



Politechnika  
Śląska

WYDZIAŁ CHEMICZNY  
KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

**mgr inż. Marta Chrószcz-Porębska**

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Modyfikacje kopolimerów dimetakrylanowych z  
wykorzystaniem związków zawierających czwartorzędowe  
grupy amoniowe w celu otrzymania nowych  
antybakteryjnych spoiw kompozytów stomatologicznych**

*Przewodnik po monotematycznym cyklu publikacji*

promotor: dr hab. inż. Izabela Barszczewska-Rybarek, prof. PŚ

GLIWICE 2023

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

*Modyfikacje kopolimerów dimetakrylanowych z wykorzystaniem związków zawierających czwartorzędowe grupy amoniowe w celu otrzymania nowych antybakteryjnych spoiw kompozytów stomatologicznych*

mgr inż. Marta Chrószcz-Porębska

promotor: dr hab. inż. Izabela Barszczewska-Rybarek, prof. PŚ

W ramach rozprawy doktorskiej prowadzono badania nad modyfikacją fizyczną i chemiczną kopolimerów dimetakrylanowych, stosowanych jako spoiwa stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych (SKMR), celem nadania im aktywności antybakteryjnej bez uszczerbku na właściwościach użytkowych. Modyfikacje te przeprowadzono z wykorzystaniem związków zawierających czwartorzędowe grupy amoniowe.

**Modyfikacja fizyczna** polegała na zdyspergowaniu 0,5, 1 i 2% wag. bioaktywnych nanocząstek czwartorzędowej amoniowej pochodnej polietylenoiminy (QA-PEI NP) w kompozycji monomerów złożonej z 60% wag. dimetakrylanu eteru diglicydylowego bisfenolu A (Bis-GMA) i 40% wag. dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) oraz następczej polimeryzacji. Badania te miały na celu uzupełnienie wiedzy na temat wpływu QA-PEI NP na właściwości fizykomechaniczne kopolimerów dimetakrylanowych wzbogaconych ich dodatkiem. Otrzymane kopolimery zawierające QA-PEI NP scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych i mechanicznych. Badania wykazały, że charakteryzował je wysoki stopień konwersji ( $DC$ ), niski skurcz polimeryzacyjny ( $S_e$ ) oraz wysoka temperatura zeszklenia ( $T_{g_p}$ ). Wprowadzenie QA-PEI NP w masę kopolimerów spowodowało jednak wzrost wodochłonności ( $WS$ ) oraz wymywalności monomeru resztkowego w wodzie ( $SL$ ), a także pogorszenie większości badanych właściwości mechanicznych. Wytrzymałość na zginanie oraz moduł sprężystości zmalały, natomiast twardość wzrosła.

Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w badaniach właściwości fizykomechanicznych kopolimerów wzbogaconych w QA-PEI NP oraz dane literaturowe dotyczące aktywności antybakteryjnej materiałów dimetakrylanowych zmodyfikowanych tą samą ilością QA-PEI NP można zauważyć, że układ zawierający 1% wag. QA-PEI NP charakteryzuje się optymalnym połączeniem właściwości fizykomechanicznych i mikrobiologicznych.

**Modyfikacja chemiczna** polegała na kopolimeryzacji serii sześciu nowo otrzymanych monomerów uretanowo-dimetakrylanowych zawierających dwie czwartorzędowe grupy amoniowe (QAUDMA-m, gdzie m odpowiada ilości atomów węgla w podstawniku N-alkilowym) z dimetakrylanami stomatologicznymi. Przeprowadzona w ramach pracy charakterystyka właściwości fizykochemicznych nowych monomerów QAUDMA-m pokazała, że są one odpowiednie do stosowania jako składniki matryc SKMR. Stąd podjęto badania nad kopolimerami QAUDMA-m z dimetakrylanami stomatologicznymi. W pierwszej kolejności, modyfikacji poddano kopolimer złożony z 60% wag. Bis-GMA i 40% wag. TEGDMA, w którym Bis-GMA całkowicie zastąpiono monomerami QAUDMA-m. Otrzymaną serię sześciu kopolimerów QAm:TEG (gdzie m odpowiada ilości atomów węgla w podstawniku N-alkilowym QAUDMA-m) charakteryzowała wysoka aktywność antybakteryjna w stosunku do szczepów *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*, wysoki  $DC$ , niski  $S_e$  oraz wysoka  $T_{g_p}$ . Jednakże, wartości ich  $WS$  i  $SL$  były kilkukrotnie wyższe niż wartość zalecana dla SKMR. Z kolei, wartości ich właściwości mechanicznych były niedostatecznie wysokie. Sugeruje to, że kopolimery QAm:TEG mają skład chemiczny nieodpowiedni do zastosowań w stomatologii, ale same monomery QAUDMA-m mogą być wysoce aktywnymi antybakteryjnymi składnikami kopolimerów dimetakrylanowych. Z tego względu, podjęto badania nad kopolimerami o zmniejszonym stężeniu QAUDMA-m. Modyfikacji poddano kopolimer o składzie 40% wag. Bis-GMA, 40% wag. monomeru uretanowo-dimetakrylanowego (UDMA) oraz 20% wag. TEGDMA (BG:UD:TEG), w którym UDMA całkowicie zastąpiono monomerami QAUDMA-m (BG:QAm:TEG, gdzie m odpowiada ilości atomów węgla w podstawniku N-alkilowym QAUDMA-m). Kopolimery BG:QAm:TEG charakteryzowała wysoka aktywność antybakteryjna w stosunku do szczepów *S. aureus* i *E. coli*, wysoka aktywność antygrzybiczna w stosunku do szczepu *Candida albicans*, wysoki  $DC$ , niski  $S_e$ , wysoka  $T_{g_p}$ , niska  $WS$  i  $SL$  (za wyjątkiem kopolimerów BG:QA8:TEG i BG:QA10:TEG) oraz odpowiednie właściwości mechaniczne. Badania wykazały również, że kopolimery BG:QAm:TEG nie wywierały działania cytotoksycznego w stosunku do komórek mysich fibroblastów L929.

Analiza wszystkich z badanych właściwości prowadzi do wniosku, że kopolimer BG:QA12:TEG jest najbardziej odpowiedni do zastosowań jako potencjalne spoiwo SKMR. Charakteryzowały go zadowalające właściwości fizykomechaniczne, wysoka aktywność mikrobiologiczna oraz brak działania cytotoksycznego.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykazały, że wykorzystanie czwartorzędowych związków amoniowych do przeprowadzenia fizycznej oraz chemicznej modyfikacji kopolimerów dimetakrylanowych pozwala na nadanie im wysokiej aktywności mikrobiologicznej przy zachowaniu odpowiednich właściwości użytkowych.