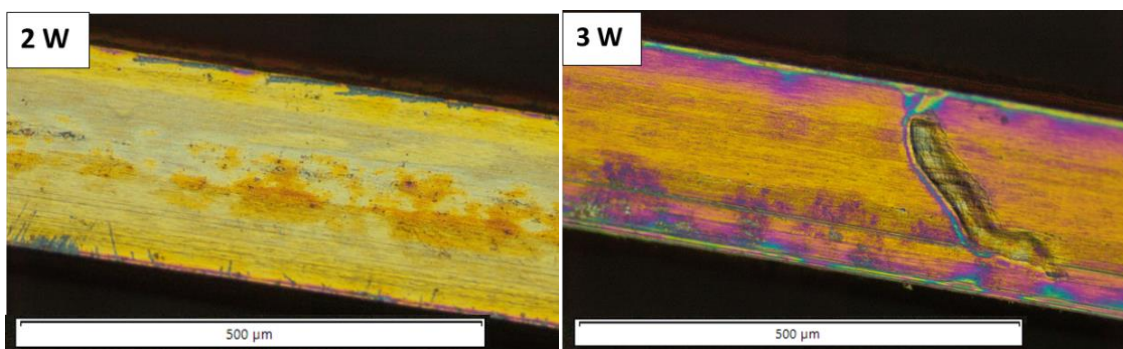


Rys. 20 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $TiO_2$  (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $34 \frac{mm}{min}$ , wygrzewane w temperaturze  $500^\circ C$ . Powiększenie 10x

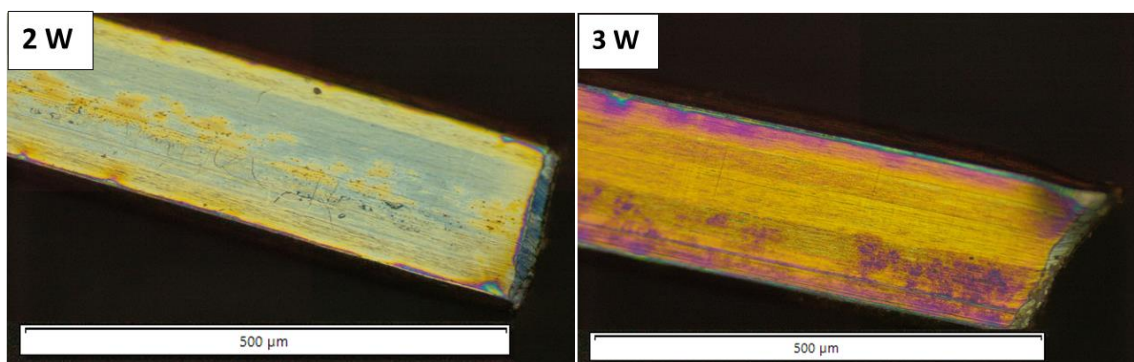


Rys. 21 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $TiO_2$  (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $68 \frac{mm}{min}$ , wygrzewane w temperaturze  $500^\circ C$ . Powiększenie 10x

Na Rys. 22 zaprezentowano próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolyzatu równą  $34 \frac{mm}{min}$ , wygrzewanych w temperaturze  $700^\circ C$ . Natomiast na Rys. 23 przedstawiono próbki łuków ortodontycznych z dwoma oraz trzema nałożonymi powłokami z prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolyzatu równą  $68 \frac{mm}{min}$  również wygrzewanych w temperaturze  $700^\circ C$ . Dla wszystkich przebadanych przypadków zaobserwowano brak ciągłości powłoki na powierzchni łuku ortodontycznego oraz nierówne pokrycie. Dla 2 warstw nałożonych powłok stwierdzono wręcz zanik powłoki.

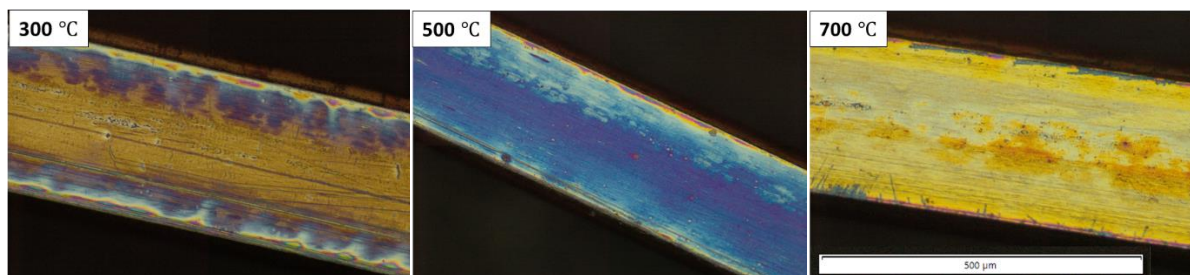


Rys. 22 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $34 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewane w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ . Powiększenie 10x

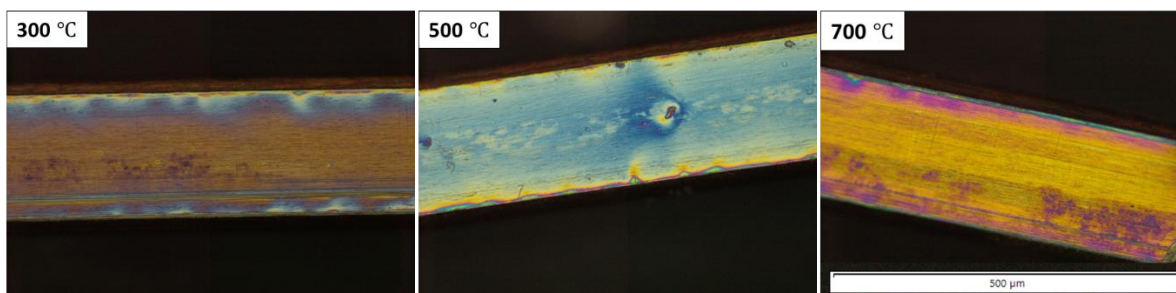


Rys. 23 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewane w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ . Powiększenie 10x

Po analizie powyższych czynników, stwierdzono, że większa prędkość wynurzenia próbki łuku ortodontycznego z roztworu hydrolizatu przyczyniła się do większej ciągłości powłoki  $\text{TiO}_2$  oraz pokrycia łuku. Na Rys. 24 przedstawiono zestawienie 3 próbek łuków ortodontycznych z dwiema nałożonymi warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  naniesionych ze stałą prędkością równą  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  oraz wygrzewanych w trzech różnych temperaturach:  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  oraz  $700^\circ\text{C}$ . Na Rys. 25 przedstawiono zestawienie 3 próbek łuków ortodontycznych z trzema nałożonymi warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  naniesionych ze stałą prędkością równą  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  oraz wygrzewanych w trzech różnych temperaturach:  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  oraz  $700^\circ\text{C}$ .



Rys. 24 Łuki ortodontyczne z 2 warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewane w temperaturach  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  oraz  $700^\circ\text{C}$ . Powiększenie 10x



Rys. 25 Łuki ortodontyczne z 3 warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ , wygrzewane w temperaturach  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  oraz  $700^\circ\text{C}$ . Powiększenie 10x

Po analizie powyższych wyników z mikroskopu metalograficznego stwierdzono, że parametrami nanoszenia powłoki  $\text{TiO}_2$  na łuki ortodontyczne, które pozwoliły uzyskać najbardziej trwałą powłokę z zachowaniem ciągłości na całej powierzchni próbki są: 2 warstwy powłoki nanoszone ze stałą prędkością wynurzenia próbki z roztworu hydrolizatu równą  $68 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  oraz wygrzewane w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ .

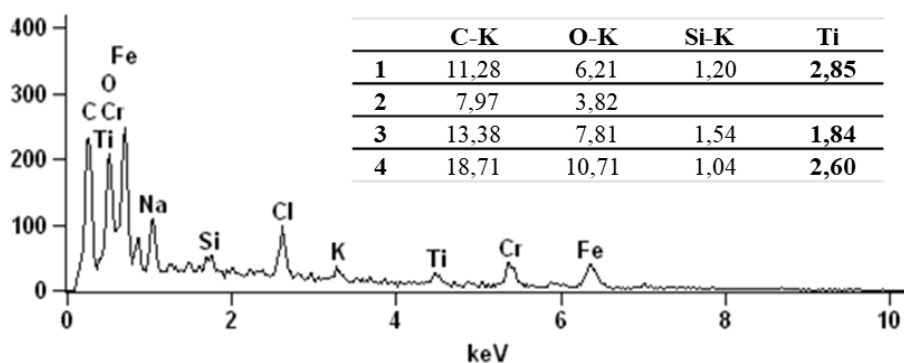
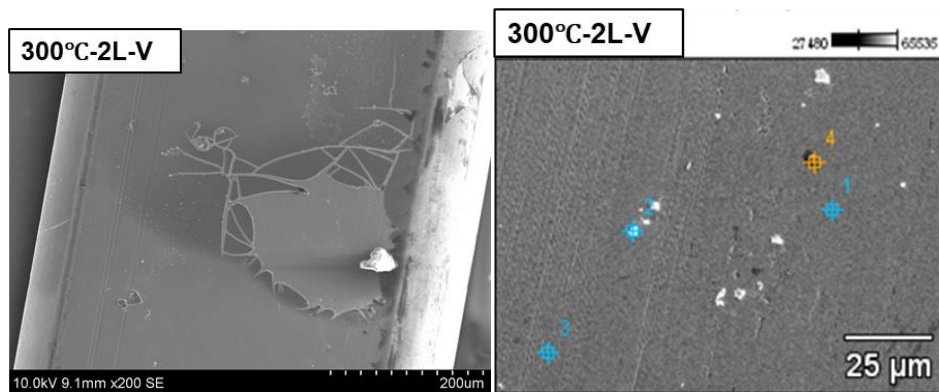
### 5.1.2 Analiza powierzchni łuków ortodontycznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego

W niniejszym podrozdziale opisano badania powierzchni łuków ortodontycznych oraz składu pierwiastkowego nałożonych powłok  $\text{TiO}_2$  przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na Rys. 26 przedstawiono analizę powierzchni łuku ortodontycznego z naniesionymi dwiema warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  wygrzewanej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  oraz jej skład pierwiastkowy. Natomiast na Rys. 27 zaprezentowano analizę powierzchni łuku ortodontycznego z naniesionymi dwiema warstwami powłoki  $\text{TiO}_2$  wygrzewanej w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , także ze składem pierwiastkowym. W przypadku powłoki wygrzewanej w niższej temperaturze zauważono liczne pęknięcia, delaminację powłoki oraz brak ciągłości na powierzchni łuku ortodontycznego. Dla próbek łuków wyżarzonych w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  zaobserwowano gładką i ciągłą powierzchnię powłoki. Analiza składu pierwiastkowego obu próbek wygrzewanych w różnych temperaturach potwierdziła największą zawartość tytanu w powłoce wygrzewanej w  $500^\circ\text{C}$  na powierzchni łuku ortodontycznego. Na tej podstawie do dalszych badań przyjęto temperaturę wygrzewania próbek wraz z naniesionymi powłokami równą  $500^\circ\text{C}$ .

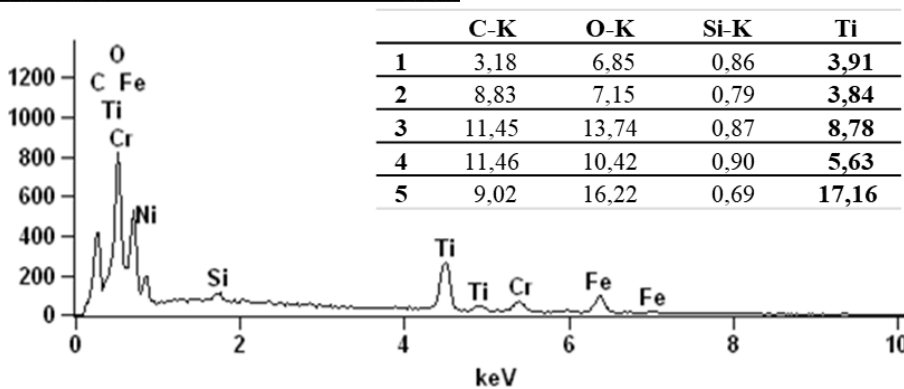
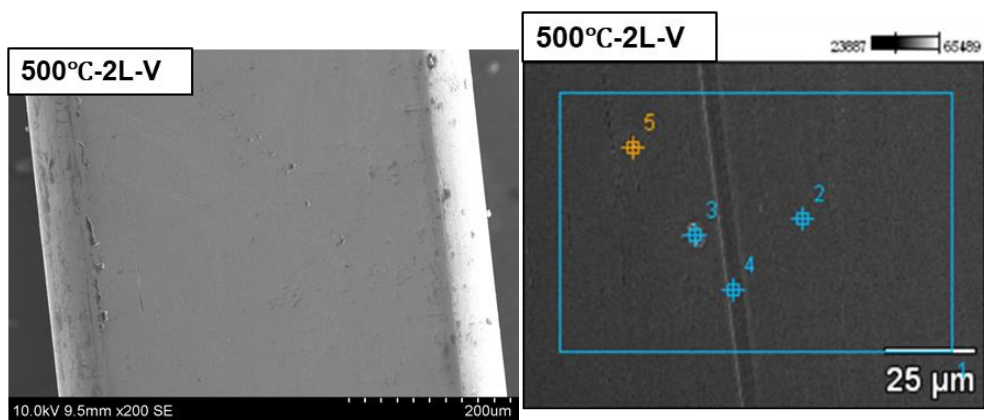
Kolejnym badaniem była obserwacja powierzchni próbek łuków ortodontycznych z naniesionymi dwiema warstwami powłok  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (Rys. 28). Na Rys. 28A-C przedstawiono powierzchnię próbek niepowlekanych i powlekanych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ . Analizę przeprowadzono techniką

SEM, za pomocą której sprawdzono zakotwienie na powierzchni drutów. Można zauważyć, że powierzchnia drutów pokrytych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  jest gładka, nie zaobserwowano żadnych pęknięć ani rozwarstwień powłok. Obecność srebra została potwierdzona przez analizę EDX i mapowanie elementarne. Próbka  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (Rys. 28C) wykazuje więcej zagregowanych cząstek  $\text{TiO}_2$  na końcu odcinka drutu, a zatem ma większą powierzchnię właściwą niż kontrolna warstwa  $\text{TiO}_2$  w tym odcinku (Rys. 28B). W związku z powyższym, oczekuje się zwiększonej aktywności fotokatalitycznej, ponieważ dostępnych jest więcej miejsc reaktywnych do udziału w fotoreakcjach. Na podstawie wyników spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) stwierdzono, że ziarna obserwowane na obrazach SEM składają się głównie z  $\text{TiO}_2$  z domieszkami Ag. Stwierdzono również, że Ag agreguje w cząstki, ale cząstki te były większe i znacznie bardziej rozproszone w warstwie niż cząstki  $\text{TiO}_2$ .



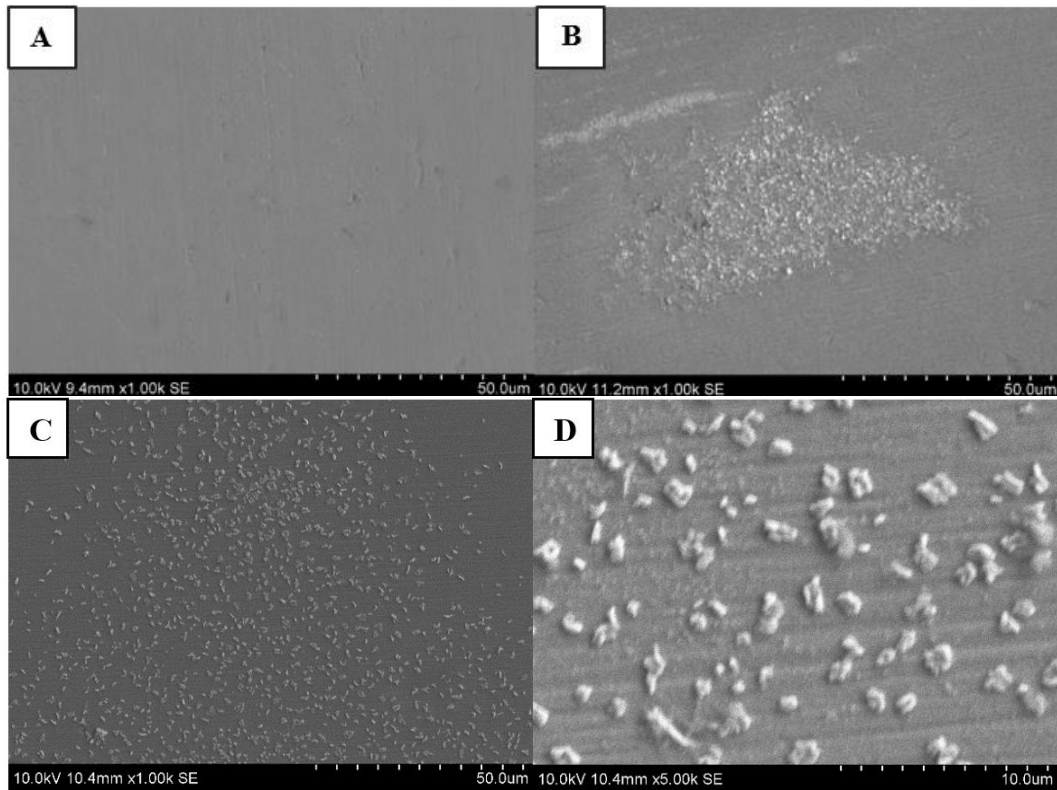


Rys. 26 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki  $\text{TiO}_2$  (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$

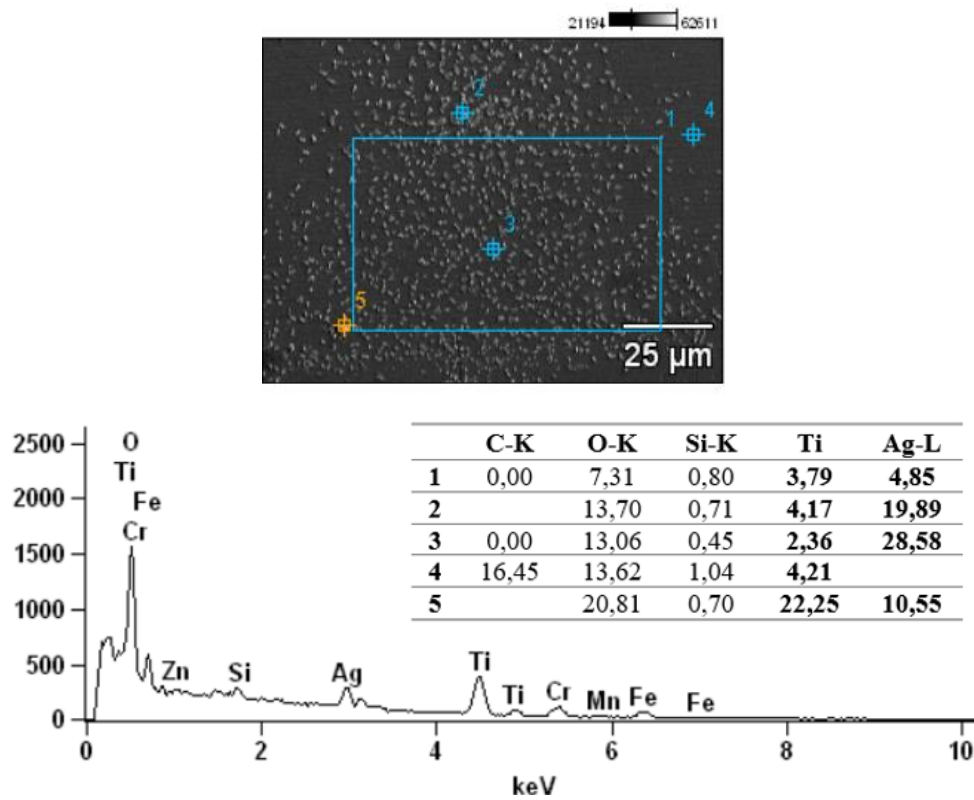


Rys. 27 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki  $\text{TiO}_2$  (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze  $500^\circ\text{C}$





Rys. 28 Reprezentatywne mikrografy z SEM niepowlekanych (A), powlekanych  $\text{TiO}_2$  (B) i powlekanych  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (C, D) drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej [168]



Rys. 29 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki  $\text{TiO}_2$  (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze  $500^\circ\text{C}$

## 5.2 Badania wstępne – dyskusja

Badania wstępne przeprowadzone przy użyciu mikroskopu metalograficznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego umożliwiły ocenę wpływu różnych parametrów procesu nakładania powłok na łukach ortodontycznych. Ustalono, że najbardziej korzystne warunki prowadzenia tego procesu, tj. liczba warstw, prędkość wynurzania próbki z roztworu oraz temperatura wygrzewania próbki, mają istotny wpływ na trwałość i jakość przylegania powłoki do powierzchni łuku ortodontycznego. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych i ocenie powierzchni łuków ortodontycznych z różnymi rodzajami powłok przyjęto ostateczne parametry wytworzenia i nanoszenia powłok na łuki ortodontyczne. Najlepsze warunki eksperymentalne uzyskano przy zastosowaniu dwóch warstw powłoki, prędkości wynurzania próbki  $68 \frac{mm}{min}$  oraz temperaturze wygrzewania próbki  $500^{\circ}C$ . Wyniki te stanowią istotny punkt wyjścia do dalszych badań nad powłokami  $TiO_2$  oraz  $TiO_2:Ag$  na stalowych łukach ortodontycznych.

## 5.3 Badania mechaniczne i fizykochemiczne - wyniki

### 5.3.1 Ocena chropowatości powierzchni

Wartości średniej chropowatości ( $R_a$ ) zmierzone dla pięciu różnych drutów ortodontycznych bez powłoki oraz z powłoką  $TiO_2$  i  $TiO_2:Ag$  zostały przedstawione w Tabeli 3. Dla każdego drutu ortodontycznego wykonano sześć pomiarów, trzy dla każdego skrajnego prostego odcinka drutu. Wartości  $R_a$  dla badanych drutów ortodontycznych wykazały różnice w zależności od rodzaju powłoki. Dla niepokrytych drutów ze stali nierdzewnej wartość  $R_a$  wynosiła  $0,073 \mu m$  ( $\pm 0,028 \mu m$ ), co wskazuje na stosunkowo gładką powierzchnię. W przeciwieństwie do tego, druty pokryte  $TiO_2$  wykazały nieco podwyższoną wartość  $R_a$  na poziomie  $0,097 \mu m$  ( $\pm 0,014 \mu m$ ), co oznacza niewielki wzrost chropowatości powierzchni związany z powłoką. Szczególnie druty poddane powłoce  $TiO_2:Ag$  wykazywały bardziej wyraźne podwyższenie wartości  $R_a$ , osiągając  $0,138 \mu m$  ( $\pm 0,026 \mu m$ ), co wskazuje na większą teksturę powierzchni w porównaniu z niepokrytymi oraz pokrytymi  $TiO_2$  odpowiednikami. Te wyniki pokazują wpływ różnych powłok na charakterystyki powierzchni drutów ortodontycznych z implikacjami dla właściwości tarcia i biokompatybilności w aplikacjach klinicznych.

Tabela 3 Średnie wartości chropowatości (Ra) zmierzone dla niepowlekanych drutów SS, drutów powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag

Łuk ortodontyczny	niepokryte SS	SS + TiO <sub>2</sub>	SS + TiO <sub>2</sub> :Ag
	[ μm ]		
1	0,073	0,089	0,153
	0,074	0,096	0,150
	0,078	0,096	0,153
2	0,071	0,092	0,161
	0,072	0,092	0,153
	0,061	0,094	0,149
3	0,077	0,088	0,138
	0,078	0,095	0,138
	0,081	0,094	0,132
4	0,074	0,092	0,137
	0,078	0,118	0,131
	0,067	0,123	0,131
5	0,069	0,093	0,111
	0,068	0,095	0,116
	0,072	0,101	0,117
<b>Średnia</b>	<b>0,073</b>	<b>0,097</b>	<b>0,138</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>0,028</b>	<b>0,014</b>	<b>0,026</b>

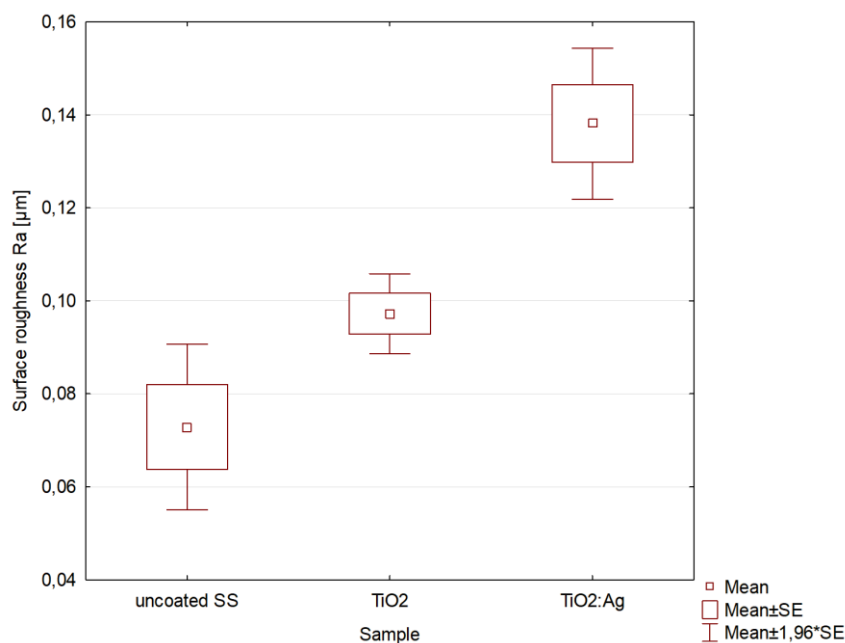
W niniejszym badaniu przeprowadzono kompleksową analizę statystyczną w celu oceny istotności różnic w chropowatości powierzchni (Ra) między niepokrytymi drutami ze stali nierdzewnej, drutami pokrytymi TiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>:Ag. W pierwszej kolejności przeprowadzono weryfikację założenia o normalności rozkładu dla poszczególnych grup. Procedura testowa nie wykazała odstępstw od normalności na poziomie istotności wynoszącym 0,05. Do oceny jednorodności wariancji zastosowano test Levene'a, a wyniki przedstawione w Tabeli 4 ujawniły istotny efekt dla chropowatości powierzchni Ra [μm] ( $F(2,27) = 5,11, p = 0,013098$ ). Znacząca istotność sugeruje brak jednorodności wariancji między grupami. W celu rozwiązania naruszenia założenia o jednorodności wariancji zastosowano test ANOVA Welcha, a wyniki przedstawiono w Tabeli 5. Analiza wariancji wykazała istotny efekt dla chropowatości powierzchni Ra [μm] (Welch  $F(2,16,051) = 14,56, p = 0,000248$ ), co wskazuje na różnice między grupami, jak przedstawiono na Rys. 30.

Tabela 4 Wyniki testu Levene'a jednorodności wariancji

Zmienna	Test Levene'a jednorodności wariancji							
	Wyniki zaznaczone pogrubioną czcionką są istotne przy $p < ,05$							
	SS Effect	df Error	MS Error	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Chropowość powierzchni Ra [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>0,0014</b>	<b>2</b>	<b>0,00069</b>	<b>0,0036</b>	<b>27</b>	<b>0,00014</b>	<b>5,11</b>	<b>0,013098</b>

Tabela 5 Wyniki testu ANOVA Welcha

Zmienna	Analiza wariancji (chropowość powierzchni)											
	Wyniki zaznaczone pogrubioną czcionką są istotne przy $p < ,05$											
	SS Effect	df Error	MS Error	SS Error	df Error	MS Error	F	p	Welch df Error	Welch df Error	Welch F	Welch p
<b>Ra [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>0,022</b>	<b>2</b>	<b>0,011</b>	<b>0,015</b>	<b>27</b>	<b>0,001</b>	<b>19,10</b>	<b>0,000007</b>	<b>2</b>	<b>16,051</b>	<b>14,56</b>	<b>0,000248</b>



Rys. 30 Wykresy typu box-plot uzyskanych wyników chropowości (współczynnik Ra) dla niepokrytych drutów ortodontycznych SS, drutów powlekanych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$

Analizy post hoc przeprowadzono przy użyciu testu Newmana-Keulsa, a wyniki przedstawiono w Tabeli 6. Zaobserwowano znaczące różnice w chropowości powierzchni Ra [ $\mu\text{m}$ ] między niepokrytymi drutami SS ( $M = 0,07290$ ) i zarówno drutami powlekanyymi  $\text{TiO}_2$  ( $M = 0,09723$ ), jak i drutami powlekanyymi  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  ( $M = 0,13813$ ), ( $p < 0,05$ ).

Tabela 6 Wyniki testu *post hoc* Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej chropowatości powierzchni dla niepokrytych drutów SS, drutów powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag

Łuk	Test Newmana-Keulsa; Zmienna: Chropowatość powierzchni Ra [μm] Różnice zaznaczone pogrubioną czcionką są istotne przy p < ,05		
	{1}	{2}	{3}
	M=,07290	M=,09723	M=,13813
niepokryty SS {1}		<b>0,030774</b>	<b>0,000130</b>
TiO <sub>2</sub> {2}	<b>0,030774</b>		<b>0,000817</b>
TiO <sub>2</sub> :Ag {3}	<b>0,000130</b>	<b>0,000817</b>	

### 5.3.2 Test pięciopunktowego zginania

Wyniki maksymalnego obciążenia, naprężenia ściskającego przy maksymalnym obciążeniu i modułu sprężystości przy zginaniu dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag mocowanych konwencjonalnymi zamkami ortodontycznymi z metalowymi ligaturami przedstawiono w Tabeli 7. Średni moduł sprężystości przy zginaniu niepowlekanych łuków wynosił 173,03 GPa (±5,78 GPa), niepowlekanych łuków wyżarzanych w temperaturze 500°C wynosił 212,02 GPa (±18,33 GPa), powlekanych TiO<sub>2</sub> był nieco niższy 211,24 GPa (±11,38 GPa), a powlekanych TiO<sub>2</sub>:Ag 198,67 GPa (±13,91 GPa).

Tabela 7 Średnie i odchylenia standardowe wartości maksymalnego obciążenia, naprężenia ściskającego przy maksymalnym obciążeniu i modułu sprężystości przy zginaniu dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag mocowanych za pomocą konwencjonalnych zamków ortodontycznych z metalowymi ligaturami

Łuk	Grubość	Szerokość	Maks. obciążenie	Naprężenie ściskające przy maks. obciążeniu	Moduł sprężystości przy zginaniu (E)
	[mm]	[mm]	[N]	[MPa]	[GPa]
SS			27,30 ± 0,91	124 ± 4	173,03 ± 5,78
SS wyżarzony	0,55	0,40	33,45 ± 2,89	152 ± 13	212,02 ± 18,33
TiO <sub>2</sub>			33,32 ± 1,79	151 ± 8	211,24 ± 11,38
TiO <sub>2</sub> :Ag			31,34 ± 2,19	143 ± 10	198,67 ± 13,91

W przeprowadzonej analizie statystycznej test Levene'a (Tabela 8) został wykorzystany do oceny jednorodności wariancji dla modułu sprężystości przy zginaniu (E) pomiędzy różnymi próbkami łuków, a mianowicie niepowlekanymi SS, wyżarzonymi SS, powlekanymi TiO<sub>2</sub> i powlekanymi TiO<sub>2</sub>:Ag SS. Test Levene'a nie wykazał znaczących różnic w wariancjach ( $F(3,20) = 2,12$ ,  $p = 0,129608$ ), wskazując, że założenie jednorodności wariancji zostało spełnione. Ponadto dla badanych próbek pozytywnie, z uwagi na hipotezę zerową,

zweryfikowano test o normalności rozkładu. Spełnienie obydwu założeń (normalność rozkładu i jednorodność wariancji) daje możliwość przeprowadzenia testowania parametrycznego.

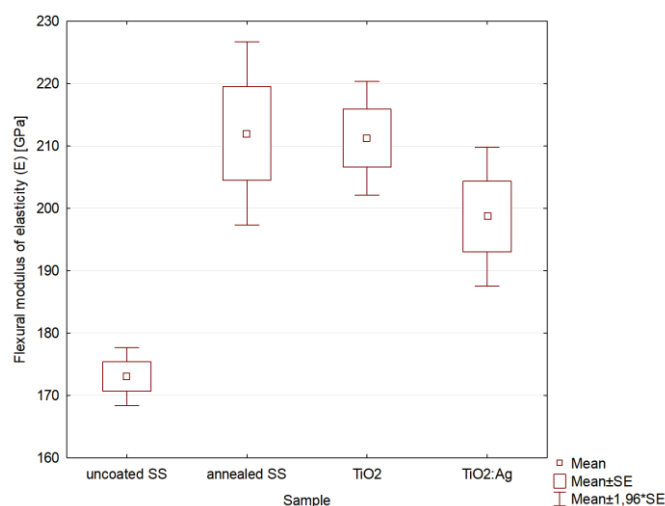
Po weryfikacji założeń przeprowadzono klasyczną analizę wariancji (ANOVA) w celu zbadania istotnych różnic modułu sprężystości dla zginania (E) między czterema grupami łuków ortodontycznych. Wyniki ANOVA (Tabela 9) pokazują znaczący efekt ( $F(3,20) = 11,48$ ;  $p = 0,000135$ ), wskazując, że średnia co najmniej jednej grupy różni się od pozostałych.

Tabela 8 Wyniki testu Levene'a jednorodności wariancji

Zmienna	Test Levene'a jednorodności wariancji							
	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
Moduł sprężystości przy zginaniu (E) [GPa]	340,32	3	113,44	1069,88	20	53,49	2,12	0,129608

Tabela 9 Wyniki analizy wariancji

Zmienna	Analiza wariancji							
	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
Moduł sprężystości przy zginaniu (E) [GPa]	5961,84	3	1987,28	3460,95	20	173,05	11,48	0,000135



Rys. 31 Wykresy typu box-plot uzyskanych wyników modułu sprężystości przy zginaniu (E) dla niepowlekanych, wyżarzonych, powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag drutów SS

Następnie przeprowadzono analizę *post hoc* przy użyciu testu Newmana-Keulsa w celu zidentyfikowania istotnych różnic między badanymi grupami łuków. Wyniki testu Newmana-Keulsa przedstawiono w Tabeli 10. Zaobserwowano znaczące różnice w module sprężystości przy zginaniu między niepowlekanym łukiem SS ( $M = 173,03$ ) a wyżarzonym łukiem SS ( $M = 212,02$ ), a także między niepowlekanym łukiem SS a łukiem pokrytym TiO<sub>2</sub> ( $M = 211,24$ )

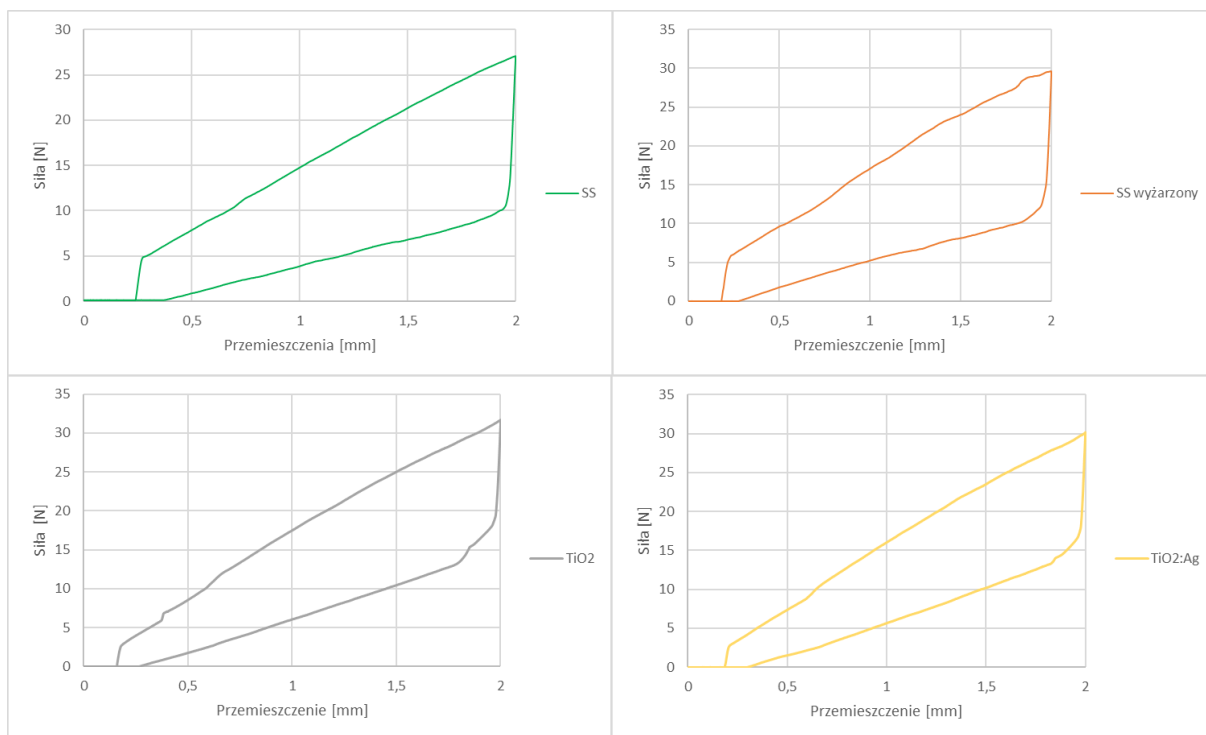
oraz między niepowlekanym łukiem SS a łukiem pokrytym TiO<sub>2</sub>:Ag (M = 198,67). Nie stwierdzono istotnych różnic między pozostałymi parami grup łuków, jak pokazano na Rys. 31.

Podsumowując, analiza statystyczna wykazała znaczące różnice w module sprężystości przy zginaniu między badanymi grupami łuków, podkreślając wpływ powlekania i wyżarzania na właściwości mechaniczne łuków.

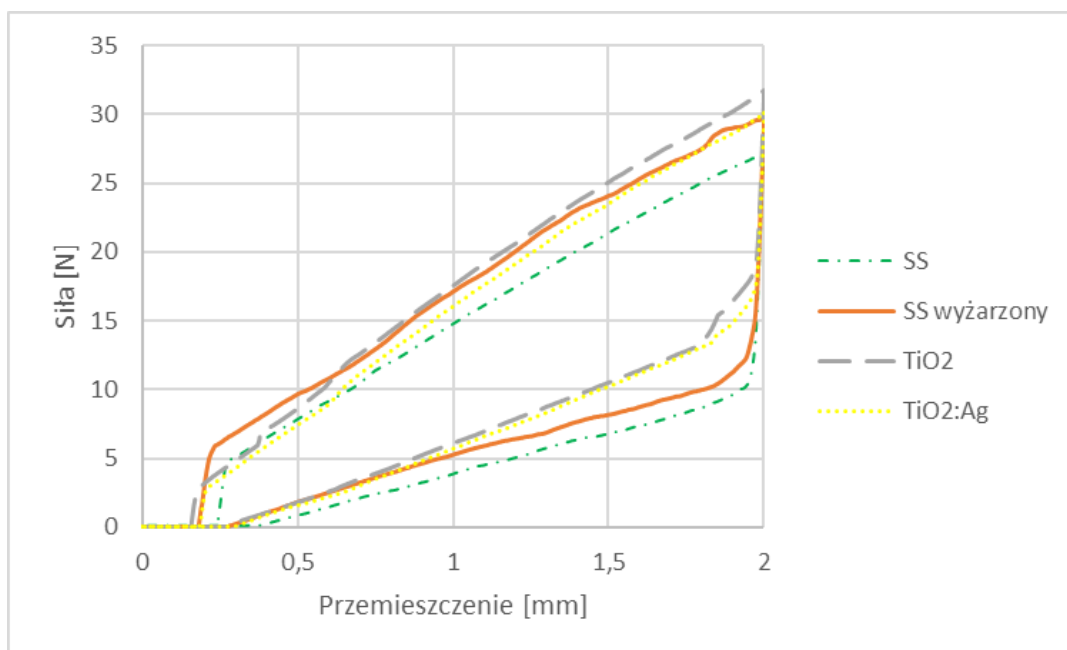
Tabela 10 Wyniki testu *post hoc* Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej modułu sprężystości przy zginaniu (E) dla niepowlekanego, wyżarzonego, powlekanego TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag łuku SS

Łuk	Test Newmana-Keulsa; Zmienna: Moduł sprężystości przy zginaniu (E) [GPa]			
	{1}	{2}	{3}	{4}
	M=173,03	M=212,02	M=211,24	M=198,67
SS {1}		<b>0,000425</b>	<b>0,000305</b>	<b>0,003155</b>
SS wyżarzony {2}	<b>0,000425</b>		0,920238	0,209586
TiO <sub>2</sub> {3}	<b>0,000305</b>	0,920238		0,113606
TiO <sub>2</sub> :Ag {4}	<b>0,003155</b>	0,209586	0,113606	

Reprezentatywne krzywe niepowlekanych SS, niepowlekanych SS po wyżarzeniu, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag - powlekanych łuków przedstawiono na Rys. 32. Porównanie średnich krzywych siła-przemieszczenie z pięciopunktowych testów zginania dla wszystkich próbek przedstawiono na Rys. 33. Oś y przedstawia siłę w N odpowiadającą przemieszczeniu w mm w osi x podczas testu zginania.



Rys. 32 Krzywe siła-przeszczenie z pięciopunktowych testów zginania dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag



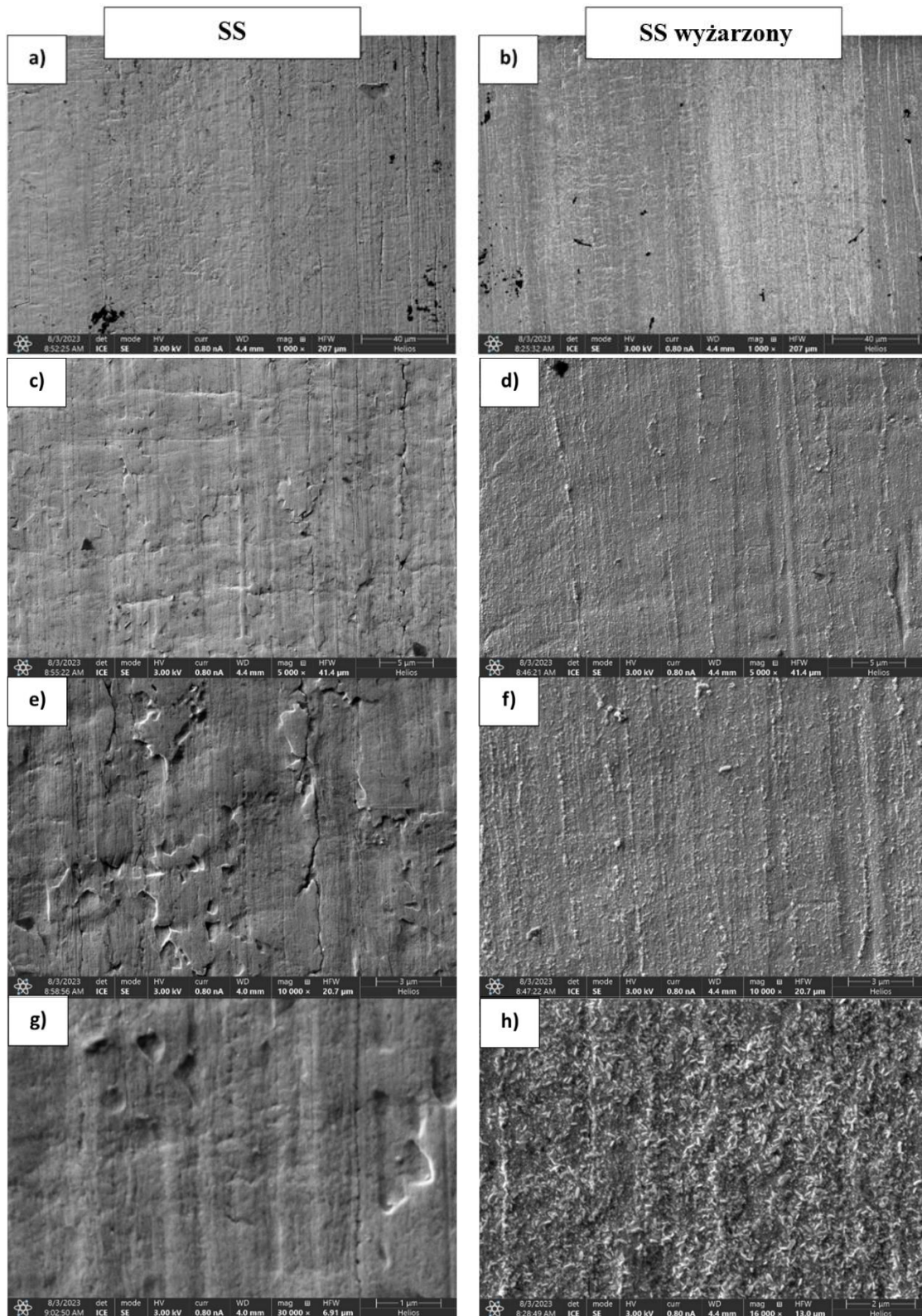
Rys. 33 Porównanie średnich krzywych siła-przeszczenie z pięciopunktowych testów zginania dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag



### 5.3.3 Ocena topografii powierzchni i grubość warstw

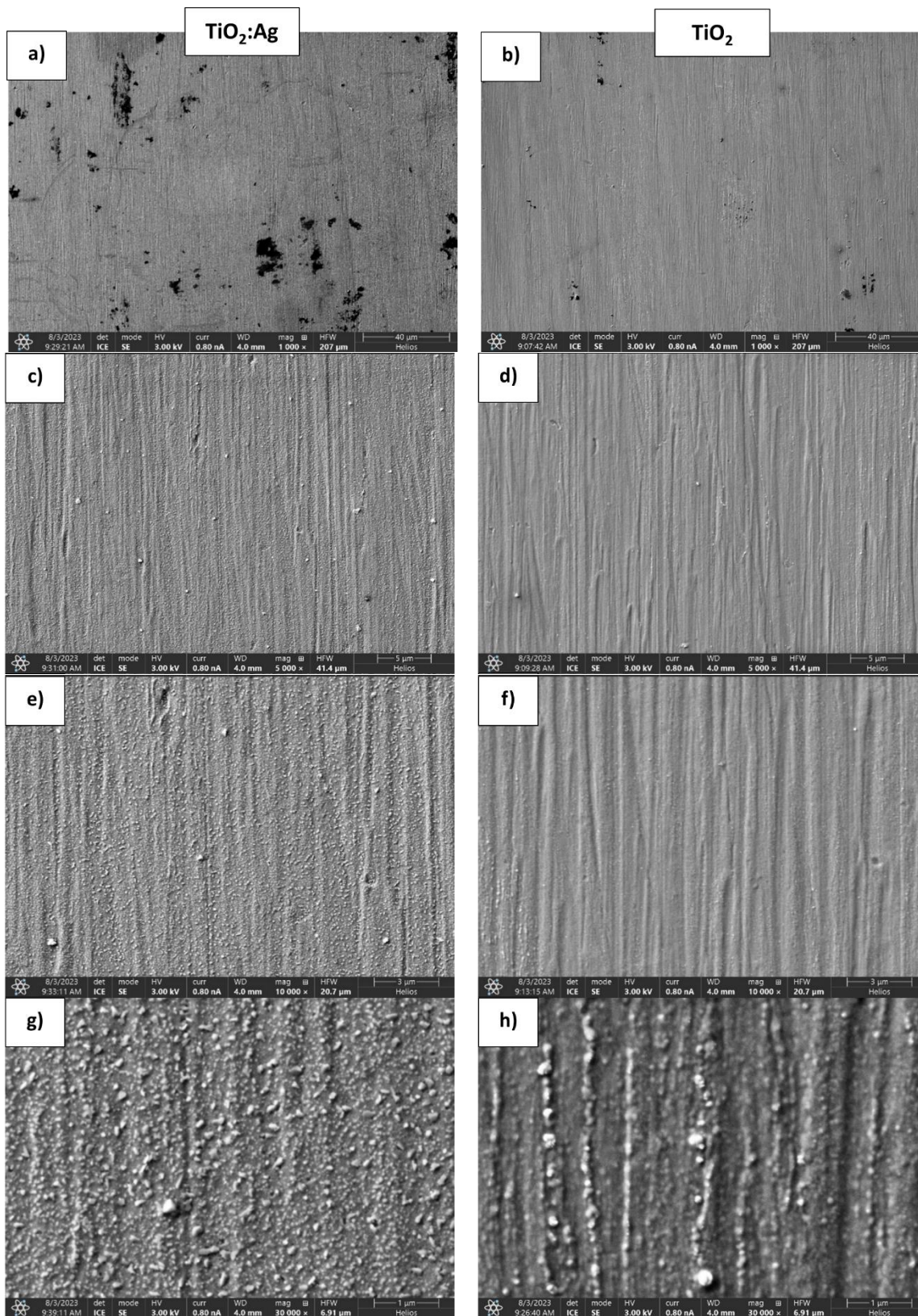
W przeprowadzonych badaniach topografię powierzchni łuków we wszystkich grupach oceniano metodą SEM przy powiększeniach  $\times 1000$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$  i  $\times 30000$  (Rys. 34, Rys. 35). Każda próbka łuku wykazywała charakterystyczną strukturę powierzchni. Przy powiększeniach  $\times 5000$  i  $\times 10000$ , niepowlekane druty ze stali nierdzewnej (SS) wykazywały powierzchnię charakteryzującą się równoległymi prążkami wzdłuż długiej osi łuku, jak pokazano na Rys. 34c-f. Prawdopodobnie było to skutkiem procesu ciągnięcia łukowego. Dodatkowo, na Rys. 34b dla niepokrytych łuków po wyżarzeniu zaobserwowano powierzchnię z niewielkimi zadrapaniami i wżerami z liniami równoległymi do długiej osi łuku. Obrazy SEM łuków ze stali nierdzewnej wykazały większą częstość występowania drobnych wżerów, rowków i zadrapań oraz równoległych prążków, jak pokazano na Rys. 34e,g. W porównaniu do łuków w stanie wyjściowym, próbki poddane obróbce cieplnej wykazywały znacznie gładszą powierzchnię bez widocznych bruzd, prążków lub wgłębień. Dodatkowo, obrazowanie SEM ujawniło tworzenie się drobnych ziaren na powierzchni materiału, co sugeruje zróżnicowaną restrukturyzację w odpowiedzi na podwyższoną temperaturę.

Warstwa  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  i  $\text{TiO}_2$  prezentują ciągłość powłoki bez widocznych pęknięć. Niemniej jednak szczegółowe obserwacje przy użyciu obrazów SEM w dużym powiększeniu ujawniają, że powierzchnia powłoki nie jest ani płaska, ani gładka. Cienkość obu warstw uniemożliwia im skuteczne wygładzenie chropowatości i zadrapań na podłożach, a sporadycznie widoczne są małe cząstki. Można stwierdzić, że wprowadzenie powłoki spowodowało poprawę jakości powierzchni. Nie zaobserwowano wyraźnych różnic w topografii powierzchni między próbkami pokrytymi  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  i  $\text{TiO}_2$ . Próbki  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (Rys. 35g) wykazywały wyższe stężenie zagregowanych cząstek  $\text{TiO}_2$ , co skutkowało większą powierzchnią właściwą w porównaniu z kontrolnymi warstwami  $\text{TiO}_2$  (Rys. 35h). Analiza wyników spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) wykazała, że ziarna zidentyfikowane na obrazach SEM składały się głównie z  $\text{TiO}_2$  z domieszką Ag. Dodatkowo zaobserwowano, że Ag agreguje w cząstki - jednak cząstki te były znacznie większe i bardziej rozproszone w powłoce w porównaniu do cząstek  $\text{TiO}_2$ .



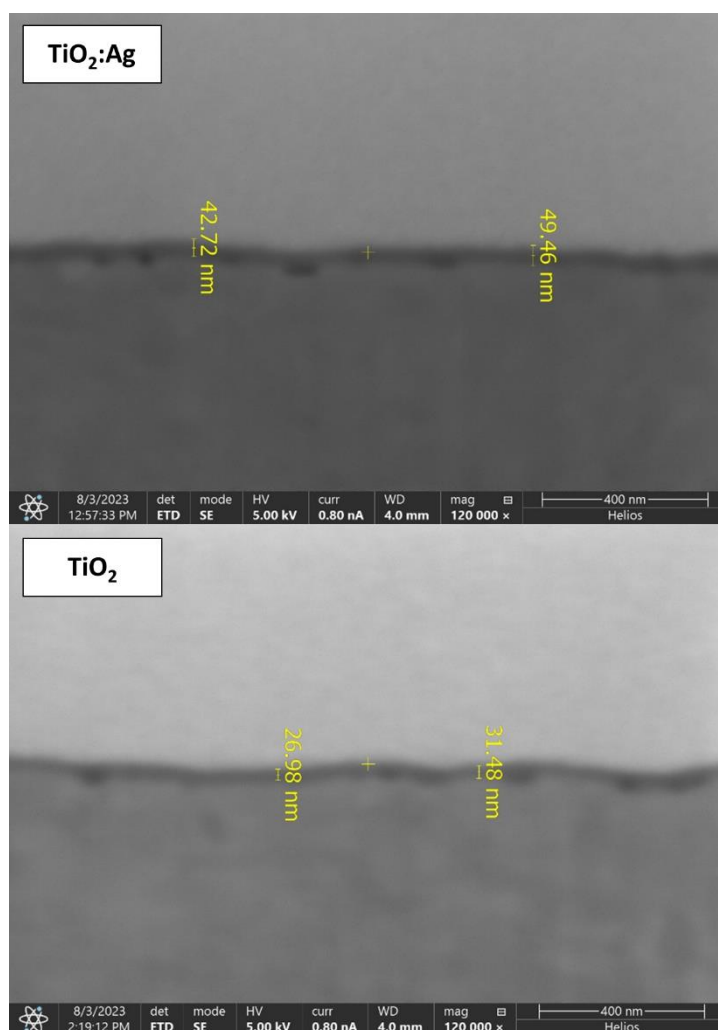
Rys. 34 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej. Morfologia powierzchni: **a)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV); **b)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV); **c)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **d)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **e)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 10000×; napięcie: 3 kV); **f)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 10000×; napięcie: 3 kV); **g)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV); **h)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV)





Rys. 35 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłok  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  oraz  $\text{TiO}_2$ . Morfologia powierzchni powłoki: **a)**  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (powiększenie: 1000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **b)**  $\text{TiO}_2$  (powiększenie: 1000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **c)**  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (powiększenie: 5000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **d)**  $\text{TiO}_2$  (powiększenie: 5000 $\times$ ; napięcie: 3kV); **e)**  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (powiększenie: 10000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **f)**  $\text{TiO}_2$  (powiększenie: 10000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **g)**  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (powiększenie: 30000 $\times$ ; napięcie: 3 kV); **h)**  $\text{TiO}_2$  (powiększenie: 30000 $\times$ ; napięcie: 3 kV)

Na Rys. 36 przedstawiono obrazy uzyskane w wyniku obserwacji SEM przygotowanych *in situ* przekrojów powierzchni łuków ortodontycznych pokrytych warstwami  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  przy użyciu FIB. Stan każdej warstwy jest wyraźnie widoczny z wysokim kontrastem. Choć zaobserwowano pewne różnice w grubości warstw, przyczepność powierzchni jest dobra, co pozwala na wyraźną identyfikację miejsc kontaktu.



Rys. 36 Morfologia przekroju warstw  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ ; (powiększenie: 120 000 $\times$ ; napięcie: 5 kV)

W Tabeli 11 zestawiono wyniki średnich wartości 5 pomiarów grubości dla każdej powłoki przy użyciu przekrojowych hybrydowych obrazów FIB-SEM ze zmierzonymi grubościami powłok. Wyniki przedstawiają, że grubości obu powłok są porównywalne. Każda powłoka została nałożona dwukrotnie. Grubość warstwy dla powłoki  $\text{TiO}_2$  wynosiła 33,64 nm ( $\pm 3,81$  nm), podczas gdy grubość powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  wynosiła 46,62 nm ( $\pm 5,52$  nm).

Tabela 11 Wyniki pomiaru grubości warstw TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag z przekroju FIB-SEM

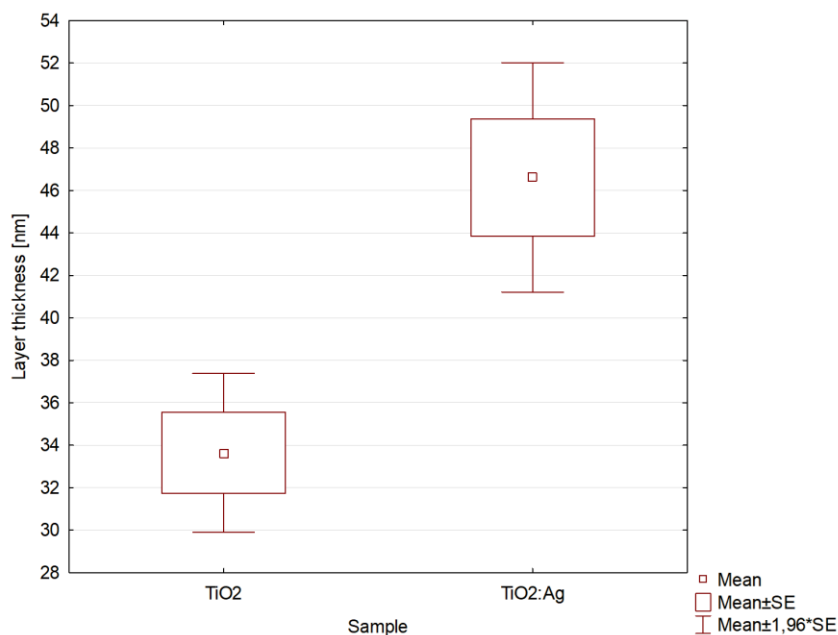
Łuk	Grubość	
	[nm]	
	TiO <sub>2</sub> :Ag	TiO <sub>2</sub>
1	42,72	26,98
2	49,46	34,48
3	38,22	38,22
4	53,96	35,97
5	48,73	32,56
<b>Średnia ± odchyl. standard.</b>	<b>46,62 ± 5,52</b>	<b>33,64 ± 3,81</b>

W Tabeli 12 przedstawiono wyniki testu t-Studenta dla prób niezależnych, porównując dwie grupy: Grupę 1 (TiO<sub>2</sub>) i Grupę 2 (TiO<sub>2</sub>:Ag). Analiza skupiła się na zmiennej "Grubość warstwy [nm]". Wyznaczona wartość p wynosząca 0,004738 jest znacznie poniżej przyjętego progowego poziomu istotności ( $\alpha = 0,05$ ), co wskazuje, że różnica grubości warstwy w badanych próbkach jest istotna statystycznie, co zostało zobrazowane na Rys. 37.

Test Levene'a, którego wyniki zamieszczono w tej samej tabeli, pozwolił na weryfikację założenia jednorodności wariancji między badanymi grupami. W tym przypadku wartość p równa 0,307690 sugeruje, że nie ma znaczącej różnicy w wariancjach, co potwierdza założenie jednorodności. Badania normalności rozkładu dla porównywanych grup również pozwoliły na pozytywną weryfikację założenia dla testów parametrycznych.

Tabela 12 Test t-Studenta dla prób niezależnych. Grupa 1: TiO<sub>2</sub> Grupa 2: TiO<sub>2</sub>:Ag

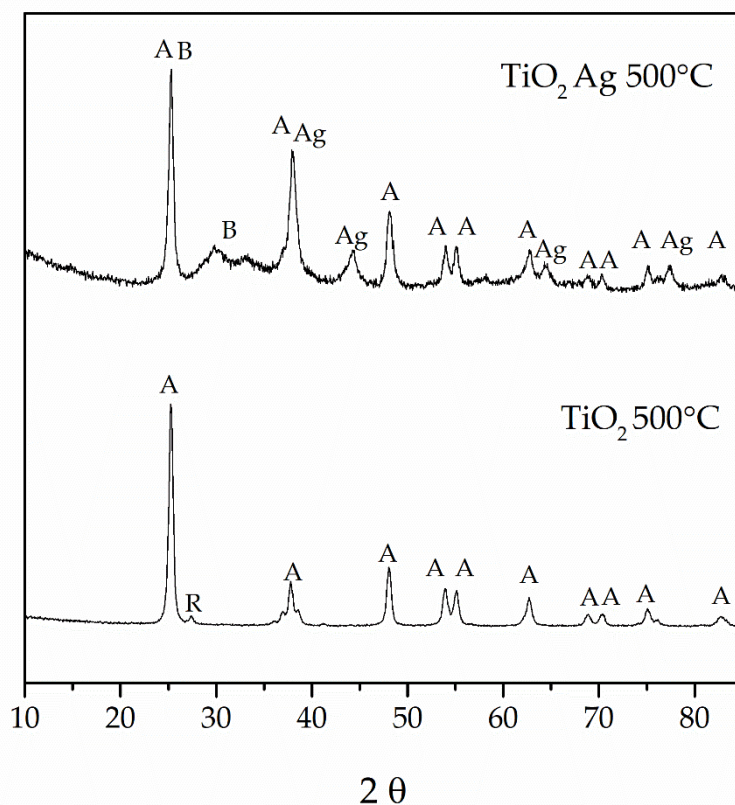
Zmienna	Test t-Studenta; Grupowanie: Próbką									
	Grupa 1: TiO <sub>2</sub>					Grupa 2: TiO <sub>2</sub> :Ag				
	Średnia TiO <sub>2</sub>	Średnia TiO <sub>2</sub> :Ag	t-value	df	p	Valid N TiO <sub>2</sub>	Valid N TiO <sub>2</sub> :Ag	Levene F(1.df)	df Levene	p Levene
Grubość warstwy [nm]	<b>33,64</b>	<b>46,62</b>	<b>-3,87</b>	<b>8</b>	<b>0,004738</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>1,19</b>	<b>8</b>	<b>0,307690</b>



Rys. 37 Wykresy box-plot uzyskanych grubości warstw dla drutów powlekanych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$

### 5.3.4 Dyfrakcja rentgenowska

Analiza dyfrakcji rentgenowskiej proszków, przedstawiona na Rys. 38 ukazuje parametry profili linii dyfrakcyjnych  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego Ag. Oba hydrolizaty zostały poddane kalcynacji przez 2 godziny w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , aby uzyskać formę proszków. Oznaczenia A, B, R, Ag odpowiadają odpowiednio fazom: anatazu, brookitu, rutyłu i srebra. Dla próbki bazowej  $\text{TiO}_2$  obserwowano piki związane z fazą anatazu, z głównym pikiem dyfrakcyjnym przy  $2\Theta = 25,25$ . Temperatura  $500^\circ\text{C}$  użyta do kalcynacji jest wystarczająca do inicjacji krystalizacji fazy rutyłowej, co potwierdza pik dyfrakcyjny przy  $2\Theta = 27,35$ . Wzór dyfrakcji rentgenowskiej zmodyfikowanego proszku nie wykazuje oznak krystalizacji rutyłu, natomiast zaobserwowano garb, zlokalizowany przy  $2\Theta = 31^\circ$ , który odpowiada pikowi brookitu. Główne piki brookitu znajdowały się blisko  $2\Theta = 25^\circ$  i nakładały się na pik anatazu. Kolejnym istotnym elementem między próbkami była intensywność piku w okolicy  $2\Theta = 38^\circ$ , który może odnosić się zarówno do fazy anatazowej, jak i głównego piku metalicznego srebra. Dodatkowo, zaobserwowano nowe piki przy  $2\Theta = 43,5^\circ$ ,  $64,3^\circ$  i  $77,25^\circ$ , które bezpośrednio potwierdzały obecność metalicznego srebra w proszku [168].



Rys. 38 Wzory XRD proszków:  $\text{TiO}_2$  na dole i  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego Ag na górze [168]

## 5.4 Badania mechaniczne i fizykochemiczne – dyskusja

W ramach podjętych badań dokonano oceny wpływu powłok  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  na chropowatość powierzchni drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej przy użyciu laserowego mikroskopu konfokalnego. Stwierdzono, że zastosowanie tych powłok nieznacznie zmienia chropowatość powierzchni drutów. Wyniki analizy chropowatości powierzchni, wyrażone jako wartości  $R_a$ , dostarczają cennych informacji na temat charakterystyki topograficznej badanych łuków ortodontycznych. W przypadku niepowlekanych łuków ze stali nierdzewnej zaobserwowano stosunkowo gładką powierzchnię, ze zmierzoną wartością  $R_a$  wynoszącą  $0,073 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,028 \mu\text{m}$ ). Wynik ten jest zgodny z oczekiwaniami dla niepowlekanych powierzchni łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej, znanych z naturalnej gładkości. Przeciwnie, zastosowanie powłoki  $\text{TiO}_2$  spowodowało nieznaczny wzrost wartości  $R_a$  do  $0,097 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,014 \mu\text{m}$ ). Ten niewielki wzrost chropowatości powierzchni wskazuje na wpływ powłoki na zmianę topografii. Powłoka  $\text{TiO}_2$ , nadając pewne zmiany powierzchni, utrzymała stosunkowo umiarkowany wzrost  $R_a$  w porównaniu do niepowlekanych łuków. Jednak łuki pokryte  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  wykazywały bardziej wyraźny wzrost  $R_a$ , mierząc  $0,138 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,026 \mu\text{m}$ ). Ten znaczący wzrost chropowatości powierzchni sugeruje zauważalny wpływ przypisywany



powłoce  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , przewyższający efekty obserwowane w przypadku łuków ortodontycznych niepowlekanych i powlekanych powłoką  $\text{TiO}_2$  odpowiedników. Wprowadzenie srebra (Ag) do powłoki  $\text{TiO}_2$  może przyczynić się do zwiększenia chropowatości, prawdopodobnie z powodu zmian w składzie i morfologii powłoki. Zaobserwowane zmiany chropowatości powierzchni są zgodne z oczekiwanym wpływem powłok na zmianę cech topograficznych materiałów. Różne wartości Ra podkreślają potencjał  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  opisany przez Ghasemi i Amini [96]. Powłoki te mogą modyfikować teksturę powierzchni łuków ortodontycznych, co może mieć wpływ na charakterystykę tarcia, komfort pacjenta i ogólną wydajność w zastosowaniach klinicznych.

Ocena chropowatości powierzchni odgrywa kluczową rolę w określaniu skuteczności łuków ortodontycznych w prowadzeniu ruchu zębów. Dodatkowo, jakość powierzchni łuku wpływa nie tylko na zakres kontaktu powierzchniowego, ale także na zachowanie korozyjne i biokompatybilność [169]. Chropowatość powierzchni odgrywa znaczącą rolę w działaniu aparatów ortodontycznych wykorzystujących mechanikę ślizgową. Kluczowym czynnikiem wpływającym na skuteczną mechanikę ślizgową zębów przez druty ortodontyczne jest topografia powierzchni, parametr ściśle powiązany z różnymi zmiennymi klinicznymi, w tym agregacją bakterii, tarcie, biokompatybilnością, stabilnością koloru i szerszymi względami zdrowia jamy ustnej i estetyki [170]. F. Elayyan i in. podkreślili bezpośredni związek między korozyją, nieregularnościami powierzchni drutu i uwalnianiem jonów w środowisku jamy ustnej [155]. Podwyższone nierówności powierzchni zwiększają tarcie poprzez zwiększenie powierzchni kontaktu między zamkiem a drutem ortodontycznym, co skutkuje znacznym (o 50%) zmniejszeniem skutecznych sił ortodontycznych. Takie zmniejszenie zagraża skuteczności interwencji ortodontycznych, szczególnie w przypadkach wymagających korekt przekraczających 2 mm, jak podkreślają D. Normando i in. [171]. I odwrotnie, zwiększone nierówności powierzchni sprawiają, że druty ortodontyczne są bardziej podatne na korozyję, a wynikające z tego uwalnianie jonów podczas korozyji stanowi potencjalne źródło niekorzystnego wpływu na układy fizjologiczne. Skutki te mogą pojawiać się w błonie śluzowej jamy ustnej, reakcjach immunologicznych i funkcjach biologicznych, potencjalnie wywołując reakcje alergiczne i zaburzenia ogólnoustrojowe. Różne powłoki mają wpływ na właściwości powierzchniowe łuków ortodontycznych, co niesie implikacje dla tarcia i biokompatybilności w kontekście klinicznym [172].

Wpływ chropowatości powierzchni na tarcie jest najbardziej zauważalny podczas suchego, niesmarowanego poślizgu. Powierzchnie łuków ortodontycznych o znacznej chropowatości mogą wywoływać zwiększone tarcie z powodu kontaktu i zazębienia się szczytów i dolin. Tarcie stanowi istotny element w mechanoterapii ortodontycznej, a badania



jednoznacznie wykazują, że każda siła zastosowana do retrakcji zęba musi zmagać się z tarciem. Badania wskazują, że straty wartości siły działającej na ząb spowodowane tarciem są najmniejsze, gdy stosowane są łuki ze stali nierdzewnej, a siły rosną dla poszczególnych materiałów w następującej kolejności: stopy kobaltowo-chromowe, stopy NiTi i tytan beta [173]. Wyniki poprzednich badań sugerują korelację między chropowatością powierzchni a grubością warstwy. W raportach tych podkreślono, że w miarę zwiększonej grubości warstwy występuje zauważalne zjawisko powiększania się ziaren prowadzące do wzrostu chropowatości powierzchni, co było również zauważalne w wynikach uzyskanych w badaniach własnych podjętych w ramach pracy doktorskiej [174,175].

Pięciopunktowy test zginania służy jako kluczowy sposób oceny właściwości mechanicznych łuków ortodontycznych, oferując cenne informacje na temat ich zachowania podczas zginania w realistycznych warunkach obciążenia. Wyniki uzyskane w tym badaniu, podsumowane w Tabeli 7, przedstawiają maksymalne obciążenia, naprężenia ściskające przy maksymalnym obciążeniu i moduł sprężystości przy zginaniu łuków ortodontycznych wykonanych ze stali nierdzewnej i tych pokrytych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  zamocowanych w konwencjonalnych zamkach ortodontycznych z metalowymi ligaturami. Moduł sprężystości przy zginaniu dla drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej jest istotną właściwością mechaniczną, która określa skuteczność i trwałość drutów. Porównując otrzymane wyniki w niniejszej rozprawie ze źródłami bibliograficznymi, warto zauważyć, że moduł sprężystości przy zginaniu dla standardowych drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej, określony za pomocą iteracyjnej techniki elementów skończonych, wynosił 175 GPa [176]. Średni moduł sprężystości przy zginaniu zaobserwowany w niniejszym badaniu mieści się w zakresie wartości podawanych w literaturze, które wynoszą 173,03 GPa ( $\pm 5,78$  GPa). To niewielkie odchylenie można przypisać różnicom w procesach produkcji drutu, składowi stopu, czy też warunkom testowania. Warty podkreślenia jest fakt, że moduł sprężystości przy zginaniu znacznie wzrósł, gdy niepowlekane łuki zostały wyżarzane w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , osiągając 212,02 GPa ( $\pm 18,33$  GPa). Ten znaczący wzrost sugeruje transformację strukturalną w wyżarzonych łukach, potencjalnie przypisywaną zmianom w strukturze krystalicznej lub innym zmianom metalurgicznym wywołanym procesem wyżarzania. Podczas wyżarzania dyslokacje w sieci krystalicznej ulegają anihilacji, zmniejszając naprężenia wewnętrzne i zwiększając porządek krystaliczny. Proces ten powoduje wzrost wytrzymałości i twardości materiału, przyczyniając się do obserwowanego wyższego modułu sprężystości przy zginaniu. Wyżarzane łuki wykazują zwiększoną odporność na odkształcenia i lepsze właściwości mechaniczne, w porównaniu do ich niewyżarzonych odpowiedników. Niepowlekane

wyżarzony łuki SS w temperaturze 500°C zostały użyte jako próbka referencyjna w niniejszym badaniu. Wybór ten został dokonany w celu ustalenia punktu odniesienia dla porównania, umożliwiając wyizolowanie i ocenę specyficznego wpływu powłok ( $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ) na właściwości mechaniczne łuków ortodontycznych. Wykorzystując niepowlekanie wyżarzony łuki jako punkt odniesienia, badanie miało na celu podkreślenie wpływu zabiegów powlekania na zachowanie materiału, koncentrując się na zmianach wykraczających poza te wywołane samym wyżarzaniem. Moduł sprężystości przy zginaniu łuków pokrytych  $\text{TiO}_2$  był nieco niższy i wynosił 211,24 GPa ( $\pm 11,38$  GPa) w porównaniu do niepowlekanych wyżarzonych łuków. Ta niewielka redukcja wskazuje na potencjalny wpływ powłoki  $\text{TiO}_2$  na zachowanie mechaniczne łuków, chociaż różnica mieści się w stosunkowo niewielkim zakresie. Ponadto, łuki pokryte  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  wykazały spadek modułu sprężystości przy zginaniu, mierząc 198,67 GPa ( $\pm 13,91$  GPa). Znaczące różnice zaobserwowane między niepowlekanymi łukami SS a wyżarzonymi łukami SS, a także tymi z powłokami  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , podkreślają wpływ zarówno wyżarzania, jak i powlekania na moduł sprężystości przy zginaniu. Redukcja ta pozwala sugerować, że włączenie Ag do powłoki  $\text{TiO}_2$  może wprowadzić zmiany we właściwościach mechanicznych łuków.

Powyższe wyniki pozwalają sugerować, że same powłoki  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  nie wpływają na poprawę wytrzymałości łuków ortodontycznych z uwagi na odkształcenia przy zginaniu, natomiast poprawiają ją w połączeniu z mocowaniami na zębach, tj. w punktach w teście zginania. Zaobserwowane różnice podkreślają potrzebę dogłębnego zrozumienia zmian materiałowych i efektów powlekania, przyczyniając się do ciągłego rozwoju na rzecz poprawy materiałów ortodontycznych w celu uzyskania lepszych wyników klinicznych. Dalsze badania zmian mikrostrukturalnych wywołanych przez powłoki są niezbędne do pełnego zrozumienia obserwowanych zmian mechanicznych.

Podsumowując, wyniki pięciopunktowego testu zginania podkreślają wpływ składu powłoki i obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie łuków ortodontycznych. Te spostrzeżenia przyczyniają się do lepszego zrozumienia mechanicznego zachowania łuków, torując drogę do podejmowania świadomych decyzji w zastosowaniach ortodontycznych [156]. Dalsze badania są uzasadnione, aby zagłębić się w konkretne mechanizmy leżące u podstaw tych zaobserwowanych efektów oraz ulepszać projekt i działanie łuków ortodontycznych. Istnieje jednak ograniczona liczba badań dotyczących testu pięciopunktowego zginania łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  metodą zol-żel. Reasumując, konieczne są dalsze badania w celu oceny wpływu tych powłok na zachowanie drutów ortodontycznych podczas zginania.

Kolejne badanie w niniejszej rozprawie było skoncentrowane na topografii powierzchni łuków ortodontycznych. Przeanalizowano różne grupy badanych próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy różnych powiększeniach. Niepowlekanie łuki ze stali nierdzewnej (SS) wykazywały równoległe prążki wzdłuż długiej osi pod powiększeniami  $\times 1000$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$  i  $\times 30000$ , prawdopodobnie w wyniku procesu ciągnięcia. W niektórych przypadkach zaobserwowano również drobne rysy i wżery. Obrazy SEM uzyskanych łuków SS wykazały nieregularną powierzchnię z wżerami, rowkami i zadrapaniami. Jednak próbki poddane obróbce cieplnej wykazały gładszą powierzchnię, pozbawioną widocznych nieregularności, z drobnymi ziarnami sugerującymi zmiany strukturalne pod wpływem podwyższonych temperatur.

Powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  i  $\text{TiO}_2$ , choć wykazujące ciągłość i brak pęknięć, ujawniły po szczegółowej obserwacji w dużym powiększeniu, niepłaską i niegładką powierzchnię. Cienkie warstwy nie wygładziły skutecznie chropowatości podłoża i widoczne były sporadyczne małe cząstki. Ogólnie jednak wprowadzenie tych powłok poprawiło jakość powierzchni. Nie zaobserwowano znaczącej różnicy w topografii powierzchni między powłokami  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  i  $\text{TiO}_2$ , chociaż  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  wykazywał więcej zagregowanych cząstek  $\text{TiO}_2$ , co skutkowało większą powierzchnią właściwą.

Obróbka cieplna łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej 304V (70% Fe, 19% Cr, 9% Ni, 1,5% Mn, 0,5% Si) w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  może powodować różne zmiany zarówno w ich strukturze, jak i właściwościach. Dyskusja na temat tej obróbki termicznej ujawnia istotne efekty, takie jak procesy utleniania. Po poddaniu podwyższonej temperaturze w obecności tlenu stal nierdzewna 304V może ulec utlenieniu, powodując tworzenie się tlenków żelaza, chromu i niklu na powierzchni lub też zmiany strukturalne. Wpływ wyższych temperatur może prowadzić do modyfikacji struktury krystalicznej stali, potencjalnie wpływając na jej właściwości mechaniczne. Podkreśla to złożoną interakcję między warunkami obróbki cieplnej a wynikającymi z niej przemianami materiałowymi, co wymaga dalszych badań w celu uzyskania pełnego zrozumienia podstawowych mechanizmów [177,178]. Wyniki te pozwalają sugerować, że obróbka cieplna w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  powoduje modyfikację topografii powierzchni łuków ortodontycznych ze stali nierdzewnej, poprawiając ich ogólną gładkość, jednocześnie wykazując niewielkie zmiany morfologiczne w postaci drobnych ziaren. Konieczne są dalsze badania w celu pełnego wyjaśnienia wpływu tych zmian na mechaniczne i biokompatybilne właściwości łuków ortodontycznych [179].

Kolejnym badaniem fizykochemicznym w niniejszej rozprawie był pomiar grubości powłok  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  na łukach ortodontycznych SS. Widoki przekrojowe uzyskane za

pomocą dwuwiązkowego wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (FIB-SEM) wykazały dobrze przylegające warstwy  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  o różnych grubościach warstw. Średnia grubość dla  $\text{TiO}_2$  wynosiła 33,64 nm ( $\pm 3,81$  nm), podczas gdy powłoka  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  wykazywała nieco grubszą warstwę 46,62 nm ( $\pm 5,52$  nm). Analiza statystyczna przy użyciu testu t-Studenta wykazała znaczącą różnicę w grubości warstwy między dwiema grupami ( $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ ), popartą ujemną wartością statystyki weryfikującej t i niską wartością poziomu istotności p. Test Levene'a nie wykazał znaczących różnic w wariancjach między grupami, co weryfikuje pozytywnie założenie o jednorodności.

Podsumowując, analiza SEM dostarczyła cennych informacji na temat topografii powierzchni łuków ortodontycznych, ujawniając wpływ obróbki cieplnej i powłok. Powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  i  $\text{TiO}_2$ , choć nie osiągnęły idealnie gładkiej powierzchni, poprawiły ogólną jakość powierzchni. Znacząca różnica w grubości warstwy między  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ , jak wykazała analiza statystyczna, podkreśla znaczenie uwzględnienia różnic w powłokach w zastosowaniach ortodontycznych. Wyniki te przyczyniają się do zrozumienia modyfikacji powierzchni materiałów ortodontycznych, pomagając w opracowaniu bardziej skutecznych i niezawodnych urządzeń ortodontycznych.

## 5.5 Badania mikrobiologiczne - wyniki

### 5.5.1 Weryfikacja założeń normalności rozkładów

W pierwszej kolejności uzyskane z badań zmienne ilościowe poddano przeliczeniu w zakresie podstawowych statystyki opisowych. Normalność rozkładu tych zmiennych została oceniona poprzez zastosowanie testu Shapiro-Wilka.

Tabela 13 zawiera przegląd podstawowych charakterystyk statystycznych dla badanych zmiennych ilościowych w naszym badaniu, w szczególności koncentrując się na eksperymentach obejmujących obecność sacharozy dla trzech różnych grup drutów ortodontycznych: powlekanych  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  (A), powlekanych  $\text{TiO}_2$  (B) i niepowlekanych – kontrola (C). Symbol "+" oznacza dodanie sacharozy do środowiska.

Badane zmienne obejmują poziom pH, tworzenie biofilmów *S. mutans* i testy adhezji. Przeprowadzone testy nie dostarczyły wystarczających dowodów na odrzucenie hipotezy zerowej o normalności analizowanego rozkładu empirycznego. W tej sytuacji spełniony został jeden z podstawowych warunków da przeprowadzenia dalszych testów parametrycznych. Szczegółowe wyniki testowania normalności wraz z histogramami dla poszczególnych badań

zestawiono w Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni. Tabela 13 zawiera wyniki testów dla poziomu pH, tworzenia biofilmów *S. mutans* i testu adhezji.

Tabela 13 Podstawowe statystyki opisowe dla badanych zmiennych ilościowych dla łuków ortodontycznych bez obecności sacharozy [108]

	N	M	Me	SD	Sk.	Kurt	Min.	Maks.	W	p
<b>pH</b>										
<b>t = 24 h</b>										
A	8	6,07	6,07	0,20	1,36	2,46	5,86	6,49	0,86	0,099
B	10	5,93	5,95	0,13	0,01	-1,96	5,77	6,10	0,87	0,106
C	9	5,76	5,78	0,11	-0,33	-0,72	5,58	5,91	0,96	0,798
<b>t = 48 h</b>										
A	9	5,92	6,00	0,20	-0,89	-0,29	5,54	6,12	0,87	0,139
B	10	5,65	5,68	0,16	-0,37	-1,77	5,44	5,82	0,85	0,056
C	11	5,66	5,67	0,18	0,01	-1,70	5,44	5,90	0,88	0,115
<b>t = 96 h</b>										
A	6	6,24	6,26	0,31	-0,04	-3,22	5,91	6,53	0,75	<b>0,021</b>
B	8	5,94	5,93	0,05	-0,09	-1,37	5,86	6,00	0,95	0,681
C	8	5,99	6,00	0,04	0,15	-0,14	5,94	6,05	0,94	0,567
<b>Posiewy [CFU/ml]</b>										
<b>t = 24 h</b>										
A	5	1,85x10 <sup>6</sup>	1,30x10 <sup>6</sup>	1,39x10 <sup>6</sup>	1,66	2,73	7,3 x10 <sup>5</sup>	4,2x10 <sup>6</sup>	0,83	0,138
B	5	1,96x10 <sup>6</sup>	2,15x10 <sup>6</sup>	9,27x10 <sup>5</sup>	-0,16	-2,76	1x10 <sup>6</sup>	3 x10 <sup>6</sup>	0,87	0,260
C	5	7,73x10 <sup>7</sup>	1,34x10 <sup>7</sup>	9,85x10 <sup>7</sup>	0,69	-2,78	1x10 <sup>6</sup>	2,1x10 <sup>8</sup>	0,78	0,050
<b>t = 48 h</b>										
A	5	6,29x10 <sup>7</sup>	5,30x10 <sup>7</sup>	3,94x10 <sup>7</sup>	0,27	-2,55	1,95x10 <sup>7</sup>	1,10x10 <sup>8</sup>	0,91	0,481
B	5	1,41x10 <sup>8</sup>	1,53x10 <sup>8</sup>	5,95x10 <sup>7</sup>	-1,00	1,93	4,65x10 <sup>7</sup>	2,08x10 <sup>8</sup>	0,93	0,622
C	5	2,31x10 <sup>8</sup>	2,68x10 <sup>8</sup>	9,01x10 <sup>7</sup>	-0,42	-2,91	1,27x10 <sup>8</sup>	3,23x10 <sup>8</sup>	0,86	0,224
<b>t = 96 h</b>										
A	5	2,99x10 <sup>8</sup>	2,60x10 <sup>8</sup>	1,4 x10 <sup>8</sup>	-0,08	-1,84	1,07x10 <sup>8</sup>	4,58x10 <sup>8</sup>	0,91	0,450
B	5	1,43x10 <sup>8</sup>	1,31x10 <sup>8</sup>	3,79x10 <sup>7</sup>	0,60	-1,71	1,05x10 <sup>8</sup>	1,96x10 <sup>8</sup>	0,92	0,554
C	5	5,02x10 <sup>8</sup>	4,55x10 <sup>8</sup>	1,99x10 <sup>8</sup>	-0,34	-1,07	2,26x10 <sup>8</sup>	7,09x10 <sup>8</sup>	0,91	0,486
<b>Adhezja [CFU/ml]</b>										
<b>t = 4 h</b>										
A	7	1,89x10 <sup>5</sup>	1,60x10 <sup>5</sup>	1,02x10 <sup>5</sup>	1,70	3,49	9,0x10 <sup>4</sup>	4,00x10 <sup>5</sup>	0,84	0,093
B	6	4,23x10 <sup>5</sup>	4,10x10 <sup>5</sup>	1,79x10 <sup>5</sup>	0,27	-1,54	2,2x10 <sup>4</sup>	6,70x10 <sup>5</sup>	0,94	0,691
C	5	6,34x10 <sup>5</sup>	6,10x10 <sup>5</sup>	2,99x10 <sup>5</sup>	1,31	1,90	3,6x10 <sup>5</sup>	1,12x10 <sup>6</sup>	0,88	0,331

*N* = liczba pomiarów; *M* – średnia; *Me* – mediana; *SD* – odchylenie standardowe; *Sk.* – skośność; *Kurt.* – kurtosis; *Min* i *Maks.* – najniższa i najwyższa wartość rozkładu; *W* – wynik testu Shapiro-Wilka; *p* – istotność; A - powłoka aktywna (TiO<sub>2</sub>:Ag); B - powłoka bazowa (TiO<sub>2</sub>); C - stan wyjściowy (stal SS - łuki bez pokrycia); *p*<0,05 zaznaczono pogrubieniem

Tabela 14 Podstawowe statystyki opisowe dla badanych zmiennych ilościowych dla łuków ortodontycznych w obecności sacharozy [180]

	N	M	Me	SD	Sk.	Kurt	Min.	Maks.	W	p
<b>pH</b>										
<b>t = 24 h</b>										
A+	10	4,31	4,27	0,30	-0,38	0,78	3,72	4,75	0,95	0,652
B+	9	4,32	4,31	0,27	-0,72	1,40	3,77	4,71	0,92	0,429
C+	9	3,90	3,75	0,24	0,83	-1,72	3,72	4,22	0,68	<b>0,001</b>
<b>t = 48 h</b>										
A+	9	4,10	4,03	0,16	2,34	5,88	3,98	4,50	0,68	<b>0,001</b>
B+	10	3,92	3,93	0,10	-1,36	2,57	3,69	4,03	0,89	0,156
C+	9	3,88	3,96	0,18	-0,60	-1,67	3,64	4,08	0,81	<b>0,029</b>
<b>t = 96 h</b>										
A+	10	4,22	4,27	0,22	-0,55	-0,37	3,82	4,55	0,94	0,568
B+	9	3,80	3,78	0,12	1,41	1,88	3,69	4,06	0,86	0,092
C+	8	3,82	3,87	0,15	-0,26	-1,92	3,64	4,00	0,86	0,111
<b>Posiewy [CFU/ml]</b>										
<b>t = 24 h</b>										
A+	5	3,16 x 10 <sup>6</sup>	1,70 x 10 <sup>6</sup>	3,83 x 10 <sup>6</sup>	2,20	4,87	1,1 x 10 <sup>6</sup>	10 x 10 <sup>6</sup>	0,63	<b>0,001</b>
B+	5	5,33 x 10 <sup>6</sup>	2,30 x 10 <sup>6</sup>	5,05 x 10 <sup>6</sup>	1,12	-0,38	1,6 x 10 <sup>6</sup>	13 x 10 <sup>6</sup>	0,81	0,105
C+	4	1,40 x 10 <sup>7</sup>	1,45 x 10 <sup>7</sup>	5,14 x 10 <sup>6</sup>	-0,54	1,55	7,3 x 10 <sup>6</sup>	19,8 x 10 <sup>6</sup>	0,96	0,774
<b>t = 48 h</b>										
A+	4	3,47 x 10 <sup>7</sup>	2,41 x 10 <sup>7</sup>	3,85 x 10 <sup>7</sup>	0,97	-0,66	4,50 x 10 <sup>6</sup>	8,60 x 10 <sup>7</sup>	0,87	0,291
B+	5	1,27 x 10 <sup>8</sup>	1,49 x 10 <sup>8</sup>	6,30 x 10 <sup>7</sup>	-1,01	1,39	2,81 x 10 <sup>7</sup>	1,96 x 10 <sup>8</sup>	0,93	0,597
C+	4	2,19 x 10 <sup>8</sup>	2,15 x 10 <sup>8</sup>	4,91 x 10 <sup>7</sup>	0,48	1,52	1,63 x 10 <sup>8</sup>	2,83 x 10 <sup>8</sup>	0,96	0,786
<b>t = 96 h</b>										
A+	4	2,53 x 10 <sup>6</sup>	2,50 x 10 <sup>6</sup>	1,77 x 10 <sup>6</sup>	0,01	-5,96	1,00 x 10 <sup>6</sup>	4,15 x 10 <sup>6</sup>	0,75	<b>0,038</b>
B+	4	6,00 x 10 <sup>6</sup>	5,50 x 10 <sup>6</sup>	2,45 x 10 <sup>6</sup>	0,54	-2,94	4,00 x 10 <sup>6</sup>	9 x 10 <sup>6</sup>	0,86	0,262
C+	4	4,89 x 10 <sup>6</sup>	5,28 x 10 <sup>6</sup>	1,43 x 10 <sup>6</sup>	-0,91	-1,00	3,00 x 10 <sup>6</sup>	6 x 10 <sup>6</sup>	0,86	0,268
<b>Adhezja [CFU/ml]</b>										
<b>t = 4 h</b>										
A+	4	7,25 x 10 <sup>4</sup>	6,50 x 10 <sup>4</sup>	4,65 x 10 <sup>4</sup>	0,56	-2,48	3,00 x 10 <sup>4</sup>	1,30 x 10 <sup>5</sup>	0,92	0,519
B+	4	2,50 x 10 <sup>5</sup>	2,35 x 10 <sup>5</sup>	1,68 x 10 <sup>5</sup>	0,25	-4,06	9,00 x 10 <sup>4</sup>	4,40 x 10 <sup>5</sup>	0,90	0,437
C+	4	3,48 x 10 <sup>5</sup>	2,75 x 10 <sup>5</sup>	1,63 x 10 <sup>5</sup>	1,94	3,77	2,50 x 10 <sup>5</sup>	5,90 x 10 <sup>5</sup>	0,72	<b>0,019</b>

*N* = liczba pomiarów; *M* – średnia; *Me* – mediana; *SD* – odchylenie standardowe; *Sk.* – skośność; *Kurt.* – kurtoza; *Min* i *Maks.* – najniższa i najwyższa wartość rozkładu; *W* – wynik testu Shapiro-Wilka; *p* – istotność; A - powłoka aktywna (TiO<sub>2</sub>:Ag); B - powłoka bazowa (TiO<sub>2</sub>); C - stan wyjściowy (stal SS - łuki bez pokrycia); p<0,05 zaznaczono poprzez pogrubienie

### 5.5.2 Analiza wpływu powłoki na poziom pH

W kolejnym kroku analizy otrzymanych wyników sprawdzono, czy badane powłoki w sposób istotny wpływają na poziom pH. W celu zweryfikowania jednorodności wariancji w badanych grupach przeprowadzono test Levene'a. Wyniki testu zestawiono w Tabeli 15.

Tabela 15 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla zmiennej zależnej pH

	SS Effect	df Effect	Ms Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozy</b>								
t = 24 h	0,014	2	0,007	0,174	24	0,007	0,955	0,399
t = 48 h	0,005	2	0,003	0,196	27	0,007	0,377	0,689
t = 96 h	0,262	2	0,131	0,011	19	0,001	231,1	<b>0,000</b>
<b>Z sacharozą</b>								
t = 24 h	0,004	2	0,00	0,64	25	0,026	0,082	0,922
t = 48 h	0,034	2	0,017	0,188	25	0,008	2,270	0,124
t = 96 h	0,034	2	0,017	0,219	24	0,009	1,887	0,173

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie serii analiz jednoczynnikowych wariancji (ANOVA) w układzie międzygrupowym. Gdy założenie o jednorodności wariancji w grupach nie zostało spełnione (tylko dla  $t = 96$  h, bez sacharozy), zastosowano testowanie ANOVA z uwzględnieniem poprawki Welch'a. Zestawienie wyników analizy przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16 Wyniki analizy wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) dla zmiennej zależnej pH

	SS Effect	df Effect	Ms Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozy</b>								
t = 24 h	0,402	2	0,201	0,535	24	0,022	9,010	<b>0,0012</b>
t = 48 h	0,445	2	0,223	0,880	27	0,033	6,830	<b>0,0040</b>
t = 96 h	0,350	2	0,175	0,502	9,667	0,026	4,814	<b>0,0354*</b>
<b>Z sacharozą</b>								
t = 24 h	1,044	2	0,522	1,844	25	0,074	7,079	<b>0,0037</b>
t = 48 h	0,243	2	0,122	0,561	25	0,022	5,417	<b>0,0111</b>
t = 96 h	1,073	2	0,537	0,721	24	0,030	17,865	<b>0,0000</b>

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie; \* - zaznaczono ANOVA z poprawką Welch'a

Na podstawie wyników analizy odrzucono hipotezę zerową o równości średnich w grupach, dla niektórych grup na bardzo wysokim poziomie (np. grupy obciążone sacharozą po 96 h). Obserwowane zróżnicowania między grupami wskazują na znaczący wpływ powłoki (lub jej braku) na pH środowiska imitującego obecność łuków ortodontycznych w jamie ustnej. Aby dokładnie zbadać i ocenić te różnice między badanymi grupami, przeprowadzono testy *post-hoc*, wykorzystując test Newman-Keulsa.

Wyniki analiz *post-hoc* dla poszczególnych grup eksperymentalnych zostały przedstawione w Tabeli 17 i Tabeli 18. Zauważono, że po upływie 24 godzin istniały istotne różnice pomiędzy grupą bez sacharozy a z dodatkiem sacharozy, zarówno dla łuków

zmodyfikowanych (z aktywną i bazową powłoką), jak i dla próby referencyjnej (bez powłoki). W późniejszych punktach czasowych (48 i 96 godzin) próbka z aktywną powłoką wykazała wyraźnie wyższe pH w środowisku w porównaniu do łuku z powłoką bazową oraz bez powłoki. Poziom istotności dla odrzucenia hipotezy zerowej był bardzo wysoki we wszystkich wymienionych porównaniach.

Tabela 17 Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej pH; próby bez obciążenia sacharozą

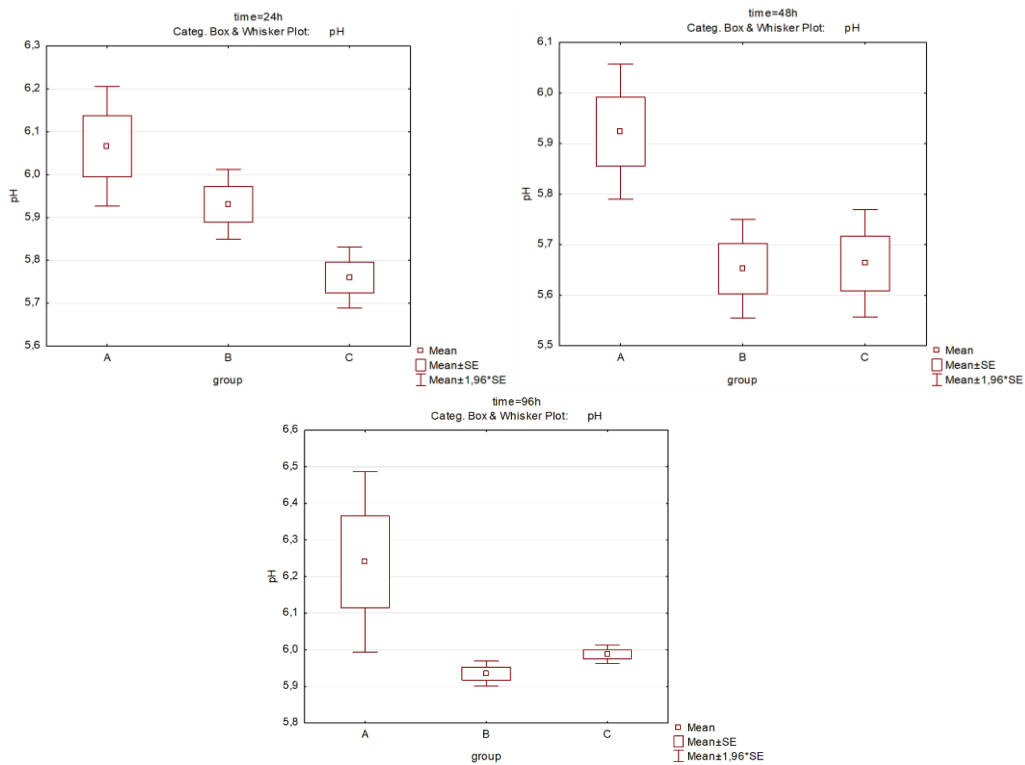
<b>t = 24 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,0678	<b>0,0007</b>
<b>B {2}</b>	0,0678		<b>0,0236</b>
<b>C {3}</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0236</b>	
<b>t = 48 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		<b>0,0067</b>	<b>0,0035</b>
<b>B {2}</b>	<b>0,0067</b>		0,8958
<b>C {3}</b>	<b>0,0035</b>	0,8958	
<b>t = 96 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		<b>0,0058</b>	<b>0,0084</b>
<b>B {2}</b>	<b>0,0058</b>		0,5474
<b>C {3}</b>	<b>0,0084</b>	0,5474	

Tabela 18 Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej pH; próby z obciążeniem sacharozą

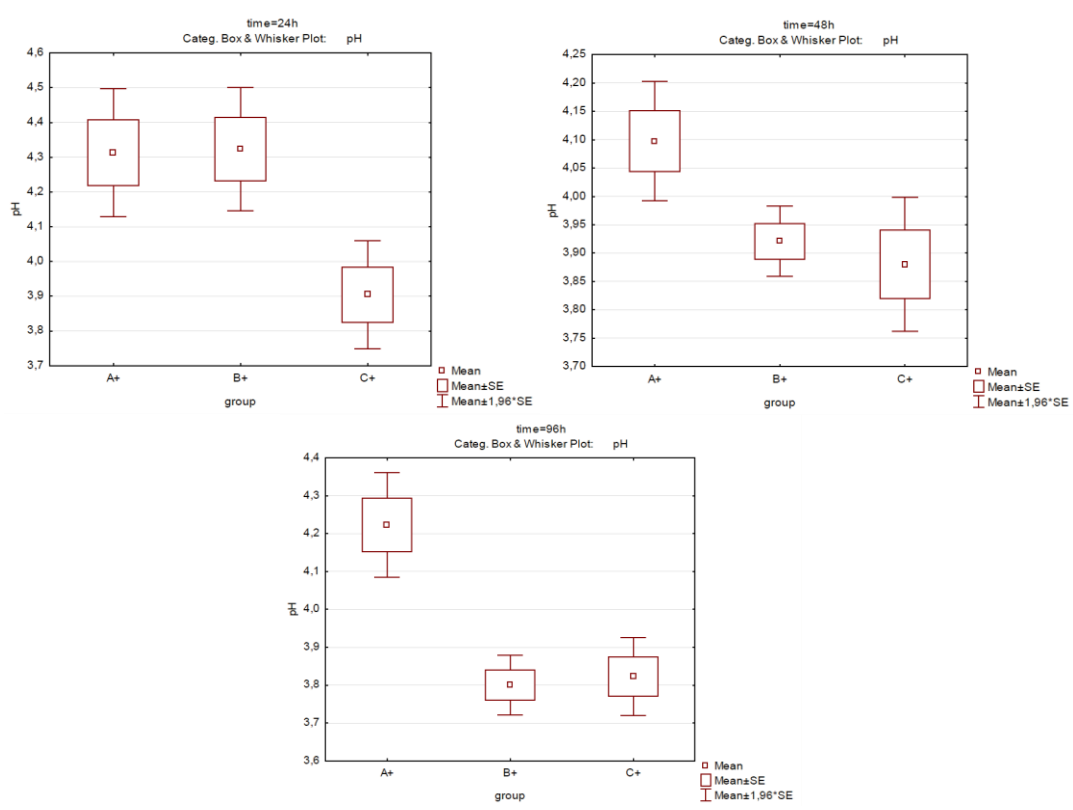
<b>t = 24 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,9353	<b>0,0035</b>
<b>B {2}</b>	0,9353		<b>0,0075</b>
<b>C {3}</b>	<b>0,0035</b>	<b>0,0075</b>	
<b>t = 48 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		<b>0,0176</b>	<b>0,0117</b>
<b>B {2}</b>	<b>0,0176</b>		0,5602
<b>C {3}</b>	<b>0,0117</b>	0,5602	
<b>t = 96 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		<b>0,0002</b>	<b>0,0002</b>
<b>B {2}</b>	<b>0,0002</b>		0,7863
<b>C {3}</b>	<b>0,0002</b>	0,7863	

Opisane powyżej różnice pomiędzy badanymi grupami (zarówno bez, jak i z obciążeniem sacharozą) ilustrują wykresy typu box-plot na Rys. 39 i Rys. 40. Po 24 h pokrycie TiO<sub>2</sub>:Ag zwiększyło wartość pH środowiska śliny o 5% w porównaniu z próbką referencyjną, po 48 h i 96 h o 4%. W obecności sacharozy, pokrycie TiO<sub>2</sub>:Ag spowodowało wzrost pH o 9% po 24 h, następnie o 5% po 48 h i kolejne 9% po 96 h, jak wskazano na Rys. 41.

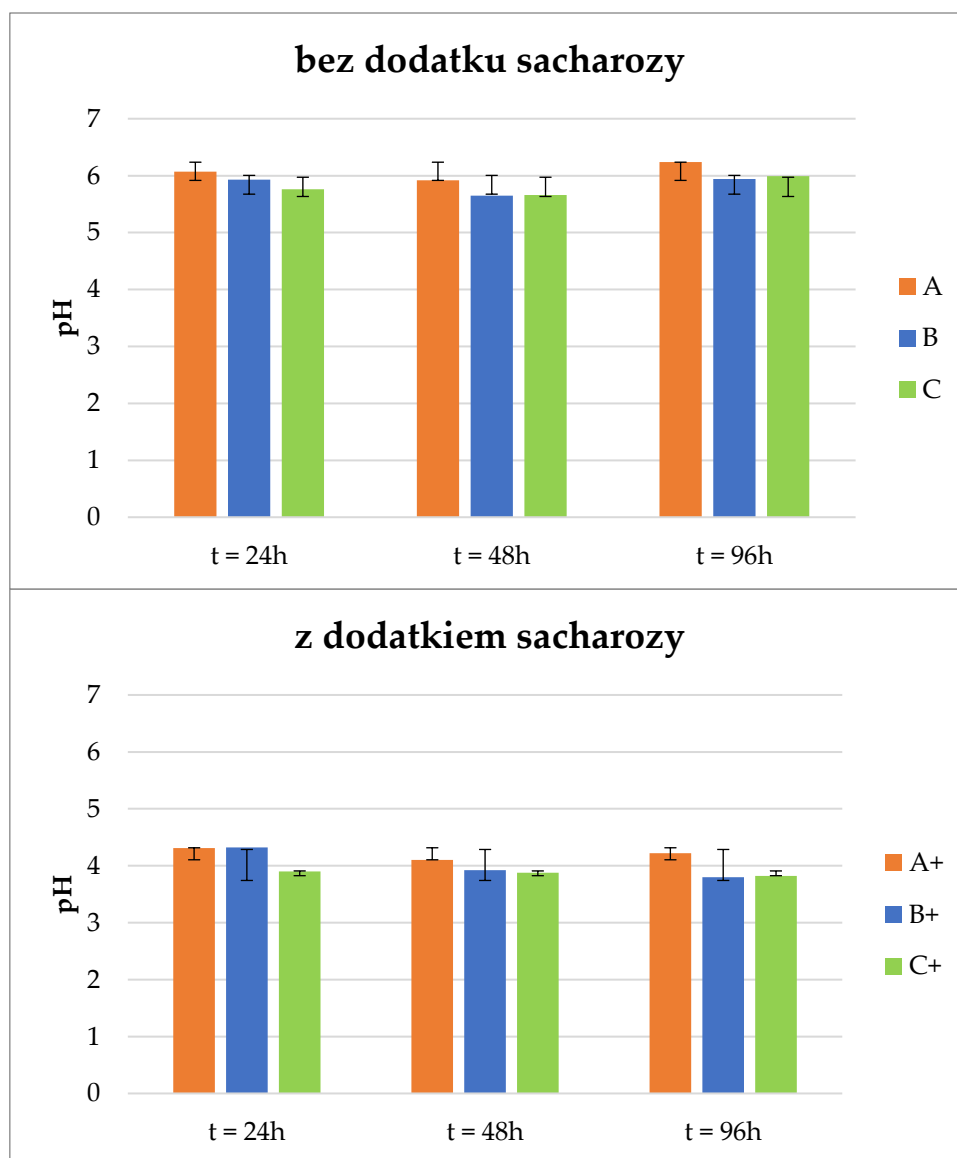




Rys. 39 Wykresy box-plot porównań wielokrotnych; zmienna zależna poziomów pH dla łuków ortodontycznych pokrytych powłoką  $TiO_2:Ag$  (A), powłoką  $TiO_2$  (B) i tych w stanie pierwotnym (C) po 24, 48 i 96 h bez obciążenia sacharozą [108]



Rys. 40 Wykresy box-plot porównań wielokrotnych; zmienna zależna poziomów pH dla łuków ortodontycznych pokrytych powłoką  $TiO_2:Ag$  (A), powłoką  $TiO_2$  (B) i tych w stanie pierwotnym (C) po 24, 48 i 96 h z obciążeniem sacharozą [180]



Rys. 41 Wartość pH środowiska śliny bez i z sacharozą (+) dla trzech rodzajów próbek: (A) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ , (B) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2$  i (C) - druty ortodontyczne bez powłoki. Pomiary wykonano w trzech różnych odstępach czasu: 24 h, 48 h i 96 h [180]

### 5.5.3 Ocena adhezji *Streptococcus mutans* do powłok łuków ortodontycznych

Istotnym aspektem w kontekście obecności łuków ortodontycznych w jamie ustnej jest poziom adhezji bakterii na ich powierzchni. Zbadano tę zdolność po 4 godzinach trwania eksperymentu. Podstawowe parametry statystyczne dla tego rodzaju badań zostały przedstawione w Tabeli 13 i Tabeli 14. W celu oceny przydatności analizy wariancji, początkowo dokonano sprawdzenia założenia o równości wariancji w poszczególnych grupach poprzez zastosowanie testu Levene'a. Wyniki tego testu dla badanych grup zostały zaprezentowane w Tabeli 19.

Tabela 19 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla oceny adhezji powierzchni [180]

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozy</b>								
t = 4 h	5,44x10 <sup>10</sup>	2	2,71x10 <sup>10</sup>	2,15x10 <sup>11</sup>	15	1,43x10 <sup>10</sup>	1,89	0,1845
<b>Z sacharozą</b>								
t = 4 h	2,38x10 <sup>10</sup>	2	1,19x10 <sup>10</sup>	2,71x10 <sup>10</sup>	9	3,01x10 <sup>9</sup>	3,95	0,0586

Wyniki testów nie dostarczyły wystarczających dowodów na odrzucenie hipotezy zerowej dotyczącej homogeniczności wariancji między badanymi grupami. Jednakże, dla badań z dodatkiem sacharozy, poziom istotności zbliżał się do przyjętego poziomu granicznego wskazującego na potencjalne znaczenie efektów.

W dalszej części analizy przeprowadzono serię jednoczynnikowych analiz wariancji (ANOVA) w schemacie międzygrupowym. Jako pierwszy rozważono wariant bez dodatku sacharozy, a następnie z wykorzystaniem sacharozy. Wyniki analizy wariancji przedstawiono w Tabeli 20.

Tabela 20 Wyniki serii jednoczynnikowych analiz wariancji (ANOVA) w schemacie międzygrupowym [180]

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozy</b>								
t = 4 h	5,88x10 <sup>11</sup>	2	2,94x10 <sup>11</sup>	5,82x10 <sup>11</sup>	15	3,88x10 <sup>10</sup>	7,58	<b>0,0053</b>
<b>Z sacharozą</b>								
t = 4 h	1,56x10 <sup>11</sup>	2	7,76x10 <sup>10</sup>	1,70x10 <sup>11</sup>	9	1,89x10 <sup>10</sup>	4,12	0,0537

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie;

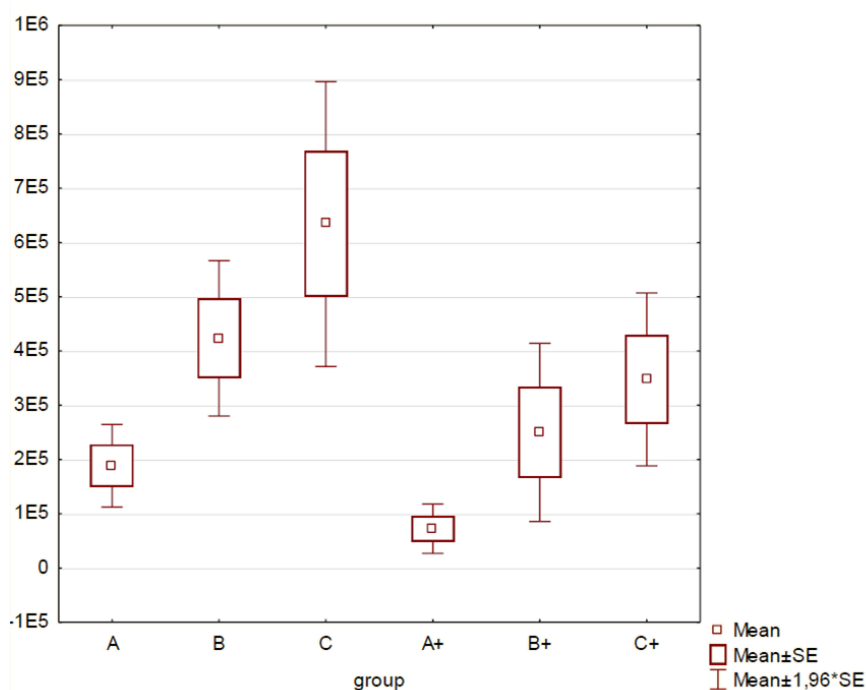
Dla eksperymentu bez sacharozy wysoki poziom istotności ( $p = 0,0053$ ) wskazuje na odrzucenie hipotezy zerowej o braku równości średnich w analizowanych grupach. W przypadku eksperymentu z dodatkiem sacharozy poziom istotności ( $p = 0,0537$ ) był blisko przyjętemu poziomowi granicznego, jednak nie mniejszy. W związku z tym kolejnym krokiem analizy były porównania wielokrotne – parami. Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa dla trzech różnych grup drutów ortodontycznych: powlekanych TiO<sub>2</sub>:Ag (A), powlekanych TiO<sub>2</sub> (B) i niepowlekanych (C) przedstawiono w Tabeli 21.

Tabela 21 Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa

<b>Bez sacharozy t = 4 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,0590	<b>0,0041</b>
<b>B {2}</b>	0,0590		0,0866
<b>C {3}</b>	<b>0,0041</b>	0,0866	
<b>Z sacharozą t = 4 h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,1012	<b>0,0472</b>
<b>B {2}</b>	0,1012		0,3420
<b>C {3}</b>	<b>0,0472</b>	0,3420	

W przypadku eksperymentu bez obecności sacharozy, obserwuje się wyraźną istotność różnic w średnich wartościach pomiędzy grupami A i C na korzyść grupy z aktywną powłoką. Różnice między pozostałymi grupami w tym eksperymencie są znaczące, aczkolwiek nie osiągają istotności statystycznej. W przypadku eksperymentów z obecnością sacharozy, obserwuje się istotną różnicę pomiędzy grupami A i C. Dla tych określonych grup, występują wyraźne różnice w wartościach adhezji, przy czym niższe wartości tego parametru zarejestrowano dla próbek z aktywną powłoką.

Pokrycie łuków powłoką A wywołało znaczącą, 74% redukcję adhezji *S. mutans* do powierzchni drutu w ciągu 4 godzin, niezależnie od obecności sacharozy, podczas gdy powłoka B zmniejszyła poziom adhezji o 33%. Porównując wyniki obu eksperymentów na wykresie box-plot (Rys. 42), jest zauważalne, że obecność sacharozy zmniejsza adhezję. We wszystkich przetestowanych przypadkach próbki z pokryciem powłoki A wykazywały istotnie niższy poziom adhezji w porównaniu do próbek referencyjnych bez jakiegokolwiek powłoki.



Rys. 42 Wykresy box-plot adhezji do powierzchni trzech rodzajów drutów ortodontycznych: (A) - druty ortodontyczne z powłoką  $TiO_2:Ag$ , (B) - druty ortodontyczne z powłoką  $TiO_2$  i (C) - niepowlekanne druty ortodontyczne w różnych warunkach powlekania dla eksperymentów bez i z sacharozą (+) [180]

#### 5.5.4 Ocena tworzenia biofilmu przez *Streptococcus mutans* przy użyciu metody hodowli ilościowej

Analizując tworzenie biofilmu *S. mutans* zweryfikowano, czy wynik posiewu bakterii jest zależny od naniesionej powłoki na powierzchnię łuków ortodontycznych. w pierwszej kolejności sprawdzono jednorodność wariancji i normalność rozkładu w badanych grupach (Tabela 22).

Tabela 22 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla posiewu bakterii [180]

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozą</b>								
t = 24 h	2,38x10 <sup>16</sup>	2	1,19x10 <sup>16</sup>	2,41x10 <sup>15</sup>	12	2,01x10 <sup>14</sup>	59,35	<b>0,0000</b>
t = 48 h	5,53x10 <sup>15</sup>	2	2,77x10 <sup>15</sup>	9,49x10 <sup>15</sup>	12	7,91x10 <sup>14</sup>	3,49	0,0636
t = 96 h	4,13x10 <sup>16</sup>	2	2,06x10 <sup>16</sup>	5,47 x10 <sup>16</sup>	12	4,55x10 <sup>15</sup>	4,53	<b>0,0342</b>
<b>Z sacharozą</b>								
t = 24 h	4,93x10 <sup>12</sup>	2	2,46 x10 <sup>12</sup>	7,19 x10 <sup>13</sup>	11	6,54x10 <sup>12</sup>	0,377	0,6945
t = 48 h	7,38x10 <sup>14</sup>	2	3,69 x10 <sup>14</sup>	9,34 x10 <sup>15</sup>	10	9,34x10 <sup>14</sup>	0,395	0,6837
t = 96 h	1,58x10 <sup>12</sup>	2	7,88 x10 <sup>11</sup>	3,21x10 <sup>12</sup>	9	3,57x10 <sup>11</sup>	2,208	0,1659

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie

Wyniki testu Levene'a ukazały brak jednorodności wariancji w dwóch okresach czasowych (24 h i 96 h) dla próbek bez dodatku sacharozy. Dla pozostałych prób stwierdzono homogeniczność wariancji, natomiast dla prób z dodatkiem sacharozy poziom akceptacji hipotezy zerowej (szczególnie dla dwóch przedziałów czasowych: 24 h i 48 h) był bardzo wysoki  $p = 0,6945$  oraz  $p = 0,6837$ ). Kolejno przeprowadzono serię jednoczynnikowych analiz wariancji (ANOVA) w schemacie międzygrupowym. Dla grup, dla których nie spełniono założenia o homogeniczności wariancji, zastosowano test ANOVA z poprawką Welch'a. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 23. Wyniki testów z zastosowaniem poprawki zostały wyraźnie oznaczone.

Tabela 23 Wyniki analizy wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) dla posiewu bakterii [180]

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
<b>Bez sacharozy</b>								
t = 24 h	1,89x10 <sup>16</sup>	2	9,47x10 <sup>15</sup>	3,89x10 <sup>16</sup>	6,77	3,24x10 <sup>15</sup>	1,34	0,3231*
t = 48 h	7,05x10 <sup>16</sup>	2	3,53x10 <sup>16</sup>	5,29x10 <sup>16</sup>	12	4,41x10 <sup>15</sup>	8,00	<b>0,0062</b>
t = 96 h	3,22x10 <sup>17</sup>	2	1,61x10 <sup>17</sup>	2,54x10 <sup>17</sup>	5,83	2,12x10 <sup>16</sup>	8,93	<b>0,0168*</b>
<b>Z sacharozą</b>								
t = 24 h	2,85x10 <sup>14</sup>	2	1,42x10 <sup>14</sup>	2,40x10 <sup>14</sup>	11	2,18x10 <sup>13</sup>	6,528	<b>0,0135</b>
t = 48 h	6,78x10 <sup>16</sup>	2	3,39x10 <sup>16</sup>	2,76x10 <sup>16</sup>	10	2,76x10 <sup>15</sup>	12,30	<b>0,0020</b>
t = 96 h	2,50x10 <sup>13</sup>	2	1,25x10 <sup>13</sup>	3,36x10 <sup>13</sup>	9	3,74x10 <sup>12</sup>	3,346	0,0819

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie; \* - zaznaczono ANOVA z poprawką Welch'a

Wyniki przeprowadzonych testów wykazały istotne różnice między dwiema badanymi grupami zarówno w przypadku próbek bez sacharozy, jak i tych z jej obecnością. Eksperti z dziedziny mikrobiologii wskazują, że okres 48 godzin jest najbardziej odpowiedni (z biologicznego punktu widzenia) do oceny odporności danego materiału na wzrost kolonii bakteryjnych. W obu seriach eksperymentalnych po upływie 48 godzin wyniki analizy wariancji (ANOVA) sugerowały możliwość odrzucenia hipotezy o równości średnich w badanych grupach. W przypadku badań z dodatkiem sacharozy, istotne różnice pojawiły się w niemal każdej grupie czasowej.

W celu dokładnego zbadania istotnych różnic między grupami, przeprowadzono testy *post-hoc* według metody Newman-Keulsa. Wyniki testów Newman-Keulsa zostały przedstawione w Tabeli 24 i Tabeli 25.

Tabela 24 Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa dla posiewu bakterii; próby bez obciążenia sacharozą [108]

<b>t = 48h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,0895	<b>0,0048</b>
<b>B {2}</b>	0,0895		0,0529
<b>C {3}</b>	<b>0,0048</b>	0,0529	
<b>t = 96h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,1159	<b>0,0488</b>
<b>B {2}</b>	0,1159		<b>0,0058</b>
<b>C {3}</b>	<b>0,0488</b>	<b>0,0058</b>	

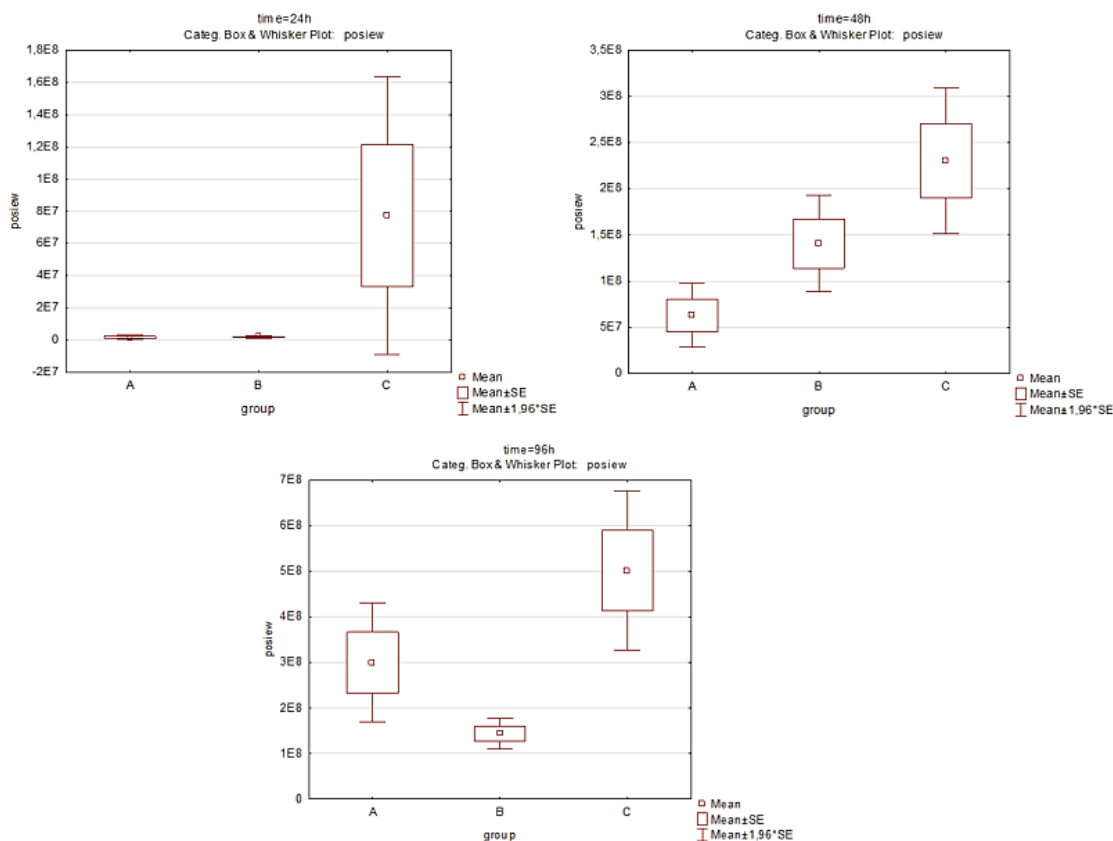
istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie;

Tabela 25 Wyniki testów *post-hoc* Newmana-Keulsa dla posiewu bakterii; próby obciążone sacharozą [180]

<b>t = 24h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,4960	<b>0,0121</b>
<b>B {2}</b>	0,4960		<b>0,0166</b>
<b>C {3}</b>	<b>0,0121</b>	<b>0,0166</b>	
<b>t = 48h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		<b>0,0282</b>	<b>0,0013</b>
<b>B {2}</b>	<b>0,0282</b>		<b>0,0282</b>
<b>C {3}</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,0282</b>	
<b>t = 96h</b>			
<b>Grupa</b>	{1}	{2}	{3}
<b>A {1}</b>		0,0749	0,1198
<b>B {2}</b>	0,0749		0,4368
<b>C {3}</b>	0,1198	0,4368	

istotne różnice dla  $p < 0,05$  zaznaczono poprzez pogrubienie;

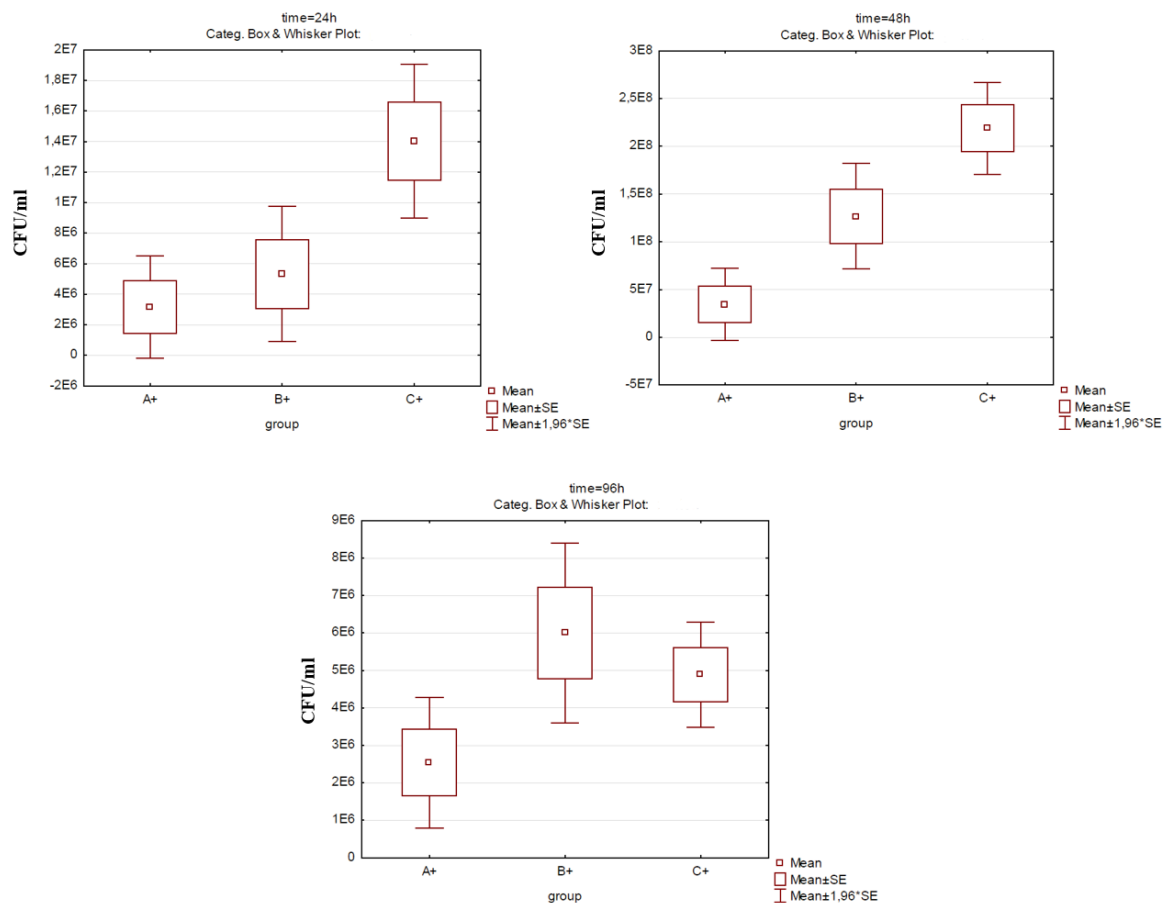
Analiza danych wykazała, że po 48 godzinach obserwacji kolonii bakterii widoczne są znaczące różnice między analizowanymi powierzchniami łuków ortodontycznych. Wyniki badań bez dodatku sacharozy wyraźnie ukazały istotne różnice między większością grup (wysoki poziom odrzucenia hipotezy zerowej między grupą z powłoką aktywną a referencyjną; między grupą B i C zaobserwowano poziom istotności wynoszący 0,0529, co sygnalizowało graniczne zróżnicowanie). Podobne tendencje zaobserwowano w przypadku badań z dodatkiem sacharozy, gdzie wszystkie porównania międzygrupowe wykazały istotne różnice. Szczególnie istotne zróżnicowanie na poziomie 0,0013 zauważono między próbkami z powłoką aktywną i referencyjnymi, przemawiając oczywiście na korzyść aktywnej. Z punktu widzenia praktyki klinicznej, wydaje się, że ta część badań jest najbardziej użyteczna, sugerując istotne ograniczenie kolonii bakteryjnych przez zastosowaną powłokę aktywną. Obserwowane różnice między badanymi próbkami w zależności od grup czasowych i obciążenia sacharozą są wyraźnie widoczne na wykresach typu box-plot.



Rys. 43 Wykresy box-plot populacji bakterii obecnych na próbkach poddanych powłoce TiO<sub>2</sub>:Ag (A), powłoce TiO<sub>2</sub> (B) i próbkach kontrolnych (niepowlekaną drut ortodontyczny - C) po 24, 28 i 96 h bez dodatku sacharozy [180]

Dla próbek bez obciążenia sacharozą (Rys. 43) powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag zmniejszyła tworzenie się biofilmu na powierzchni łuku ortodontycznego o 98% po 24 godzinach, 73% po 48 godzinach i 40% po 96 godzinach w porównaniu z próbką referencyjną. Przeciwnie, powłoka bazowa TiO<sub>2</sub> zmniejszyła tworzenie się biofilmu na powierzchni łuku ortodontycznego o 97% po 24 godzinach, 39% po 48 godzinach i 71% po 96 godzinach w porównaniu z próbką referencyjną.



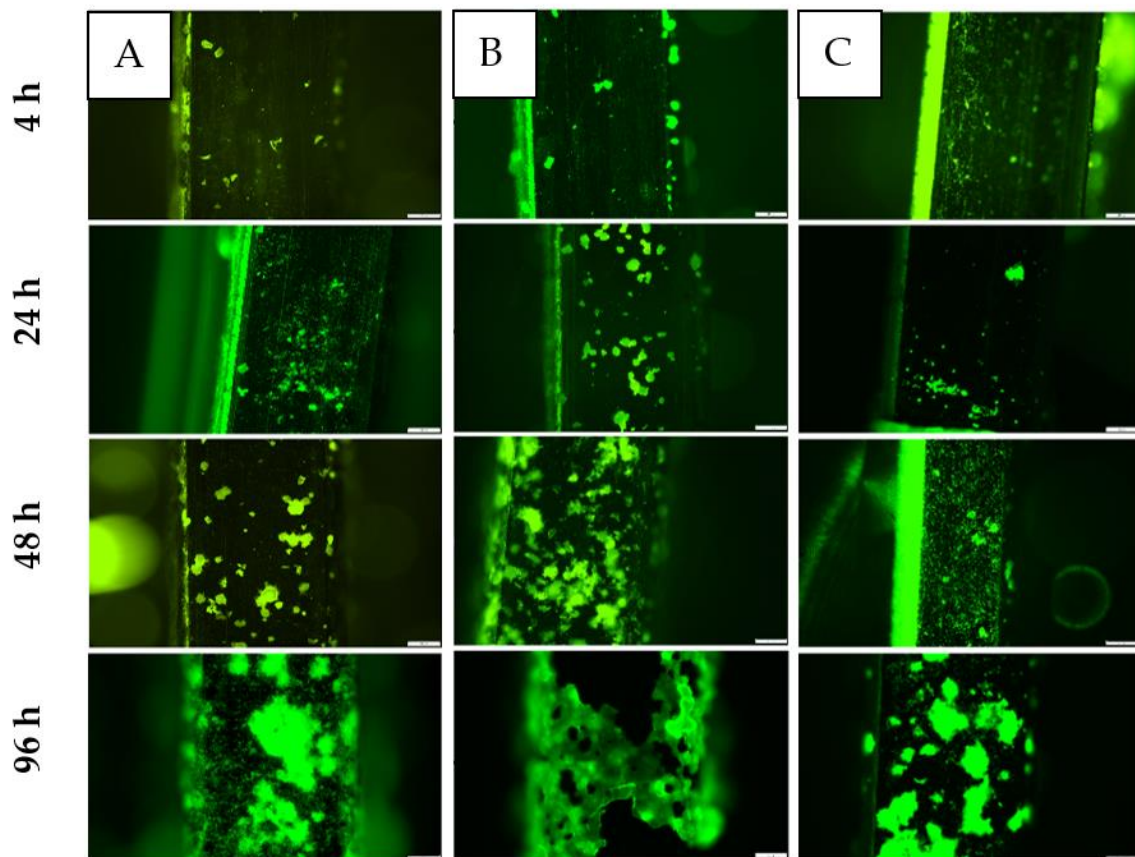


Rys. 44 Wykresy box-plot populacji bakterii obecnych na próbkach poddanych powłoce  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  (A+), powłoce  $\text{TiO}_2$  (B+) i próbkach kontrolnych (niepowlekanym drut ortodontyczny - C+) po 24, 28 i 96 h z dodatkiem sacharozy [180]

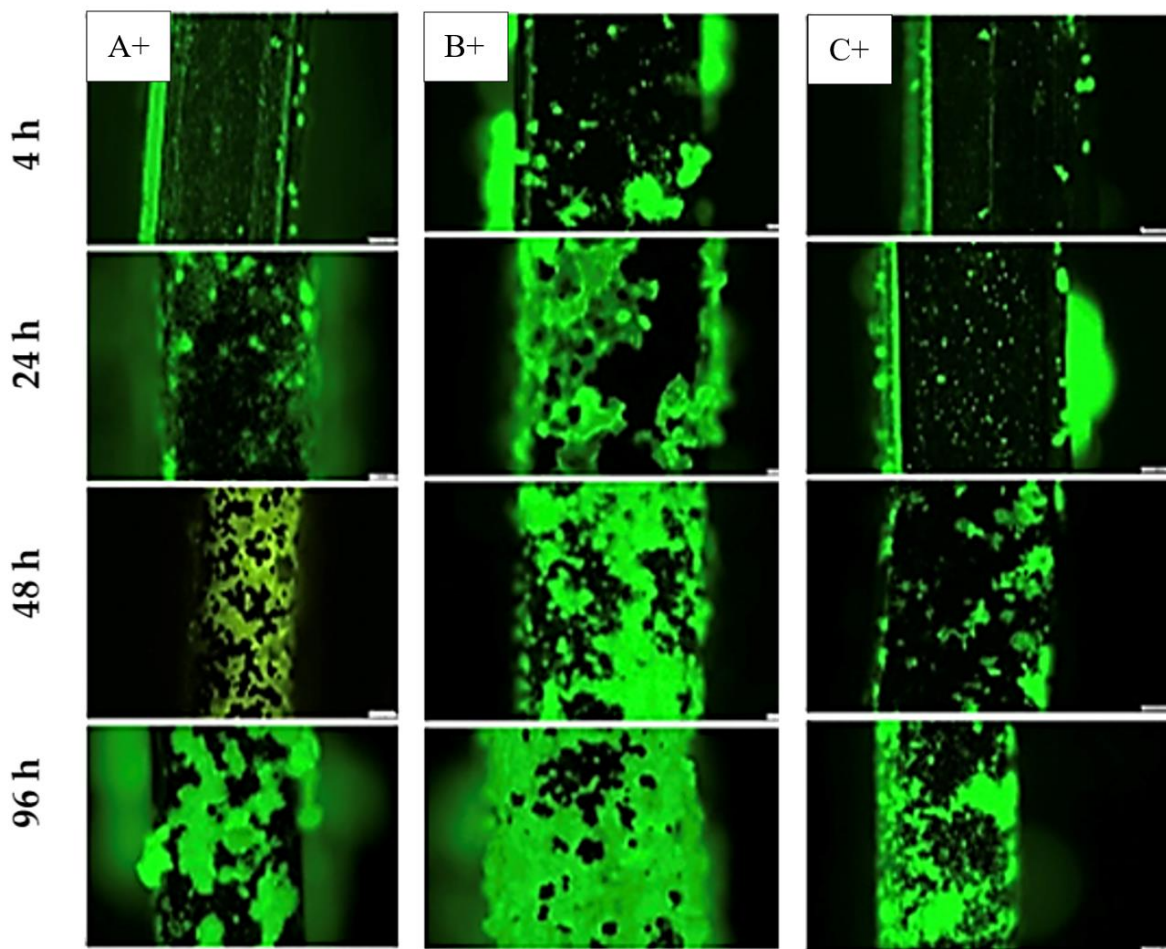
Dla próbek obciążonych sacharozą (Rys. 44) zastosowanie powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  na powierzchni łuku ortodontycznego spowodowało znaczne zmniejszenie tworzenia się biofilmu. Po 24 godzinach nastąpiła znaczna redukcja o 77% w porównaniu z próbką referencyjną. Redukcja ta uległa dalszej poprawie do 84% po 48 godzinach. Jednak po 96 godzinach redukcja zmniejszyła się do 48% w porównaniu z próbką referencyjną. Z kolei powłoka bazowa  $\text{TiO}_2$  wykazała 62% spadek tworzenia się biofilmu po 24 godzinach. Po 48 godzinach redukcja zmniejszyła się do 42%. Co zaskakujące, w obecności sacharozy nastąpił nieoczekiwany wzrost tworzenia biofilmu o 23% po 96 godzinach w porównaniu z próbką referencyjną.

Kolejno została przedstawiona wizualizacja mikroskopowa biofilmu *Streptococcus mutans* na drutach ortodontycznych. Na Rys. 45 i Rys. 46 pokazano obserwacje powierzchni próbek łuków ortodontycznych odpowiednio: bez dodatku sacharozy oraz z obciążeniem sacharozą. Na podstawie Rys. 45A oraz Rys. 46A można zauważyć, że biofilm utworzony na powłoce  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  (A) wykazywał oznaki fragmentacji i zwiększonej podatności na oderwanie. W przeciwieństwie do tego, biofilm na niepowlekanym łuku (C) wykazywał tworzenie

trójwymiarowych klastrów, otoczonych warstwą matrycy bakteryjnej. Możliwe, że obecność powłoki A utrudnia tworzenie trwałego i mocno związanego biofilmu bakteryjnego na drucie ortodontycznym, ułatwiając jego usunięcie podczas płukania jamy ustnej. Bakterie znacznie słabiej przylegały do próbki pokrytej powłoką A w porównaniu do próbki referencyjnej (bez powłoki – C).



Rys. 45 Obserwacja powierzchni próbek A, B i C przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego Olympus BX51. (A) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , (B) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2$  i (C) - niepowlekanе druty ortodontyczne. Mikroskop fluorescencyjny, powiększenie 400x [108]



Rys. 46 Reprezentatywne obrazy powierzchni powłok z biofilmami bakterii wytworzonymi w obecności (+) sacharozy. (A) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ , (B) - druty ortodontyczne z powłoką  $\text{TiO}_2$  i (C) - niepowlekanne druty ortodontyczne. Mikroskop fluorescencyjny, powiększenie 400x [180]

## 5.6 Badania mikrobiologiczne – dyskusja

W ramach wyżej opisanych, badań przeprowadzono serię szczegółowych testów mikrobiologicznych, w celu potwierdzenia lub wykluczenia aktywności przeciwdrobnoustrojowej powłok  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  względem *S. mutans* zarówno w środowisku obciążonym sacharozą, jak i bez. Badano zdolność *S. mutans* do przylegania i kolonizacji badanych powłok, zdolność *S. mutans* do tworzenia biofilmu na badanych powłokach oraz obserwacje zmian poziomu pH sztucznej śliny w przypadku tworzenia biofilmu przez wspomniane bakterie na poszczególnych powłokach. Badanie przeprowadzono w środowisku sztucznej śliny. Uzyskane wyniki potwierdziły właściwości antybakteryjne powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ . Badana aktywna powłoka zmniejszyła adhezję *S. mutans* do powierzchni łuku ortodontycznego, ograniczyła tworzenie biofilmu, zwiększyła poziom pH środowiska sztucznej śliny (w porównaniu do łuków ortodontycznych referencyjnych - bez powłoki), a tym

samym ograniczyła kolonizację bakteryjną i rozwój płytki nazębnej oraz próchnicy podczas leczenia ortodontycznego.

W badaniach w środowisku bez sacharozy nad wpływem powłok TiO<sub>2</sub>:Ag na adhezję bakterii oraz poziom pH wykazano istotne efekty w trakcie 24, 48 i 96 godzin eksperymentu. Po 24 godzinach obserwowano wyraźny wzrost o 5% poziomu pH syntetycznej śliny w porównaniu z próbką kontrolną. Podobnie po 48 i 96 godzinach zaobserwowano 4% wzrost pH. Co więcej, powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag wykazała znaczną redukcję adhezji bakteryjnej o 74% w przypadku *S. mutans* po 4 godzinach, podczas gdy powłoka bazowa TiO<sub>2</sub> obniżyła ją o 33%. Dodatkowo, powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag wykazała istotne zmniejszenie przylegania *S. mutans* do powierzchni łuku ortodontycznego. W kontekście tworzenia biofilmu, powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag wykazała znaczącą redukcję o 98% po 24 godzinach, 73% po 48 godzinach i 40% po 96 godzinach na powierzchni łuku ortodontycznego, w porównaniu z próbką referencyjną. W przeciwieństwie do tego, powłoka bazowa TiO<sub>2</sub> obniżyła tworzenie biofilmu o 97% po 24 godzinach, 39% po 48 godzinach i 71% po 96 godzinach w porównaniu z próbką referencyjną.

W środowisku bogatym w sacharozę wyniki badań ukazują, że stopień przeżycia *S. mutans* stopniowo rósł przez 48 godzin, po czym zaczynał maleć, ostatecznie osiągając wartość zero po 96 godzinach. Taki fenomen został już opisany w 1976 roku przez Donoghue'a i Newmana [181]. Wzrastająca koncentracja kwasów organicznych w środowisku, będących produktem metabolizmu węglowodanów, jest uważana za czynnik powodujący spadek przeżywalności komórek. Jednocześnie obecność tych kwasów organicznych jest odpowiedzialna za kariogeny wpływ *S. mutans*. Tworzenie biofilmu bakteryjnego ma na celu ochronę bakterii przed szkodliwym wpływem obniżonego pH środowiska. Dlatego istotne jest uznanie, że jakiegokolwiek interwencje prowadzące do zmniejszenia przeżywalności bakterii w ciągu pierwszych 48 godzin i utrudniające tworzenie biofilmu przyniosą efekt anty-kariogeny. Jak wykazało badanie, testowana powłoka funkcjonalna spowodowała istotne zmniejszenie przeżywalności bakterii zarówno w ciągu pierwszych 48 godzin, jak i w całym okresie badawczym. W przeprowadzonym badaniu zaobserwowano, że obecność sacharozy prowadziła do bardziej wyraźnego obniżenia pH otoczenia przez *S. mutans*. Dodatkowo, gdy sacharoza miała kontakt z funkcjonalną powłoką TiO<sub>2</sub>:Ag, zaobserwowano istotny spadek pH w porównaniu z tą samą powłoką w środowisku bez sacharozy. Jednakże, funkcjonalna powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag podnosiła pH otoczenia znacznie bardziej w obecności sacharozy. Kwas mlekowy, główny czynnik wirulencji przyczyniający się do próchnicy zębów, jest głównym produktem końcowym glikolizy *S. mutans* przy niskim pH środowiska. Podwyższony poziom

pH hodowli *S. mutans* na powłoce TiO<sub>2</sub>:Ag wskazywał, że powłoka obniżyła zakwaszenie środowiska poprzez hamowanie produkcji kwasu mlekowego.

*S. mutans* metabolizuje różne węglowodany do kwasów organicznych, powodując przede wszystkim kariogenną destrukcję powierzchni zęba, ale również przyczyniając się do zmian właściwości stopów metalicznych, używanych na przykład w leczeniu ortodontycznym [182]. Wpływ na właściwości drutów ortodontycznych ma istotne znaczenie dla skuteczności i bezpieczeństwa leczenia ortodontycznego. Różne powierzchnie mają tendencję do przyciągania mikroorganizmów jamy ustnej, w tym *S. mutans* [183]. Te mikroorganizmy mają tendencję do tworzenia biofilmów, które są złożonymi, wielowarstwowymi koloniami, które zwiększają ich przeżycie w środowisku. Zdolność bakterii do przylegania i gromadzenia się na powierzchni zęba może być zwiększona poprzez rozkład metaboliczny różnych węglowodanów [184,185]. Obecność węglowodanów wyraźnie zwiększa zdolność *S. mutans* do tworzenia biofilmów i wydzielania kwasów organicznych, które są głównymi metabolitami odpowiedzialnymi za szkodliwe efekty tych bakterii [186]

Badania wykazały interesującą zależność. Analiza wyników pozwoliła stwierdzić, że w środowisku bogatym w sacharozę bakterie wykazują zmniejszoną skłonność do przylegania do drutów metalowych. Jednakże obecność węglowodanów spowodowała znaczący spadek poziomu pH przez wszystkie badane okresy. Podsumowując, obecność sacharozy zmniejsza skłonność *S. mutans* do tworzenia biofilmów bakteryjnych na powierzchni drutów ortodontycznych, ale również prowadzi do zwiększonego wydzielania kwasów organicznych, tym samym zwiększając kariogenny i szkodliwy wpływ na komponenty metalowe. Skuteczność testowanej powłoki funkcjonalnej różniła się w zależności od obecności sacharozy w otoczeniu. Powłoka TiO<sub>2</sub>:Ag podnosiła poziom pH o 5-9% we wszystkich badanych okresach czasu w środowisku bogatym w węglowodany.

Wyniki badań wykazują, że obecność sacharozy w otoczeniu prowadzi do znacznego zmniejszenia (o 40-60%) przylegania bakterii do powierzchni drutu ortodontycznego. Stopień zmniejszenia adhezji bakteryjnej różni się w zależności od rodzaju zastosowanej powłoki. Obserwacja ta jest poparta testami statystycznymi danych przedstawionych na Rys. 42, na którym widać porównanie wyników eksperymentów z i bez dodatku sacharozy.

Wcześniejsze badania przeprowadzone przez Boyda i in. [187] wykazały, że obecność wysokiej koncentracji sacharozy prowadzi do zmniejszenia przylegania biofilmu *S. mutans* do powierzchni tytanu. Jednakże te wyniki przeczą twierdzeniom przedstawionym przez Deckera i in. [185]. Aby w pełni zrozumieć i zapewnić kompleksowe wyjaśnienie obserwowanego zjawiska zmniejszonej zdolności tworzenia biofilmu przez *S. mutans* na powierzchni stopu

niklu i tytanu w środowisku bogatym w sacharozę, konieczne jest dalsze badanie. Jednak jednym z kluczowych mechanizmów przyczyniających się do antykariogennego działania nanocząstek srebra jest ich zdolność do wzmacniania zjawiska zmniejszonego tworzenia biofilmu.

Takahashi i in. wcześniej zaproponowali hipotezę, że w obecności wysokiej koncentracji sacharozy, obniżenie pH w otaczającym środowisku wywiera bardziej wyraźny wpływ [184]. Sacharoza jest powszechnie obecna w środowisku jamy ustnej jako część diety i może wpływać na przyleganie bakterii, tworzenie biofilmów i zakwaszenie otoczenia. Dlatego też autorzy sugerują, że badania oceniające właściwości przeciwbakteryjne powłok powinny również uwzględniać obecność węglowodanów. Wiele istniejących badań potwierdziło właściwości przeciwbakteryjne powłok  $\text{TiO}_2$  lub  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ , ale nie uwzględniły potencjalnego wpływu dodatkowego obciążenia sacharozą w ich projektach eksperymentalnych [19,188–191]. To niedociągnięcie ma istotne znaczenie, ponieważ obecność sacharozy może potencjalnie przyczynić się do rozwoju próchnicy. W niniejszym badaniu dostarczono dowodów, że w obecności sacharozy bakterie wykazują zmniejszoną zdolność do przylegania i tworzenia biofilmów, ale mają tendencję do zakwaszania otoczenia w większym stopniu. Ponadto, wprowadzenie nanocząstek srebra istotnie redukuje zdolność bakterii do przylegania w obecności sacharozy, zwłaszcza po 48 i 96 godzinach. Ten efekt jest bardziej wyraźny w ciągu pierwszych 24 godzin, gdy sacharoza jest nieobecna w otoczeniu.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że obecność sacharozy prowadzi do znacznego wzrostu kwasowości w środowisku otaczającym *S. mutans*, niezależnie od tego, czy są one pod wpływem jonów srebra, czy nie. Niemniej jednak, istnienie bioaktywnej powłoki  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  przeważnie przeciwdziałała temu efektowi, zwłaszcza gdy poziom pH znacząco spadł z powodu obecności węglowodanów.

Przeprowadzona analiza wyników badań składowania do wniosku, że gdy osoby podejmują działania mające na celu ograniczenie wpływu sacharozy, takie jak modyfikacja diety i praktykowanie higieny jamy ustnej, przewiduje się, że funkcjonalna powłoka będzie miała dodatkową korzyść. Oczekuje się, że powłoka skutecznie uniemożliwi zdolność bakterii *S. mutans* do tworzenia biofilmów i podniesie poziom pH w otoczeniu. Gdy sacharoza pojawi się w jamie ustnej, powłoka  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  będzie działała jeszcze skuteczniej. Jej efekt antyadhezyjny będzie jeszcze silniejszy w perspektywie 48-96 h. Poziom pH otaczającego środowiska będzie doświadczał znacznego spadku, chociaż funkcjonalna powłoka skutecznie go podniesie w większym stopniu. Należy podkreślić, że wyniki eksperymentu wyraźnie wskazują na to, że obecność powłoki aktywnej może jedynie wspomóc redukcję formowania

się biofilmu bakteryjnego, a głównym czynnikiem prewencyjnym nadal powinny być odpowiednie zabiegi higieniczne ze strony pacjenta oraz przestrzeganie diety ubogiej w cukry proste.

## **6. PODSUMOWANIE, WNIOSKI KOŃCOWE I KIERUNKI DAJSZYCH BADAŃ**

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie i kompleksowa analiza oraz ocena powłok  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  na stalowych drutach ortodontycznych, z uwzględnieniem ich właściwości mechanicznych, fizykochemicznych oraz antybakteryjnych. Praca dostarczyła cennych informacji na temat wpływu powłok na zmniejszenie adhezji bakterii i formacji biofilmu, a także właściwości mechanicznych łuków ortodontycznych, co przyczyniło się do zrozumienia wpływu powłok na funkcjonalność i trwałość łuków w kontekście klinicznym.

### **Wnioski końcowe z przeprowadzonych badań dotyczących skuteczności powłoki $\text{TiO}_2\text{:Ag}$**

#### **1. Właściwości antybakteryjne**

Badania potwierdziły skuteczność powłok  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  na łukach ortodontycznych w zwalczaniu bakterii *Streptococcus mutans*, co przyczynia się do znacznego ograniczenia ryzyka rozwoju próchnicy i formowania płytki bakteryjnej. Zastosowanie tych powłok może być kluczowe w poprawie higieny jamy ustnej u pacjentów korzystających z aparatów stałych.

#### **2. Wpływ sacharozy na pH**

Wprowadzenie sacharozy do środowiska prowadzi do obniżenia pH, co jest efektem metabolizmu cukrów przez *S. mutans* i produkcji kwasów organicznych. Zastosowanie powłoki  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  efektywnie przeciwdziała temu zjawisku, podnosząc pH nawet o 5-9%, co jest istotne w kontekście zapobiegania demineralizacji szkliwa i rozwoju próchnicy.

#### **3. Zmniejszenie adhezji i formowania biofilmu *S. mutans***

Powłoka  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  wykazała znaczące właściwości antyadhezyjne, redukując przyleganie *S. mutans* do powierzchni drutu o 76% w obecności sacharozy po 4 godzinach. Ponadto, obserwuje się znaczne ograniczenie formowania biofilmu przez *S. mutans* w środowisku bogatym w sacharozę, z redukcją o 77% po 24 godzinach, aż do 84% po 48 godzinach.

#### **4. Ocena chropowatości powierzchni**

Badania ukazały, że powłoki  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  wpływają na chropowatość powierzchni oraz właściwości mechaniczne łuków ortodontycznych, co ma bezpośrednie konsekwencje



w ortodoncji. Zwiększona chropowatość, zwłaszcza w przypadku powłoki TiO<sub>2</sub>:Ag, sugeruje większą interakcję topograficzną, która może wpływać na mechanikę ślizgową i komfort pacjenta. Poznanie tych zmian pozwala na lepsze zrozumienie dynamiki interakcji pomiędzy łukiem a zamkami ortodontycznymi.

#### 5. Test pięciopunktowego zginania

Wyżarzony łuki ortodontyczne wykazały zwiększoną odporność na odkształcenia i lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do próbek kontrolnych (bez wyżarzenia). Znaczące różnice zaobserwowane między niepowlekanymi łukami SS a wyżarzonymi łukami SS, a także tymi z powłokami TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag, podkreślają wpływ zarówno wyżarzenia, jak i powlekania na moduł sprężystości przy zginaniu. Redukcja modułu sprężystości sugerowała, że włączenie Ag do powłoki TiO<sub>2</sub> mogło wprowadzić zmiany we właściwościach mechanicznych łuków, powodując charakterystyczną reakcję w warunkach zginania. Wyniki te sugerują, że same powłoki TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag nie wpływają na poprawę wytrzymałości łuków ortodontycznych z uwagi na odkształcenia przy zginaniu, natomiast poprawiają ją w połączeniu z mocowaniami na zębach. Zaobserwowane różnice podkreślają potrzebę dogłębnego zrozumienia przetwarzania materiału i efektów powlekania, przyczyniając się do ciągłego rozwoju na rzecz doskonalenia materiałów ortodontycznych w celu uzyskania lepszych wyników klinicznych.

Przeprowadzone badania i wnioski sformułowane w punktach 1-3 jednoznacznie pozytywnie weryfikują hipotezę badawczą nr 1 postawioną w niniejszej pracy doktorskiej, natomiast wnioski zawarte w powyższych punktach 4 i 5 są podstawą do pozytywnej weryfikacji hipotezy badawczej nr 2.

Podsumowując, cel naukowy niniejszej pracy został zrealizowany. Opracowano powłoki TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag dla stalowych łuków ortodontycznych oraz dokonano holistycznej oceny w aspekcie ich właściwości mechanicznych, fizykochemicznych, a także antybakteryjnych.

### **Znaczenie kliniczne powłoki TiO<sub>2</sub>:Ag**

#### 1. Profilaktyka przeciwpróchnicza

Powłoki TiO<sub>2</sub>:Ag na łukach ortodontycznych oferują obiecującą metodę profilaktyki próchniczej poprzez ograniczenie kolonizacji i aktywności bakteryjnej *S. mutans*, co jest szczególnie ważne w leczeniu ortodontycznym z użyciem stałych aparatów, gdzie utrudniony dostęp do niektórych obszarów utrudnia utrzymanie odpowiedniej higieny.

#### 2. Popraw komfortu pacjenta

Zastosowanie powłok antybakteryjnych może zwiększyć komfort pacjentów, minimalizując liczebność i intensywność interwencji związanych z komplikacjami próchnicowymi i periodontologicznymi i podczas leczenia ortodontycznego.

Podsumowując, badania przedstawione w niniejszej rozprawie zapewniają cenny wgląd w skomplikowane zależności między powłokami, obróbką cieplną oraz właściwościami mechanicznymi i topograficznymi łuków ortodontycznych. Odkrycia te przyczyniają się do lepszego zrozumienia materiałów ortodontycznych, torując drogę do lepszego projektowania powłok ochronnych dla elementów ortodontycznych i poprawy wyników klinicznych. Dalsze badania są uzasadnione, aby zrozumieć konkretne mechanizmy leżące u podstaw zaobserwowanych efektów.

### **Kierunki dalszych badań**

#### **1. Długoterminowa ocena właściwości powłok**

Wymagane są długoterminowe badania kliniczne, aby ocenić trwałość i stabilność badanych powłok w realnych warunkach klinicznych, a także ich długotrwały wpływ na zdrowie jamy ustnej pacjentów. Konieczne są dalsze badania nad długoterminową skutecznością i trwałością badanych powłok, aby zapewnić ich stałe działanie antybakteryjne i ochronne przez cały okres leczenia ortodontycznego.

#### **2. Badania wpływu powłok na dynamikę ruchu zębów**

Zaleca się przeprowadzenie badań nad wpływem powłok na efektywność ruchu zębów w ortodoncji, szczególnie w kontekście tarcia i mechaniki ślizgowej.

#### **3. Interakcje biologiczne i biokompatybilność**

Konieczne są dalsze badania nad interakcjami biologicznymi powłok  $TiO_2$  i  $TiO_2:Ag$  z tkankami jamy ustnej, w szczególności ocena potencjalnych ryzyk związanych z długotrwałym uwalnianiem nanocząstek do środowiska jamy ustnej.

#### **4. Wpływ warunków środowiskowych**

Należy również zbadać, jak różne warunki środowiskowe jamy ustnej, takie jak wahania temperatury i obecność różnych substancji w diecie, mogą wpływać na zachowanie i skuteczność powłok.

Biorąc pod uwagę implikacje przedstawionych badań i wyznaczając kierunki przyszłych badań, staje się jasne, że konieczne jest dalsze testowanie mechaniczne w celu jeszcze lepszej oceny skuteczności drutów ortodontycznych z uwzględnieniem różnych powłok.

Rozważając kierunki przyszłych badań, interesujące obserwacje i złożoności odkryte w niniejszej rozprawie sugerują identyfikację kilku kierunków dalszych badań. Biorąc pod uwagę kluczową rolę drutów ortodontycznych jako elementów medycznych, niezbędne jest głębsze zrozumienie powiązania między składem powłok, warunkami środowiskowymi, a odpowiedziami bakteryjnymi. Podczas gdy niniejsze badanie dostarcza cennych spostrzeżeń na temat krótkoterminowych efektów powłok na przyleganie bakterii i poziomy pH, konieczne

jest przeprowadzenie bardziej obszernych badań nad trwałością i stabilnością tych powłok. Badania długoterminowe mogą wyjaśnić utrzymujący się wpływ powłok funkcjonalnych przez dłuższy czas, symulując warunki, z jakimi druty ortodontyczne stykają się w trakcie leczenia. Przejście z warunków laboratoryjnych do badań klinicznych to istotny krok. Przyszłe badania powinny zniwelować tę różnicę, przeprowadzając badania *in vivo* w celu potwierdzenia skuteczności i bezpieczeństwa powłoki TiO<sub>2</sub>:Ag w realnych scenariuszach ortodontycznych. Ocena ich skuteczności w obecności różnych środowisk jamy ustnej i czynników specyficznych dla danego pacjenta przyczyni się do klinicznej przydatności proponowanego zabiegu.

Podsumowując, powłoki TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag prezentują obiecujące właściwości, które mogą znacznie poprawić wyniki leczenia ortodontycznego przez zmniejszenie problemów związanych z biofilmem, korozją i estetyką aparatu ortodontycznego. Ich dalszy rozwój i zastosowanie może przyczynić się do podniesienia standardów leczenia ortodontycznego, oferując pacjentom lepsze i bardziej komfortowe rozwiązania terapeutyczne. Zaproponowane kierunki przyszłych badań mają na celu poszerzenie obszaru mechaniki materiałów ortodontycznych ku zwiększonej funkcjonalności, trwałości i skupieniu na pacjencie. Poprzez rozpatrywanie tych kierunków badawczych można poszerzyć zrozumienie powłok ortodontycznych i przygotować grunt pod przełomowe innowacje w opiece ortodontycznej.

## SPIS LITERATURE

1. Nanda, R. Biomechanics and Esthetic Strategies in Clinical Orthodontics. *Biomechanics and Esthetic Strategies in Clinical Orthodontics* 2005, doi:10.1016/C2009-0-54720-4.
2. Proffit, W.R., Fields, H.W., Larson, B. and Sarver, D.M. Contemporary Orthodontic (Proffit, 2018). *Elsevier Health Sciences*. 2018, 5–24.
3. Yun, Z.; Qin, D.; Wei, F.; Xiaobing, L. Application of Antibacterial Nanoparticles in Orthodontic Materials. *Nanotechnol Rev* 2022, *11*, 2433–2450, doi:10.1515/NTREV-2022-0137/ASSET/GRAPHIC/J\_NTREV-2022-0137\_FIG\_001.JPG.
4. Graber, L.W.; Vanarsdall, R.L.; Vig, K.W.L.; Huang, G.J. Orthodontics: Current Principles and Techniques: First SA Edn. 2016.
5. Chainani, P.; Paul, P.; Shivilani, V. Recent Advances in Orthodontic Archwires: A Review. *Cureus* 2023, *15*, doi:10.7759/CUREUS.47633.
6. Martín-Cameán, A.; Jos, Á.; Mellado-García, P.; Iglesias-Linares, A.; Solano, E.; Cameán, A.M. In Vitro and in Vivo Evidence of the Cytotoxic and Genotoxic Effects of Metal Ions Released by Orthodontic Appliances: A Review. *Environ Toxicol Pharmacol* 2015, *40*, 86–113, doi:10.1016/j.etap.2015.05.007.
7. Nguee, A.A.M.; Ongkosuwito, E.M.; Jaddoe, V.W.V.; Wolvius, E.B.; Kragt, L. Impact of Orthodontic Treatment Need and Deviant Occlusal Traits on Oral Health-Related Quality of Life in Children: A Cross-Sectional Study in the Generation R Cohort. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2020, *157*, 764–772, doi:10.1016/j.ajodo.2019.06.015.
8. Vig, P. Orthodontic Retainers and Removable Appliances: Principles of Design and Use. *Br Dent J* 2013, *215*, 537–537, doi:10.1038/SJ.BDJ.2013.1135.
9. Iijima M, Muguruma T, Brantley W, et al. Effect of Coating on Properties of Esthetic Orthodontic Nickel-Titanium Wires. *Angle Orthodontist* 2012, *82*, 319–325.
10. Kim, I.; Park, H.; Kim, Y.; Kim, K.; Kwon, T. Comparative Short-Term in Vitro Analysis of Mutans Streptococci Adhesion on Esthetic, Nickel-Titanium, and Stainless-Steel Arch Wires. *Angle Orthodontist* 2014, *84*, 680–686.

11. Ryu SH, Lim BS, Kwak EJ, Lee GJ, Choi S, P.K. Surface Ultrastructure and Mechanical Properties of Three Different White-Coated NiTi Archwires. *Scanning* 2015, 37, 414–421.
12. Da Silva, D.L.; Santos, E.; De Souza Camargo, S.; De Oliveira Ruellas, A.C. Infrared Spectroscopy, Nano-Mechanical Properties, and Scratch Resistance of Esthetic Orthodontic Coated Archwires. *Angle Orthodontist* 2015, 85, 777–783, doi:10.2319/070314-472.1.
13. Bradley, T.G.; Berzins, D.W.; Valeri, N.; Pruszynski, J.; Eliades, T.; Katsaros, C. An Investigation into the Mechanical and Aesthetic Properties of New Generation Coated Nickel-Titanium Wires in the as-Received State and after Clinical Use. *Eur J Orthod* 2014, 36, 290–296, doi:10.1093/ejo/cjt048.
14. Katić, V.; Ćurković, H.O.; Semenski, D.; Baršić, G.; Marušić, K.; Špalj, S. Influence of Surface Layer on Mechanical and Corrosion Properties of Nickel-Titanium Orthodontic Wires. *Angle Orthodontist* 2014, 84, 1041–1048, doi:10.2319/090413-651.1.
15. Washington, B.; Evans, C.A.; Viana, G.; Bedran-Russo, A.; Megremis, S. Contemporary Esthetic Nickel-Titanium Wires: Do They Deliver the Same Forces? *Angle Orthodontist* 2015, 85, 95–101, doi:10.2319/092513-701.1.
16. Rudge, P.; Sherriff, M.; Bister, D. A Comparison of Roughness Parameters and Friction Coefficients of Aesthetic Archwires. *Eur J Orthod* 2015, 37, 49–55, doi:10.1093/ejo/cju004.
17. Choi, S.; Park, D.; Kim, K.; Park, K.; Park, H.; Park, Y. In Vitro Sliding-Driven Morphological Changes in Representative Esthetic NiTi Archwire Surfaces. *Microsc Res Tech* 2015, 78, 926–934.
18. Katić, V.; Buljan, Z.I.; Špalj, S.; Ćurković, H.O. Corrosion Behavior of Coated and Uncoated Nickel-Titanium Orthodontic Wires in Artificial Saliva with Short-Term Prophylactic Fluoride Treatment. 2018, 13, 4160–4170, doi:10.20964/2018.05.69.
19. Mhaske, A.R.; Shetty, P.C.; Bhat, N.S.; Ramachandra, C.S.; Laxmikanth, S.M.; Nagarahalli, K.; Tekale, P.D. Antiadherent and Antibacterial Properties of Stainless Steel and NiTi Orthodontic Wires Coated with Silver against *Lactobacillus Acidophilus*—an in Vitro Study. *Prog Orthod* 2015, 16, 0–5, doi:10.1186/s40510-015-0110-0.
20. Arango, S.; Peláez-Vargas, A.; García, C. Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials. *Coatings* 2013, 3, 1–15, doi:10.3390/coatings3010001.
21. Tripi, T.; Bonaccorso, A.; Condorelli, G. Fabrication of Hard Coatings on NiTi Instruments. *J Endod* 2003, 29, 132–134.

22. Bącela, J.; Łabowska, M.B.; Detyna, J.; Ziety, A.; Michalak, I. Functional Coatings for Orthodontic Archwires-A Review. *Materials (Basel)* 2020, 13, doi:10.3390/MA13153257.
23. Arango-Santander, S.; Pelaez-Vargas, A.; Freitas, S.C.; García, C. A Novel Approach to Create an Antibacterial Surface Using Titanium Dioxide and a Combination of Dip-Pen Nanolithography and Soft Lithography. *Scientific Reports* 2018 8:1 2018, 8, 1–10, doi:10.1038/s41598-018-34198-w.
24. Grainger, S.; Blunt, J. *Engineering Coatings. Design and Application*; 2nd ed.; Plastics Design Library: Cambridge, UK, 1998; ISBN 9781855733695.
25. Tejero-Martin, D.; Rezvani Rad, M.; McDonald, A.; Hussain, T. *Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings*; Springer US, 2019; Vol. 28; ISBN 1166601900.
26. Mattox, D. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*; 2nd ed.; Elsevier Ltd. All rights reserved.: VT, USA, 2010; ISBN 978-0-8155-2037-5.
27. Cao, G.; Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications*; 2nd ed.; World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, 2011;
28. Zhang, R.; Han, B.; Liu, X. Functional Surface Coatings on Orthodontic Appliances: Reviews of Friction Reduction, Antibacterial Properties, and Corrosion Resistance. *International Journal of Molecular Sciences* 2023, Vol. 24, Page 6919 2023, 24, 6919, doi:10.3390/IJMS24086919.
29. Liu, J.; Lou, Y.; Zhang, C.; Yin, S.; Li, H.; Sun, D.; Sun, X. Improved Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Composite Arch-Wires by N-Doped TiO<sub>2</sub> Coating. *RSC Adv* 2017, 7, 43938–43949, doi:10.1039/c7ra06960j.
30. Zuo, J.; Keil, P.; Grundmeier, G. Synthesis and Characterization of Photochromic Ag-Embedded TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films by Non-Reactive RF-Magnetron Sputter Deposition. *Appl Surf Sci* 2012, 258, 7231–7237, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.054.
31. Kuo, C.; Hsu, C.; Wang, C.; Wen, D. Photocatalytic Characteristics of TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Magnetron Sputtering on Polycarbonate at Room Temperature. *Appl Surf Sci* 2012, 258, 6952–6957, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.142.
32. Shah, A.G.; Shetty, P.C.; Ramachandra, C.S.; Bhat, N.S.; Laxmikanth, S.M. In Vitro Assessment of Photocatalytic Titanium Oxide Surface Modified Stainless Steel

- Orthodontic Brackets for Antiadherent and Antibacterial Properties against *Lactobacillus Acidophilus*. *Angle Orthodontist* 2011, *81*, 1028–1035, doi:10.2319/021111-101.1.
33. Zuo, J. Deposition of Ag Nanostructures on TiO<sub>2</sub> Thin Films by RF Magnetron Sputtering. *Appl Surf Sci* 2010, *256*, 7096–7101, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.034.
  34. Dimca, V.; Sucheai, M.P.; Di Pietrantonio, F.; Cannatà, D.; Benett, M. *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications, Chapter 8: Biosensor Technologies Based on Nanomaterials*; Elsevier, 2019; ISBN 978-0-12-814401-5.
  35. Makhoulf ASH Current and Advanced Coating Technologies for Industrial Applications, Nanocoatings and Ultra-Thin Films Technologies and Applications. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering* 2011, 3–23, doi:https://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3.
  36. Zhang, Q.; Sando, D.; Nagarajan, V. Chemical Route Derived Bismuth Ferrite Thin Films and Nanomaterials. *J Mater Chem C Mater* 2016, *4*, 4092–4124, doi:10.1039/c6tc00243a.
  37. Redlich, M.; Katz, A.; Rapoport, L.; Wagnert, H. Improved Orthodontic Stainless Steel Wires Coated with Inorganic Fullerene-like Nano- Particles of WS<sub>2</sub> Impregnated in Electroless Nickel-Phosphorus Film. *Dent. Mater.* 2008, *24(12)*, 1640-1646.
  38. Zein El Abedin S, Welz-Biermann U, Endres, F. A Study on the Electrodeposition of Tantalum on NiTi Alloy in an Ionic Liquid and Corrosion Behaviour of the Coated Alloy. *Electrochem. Commun.* 2005, *7*, 941–946.
  39. Qiu, D.; Wang, A.; Yin, Y. Characterization and Corrosion Behavior of Hydroxyapatite/Zirconia Composite Coating on NiTi Fabricated by Electrochemical Deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2010, *257*, 1774–1778.
  40. Arango, S.; Peláez-Vargas, A.; García, C. Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials. *Coatings 2013, Vol. 3, Pages 1-15* 2012, *3*, 1–15, doi:10.3390/COATINGS3010001.
  41. Syed, S.S.; Kulkarni, D.; Todkar, R.; Bagul, R.S.; Parekh, K.; Bhujbal, N.; A, B.N. A Novel Method of Coating Orthodontic Archwires with Nanoparticles. *J Int Oral Health* 2015, *7*, 30.
  42. Patil, K.R.; Hwang, Y.K.; Kim, M.J.; Chang, J.S.; Park, S.E. Preparation of Thin Films Comprising Palladium Nanoparticles by a Solid-Liquid Interface Reaction Technique. *J Colloid Interface Sci* 2004, *276*, 333–338, doi:10.1016/j.jcis.2004.04.001.

43. Mackenzie, J.D.; Bescher, E.P. Physical Properties of Sol-Gel Coatings. *J Solgel Sci Technol* 2000, *19*, 23–29.
44. Collins, A. Practical, Reliable and Jargon-Free Experimental Procedures. In *Nanotechnology Cookbook*; UK, Elsevier Science, 2012 ISBN ISBN-13: 978-0080971728.
45. Bach, H.; Krause, D. *Thin Films on Glass*; Springer: Berlin, Germany, 2003;
46. Alagiri, M.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. Synthesis and Characterization of NiO Nanoparticles by Sol-Gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2012, *23*, 728–732, doi:10.1007/s10854-011-0479-6.
47. Sajjadi, S.P. Sol-Gel Process and Its Application in Nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology* 2005, *13*, 38–41.
48. Lee, B.-S.; Lin, H.-P.; Chan, J.C.C.; Wang, W.-C.; Hung, P.-H.; Tsai, Y.-H.; Lee, Y.-L. A Novel Sol-Gel-Derived Calcium Silicate Cement with Short Setting Time for Application in Endodontic Repair of Perforations. *Int J Nanomedicine* 2018, *13*, 261–271, doi:10.2147/IJN.S150198.
49. Guadalupe, A. Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research. In *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*; Department of Nanotechnology and Functional Materials, CICATA Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2018; pp. 1–6.
50. Gill, J.; Orsat, V.; Kermasha, S. Screening Trials for the Encapsulation of Laccase Enzymatic Extract in Silica Sol-Ge. *J Solgel Sci Technol* 2018, *85*, 657–662.
51. Zespół Fotoniki i Nanotechnologii Politechniki Śląskiej Metoda Zol-Żel Available online: <https://port.lukasiewicz.gov.pl/o-nas/projekty/projekt/hypha/zespol-fotoniki-i-nanotechnologii-z-politechniki-slaskiej/>.
52. Aguilar, G.V. Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research. In *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*; Department of Nanotechnology and Functional Materials, CICATA Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2018; pp. 1–6.
53. Rao, A. Modeling Bending Response of Shape Memory Alloy Wires/Beams under Superelastic Conditions -A Two Species Thermodynamic Preisach Approach. *International Journal of Structural Changes In Solids – Mechanics and Applications* 1992, *5*, 1–26.



54. Donesz-Sikorska, A.; Marycz, K.; Śmieszek, A.; Grzesiak, J.; Kaliński, K.; Krzak-Roś, J. Biologicznie Aktywne Powłoki Otrzymywane Metodą Zol – Żel Na Metalicznych Materiałach Implantacyjnych. *Przem. Chem.* 2013, *92*, 1110–1116.
55. Chun, M.J.; Shim, E.; Kho, E.H.; Park, K.J.; Jung, J.; Kim, J.M.; Kim, B.; Lee, K.H.; Cho, D.L.; Bai, D.H.; et al. Surface Modification of Orthodontic Wires with Photocatalytic Titanium Oxide for Its Antiadherent and Antibacterial Properties. *Angle Orthodontist* 2007, *77*, 483–488, doi:10.2319/0003-3219(2007)077[0483:SMOOWW]2.0.CO;2.
56. Siva, S.; Kishore, S.; Priyanka, .; Gopinath, A. A Systematic Review on Nano Coated Orthodontic Brackets and Its Antibacterial Effects. *Journal of Clinical and Diagnostic Research* 2022, doi:10.7860/JCDR/2022/52649.16020.
57. Wang, N.; Yu, J.; Yan, J.; Hua, F. Recent Advances in Antibacterial Coatings for Orthodontic Appliances. *Front Bioeng Biotechnol* 2023, *11*, 1093926, doi:10.3389/FBIOE.2023.1093926/BIBTEX.
58. Chainani, P.; Paul, P.; Shivilani, V. Recent Advances in Orthodontic Archwires: A Review. *Cureus* 2023, *15*, doi:10.7759/CUREUS.47633.
59. Maliael, M.T.; Jain, R.K.; Srirengalakshmi, M. Effect of Nanoparticle Coatings on Frictional Resistance of Orthodontic Archwires: A Systematic Review and Meta-Analysis. *World Journal of Dentistry* 2022, *13*, 417–424, doi:10.5005/JP-JOURNALS-10015-2066.
60. Bourauel, C.; Fries, T.; Drescher, D.; Plietsch, R. Surface Roughness of Orthodontic Wires via Atomic Force Microscopy, Laser Specular Reflectance, and Profilometry. *Eur J Orthod* 1998, *20*, 79–92, doi:10.1093/EJO/20.1.79.
61. Kusy, R.P.; Whitley, J.Q. Influence of Archwire and Bracket Dimensions on Sliding Mechanics: Derivations and Determinations of the Critical Contact Angles for Binding. *Eur J Orthod* 1999, *21*, 199–208, doi:10.1093/EJO/21.2.199.
62. Krishnan, M.; Seema, S.; Kumar, A.V.; Varthini, N.P.; Sukumaran, K.; Pawar, V.R.; Arora, V. Corrosion Resistance of Surface Modified Nickel Titanium Archwires. *Angle Orthodontist* 2014, *84*, 358–367, doi:10.2319/021813-140.1.
63. Akaike, S.; Hayakawa, T.; Kobayashi, D.; Aono, Y.; Hirata, A.; Hiratsuka, M.; Nakamura, Y. Reduction in Static Friction by Deposition of a Homogeneous Diamond-like Carbon (DLC) Coating on Orthodontic Brackets. *Dent Mater J* 2015, *34*, 888–895, doi:10.4012/dmj.2015-130.

64. Pansambal, S.; Deshmukh, K.; Savale, A.; Ghotekar, S.; Pardeshi, O.; Jain, G.; Aher, Y.; Pore, D. Phytosynthesis and Biological Activities of Fluorescent CuO Nanoparticles Using *Acanthospermum Hispidum* L . Extract. *Journal of Nanostructures* 2017, 7, 165–174, doi:10.22052/jns.2017.03.001.
65. Malkiewicz, K.; Jastrzebska, A.; Janas-Naze, A.; Boryczko, W.; Bartczak, J. Assessment of the Susceptibility of Aesthetic Orthodontic Brackets to Discoloration. *Coatings* 2022, Vol. 12, Page 1080 2022, 12, 1080, doi:10.3390/COATINGS12081080.
66. Kumarasinghe, L.S.; Ninan, N.; Dabare, P.R.L.; Cavallaro, A.; Dođramacı, E.J.; Rossi-Fedele, G.; Dreyer, C.; Vasilev, K.; Zilm, P. Bioactive Plasma Coatings on Orthodontic Brackets: In Vitro Metal Ion Release and Cytotoxicity. *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 857 2021, 11, 857, doi:10.3390/COATINGS11070857.
67. Wu, H.; Yang, J.; Yan, Y.; Zheng, B.; Algahefi, A.L.; Ma, S.; Liu, Y.; Wu, H.; Yang, J.; Yan, Y.; et al. Study of Al–SiO<sub>2</sub> Aesthetic Composite Coating on Orthodontic Metal Archwire. *Coatings* 2022, Vol. 12, Page 746 2022, 12, 746, doi:10.3390/COATINGS12060746.
68. Syed, S.S.; Kulkarni, D.; Todkar, R.; Bagul, R.S.; Parekh, K.; Bhujbal, N.; A, B.N. A Novel Method of Coating Orthodontic Archwires with Nanoparticles. *J Int Oral Health* 2015, 7, 30.
69. Kumarasinghe, L.S.; Ninan, N.; Dabare, P.R.L.; Cavallaro, A.; Dođramacı, E.J.; Rossi-Fedele, G.; Dreyer, C.; Vasilev, K.; Zilm, P. Bioactive Plasma Coatings on Orthodontic Brackets: In Vitro Metal Ion Release and Cytotoxicity. *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 857 2021, 11, 857, doi:10.3390/COATINGS11070857.
70. Ameli, N.; Ghorbani, R.; Asadi, S.; Zarrinzade, Z.; Ameli, N.; Ghorbani, R.; Asadi, S.; Zarrinzade, Z. Investigation of the Effects of Orthodontic Brackets Coated by Silver Hydroxyapatite, Copper Oxide, and Titanium Oxide Nanoparticles on Wire-Bracket Friction. *APOS Trends in Orthodontics* 2022, 12, 27–33, doi:10.25259/APOS\_105\_2021.
71. Mollabashi, V.; Farmany, A.; Alikhani, M.Y.; Sattari, M.; Soltanian, A.R.; Kahvand, P.; Banisafar, Z. Effects of TiO<sub>2</sub>-Coated Stainless Steel Orthodontic Wires on Streptococcus Mutans Bacteria: A Clinical Study. *Int J Nanomedicine* 2020, 15, 8759, doi:10.2147/IJN.S258440.
72. Sodagar, A.; Akhoundi, M.S.A.; Bahador, A.; Jalali, Y.F.; Behzadi, Z.; Elhaminejad, F.; Mirhashemi, A.H. Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Incorporation on Antibacterial

- Properties and Shear Bond Strength of Dental Composite Used in Orthodontics. *Dental Press J Orthod* 2017, 22, 67, doi:10.1590/2177-6709.22.5.067-074.OAR.
73. Chaturvedi, T.P.; Indumathi, P.; Sharma, V.K.; Agrawal, A.; Singh, D.; Upadhyay, C. Evaluation of Surface-Modified Orthodontic Wires by Different Concentration and Dipping Duration of Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles. *J Orthod Sci* 2023, 12, doi:10.4103/JOS.JOS\_36\_22.
74. Elabd, G.M.; Eldars, W.; Shamaa, M.S.; Tawfik, M.A. Evaluation of the Antibacterial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles Combined with Acrylic Laminates for Functional Orthodontic Appliances: A Randomized Controlled Clinical Trial. *BMC Oral Health* 2024, 24, 1–10, doi:10.1186/S12903-023-03805-2/FIGURES/7.
75. Sodagar, A.; Akhouni, M.S.A.; Bahador, A.; Jalali, Y.F.; Behzadi, Z.; Elhaminejad, F.; Mirhashemi, A.H. Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Incorporation on Antibacterial Properties and Shear Bond Strength of Dental Composite Used in Orthodontics. *Dental Press J Orthod* 2017, 22, 67–74, doi:10.1590/2177-6709.22.5.067-074.OAR.
76. Ameli, N.; Asadi, S.; Ghorbani, R.; Mohebi, S.; Hans, M. Comparative Antibacterial Efficacy of Orthodontic Brackets Coated with Titanium Dioxide, Copper Oxide, and Hydroxyapatite-Silver Nanoparticles Against Streptococcus Mutans. *Middle East Journal of Rehabilitation and Health Studies* 2022 9:1 2022, 9, doi:10.5812/MEJRH.119536.
77. Ameli, N.; Ghorbani, R.; Asadi, S.; Zarrinzade, Z.; Ameli, N.; Ghorbani, R.; Asadi, S.; Zarrinzade, Z. Investigation of the Effects of Orthodontic Brackets Coated by Silver Hydroxyapatite, Copper Oxide, and Titanium Oxide Nanoparticles on Wire-Bracket Friction. *APOS Trends in Orthodontics* 2022, 12, 27–33, doi:10.25259/APOS\_105\_2021.
78. da Silveira, R.E.; Elias, C.N.; do Amaral, F.L.B. Assessment of Frictional Resistance and Surface Roughness in Orthodontic Wires Coated with Two Different Nanoparticles. *Microsc Res Tech* 2022, 85, 1884–1890, doi:10.1002/JEMT.24049.
79. Salehi, P.; Babanouri, N.; Roein-Peikar, M.; Zare, F. Long-Term Antimicrobial Assessment of Orthodontic Brackets Coated with Nitrogen-Doped Titanium Dioxide against Streptococcus Mutans. *Prog Orthod* 2018, 19, 1–6, doi:10.1186/S40510-018-0236-Y/FIGURES/1.
80. Solanki, L.A.; Dinesh, S.P.S.; Jain, R.K.; Balasubramaniam, A. Effects of Titanium Oxide Coating on the Antimicrobial Properties, Surface Characteristics, and Cytotoxicity

- of Orthodontic Brackets - A Systematic Review and Meta Analysis of in-Vitro Studies. *J Oral Biol Craniofac Res* 2023, 13, 553, doi:10.1016/J.JOBCR.2023.05.014.
81. Preda, S.; Pandele-Cușu, J.; Petrescu, S.V.; Ciobanu, E.M.; Petcu, G.; Culiță, D.C.; Apostol, N.G.; Costescu, R.M.; Raut, I.; Constantin, M.; et al. Photocatalytic and Antibacterial Properties of Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized by Sol–Gel Method. *Gels* 2022, 8, doi:10.3390/GELS8100673.
  82. Tahmasebizad, N.; Hamedani, M.T.; Shaban Ghazani, M.; Pazhuhanfar, Y. Photocatalytic Activity and Antibacterial Behavior of TiO<sub>2</sub> Coatings Co-Doped with Copper and Nitrogen via Sol–Gel Method. *J Solgel Sci Technol* 2020, 93, 570–578, doi:10.1007/S10971-019-05085-1/FIGURES/8.
  83. Dicastillo, C.L. de; Correa, M.G.; Martínez, F.B.; Streitt, C.; Galotto, M.J.; Dicastillo, C.L. de; Correa, M.G.; Martínez, F.B.; Streitt, C.; Galotto, M.J. Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Antimicrobial Resistance - A One Health Perspective* 2020, doi:10.5772/INTECHOPEN.90891.
  84. Younis, A.B.; Milosavljevic, V.; Fialova, T.; Smerkova, K.; Michalkova, H.; Svec, P.; Antal, P.; Kopel, P.; Adam, V.; Zurek, L.; et al. Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Combined with Geraniol and Their Synergistic Antibacterial Activity. *BMC Microbiol* 2023, 23, 1–10, doi:10.1186/S12866-023-02955-1/FIGURES/6.
  85. Luo, M.L.; Zhao, J.Q.; Tang, W.; Pu, S. Hydrophilic Modification of Poly(Ether Sulfone) Ultrafiltration Membrane Surface by Self-Assembly of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2005, 249, 249:76–84.
  86. Cao, S.; Liu, B.; Fan, L.; Yue, Z.; Liu, B.; Cao, B. Highly Antibacterial Activity of N-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Coated on Stainless Steel Brackets under Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 309, 119–127.
  87. Cao, S.; Wang, Y.; Cao, L.; Wang, Y.; Lin, B.; Lan, W.; Cao, B. Preparation and Antimicrobial Assay of Ceramic Brackets Coated with TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Korean J Orthod* 2016, 46, 146–154, doi:10.4041/kjod.2016.46.3.146.
  88. Chhattani, S.; Shetty, P.C.; Laxmikant, S.M.; Ramachandra, C.S. In Vitro Assessment of Photocatalytic Titanium Oxide Surface-Modified Stainless Steel and Nickel Titanium Orthodontic Wires for Its Antiadherent and Antibacterial Properties against Streptococcus Mutans Titanium Orthodontic Wires for Its Antiadherent and Antibacterial Properties against Streptococcus Mutans. *J Ind Orthod Soc* 2014, 48, 82–87, doi:10.5005/jp-journals-10021-1223.

89. Shuai, C.; Bo, L.; Ling, F. Highly Antibacterial Activity of N- Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Coated on Stainless Steel Brackets under Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2014, *309*, 119–127.
90. Cao, S.; Liu, B.; Fan, L.; Yue, Z.; Liu, B.; Cao, B. Highly Antibacterial Activity of N- Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Coated on Stainless Steel Brackets under Visible Light Irradiation. *Appl Surf Sci* 2014, *309*, 119–127, doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.198.
91. Borzabadi-Farahani, A.; Borzabadi, E.; Lynch, E. Nanoparticles in Orthodontics, a Review of Antimicrobial and Anti-Caries Applications. *Acta Odontol Scand* 2014, *72*, 413–417, doi:10.3109/00016357.2013.859728.
92. Tahmasbi, S.; Mohamadian, F.; Hosseini, S.; Eftekhar, L. A Review on the Applications of Nanotechnology in Orthodontics. *Nanomed J* 2019, *6*, 11–18, doi:10.22038/nmj.2019.06.002.
93. Sodagar, A.; Bahador, A.; Pourhajibagher, M.; Ahmadi, B.; Baghaeian, P. Effect of Addition of Curcumin Nanoparticles on Antimicrobial Property and Shear Bond Strength of Orthodontic Composite to Bovine Enamel. *J Dent (Teheran)* 2016, *13*, 373–382.
94. Mirhashemi, A.; Bahador, A.; Kassaei, M.; Daryakenari, G.; Ahmad-Akhoundi, M.; Sodagar, A. Antimicrobial Effect of Nano-Zinc Oxide and Nano-Chitosan Particles in Dental Composite Used in Orthodontics. *J Med Bacteriol.* 2015, *2(3-4)*, 1–10.
95. Metin-Gürsoy, G.; Taner, L.; Akca, G. Nanosilver Coated Orthodontic Brackets: In Vivo Antibacterial Properties and Ion Release. *Eur J Orthod* 2017, *39*, 9–16, doi:10.1093/EJO/CJV097.
96. Ghasemi, T.; Arash, V.; Rabiee, S.M.; Rajabnia, R.; Pourzare, A.; Rakhshan, V. Antimicrobial Effect, Frictional Resistance, and Surface Roughness of Stainless Steel Orthodontic Brackets Coated with Nanofilms of Silver and Titanium Oxide: A Preliminary Study. *Microsc Res Tech* 2017, *80*, 599–607, doi:10.1002/jemt.22835.
97. Monteiro, D.; Gorup, L.; Takamiya, A.; Ruvollo-Filho, A.; de Camargo, E.; Barbosa, D. The Growing Importance of Materials That Prevent Microbial Adhesion: Antimicrobial Effect of Medical Devices Containing Silver. *Int J Antimicrob Agents* 2009, *34*, 103–110.
98. Hernández-Sierra, J.; Ruiz, F.; Pena, D.C.; Martínez-Gutiérrez, F.; Martínez, A.E.; Guillén Ade, J.; Al., E. The Antimicrobial Sensitivity of Streptococcus Mutans to Nanoparticles of Silver, Zinc Oxide, and Gold. *Nanomedicine* 2008, *4*, 237–40.
99. Stobie, N.; Duffy, B.; McCormack, D.; Colreavy, J.; Hidalgo, M.; McHale, P. Prevention of Staphylococcus Epidermidis Biofilm Formation Using a Low-Temperature Processed Silver- Doped Phenyltriethoxysilane Sol-Gel Coating. *Biomaterials* 2008, *29*, 963–9.

100. Ryu, H.S.; Bae, I.H.; Lee, K.G.; Hwang, H.S.; Lee, K.H.; Koh, J.T.; Cho, J.H. Antibacterial Effect of Silver-Platinum Coating for Orthodontic Appliances. *Angle Orthodontist* 2012, 82, 151–157, doi:10.2319/021411-111.1.
101. Zakrzewski, W.; Dobrzynski, M.; Dobrzynski, W.; Zawadzka-Knefel, A.; Janecki, M.; Kurek, K.; Lubojanski, A.; Szymonowicz, M.; Rybak, Z.; Wiglusz, R.J. Nanomaterials Application in Orthodontics. *Nanomaterials* 2021, 11, 1–19, doi:10.3390/NANO11020337.
102. de Stefani, A.; Bruno, G.; Preo, G.; Gracco, A. Application of Nanotechnology in Orthodontic Materials: A State-of-the-Art Review. *Dent J (Basel)* 2020, 8, doi:10.3390/DJ8040126.
103. Hikmetnur, D.; Hikmetnur, D. The Application of Nanotechnology in Orthodontics: Current Trends and Future Perspectives. 2023, doi:10.5772/intechopen.113247.
104. Wang, Y.; Jayan, G.; Patwardhan, D.; Phillips, K.S. Antimicrobial and Anti-Biofilm Medical Devices: Public Health and Regulatory Science Challenges. *Antimicrobial Coatings and Modifications on Medical Devices* 2017, 37–65, doi:10.1007/978-3-319-57494-3\_2/cover.
105. Fatani, E.J.; Almutairi, H.H.; Alharbi, A.O.; Alnakhli, Y.O.; Divakar, D.D.; Muzaheed; Alkheraif, A.A.; Khan, A.A. In Vitro Assessment of Stainless Steel Orthodontic Brackets Coated with Titanium Oxide Mixed Ag for Anti-Adherent and Antibacterial Properties against Streptococcus Mutans and Porphyromonas Gingivalis. *Microb Pathog* 2017, 112, 190–194, doi:10.1016/J.MICPATH.2017.09.052.
106. Yin, I.X.; Zhang, J.; Zhao, I.S.; Mei, M.L.; Li, Q.; Chu, C.H. The Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry. *Int J Nanomedicine* 2020, 15, 2555–2562.
107. Wang, L.; Hu, C.; Shao, L. The Antimicrobial Activity of Nanoparticles: Present Situation and Prospects for the Future. *Int J Nanomedicine* 2017, 12, 1227–1249, doi:10.2147/IJN.S121956.
108. Bączela, J.J.; Kielan-Grabowska, Z.; Borak, B.; Sobieszkańska, B.; Walczuk, U.; Kawala, B.; Zięty, A.; Detyna, J.; Sarul, M. Antiadherent and Antibacterial Properties of TiO<sub>2</sub>-Coated and TiO<sub>2</sub>:Ag-Coated Stainless Steel Orthodontic Wires against S. Mutans Bacteria. *Acta Bioeng Biomech* 2022, 24, doi:10.37190/ABB-02109-2022-03.
109. Peng, L.; Chang, L.; Liu, X.; Lin, J.; Liu, H.; Han, B.; Wang, S. Antibacterial Property of a Polyethylene Glycol-Grafted Dental Material. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9, 17688–17692, doi:10.1021/ACSAMI.7B05284.

110. Mosas, K.K.A.; Chandrasekar, A.R.; Dasan, A.; Pakseresht, A.; Galusek, D. Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants. *Gels* 2022, *8*, doi:10.3390/GELS8050323.
111. Supriadi, S.; Suharno, B.; Nugraha, N.K.; Yasinta, A.O.; Annur, D. Adhesiveness of TiO<sub>2</sub> PVD Coating on Electropolished Stainless Steel 17-4 PH Orthodontic Bracket. *Mater Res Express* 2019, *6*, doi:10.1088/2053-1591/ab2b65.
112. Abraham, K.S.; Jagdish, N.; Kailasam, V.; Padmanabhan, S. Streptococcus Mutans Adhesion on Nickel Titanium (NiTi) and Copper-NiTi Archwires: A Comparative Prospective Clinical Study. *Angle Orthodontist* 2017, *87*, 448–454, doi:10.2319/040516-270.1.
113. Taha, M.; El-Fallal, A.; Degla, H. In Vitro and in Vivo Biofilm Adhesion to Esthetic Coated Arch Wires and Its Correlation with Surface Roughness. *Angle Orthodontist* 2016, *86*, 285–291, doi:10.2319/122814-947.1.
114. Cao, B.; Wang, Y.; Li, N.; Liu, B.; Zhang, Y. Preparation of an Orthodontic Bracket Coated with an Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> - XNy Thin Film and Examination of Its Antimicrobial Performance. *Dent Mater J* 2013, *32*, 311–16.
115. Choi, J.; Judi, C.; Oh, K.; Choi, Y.; Kim, K. Photocatalytic Antibacterial Effect of TiO<sub>2</sub> Film of TiAg on Streptococcus Mutans. *Angle Orthodontist* 2009, *79*, 528–532, doi:10.2319/012108-169.1.
116. Papaioannou, W.; Gizani, S.; Nassika, M.; Kontou, E.; Nakou, M. Adhesion of Streptococcus Mutans to Different Types of Brackets. *Angle Orthodontist* 2007, *77*, 1090–1095, doi:10.2319/091706-375.1.
117. Uysal, T.; Yagci, A.; Uysal, B.; Akdogan, G. Are Nano-Composites and Nano-Ionomers Suitable for Orthodontic Bracket Bonding? *Eur. J. Orthod.* 2010, *32(1)*, 78-82.
118. Pasich E., Walczewska M., Pasich A., M.J. Mechanism and Risk Factors of Oral Biofilm Formation. *Advances in Hygiene and Experimental Medicine* 2013, 736–741, doi:10.5604/17322693.1061393.
119. Yang, I.; Lim, B.; Park, J.; Hyun, J.; Ahn, S. Effect of Orthodontic Bonding Steps on the Initial Adhesion of Mutans Streptococci in the Presence of Saliva. *Angle Orthodontist* 2011, *81*, 326–333, doi:10.2319/062210-343.1.
120. Maruthamuthu, S.; Rajasekar, A.; Sadagopan, S.; Nagu, M.; Palaniswamy, N. Electrochemical Behaviour of Microbes on Orthodontic Wires. *Curr Sci* 2005, *89*, 988–996.

121. Parasuraman, S.; Vedam, V.K.V.; Sabesan, G.S. Probiotics: An Emerging Strategy for Oral Health Care. *Probiotics, Prebiotics, Synbiotics, and Postbiotics: Human Microbiome and Human Health* 2023, 275–306, doi:10.1007/978-981-99-1463-0\_15.
122. Mosaddad, S.A.; Tahmasebi, E.; Yazdanian, A.; Rezvani, M.B.; Seifalian, A.; Yazdanian, M.; Tebyanian, H. Oral Microbial Biofilms: An Update. *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases* 2019 38:11 2019, 38, 2005–2019, doi:10.1007/S10096-019-03641-9.
123. Arweiler, N.B.; Netuschil, L. The Oral Microbiota. *Adv Exp Med Biol* 2016, 902, 45–60, doi:10.1007/978-3-319-31248-4\_4.
124. Ren, B.; Cheng, L.; Peng, X.; Li, Y.; Li, Y.; Zhou, Y.; Zhu, C.; Chen, X. Oral Mucosal Microbes. *Atlas of Oral Microbiology: From Healthy Microflora to Disease* 2020, 211–251, doi:10.1007/978-981-15-7899-1\_5.
125. Jayasinghe, T.N.; Chopra, A.; Franco-Duarte, R.; Choowong, P.; Soares, P.; Eberhard, J. Identification of Oral Bacteria in the Gut, Atherosclerotic Plaque, and Cultured Blood Samples of Patients with Cardiovascular Diseases – A Secondary Analysis of Metagenomic Microbiome Data. 2023, doi:10.21203/RS.3.RS-2540479/V2.
126. Chung, S.H.; Cho, S.; Kim, K.; Lim, B.S.; Ahn, S.J. Antimicrobial and Physical Characteristics of Orthodontic Primers Containing Antimicrobial Agents. *Angle Orthodontist* 2017, 87, 307–312, doi:10.2319/052516-416.1.
127. Melo MA, Morais WA, Passos VF, Lima J, R.LK. Fluoride Releasing and Enamel Demineralization around Orthodontic Brackets by Fluoride-Releasing Composites Containing Nanoparticles. *J Dent.* 2014, 18, 1343–1350.
128. Diaz-Garrido N, Lozano C, G.RA. Frequency of Sucrose Exposure on the Cariogenicity of a Biofilm-Caries Model. *Eur J Dent.* 2016, 10, 345–350, doi:10.4103/1305-7456.184163.
129. Inagaki, L.T.; Dainezi, V.B.; Alonso, R.C. Evaluation of Sorption/Solubility, Flexural Strength and Elastic Modulus of Experimental Resin Blends with Chlorhexidine. *J Dent.* 2016, 49, 40–45.
130. Mei, L.; Busscher, H.J.; van der Mei, H.C.; Ren, Y. Influence of Surface Roughness on Streptococcal Adhesion Forces to Composite Resins. *Dent Mater.* 2011, 27, 770–778.
131. Altmann, A.; Collares, F.; Ogliari, F.; Samuel, S. Effect of Methacrylated-Based Antibacterial Monomer on Orthodontic Adhesive System Properties. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2015, 147, 82–87, doi:10.1016/j.ajodo.2015.01.015.



132. Benny, B.; Pillai, V.R.; Joseph, A.; Pazhani, J.; Mony, V. Oral Microbes Associated with Pulp and Periapical Infections. *J Orofac Sci* 2022, *14*, 52–61, doi:10.4103/JOFS.JOFS\_268\_21.
133. Mystkowska, J.; Niemirowicz-Laskowska, K.; Łysik, D.; Tokajuk, G.; Dąbrowski, J.R.; Bucki, R. The Role of Oral Cavity Biofilm on Metallic Biomaterial Surface Destruction–Corrosion and Friction Aspects. *Int. J. Mol. Sci.* 2018, *19*, doi:10.3390/ijms19030743.
134. Kovac, V.; Poljsak, B.; Bergant, M.; Scancar, J.; Mezeg, U.; Primožic, J. Differences in Metal Ions Released from Orthodontic Appliances in an In Vitro and In Vivo Setting. *Coatings* 2022, *Vol. 12, Page 190* 2022, *12*, 190, doi:10.3390/COATINGS12020190.
135. Ito, A.; Kitaura, H.; Sugisawa, H.; Noguchi, T.; Ohori, F.; Mizoguchi, I. Titanium Nitride Plating Reduces Nickel Ion Release from Orthodontic Wire. *Applied Sciences* 2021, *Vol. 11, Page 9745* 2021, *11*, 9745, doi:10.3390/APP11209745.
136. Yu, F.; Dong, Y.; Yu, H.; Lin, P.; Zhang, L.; Sun, X.; Liu, Y.; Xia, Y.; Huang, L.; Chen, J. Antibacterial Activity and Bonding Ability of an Orthodontic Adhesive Containing the Antibacterial Monomer 2-Methacryloxylethyl Hexadecyl Methyl Ammonium Bromide. *Sci Rep* 2017, *7:41787*, doi:10.1038/srep41787.
137. Degrazia, F.W.; Altmann, A.S.P.; Ferreira, C.J.; Arthur, R.A.; Leitune, V.C.B.; Samuel, S.M.W.; Collares, F.M. Evaluation of an Antibacterial Orthodontic Adhesive Incorporated with Niobium-Based Bioglass: An in Situ Study. *Braz Oral Res* 2019, *33*, 1–11, doi:10.1590/1807-3107bor-2019.vol33.0010.
138. Imazato, S.; Kinomoto, Y.; Tarumi, H.; Torii, M.; Russell, R.R.B.; McCabe, J.F. Incorporation of Antibacterial Monomer MDPB into Dentin Primer. *J Dent Res* 1997, *76*, 768–772, doi:10.1177/00220345970760030901.
139. Wang, Y.; Ding, C.; Ge, Z.; Li, Z.; Chen, L.; Guo, X.; Dong, G.; Zhou, P. A Novel Antibacterial and Fluorescent Coating Composed of Polydopamine and Carbon Dots on the Surface of Orthodontic Brackets. *J Mater Sci Mater Med* 2023, *34*, 1–12, doi:10.1007/S10856-023-06712-8.
140. Zeidan, N.K.; Enany, N.M.; Mohamed, G.G.; Marzouk, E.S. The Antibacterial Effect of Silver, Zinc-Oxide and Combination of Silver/ Zinc Oxide Nanoparticles Coating of Orthodontic Brackets (an in Vitro Study). *BMC Oral Health* 2022, *22*, doi:10.1186/S12903-022-02263-6.
141. Akaike, S.; Kobayashi, D.; Aono, Y.; Hiratsuka, M.; Hirata, A.; Hayakawa, T.; Nakamura, Y. Relationship between Static Friction and Surface Wettability of Orthodontic Brackets Coated with Diamond-like Carbon (DLC), Fluorine- or Silicone-

- Doped DLC Coatings. *Diam Relat Mater* 2016, 61, 109–114, doi:10.1016/j.diamond.2015.11.016.
142. Shibli, S.S.; Dinraj, K.; Rohit, T.; Ravikiran, S.B.; Kreena, P.; Nikita, B. A Novel Method of Coating Orthodontic Archwires with Nanoparticles. *Journal of International Oral Health* 2015, 7, 30–33.
  143. Roulias, P.; Mylonopoulou, I.M.; Sifakakis, I.; Bourauel, C.; Eliades, T. Thermo-Mechanical Properties in Bending of a Multizone Nickel-Titanium Archwire: A Retrieval Analysis. *Korean J Orthod* 2023, 53, 89–98, doi:10.4041/KJOD22.183.
  144. Karandish, M.; Pakshir, M.; Moghimi, M.; Jafarpour, D. Evaluating the Mechanical Properties of Zinc-Coated Stainless Steel Orthodontic Wires Using Physical Vapor Deposition. *Int J Dent* 2021, 2021, doi:10.1155/2021/6651289.
  145. Walker, M.; White, R.; Kula, K. Effect of Fluoride Prophylactic Agents on the Mechanical Properties of Nickel-Titanium-Based Orthodontic Wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2005, 127, 662–669.
  146. Muguruma, T.; Iijima, M.; Yuasa, T.; Kawaguchi, K.; Mizoguchi, I. Characterization of the Coatings Covering Esthetic Orthodontic Archwires and Their Influence on the Bending and Frictional Properties. *Angle Orthodontist* 2017, 87, 610–617, doi:10.2319/022416-161.1.
  147. Armi, V.D.; Donati, V.; Rizza, F.; Giaquinto, S. Aesthetic Orthodontic Archwires: The State of Art. *Oral Implantol (Rome)* 2014, 29, 115–122.
  148. Raked, T. Fixed Appliances and Orthodontic Instruments. In *Orthodontics for Dental Hygienists and Dental Therapists*; 2017; pp. 97–170.
  149. A Comparative Analysis of Force Deflection Property of Nickel-Titanium Wires of Four Manufacturers Using Five Point Bending Test: An In-Vitro Study., doi:10.7860/JCDR/2021/47558.15302.
  150. Stoyanova-Ivanova, A.; Georgieva, M.; Petrov, V.; Andreeva, L.; Petkov, A.; Georgiev, V. Effects of Clinical Use on the Mechanical Properties of Bio-Active® (BA) and TriTanium® (TR) Multiforce Nickel-Titanium Orthodontic Archwires. *Materials* 2023, 16, doi:10.3390/MA16020483.
  151. Matias, M.; Freitas, M.; KMS, F.; Janson, G.; Higa, R.; Francisconi, M. Comparison of Deflection Forces of Esthetic Archwires Combined with Ceramic Brackets. *Journal of Applied Oral Science* 2018, 26, 1–9, doi:10.1590/1678-7757-2017-0220.
  152. Doshi, U.; Bhad-Patil, W. Static Frictional Force and Surface Roughness of Various Bracket and Wire Combinations. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2011, 139, 74–79.

153. Chae, J.M.; Park, J.H.; Kojima, Y.; Tai, K.; Kook, Y.A.; Kyung, H.M. Biomechanical Analysis for Total Distalization of the Mandibular Dentition: A Finite Element Study. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 2019, *155*, 388–397, doi:10.1016/j.ajodo.2018.05.014.
154. da Silva, D.L.; Mattos, C.T.; Sant Anna, E.F.; Ruellas, A.C.D.O.; Elias, C.N. Cross-Section Dimensions and Mechanical Properties of Esthetic Orthodontic Coated Archwires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 2013, *143*, 85–91, doi:10.1016/j.ajodo.2012.09.009.
155. Elayyan, F.; Silikas, N.; Bearn, D. Ex Vivo Surface and Mechanical Properties of Coated Orthodontic Archwires. *Eur J Orthod* 2008, *30*, 661–667, doi:10.1093/EJO/CJN057.
156. Lombardo, L.; Marafioti, M.; Stefanoni, F.; Mollica, F.; Siciliani, G. Load Deflection Characteristics and Force Level of Nickel Titanium Initial Archwires. *Angle Orthodontist* 2012, *82*, 507–521, doi:10.2319/032511-213.1.
157. Pop, S.I.; Dudescu, M.; Merie, V.V.; Pacurar, M.; Bratu, C.D. Evaluation of the Mechanical Properties and Surface Topography of As-Received, Immersed and as-Retrieved Orthodontic Archwires. *Chujul Medical* 2017, *90*, 313–326, doi:10.15386/CJMED-729.
158. Ballard, R.W.; Sarkar, N.; Irby, M.C.; Armbruster, P.; Berzins, D. Three-Point Bending Test Comparison of Fiber-Reinforced Composite Archwires to Nickel-Titanium Archwires. *Orthodontics (Chic.)* 2012.
159. Zhang, H.; Guo, S.; Wang, D.; Zhou, T.; Wang, L.; Ma, J. Effects of Nanostructured, Diamondlike, Carbon Coating and Nitrocarburizing on the Frictional Properties and Biocompatibility of Orthodontic Stainless Steel Wires. *Angle Orthodontist* 2016, *86*, 782–788, doi:10.2319/090715-602.1.
160. Fróis, A.; Santos, A.C.; Louro, C.S. Corrosion of Fixed Orthodontic Appliances: Causes, Concerns, and Mitigation Strategies. *Metals* 2023, *Vol. 13, Page 1955* 2023, *13*, 1955, doi:10.3390/MET13121955.
161. Redlich, M.; Katz, A.; Rapoport, L.; Wagnert, H. Improved Orthodontic Stainless Steel Wires Coated with Inorganic Fullerene-like Nanoparticles of WS<sub>2</sub> Impregnated in Electroless Nickel-Phosphorus Film. *Dent. Mater.* 2008, *24(12)*, 1640-1646.
162. Castro, S.M.; Ponces, M.J.; Lopes, J.D.; Vasconcelos, M.; Pollmann, M.C.F. Orthodontic Wires and Its Corrosion - The Specific Case of Stainless Steel and Beta-Titanium. *J Dent Sci* 2015, *10*, 1–7, doi:10.1016/j.jds.2014.07.002.

163. Farronato, G.; Maijer, R.; Caria, M.P.; Esposito, L.; Alberzoni, D.; Cacciatore, G. The Effect of Teflon Coating on the Resistance to Sliding of Orthodontic Archwires. *Eur J Orthod* 2012, *34*, 410–417, doi:10.1093/ejo/cjr011.
164. Mirhashemi, A.H.; Jahangiri, S.; Kharrazifard, M.J. Release of Nickel and Chromium Ions from Orthodontic Wires Following the Use of Teeth Whitening Mouthwashes. *Prog Orthod* 2018, *19*, 2–6, doi:10.1186/s40510-018-0203-7.
165. Kaur, S.; Singh, R.; Soni, S.; Garg, V.; Kaur, M. Esthetic Orthodontic Appliances - a Review. *Annals of Geriatric Education and Medical Sciences* 2018, *5*, 10–14, doi:10.18231/2348-7240.2018.0003.
166. ISO 15841:2014 - Dentistry — Wires for Use in Orthodontics 2014.
167. Pratten, W.; Barnett, W. In Vitro Studies of the Effect of Antiseptic-Containing Mouthwashes on the Formation and Viability of Streptococcus Sanguis Biofilms. *J Appl Microbiol* 2002, *84*, 1149–1155, doi:https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1998.00462.x.
168. Kielan-Grabowska, Z.; Bączela, J.; Zięty, A.; Seremak, W.; Gawlik-Maj, M.; Kawala, B.; Borak, B.; Detyna, J.; Sarul, M. Improvement of Properties of Stainless Steel Orthodontic Archwire Using TiO<sub>2</sub>:Ag Coating. *Symmetry* 2021, *Vol. 13*, Page 1734 2021, *13*, 1734, doi:10.3390/SYM13091734.
169. Isac, J.; Chandrashekar, B.; Mahendra, S.; Mahesh, C.; Shetty, B.; Arun, A. Effects of Clinical Use and Sterilization on Surface Topography and Surface Roughness of Three Commonly Used Types of Orthodontic Archwires. *Indian Journal of Dental Research* 2015, *26*, 378, doi:10.4103/0970-9290.167628.
170. Venkatesan, K.; Kailasam, V.; Padmanabhan, S. Evaluation of Titanium Dioxide Coating on Surface Roughness of Nickel-Titanium Archwires and Its Influence on Streptococcus Mutans Adhesion and Enamel Mineralization: A Prospective Clinical Study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 2020, *158*, 199–208, doi:10.1016/J.AJODO.2019.07.019.
171. Normando, D.; Araújo, A.M. De; Marques, I.D.S.V.; Barroso Tavares Dias, C.G.; Miguel, J.A.M. Archwire Cleaning after Intraoral Ageing: The Effects on Debris, Roughness, and Friction. *Eur J Orthod* 2013, *35*, 223–229, doi:10.1093/EJO/CJR104.
172. Wichai, W.; Isarapatanapong, R.; Anuwongnukroh, N.; Dechkunakorn, S. Grain Structure and Surface Roughness of Four Commercial NiTi Orthodontic Archwires. *Solid State Phenomena* 2017, *266*, 257–263, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.266.257.

173. Amini, F.; Rakhshan, V.; Pousti, M.; Rahimi, H.; Shariati, M.; Aghamohamadi, B. Variations in Surface Roughness of Seven Orthodontic Archwires: An SEM-Profilometry Study. *Korean J Orthod* 2012, *42*, 129, doi:10.4041/KJOD.2012.42.3.129.
174. Ren, B.; Liu, Z.X.; Shi, L.; Cai, B.; Wang, M.X. Structure and Properties of (AlCrMnMoNiZrB 0.1)<sub>N</sub> x Coatings Prepared by Reactive DC Sputtering. *Appl Surf Sci* 2011, *257*, 7172–7178, doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.083.
175. Ren, B.; Shen, Z.; Liu, Z. Structure and Mechanical Properties of Multi-Element (AlCrMnMoNiZr)<sub>N</sub> x Coatings by Reactive Magnetron Sputtering. *J Alloys Compd* 2013, *560*, 171–176, doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.148.
176. Yoshikawa, D.K.; Burstone, C.J.; Goldberg, A.J.; Morton, J. Flexure Modulus of Orthodontic Stainless Steel Wires. *J Dent Res* 1981, *60*, 139–145, doi:10.1177/00220345810600020801.
177. Qadir A.; Shahim Atta Ullah A.; Rashid S. Effect of Heat Treatment on Stainless Steel Orthodontic Wire. *Pakistan Oral & Dental Journal* 2020, *40*, 174–177.
178. Sepúlveda, C.H.; Gontijo, S.M. de L.; Santos, L. de A.; Drummond, A.F.; de Menezes, L.F.S.; Neves, L.S.; França, E.C. Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of CrNi Stainless Steel Orthodontic Wires. *Dental Press J Orthod* 2019, *24*, 68, doi:10.1590/2177-6709.24.1.068-073.OAR.
179. Daems, J.; Celis, J.P.; Willems, G. Morphological Characterization of As-Received and in Vivo Orthodontic Stainless Steel Archwires. *Eur J Orthod* 2009, *31*, 260–265, doi:10.1093/EJO/CJN104.
180. Bączela, J.J.; Borak, B.; Sobieszczęńska, B.; Walczuk, U.; Detyna, J.; Sarul, M. In Vitro Evaluation of Stainless Steel Orthodontic Wires Coated with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:Ag for Their Anti-Adhesive and Antibacterial Efficacy against Streptococcus Mutans in a Sucrose-Enriched Environment. *Materials Science- Poland* 2023, *41*, 78–94, doi:10.2478/MSP-2023-0047.
181. Bowen, W.H. Do We Need to Be Concerned about Dental Caries in the Coming Millennium? . *Crit Rev Oral Biol Med* 2002, *13*, 126–131.
182. Lemos, J.A.; Palmer, S.R.; Zeng, L.; Wen, Z.T.; Kajfasz, J.K.; Freires, I.A.; Abranches, J.; Brady, L.J. The Biology of Streptococcus Mutans. *Microbiol Spectr* 2019, *7*, doi:10.1128/MICROBIOLSPEC.GPP3-0051-2018.
183. Słonik, K.; Mikulewicz, M.; Sarul, M. Influence of Aesthetic Archwire Coatings on Bacterial Adhesion. *Coatings* 2022, *12*, doi:10.3390/COATINGS12081120.

184. Takahashi, N.; Nyvad, B. Caries Ecology Revisited: Microbial Dynamics and the Caries Process. *Caries Res* 2008, *42*, 409–418, doi:10.1159/000159604.
185. Decker, E.M.; Klein, C.; Schwindt, D.; Von Ohle, C. Metabolic Activity of Streptococcus Mutans Biofilms and Gene Expression during Exposure to Xylitol and Sucrose. *Int J Oral Sci* 2014, *6*, 195–204, doi:10.1038/IJOS.2014.38.
186. Colby, S.M.; Russell, R.R.B. Sugar Metabolism by Mutans Streptococci. *J Appl Microbiol* 1997, *83*, 80S-88S, doi:10.1046/J.1365-2672.83.S1.9.X.
187. Boyd, J.D.; Korotkova, N.; Grady, M.E. Adhesion of Biofilms on Titanium Measured by Laser-Induced. *Exp Mech* 2019, *59*, 1275, doi:10.1007/S11340-018-00458-Z.
188. Özyıldız, F.; Uzel, A.; Hazar, A.S.; Güden, M.; Ölmez, S.; Aras, I.; Karaboz, I. Photocatalytic Antimicrobial Effect of TiO<sub>2</sub> Anatase Thin-Film-Coated Orthodontic Arch Wires on 3 Oral Pathogens. *Turkish Journal of Biology* 2014, *38*, 289–295, doi:10.3906/biy-1308-43.
189. Özyıldız, F.; Güden, M.; Uzel, A.; Karaboz, I.; Akil, O.; Bulut, H. Antimicrobial Activity of TiO<sub>2</sub> -Coated Orthodontic Ceramic Brackets against Streptococcus Mutans and Candida Albicans. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2010, *15*, 680–685, doi:10.1007/S12257-009-3005-4.
190. Espinosa-Cristóbal, L.F.; López-Ruiz, N.; Cabada-Tarín, D.; Reyes-López, S.Y.; Zaragoza-Contreras, A.; Constandse-Cortéz, D.; Donohué-Cornejo, A.; Tovar-Carrillo, K.; Cuevas-González, J.C.; Kobayashi, T. Antiadherence and Antimicrobial Properties of Silver Nanoparticles against Streptococcus Mutans on Brackets and Wires Used for Orthodontic Treatments. *J Nanomater* 2018, *2018*, doi:10.1155/2018/9248527.
191. Nafarrate-Valdez, R.A.; Martínez-Martínez, R.E.; Zaragoza-Contreras, E.A.; Áyala-Herrera, J.L.; Domínguez-Pérez, R.A.; Reyes-López, S.Y.; Donohue-Cornejo, A.; Cuevas-González, J.C.; Loyola-Rodríguez, J.P.; Espinosa-Cristóbal, L.F. Anti-Adherence and Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles against Serotypes C and K of Streptococcus Mutans on Orthodontic Appliances. *Medicina* 2022, *Vol. 58*, Page 877 2022, *58*, 877, doi:10.3390/MEDICINA58070877.

## SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1 Stały aparat ortodontyczny: a) zamki ortodontyczne; b) łuk ortodontyczny; c) pierścień ortodontyczny [3] .....	18
Rys. 2 Klasyfikacja technik powlekania cienkowarstwowego [22].....	21
Rys. 3 Techniki przetwarzania PVD obejmujące kategorie naparowywania próżniowego (a), napyłania jonowego w środowisku plazmowym (b i c) oraz w próżni (d), osadzania jonowego w środowisku plazmowym ze źródłem naparowywania termicznego (e), ze źródłem napyłania jonowego (f) i ze źródłem naparowywania łukowego (g) oraz osadzania wspomaganego jonami (IBAD) (h) [26] .....	23
Rys. 4 Schemat chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [36] .....	25
Rys. 5 Etapy metody zol-żel [51].....	27
Rys. 6 Analiza skaningowej mikroskopii elektronowej <i>Streptococcus mutans</i> i <i>Porphyromonas gingivalis</i> [55].....	34
Rys. 7 Trzypunktowa próba zginania - schemat; A - ekran termiczny, B - węglębnik, C - próbka drutu, D - punkty podparcia, E - czujnik temperatury, F - regulator temperatury obiegu gorącego powietrza [12,153].....	46
Rys. 8 Ugięcie łuku ortodontycznego zamontowanego na 4 zamkach ortodontycznych z ostrzem 1 mm [156] .....	49
Rys. 9 Pozycja łuku w szczelinie zamka: pozycja początkowa (po lewej), maksymalne przemieszczenie drutu i punkty kontaktu - obszary największego zużycia ściierającego (po prawej) [153].....	50
Rys. 10 Łuki ortodontyczne ze stali nierdzewnej producenta Adenta GmbH .....	55
Rys. 11 Procedura nanoszenia hydrolizatu na łuki ortodontyczne.....	57
Rys. 12 Procedura suszenia i wygrzewania łuków ortodontycznych z naniesioną powłoką. 57	
Rys. 13 Miejsca na łuku ortodontycznym, w którym przeprowadzono pomiary chropowatości (zaznaczone w okręgach) .....	60
Rys. 14 Przykład pomiaru chropowatości powierzchni wybranej próbki.....	60

Rys. 15 Ilustracja pracy urządzenia do pięciopunktowego testu zginania: A - próbka łuku ortodontycznego, B - pasywny zamek samoligaturujący, C – wgłębnik .....	62
Rys. 16 Ogólny obraz przekroju warstw ortodontycznych. Linie wskazują miejsca pomiarów grubości.....	63
Rys. 17 Łuki ortodontyczne w stanie wyjściowym bez powłoki (górny po lewej) oraz kolejno wygrzewane w temperaturach 300°C, 500°C oraz 700°C. Powiększenie 10x .....	68
Rys. 18 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (u góry i na dole odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 34 mmmin, wygrzewane w temperaturze 300°C. Powiększenie 10x.....	68
Rys. 19 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (u góry i na dole odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 68 mmmin, wygrzewane w temperaturze 300°C. Powiększenie 10x.....	69
Rys. 20 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 34 mmmin, wygrzewane w temperaturze 500°C. Powiększenie 10x.....	70
Rys. 21 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 68 mmmin , wygrzewane w temperaturze 500°C. Powiększenie 10x.....	70
Rys. 22 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 34 mmmin, wygrzewane w temperaturze 700°C. Powiększenie 10x.....	71
Rys. 23 Łuki ortodontyczne z 2 oraz 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> (po lewej i prawej odpowiednio) nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 68 mmmin, wygrzewane w temperaturze 700°C. Powiększenie 10x.....	71
Rys. 24 Łuki ortodontyczne z 2 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 68 mmmin, wygrzewane w temperaturach 300°C, 500°C oraz 700°C. Powiększenie 10x.....	71
Rys. 25 Łuki ortodontyczne z 3 warstwami powłoki TiO <sub>2</sub> nanoszonej z prędkością wynurzenia próbki 68 mmmin, wygrzewane w temperaturach 300°C, 500°C oraz 700°C. Powiększenie 10x.....	72
Rys. 26 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki TiO <sub>2</sub> (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze 300°C.....	74



- Rys. 27 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki TiO<sub>2</sub> (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze 500°C..... 74
- Rys. 28 Reprezentatywne mikrografy z SEM niepowlekanych (A), powlekanych TiO<sub>2</sub> (B) i powlekanych TiO<sub>2</sub>:Ag (C, D) drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej [168] 75
- Rys. 29 Analiza składu pierwiastkowego próbek wykonana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłoki TiO<sub>2</sub> (2 warstwy) wygrzewanej w temperaturze 500°C..... 75
- Rys. 30 Wykresy typu box-plot uzyskanych wyników chropowatości (współczynnik Ra) dla niepokrytych drutów ortodontycznych SS, drutów powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag .... 78
- Rys. 31 Wykresy typu box-plot uzyskanych wyników modułu sprężystości przy zginaniu (E) dla niepowlekanych, wyżarzonych, powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag drutów SS ..... 80
- Rys. 32 Krzywe siła-przemieszczenie z pięciopunktowych testów zginania dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag ..... 82
- Rys. 33 Porównanie średnich krzywych siła-przemieszczenie z pięciopunktowych testów zginania dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu, łuków powlekanych TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>:Ag ..... 82
- Rys. 34 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej. Morfologia powierzchni:  
**a)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV);  
**b)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV); **c)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **d)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **e)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 10000×; napięcie: 3 kV); **f)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 10000×; napięcie: 3 kV); **g)** niepowlekanych łuków SS (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV); **h)** niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu w temperaturze 500°C (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV) ..... 84
- Rys. 35 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla powłok TiO<sub>2</sub>:Ag oraz TiO<sub>2</sub>. Morfologia powierzchni powłoki: **a)** TiO<sub>2</sub>:Ag (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV); **b)** TiO<sub>2</sub> (powiększenie: 1000×; napięcie: 3 kV); **c)** TiO<sub>2</sub>:Ag (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **d)** TiO<sub>2</sub> (powiększenie: 5000×; napięcie: 3 kV); **e)** TiO<sub>2</sub>:Ag (powiększenie: 10000×; napięcie: 3 kV); **f)** TiO<sub>2</sub> (powiększenie: 10000×; napięcie: 3

	kV); <b>g</b> ) TiO <sub>2</sub> :Ag (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV); <b>h</b> ) TiO <sub>2</sub> (powiększenie: 30000×; napięcie: 3 kV).....	85
Rys. 36	Morfologia przekroju warstw TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag; (powiększenie: 120 000×; napięcie: 5 kV) .....	86
Rys. 37	Wykresy box-plot uzyskanych grubości warstw dla drutów powlekanych TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag.....	88
Rys. 38	Wzory XRD proszków: TiO <sub>2</sub> na dole i TiO <sub>2</sub> modyfikowanego Ag na górze [168]..	89
Rys. 39	Wykresy box-plot porównań wielokrotnych; zmienna zależna poziomów pH dla luków ortodontycznych pokrytych powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag (A), powłoką TiO <sub>2</sub> (B) i tych w stanie pierwotnym (C) po 24, 48 i 96 h bez obciążenia sacharozą [108].....	99
Rys. 40	Wykresy box-plot porównań wielokrotnych; zmienna zależna poziomów pH dla luków ortodontycznych pokrytych powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag (A), powłoką TiO <sub>2</sub> (B) i tych w stanie pierwotnym (C) po 24, 48 i 96 h z obciążeniem sacharozą [180] .....	99
Rys. 41	Wartość pH środowiska śliny bez i z sacharozą (+) dla trzech rodzajów próbek: (A) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag, (B) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> i (C) - druty ortodontyczne bez powłoki. Pomiar wykonano w trzech różnych odstępach czasu: 24 h, 48 h i 96 h [180].....	100
Rys. 42	Wykresy box-plot adhezji do powierzchni trzech rodzajów drutów ortodontycznych: (A) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag, (B) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> i (C) - niepowlekane druty ortodontyczne w różnych warunkach powlekania dla eksperymentów bez i z sacharozą (+) [180].....	103
Rys. 43	Wykresy box-plot populacji bakterii obecnych na próbkach poddanych powłoce TiO <sub>2</sub> :Ag (A), powłoce TiO <sub>2</sub> (B) i próbkach kontrolnych (niepowlekany drut ortodontyczny - C) po 24, 28 i 96 h bez dodatku sacharozy [180] .....	106
Rys. 44	Wykresy box-plot populacji bakterii obecnych na próbkach poddanych powłoce TiO <sub>2</sub> :Ag (A+), powłoce TiO <sub>2</sub> (B+) i próbkach kontrolnych (niepowlekany drut ortodontyczny - C+) po 24, 28 i 96 h z dodatkiem sacharozy [180].....	107
Rys. 45	Obserwacja powierzchni próbek A, B i C przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego Olympus BX51. (A) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag, (B) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> i (C) - niepowlekane druty ortodontyczne Mikroskop fluorescencyjny, powiększenie 400x [108] .....	108
Rys. 46	Reprezentatywne obrazy powierzchni powłok z biofilmami bakterii wytworzonymi w obecności (+) sacharozy. (A) - druty ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> :Ag, (B) - druty	

ortodontyczne z powłoką TiO <sub>2</sub> i (C) - niepowlekane druty ortodontyczne. Mikroskop fluorescencyjny, powiększenie 400x [180].....	109
Rys. 47 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (niepowlekane łuki SS, druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> , druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> :Ag) przy użyciu testu Shapiro-Wilka [180].....	147
Rys. 48 Moc testu ANOVA w odniesieniu do wielkości grupy .....	148
Rys. 49 Moc testu ANOVA w odniesieniu do błędu typu I (alfa).....	149
Rys. 50 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (niepowlekane łuki SS, niepowlekane wyżarzane łuki SS, druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> , druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> :Ag) przy użyciu testu Shapiro-Wilka .....	150
Rys. 51 Moc testu ANOVA w odniesieniu do wielkości grupy .....	151
Rys. 52 Moc testu ANOVA w odniesieniu do błędu typu I (alfa).....	152
Rys. 53 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> , druty SS powlekane TiO <sub>2</sub> :Ag) za pomocą testu Shapiro-Wilka .....	153
Rys. 54 Testy normalności – histogramy. Poziom pH w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108].....	155
Rys. 55 Testy normalności – histogramy. Poziom pH w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180].....	157
Rys. 56 Testy normalności – histogramy. Wyniki posiewów bakterii w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108] .....	158
Rys. 57 Testy normalności – histogramy. Wyniki posiewów bakterii w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180] .....	160
Rys. 58 Testy normalności – histogramy. Wyniki poziomu adhezji w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108] .....	160
Rys. 59 Testy normalności – histogramy. Wyniki poziomu adhezji w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180] .....	161
Rys. 60 Wykresy liczebności prób w funkcji mocy testów i błędu I rodzaju [180] .....	162

## SPIS TABEL

Tabela 1 Podsumowanie badań nad antyadhezyjnymi i antybakteryjnymi właściwościami materiałów ortodontycznych i powłok na elementy ortodontyczne [28].....	39
Tabela 2 Grupy modyfikowanych powierzchniowo drutów ortodontycznych używanych do badań .....	58
Tabela 3 Średnie wartości chropowatości (Ra) zmierzone dla niepowlekanych drutów łukowych SS, drutów powlekanych TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag.....	77
Tabela 4 Test Levene'a jednorodności wariancji .....	77
Tabela 5 Test ANOVA Welcha .....	78
Tabela 6 Wyniki testu post hoc Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej chropowatości powierzchni dla niepokrytego drutu łukowego SS, drutów powlekanych TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag .....	79
Tabela 7 Średnie i odchylenia standardowe wartości maksymalnego obciążenia, naprężenia ściskającego przy maksymalnym obciążeniu i modułu sprężystości przy zginaniu dla niepowlekanych łuków SS, niepowlekanych łuków SS po wyżarzaniu, łuków powlekanych TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag mocowanych za pomocą konwencjonalnych zamków ortodontycznych z metalowymi ligaturami.....	79
Tabela 8 Test Levene'a jednorodności wariancji .....	80
Tabela 9 Analiza wariancji .....	80
Tabela 10 Wyniki testu post hoc Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej modułu sprężystości przy zginaniu (E) dla niepowlekanego, wyżarzonego, powlekanego TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag łuku SS .....	81
Tabela 11 Pomiar grubości warstw TiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub> :Ag z przekroju FIB-SEM .....	87
Tabela 12 Test t-Studenta dla prób niezależnych. Grupa 1: TiO <sub>2</sub> Grupa 2: TiO <sub>2</sub> :Ag.....	87
Tabela 13 Podstawowe statystyki opisowe dla badanych zmiennych ilościowych dla łuków ortodontycznych bez obecności sacharozy [169].....	95
Tabela 14 Podstawowe statystyki opisowe dla badanych zmiennych ilościowych dla łuków ortodontycznych w obecności sacharozy [170].....	96

Tabela 15 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla zmiennej zależnej pH .....	97
Tabela 16 Wyniki analizy wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) dla zmiennej zależnej pH	97
Tabela 17 Wyniki testów post-hoc Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej pH; próby bez obciążenia sacharozą .....	98
Tabela 18 Wyniki testów post-hoc Newmana-Keulsa dla zmiennej zależnej pH; próby z obciążeniem sacharozą .....	98
Tabela 19 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla oceny adhezji powierzchni [170] .....	101
Tabela 20 Wyniki serii jednoczynnikowych analiz wariancji (ANOVA) w schemacie międzygrupowym [170] .....	101
Tabela 21 Wyniki testów post-hoc Newmana-Keulsa.....	102
Tabela 22 Wyniki testu jednorodności wariancji Levene'a dla posiewu bakterii [170].....	103
Tabela 23 Wyniki analizy wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) dla posiewu bakterii [170] .....	104
Tabela 24 Wyniki testów post-hoc Newmana-Keulsa dla posiewu bakterii; próby bez obciążenia sacharozą [169] .....	105
Tabela 25 Wyniki testów post-hoc Newmana-Keulsa dla posiewu bakterii; próby obciążone sacharozą [170] .....	105
Tabela 26 Statystyki opisowe (wszystkie grupy) [170].....	147
Tabela 27 Statystyki opisowe (wartości zagregowane dla poszczególnych grup) [170] .....	147
Tabela 28 Moc testu dla oceny chropowatości powierzchni [170] .....	148
Tabela 29 Statystyki opisowe (wszystkie grupy) .....	150
Tabela 30 Statystyki opisowe (wartości zagregowane dla poszczególnych grup).....	151
Tabela 31 Obliczanie mocy testu dla pięciopunktowego testu zginania .....	151

## DOROBEK NAUKOWY

1. **J. Bącela**, B. Borak, B. Sobieszcańska, U. Walczuk, J. Detyna, M. Sarul, *In vitro evaluation of stainless steel orthodontic wires coated with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:Ag for their anti-adhesive and antibacterial efficacy against Streptococcus mutans in a sucrose-enriched environment*. Materials Science-Poland 2024, 41(4):78-94, IF: 1,1.  
Mój udział w publikacji: cel i koncepcja badań, przeprowadzenie szczegółowego przeglądu literatury dotyczącej funkcjonalnych powłok stosowanych w łukach ortodontycznych; analiza i synteza zebranych danych naukowych, opracowanie struktury i organizacji artykułu, przygotowanie tekstu manuskryptu, przygotowaniu materiałów graficznych, tabel i wizualizacji (rys. 1, tab. 1, 2 i 3), współpraca z innymi autorami w celu zapewnienia spójności i wysokiej jakości publikacji.
2. **J. Bącela**, Z. Kielan-Grabowska, B. Borak, B. Sobieszcańska, U. Walczuk, J. Detyna, B. Kawala, A. Zięty, M. Sarul, *Antiadherent and antibacterial properties of TiO<sub>2</sub>-coated and TiO<sub>2</sub>:Ag-coated stainless steel orthodontic wires against S. mutans bacteria*, Acta of Bioengineering and Biomechanics vol. 24, no. 3, 2022, 108-118, doi: 10.37190/ABB-02109-2022-03, IF: 1,3  
Mój udział w publikacji: cel i koncepcja badań, przygotowanie materiałów (łuków ortodontycznych) do nałożenia powłoki; opracowanie składu i przygotowanie dwóch hydrolizatów za pomocą metody zol-żel oraz nałożenie dwóch warstw powłok na łuki ortodontyczne; przeprowadzenie badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz XRD; analiza wyników badań zilustrowanych na rys.3 i 4, opracowanie wyników z wymienionych badań; przygotowanie tekstu manuskryptu, dyskusji i wniosków.
3. Z. Kielan-Grabowska, **J. Bącela**, A. Zięty, W. Seremak, M. Gawlik-Maj, B. Kawala, B. Borak, J. Detyna, M. Sarul, *Improvement of properties of stainless steel orthodontic archwire using TiO<sub>2</sub>:Ag coating*, Symmetry 13(9):1734, 1-11, 2021, doi: 10.3390/sym13091734, IF: 2,95

Mój udział w publikacji: cel i koncepcja badań, przygotowanie materiałów (łuków ortodontycznych) do nałożenia powłok; przygotowanie hydrolizatów za pomocą metody zol-żel oraz nałożenie dwóch warstw powłok na łuki ortodontyczne; przygotowanie próbek do badań mikrobiologicznych; analiza wyników badań zilustrowanych na rys.1, 3 i 4 oraz w tab. 2, 3, 4 i 5; opracowanie wyników badań; przygotowanie tekstu manuskryptu, dyskusji i wniosków.

4. **J. Bącela**, M. Łabowska, J. Detyna, A.E. Zięty, I. M. Michalak Functional coatings for orthodontic archwires - a review. *Materials*. 2020, vol. 13, nr 15, art. 3257, s. 1-26, IF: 3,7

Mój udział w publikacji: cel i koncepcja badań, przygotowanie materiałów do nałożenia powłok; przygotowanie hydrolizatów za pomocą metody zol-żel oraz nałożenie dwóch warstw powłok na łuki ortodontyczne; przygotowanie próbek do badań mikrobiologicznych; analiza wyników badań zilustrowanych na rys.1, 2 i 4 oraz w tab. 2; opracowaniu wyników badań; przygotowanie tekstu manuskryptu, dyskusji i wniosków; przygotowanie materiałów dodatkowych z wynikami analizy statystycznej.

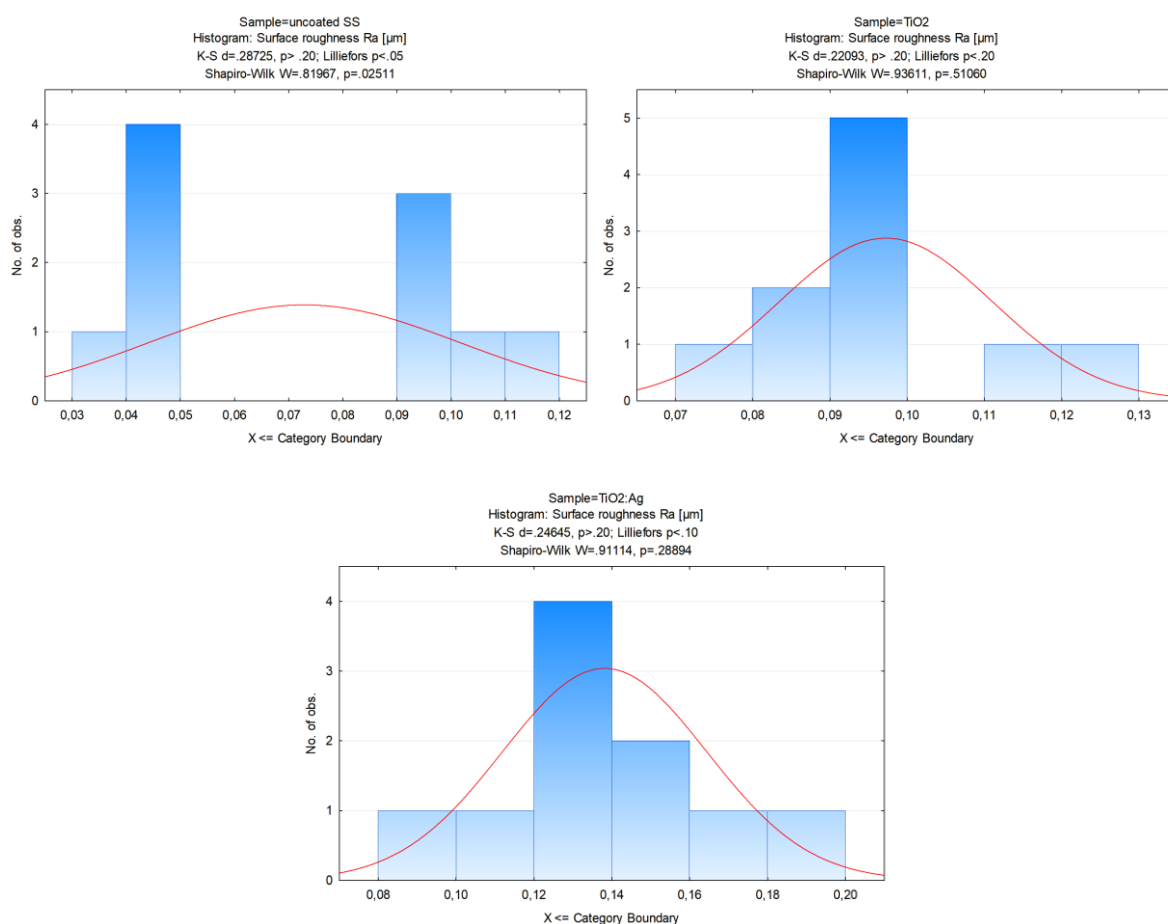
5. Conference presentation on 11 Sympozjum "Współczesna Myśl Techniczna w Naukach Medycznych i Biologicznych,, we Wrocławiu, 18-19.11.2022 r., **J. Bącela** *Ocena właściwości antyadhezyjnych i antybakteryjnych drutów ortodontycznych ze stali nierdzewnej pokrytych  $TiO_2$  i  $TiO_2:Ag$  wobec bakterii *Streptococcus mutans**, Oddział Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, 2022. s. 26-29.
6. Anna E. Zięty, Beata Borak, **Justyna Bącela**, Natalia Szczerbakowicz, Jerzy Detyna, , Marta Gawlik, Zofia Kielan, Michał Sarul *Potencjalne możliwości zastosowania powłok funkcjonalnych do ochrony antybakteryjnej elementów aparatów ortodontycznych*. *Współczesna myśl techniczna w naukach medycznych i biologicznych: X sympozjum, Wrocław, 14-15 czerwca 2019 roku: materiały konferencyjne*. Wrocław: Oddział Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, cop. 2019. s. 137-139.

## **ZALĄCZNIKI**



# Załącznik 1: Ocena normalności rozkładu i obliczeń mocy dla chropowatości powierzchni, pięciopunktowego testu zginania oraz topografii i grubości powierzchni

## 1. Ocena chropowatości powierzchni



Rys. 47 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (niepowlekanie łuki SS, druty SS powlekanie TiO<sub>2</sub>, druty SS powlekanie TiO<sub>2</sub>:Ag) przy użyciu testu Shapiro-Wilka [180]

Tabela 26 Statystyki opisowe (wszystkie grupy) [180]

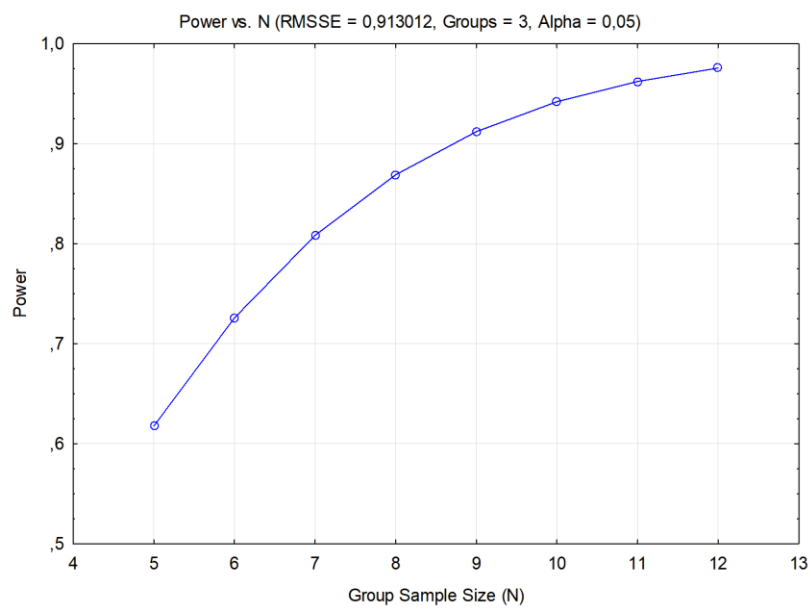
Zmienna	Statystyki opisowe dla wszystkich grup				
	N	Średnia	Minimum	Maximum	Odchyl. standard
Chropowatość powierzchni Ra [µm]	30	0,10	0,039	0,19	0,036

Tabela 27 Statystyki opisowe (wartości zagregowane dla poszczególnych grup) [180]

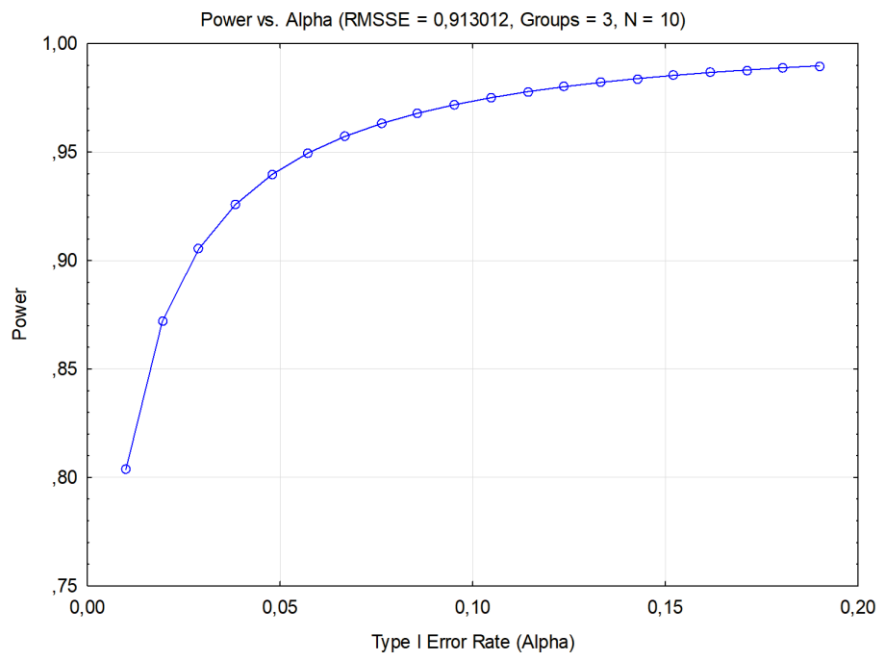
Zmienna	Łuk	Zagregowane wyniki: Statystyki opisowe				
		N	Średnia	Minimum	Maximum	Odchyl. standard
Chropowatość powierzchni Ra [µm]	niepowlekanie SS	10	0,073	0,039	0,11	0,029
	TiO <sub>2</sub>	10	0,097	0,075	0,12	0,014
	TiO <sub>2</sub> :Ag	10	0,14	0,099	0,19	0,026

Tabela 28 Moc testu dla oceny chropowatości powierzchni [180]

<b>Obliczanie mocy</b>	
<b>ANOVA 1-way. Efekty stałe</b>	
	Wartość
<b>Liczba grup</b>	3
<b>Grupa Wielkość próby (N)</b>	10
<b>RMSSE</b>	0,91
<b>Parametr niecentryczności (Delta)</b>	16,67
<b>Współczynnik błędu typu I (alfa)</b>	0,05
<b>Efekt Df</b>	2
<b>Błąd Df</b>	27
<b>Wartość krytyczna F</b>	3,35
<b>Moc</b>	<b>0,94</b>

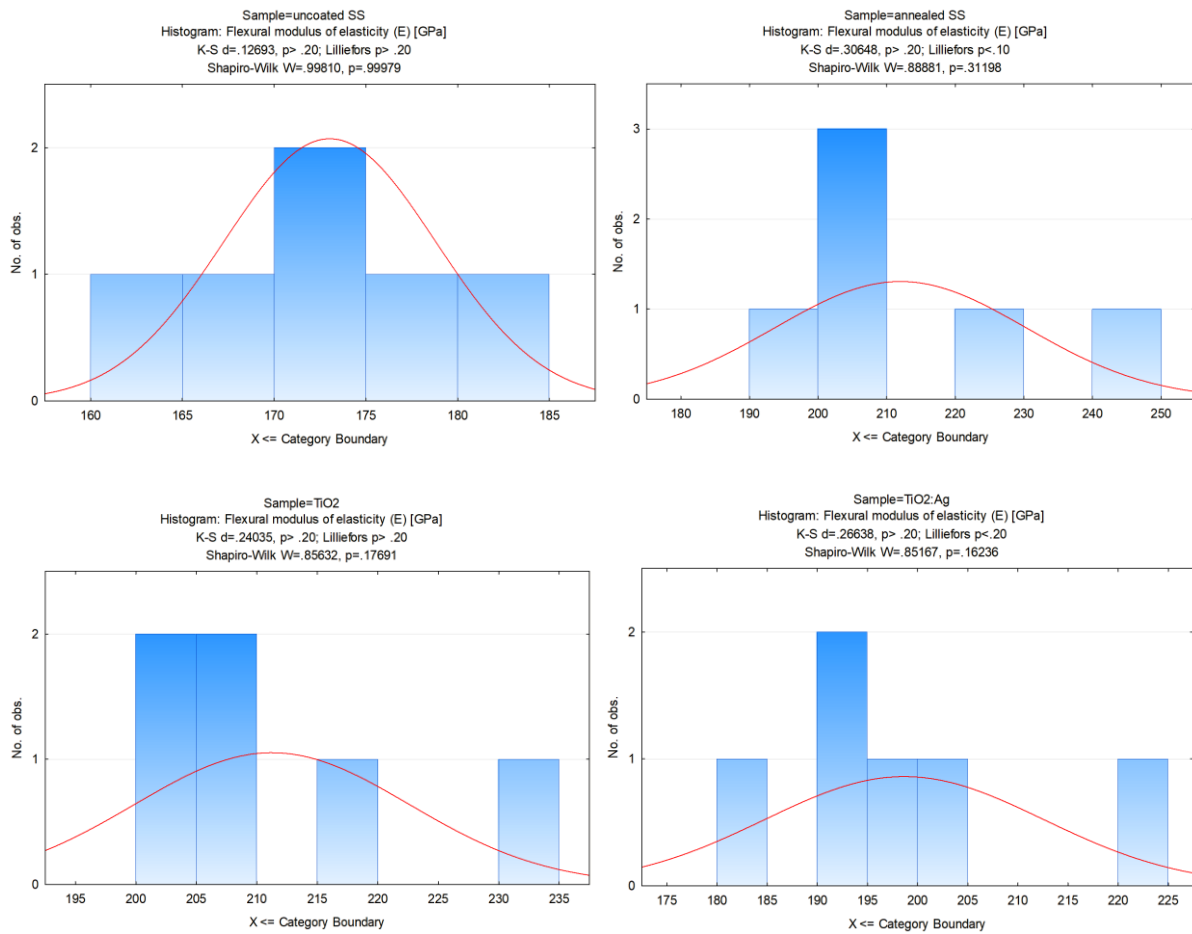


Rys. 48 Moc testu ANOVA w odniesieniu do wielkości grupy



Rys. 49 Moc testu ANOVA w odniesieniu do błędu typu I (alfa)

## 2. Test pięciopunktowego zginania



Rys. 50 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (niepowlekane łuki SS, niepowlekane wyżarzane łuki SS, druty SS powlekane TiO<sub>2</sub>, druty SS powlekane TiO<sub>2</sub>:Ag) przy użyciu testu Shapiro-Wilka

Tabela 29 Statystyki opisowe (wszystkie grupy)

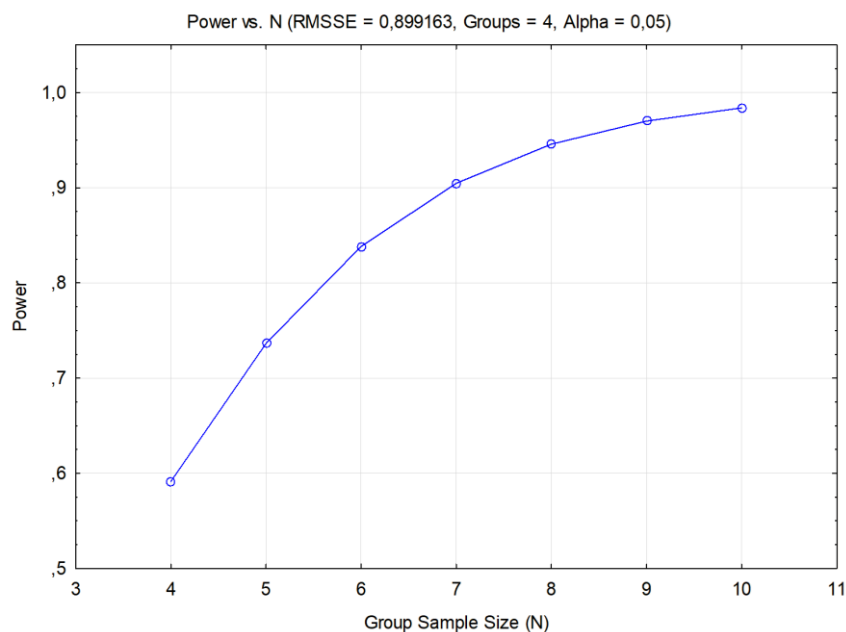
Zmienna	Statystyki opisowe dla wszystkich grup				
	N	Średnia	Minimum	Maximum	Odchyl. standard
Moduł sprężystości przy zginaniu (E) [GPa]	24	198,74	164,50	240,95	20,24

Tabela 30 Statystyki opisowe (wartości zagregowane dla poszczególnych grup)

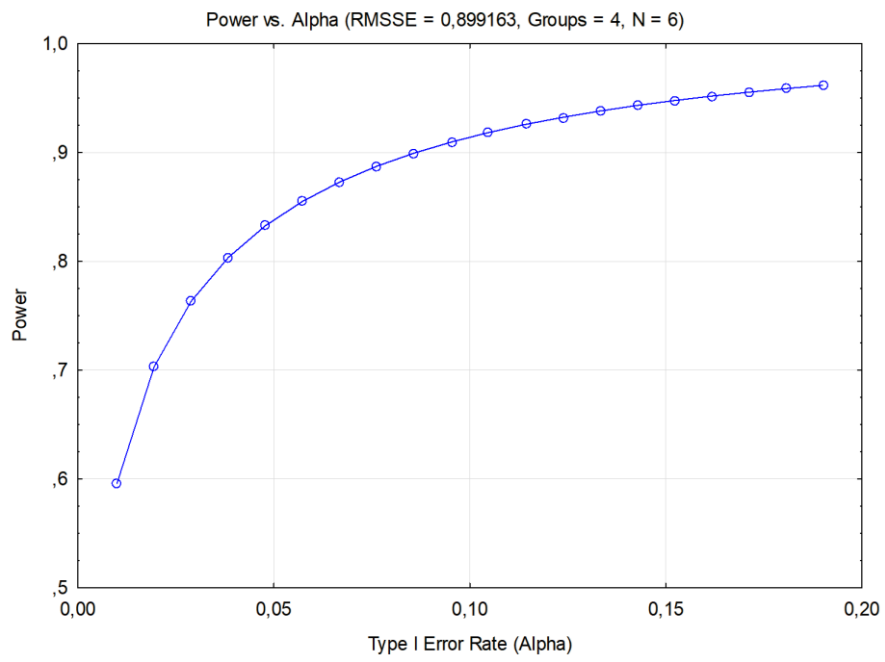
Zmienna	Zbiórce statystyki opisowe wyników					
	Łuk	N	Średnia	Minimum	Maximum	Odchyl. standard
Moduł sprężystości przy zginaniu (E) [GPa]	niepowlekane SS	6	173,03	164,50	181,37	5,78
	niepowlekane SS wyżarzane	6	212,02	192,59	240,95	18,32
	TiO <sub>2</sub>	6	211,24	201,08	232,14	11,37
	TiO <sub>2</sub> :Ag	6	198,67	183,83	224,66	13,91

Tabela 31 Obliczanie mocy testu dla pięciopunktowego testu zginania

Obliczanie mocy ANOVA 1-way. Efekty stałe	
	Wartość
Liczba grup	4
Grupa Wielkość próby (N)	6
RMSSE	0,89
Parametr niecentryczności (Delta)	14,56
Współczynnik błędu typu I (alfa)	0,05
Efekt Df	3
Błąd Df	20
Wartość krytyczna F	3,09
Moc	<b>0,8383</b>

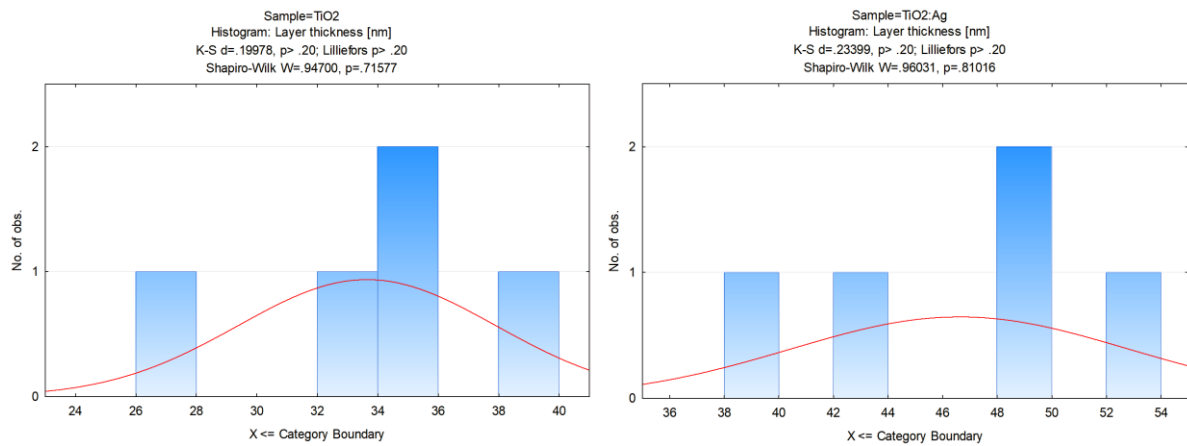


Rys. 51 Moc testu ANOVA w odniesieniu do wielkości grupy



Rys. 52 Moc testu ANOVA w odniesieniu do błędu typu I (alfa)

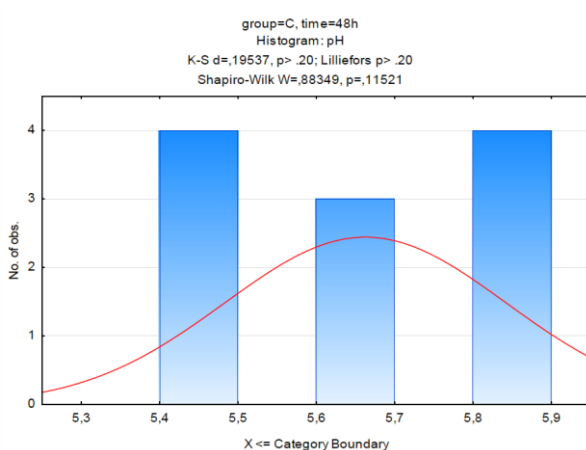
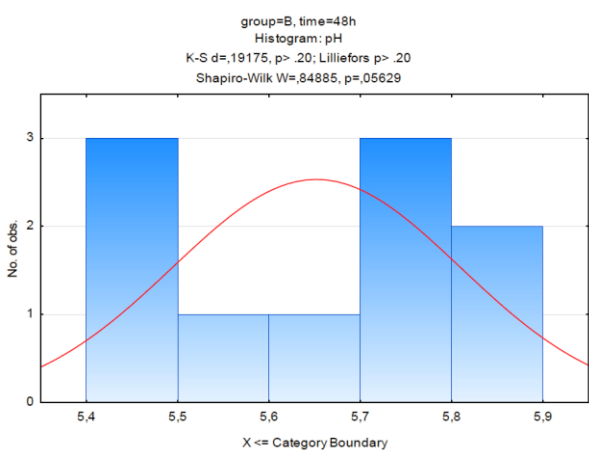
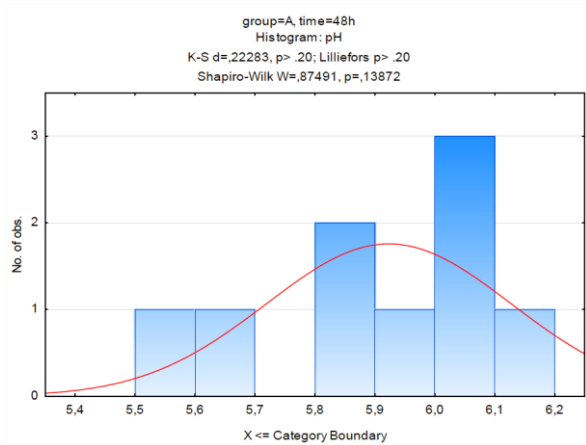
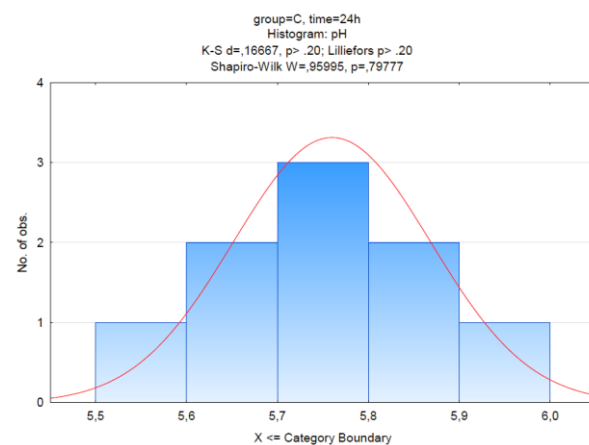
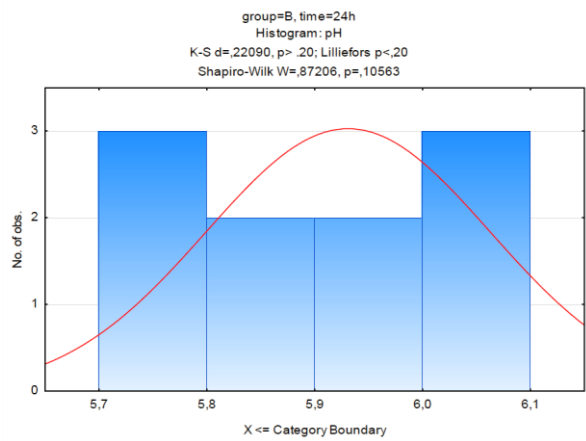
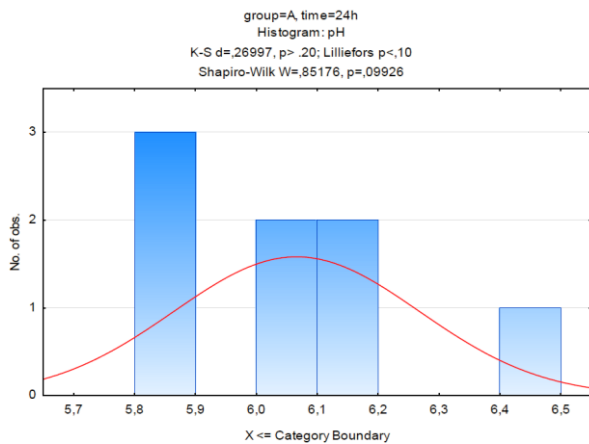
### 3. Grubość warstw



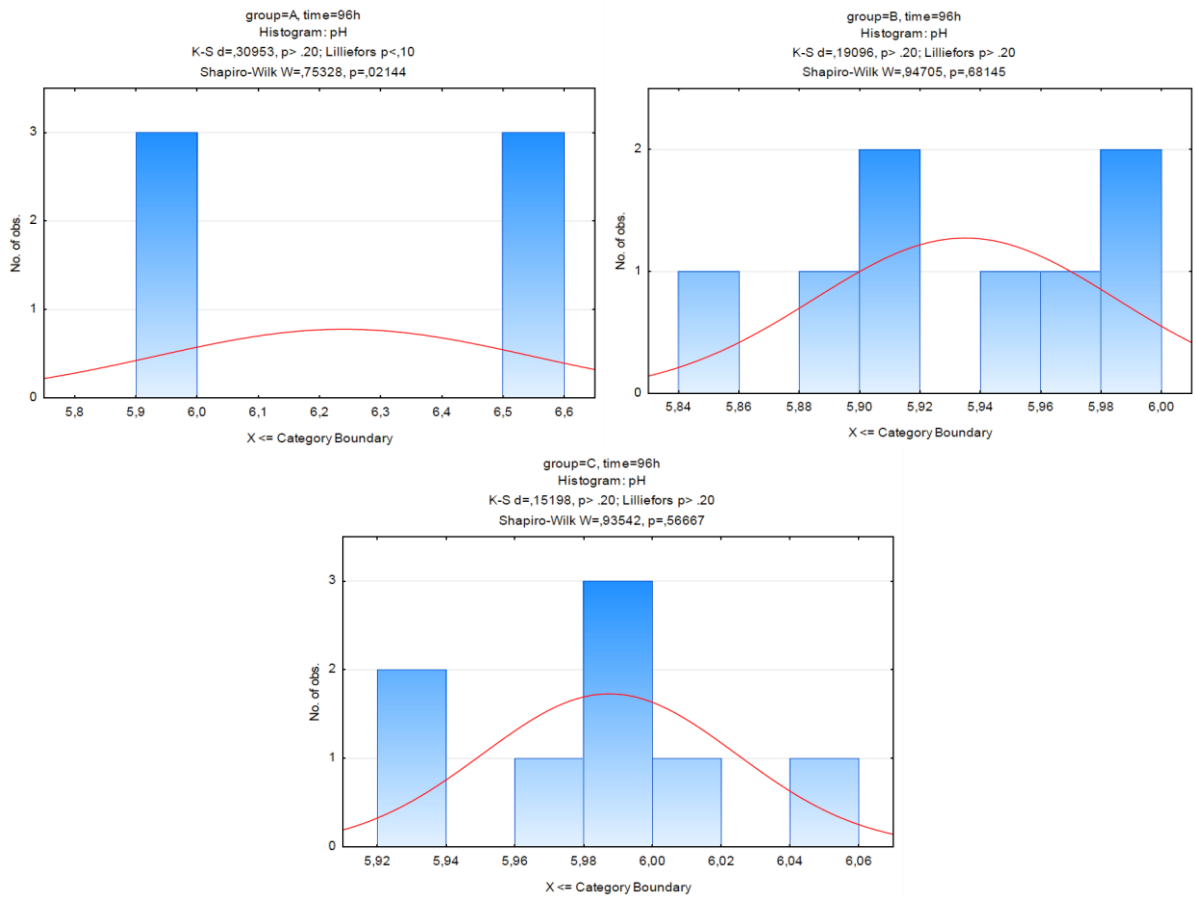
Rys. 53 Ocena normalności rozkładu badanych zmiennych (druty SS powlekane TiO<sub>2</sub>, druty SS powlekane TiO<sub>2</sub>:Ag) za pomocą testu Shapiro-Wilka

## Załącznik 2: Histogramy poziomu pH, adhezji oraz wyników posiewów w zależności od zastosowanej powłoki

### 1. Histogramy poziomu pH w zależności od zastosowanej powłoki (bez sacharozy)

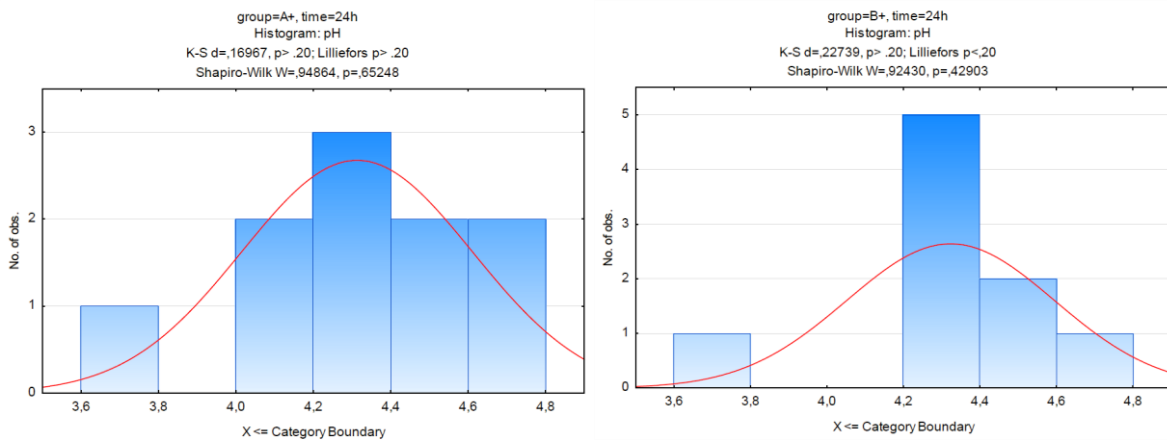


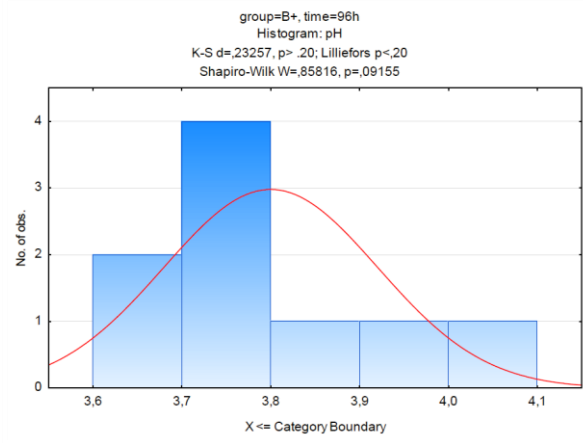
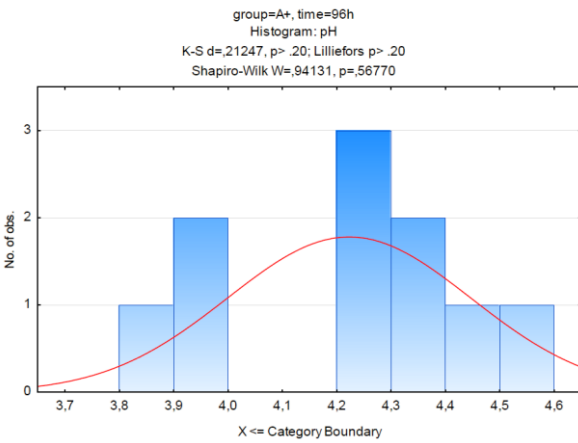
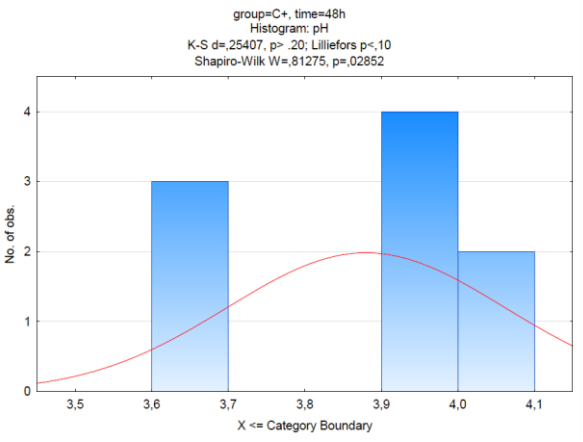
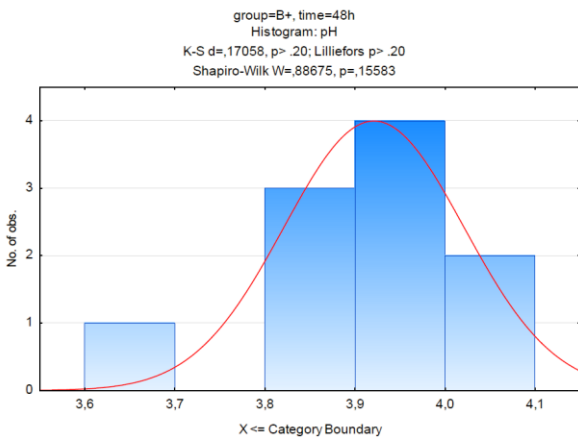
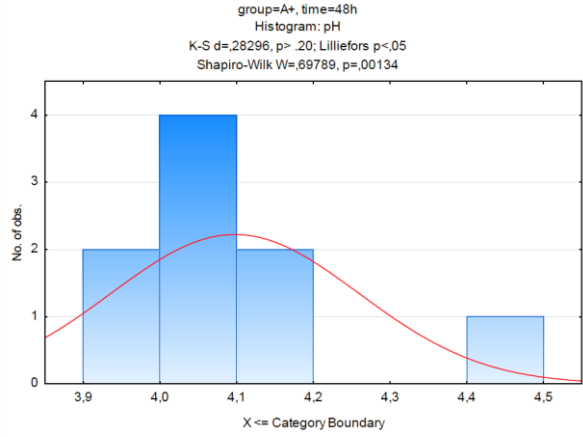
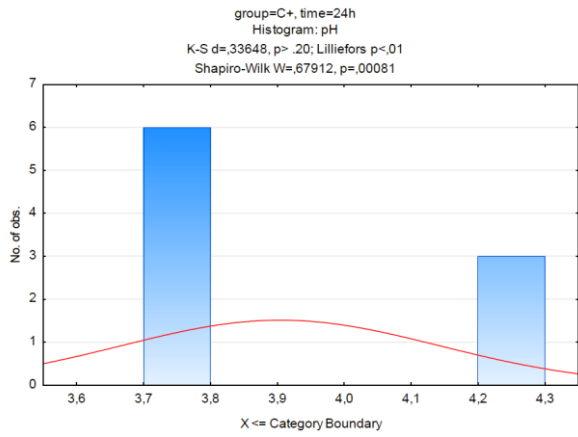


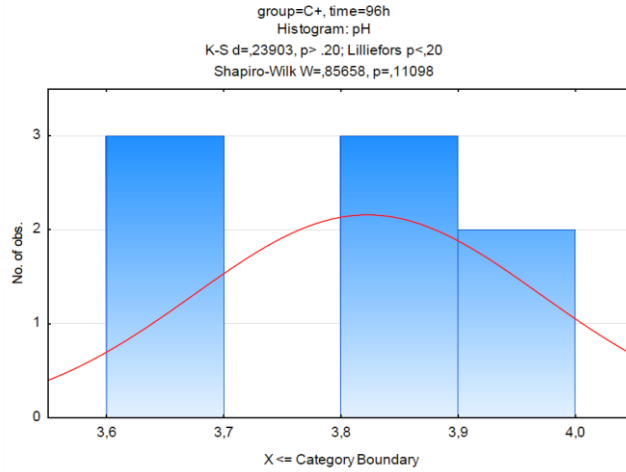


Rys. 54 Testy normalności – histogramy. Poziom pH w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108]

## 2. Histogramy poziomu pH w zależności od zastosowanej powłoki (z sacharozą)

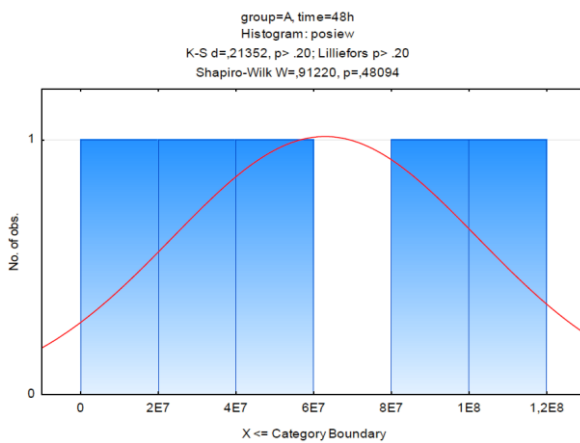
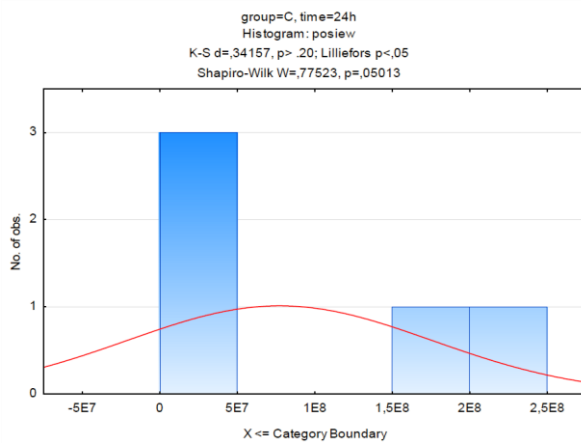
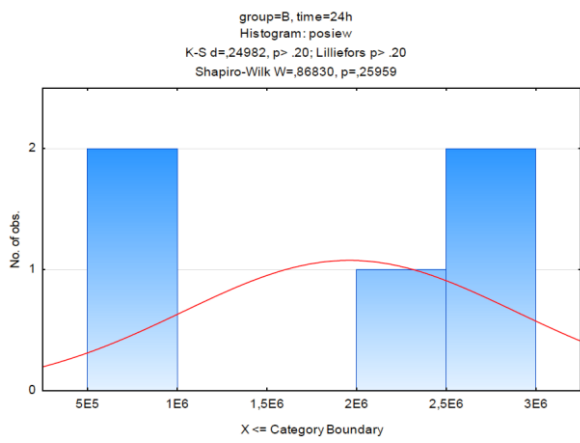
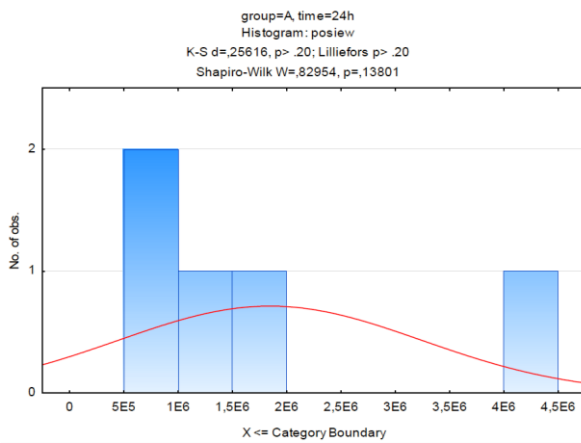


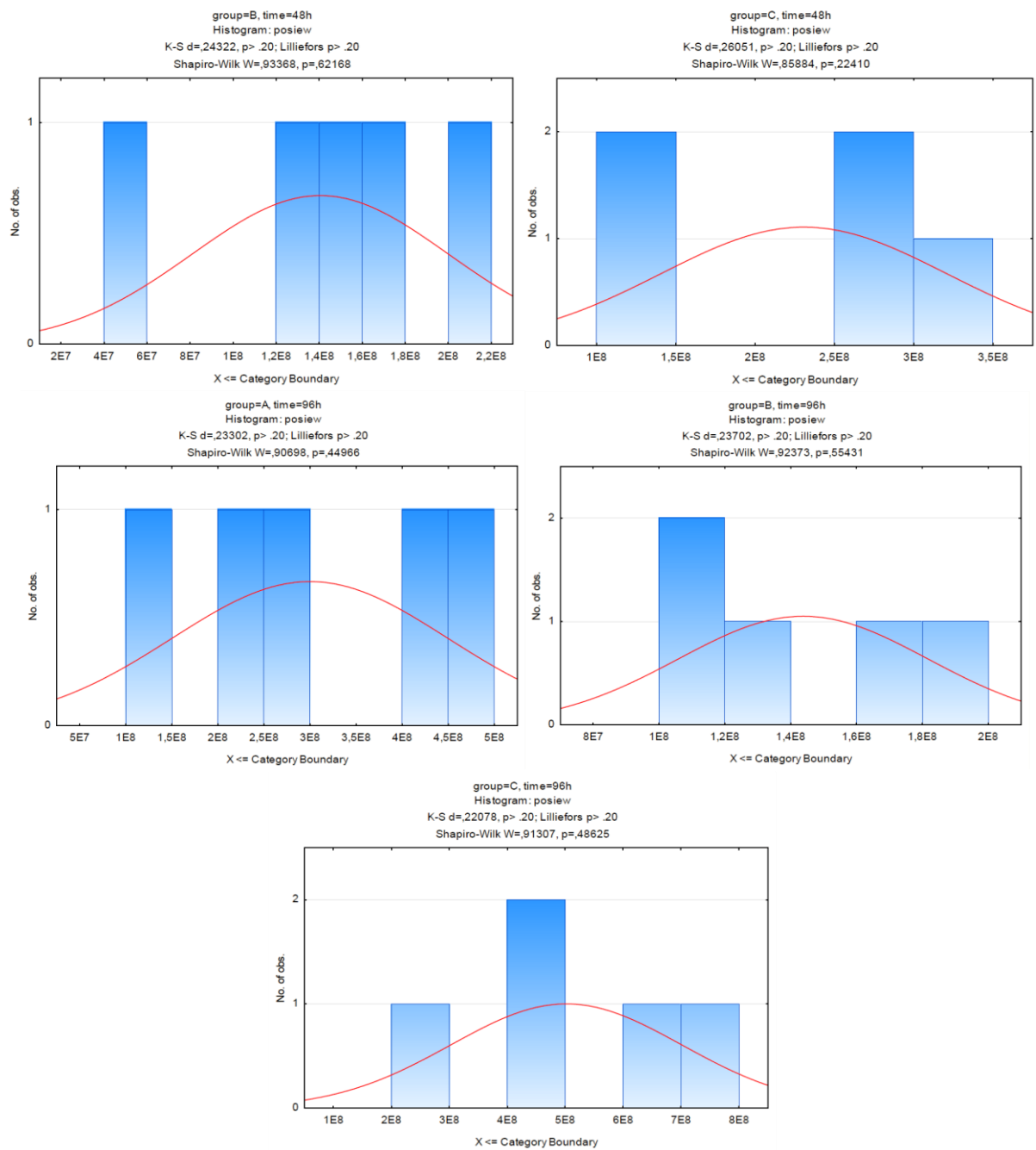




Rys. 55 Testy normalności – histogramy. Poziom pH w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180]

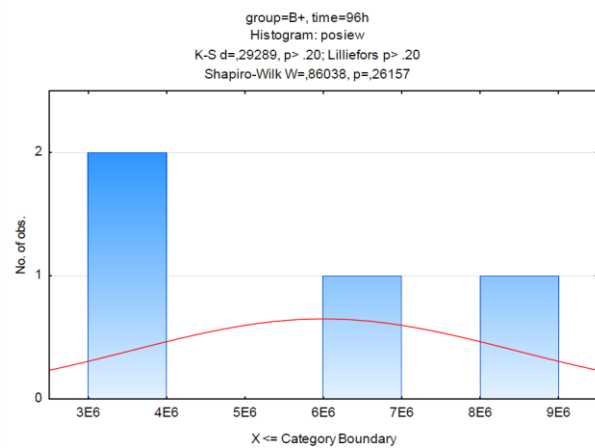
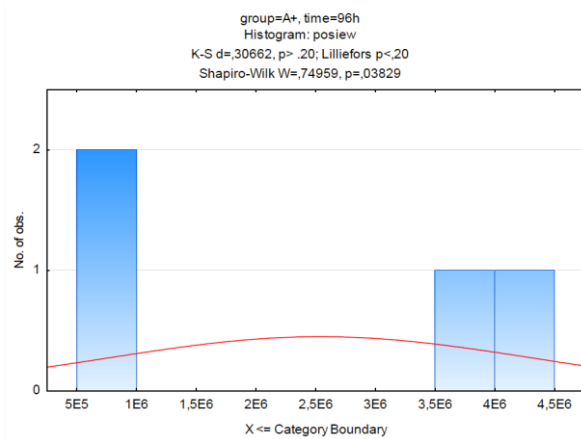
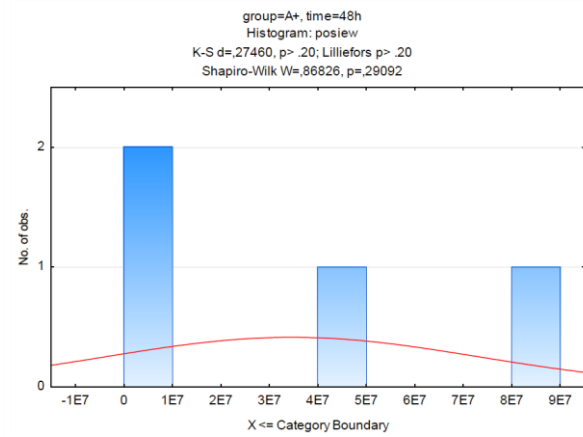
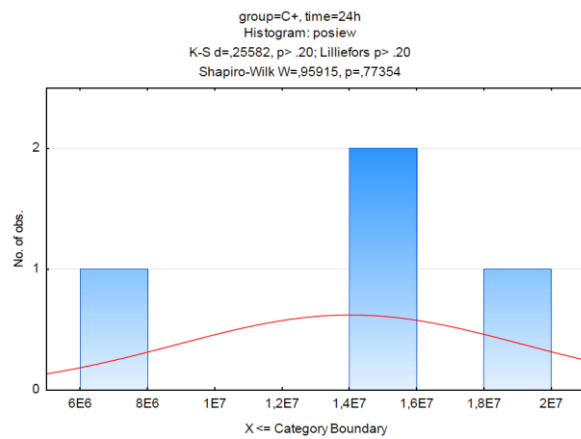
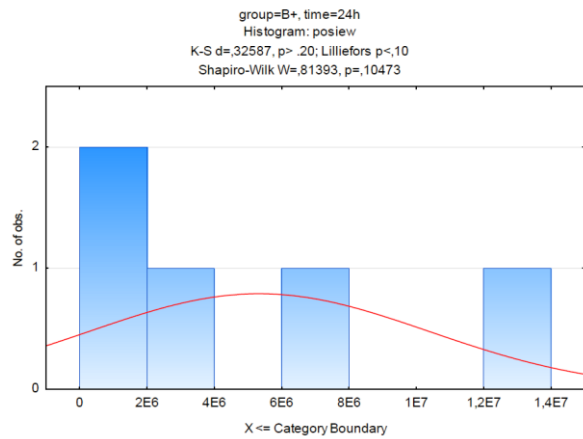
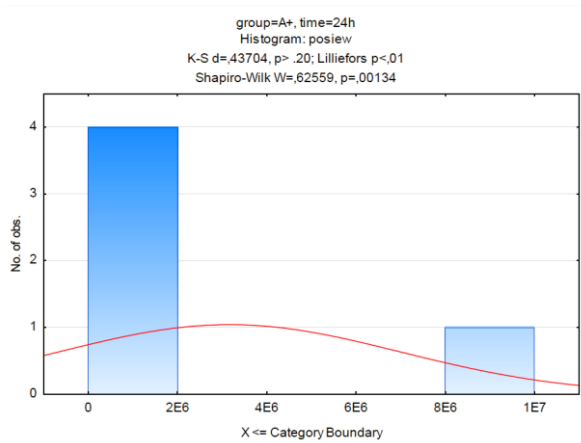
### 3. Histogramy wyników posiewów w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy)

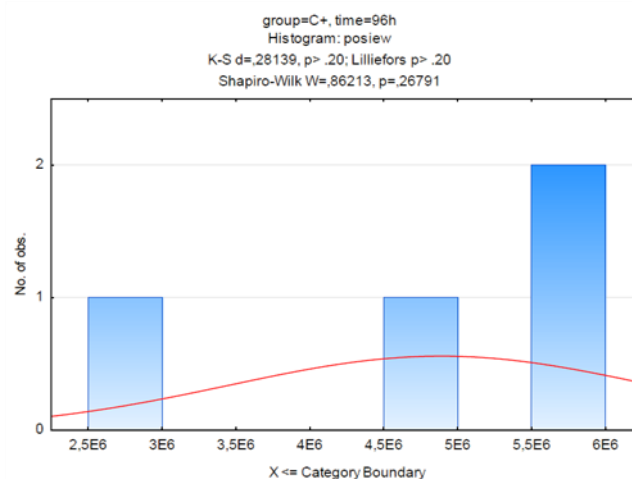




Rys. 56 Testy normalności – histogramy. Wyniki posiewów bakterii w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108]

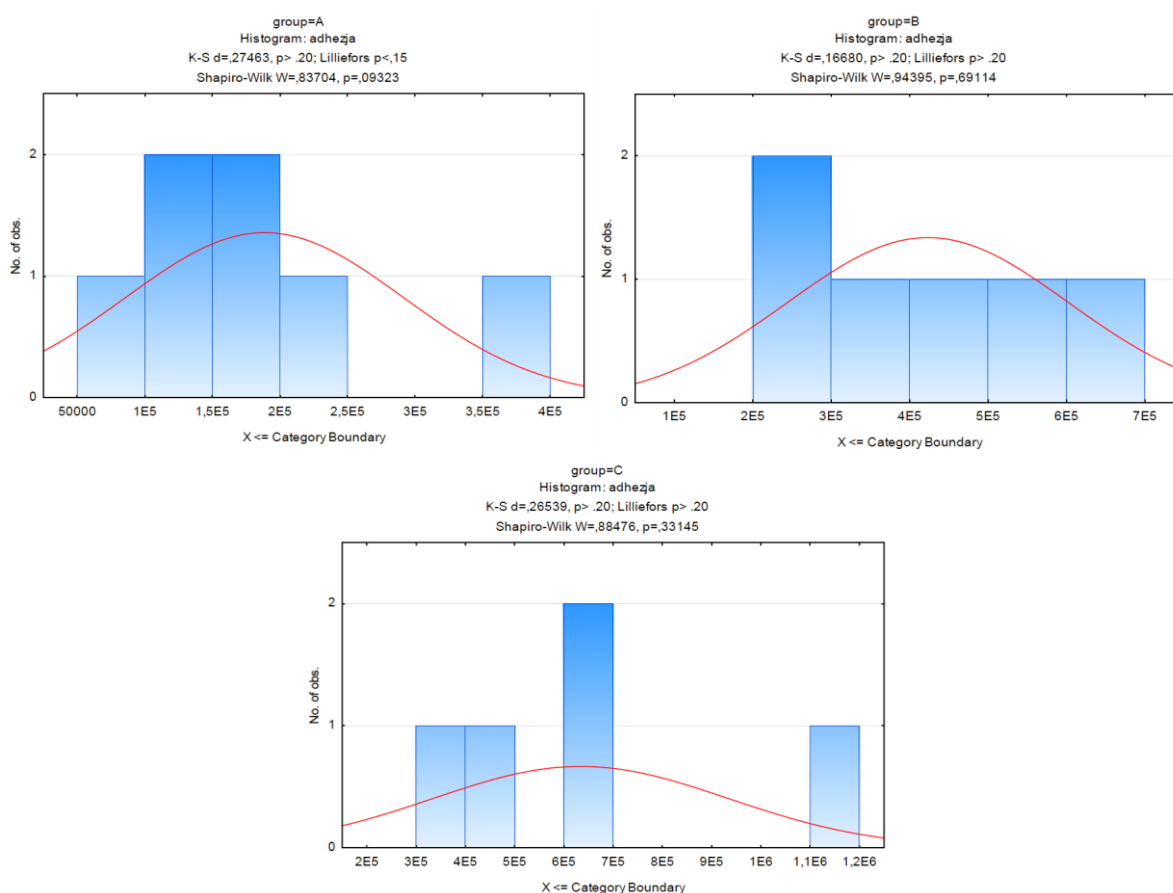
#### 4. Histogramy wyników posiewów w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą)





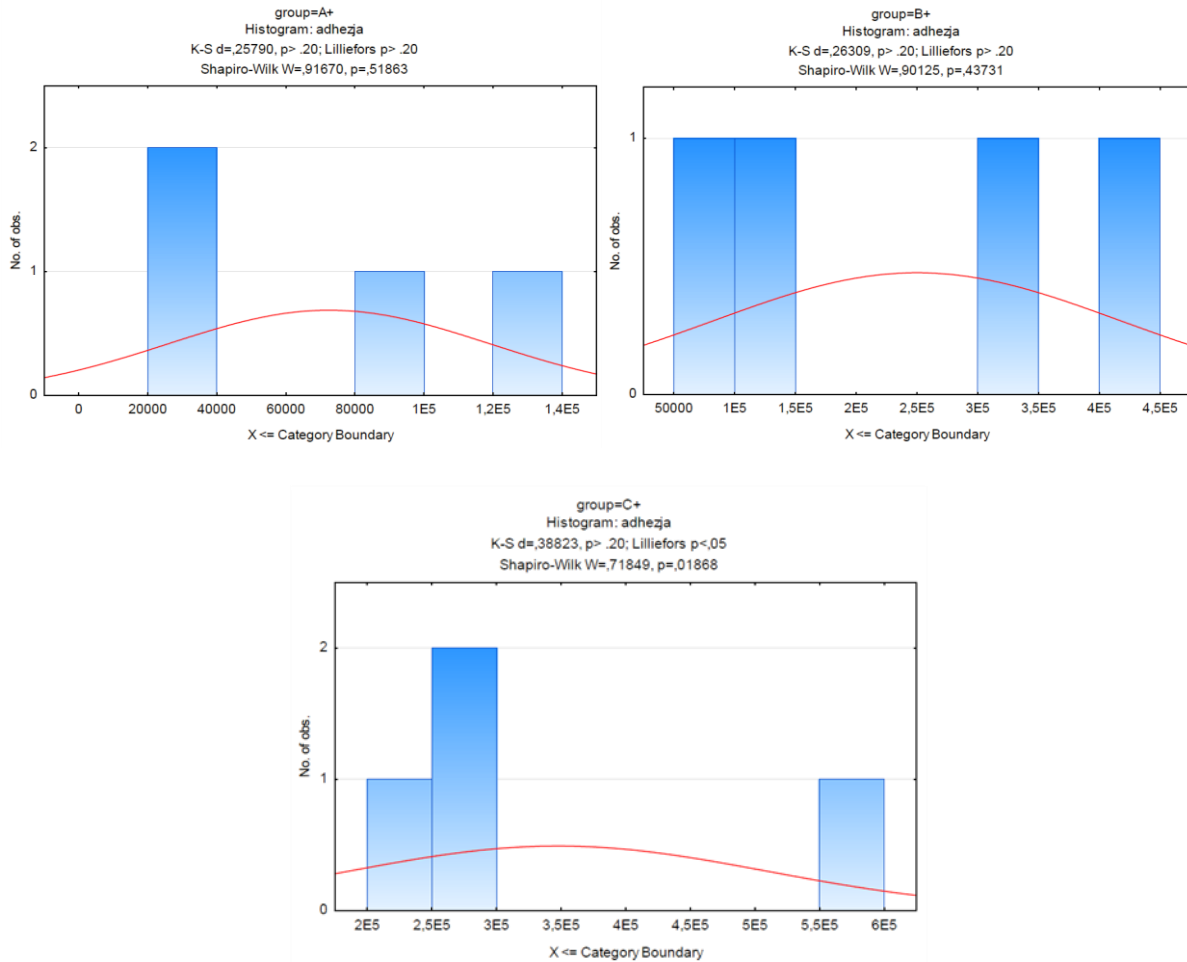
Rys. 57 Testy normalności – histogramy. Wyniki posiewów bakterii w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180]

### 5. Histogramy poziomu adhezji po 4 godzinach w zależności od zastosowanej powłoki (bez sacharozy)



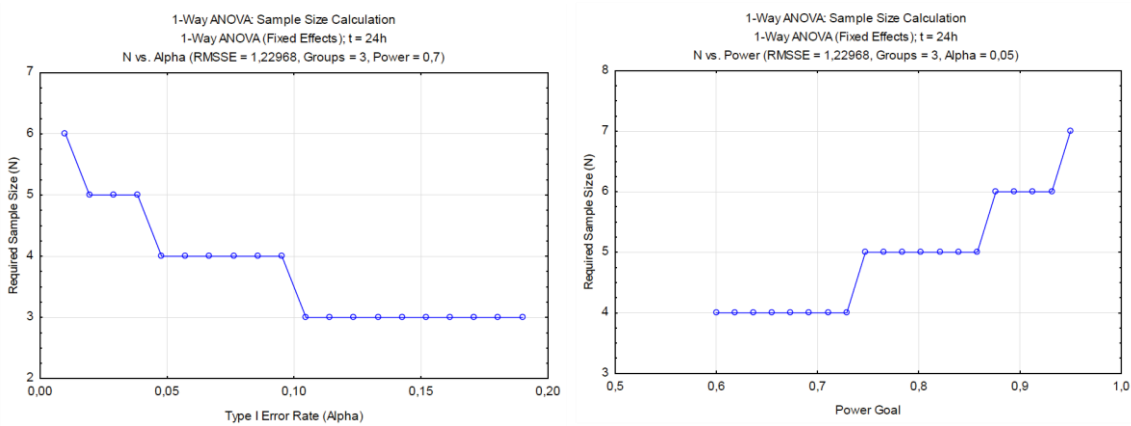
Rys. 58 Testy normalności – histogramy. Wyniki poziomu adhezji w zależności od wykorzystanej powłoki (bez sacharozy) [108]

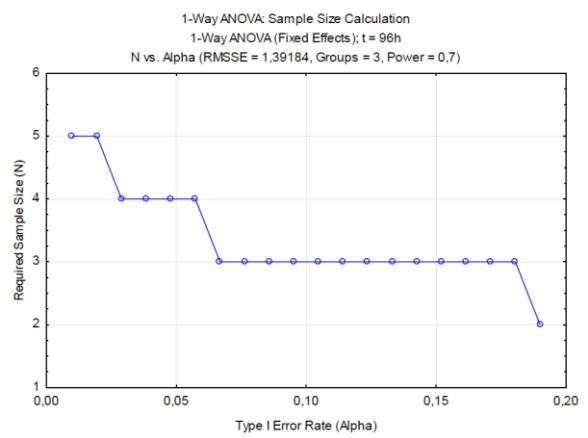
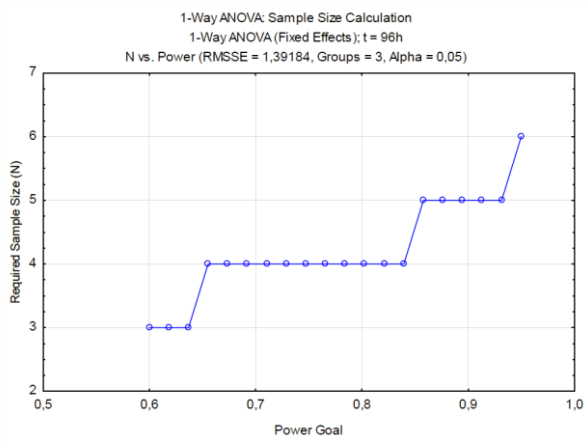
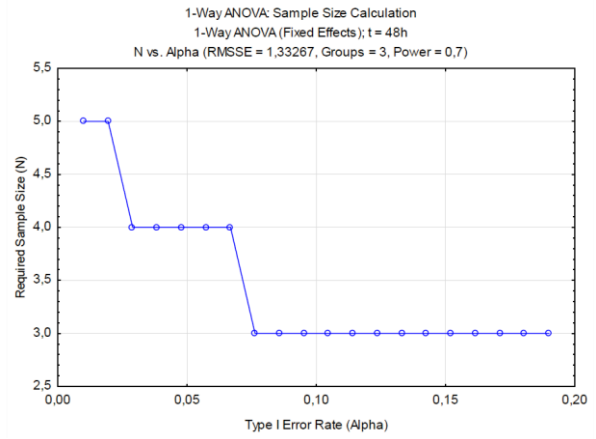
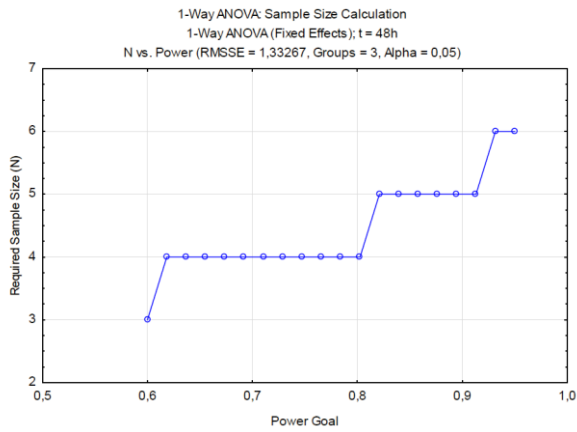
## 6. Histogramy poziomu adhezji po 4 godzinach w zależności od zastosowanej powłoki (z sacharozą)



Rys. 59 Testy normalności – histogramy. Wyniki poziomu adhezji w zależności od wykorzystanej powłoki (z sacharozą) [180]

## 7. Wykresy liczebności prób w funkcji mocy testów i błędu I rodzaju





Rys. 60 Wykresy liczebności prób w funkcji mocy testów i błędu I rodzaju [180]