

POLYMERIC SCAFFOLDS WITH CONTROLLED MICROSTRUCTURE AND SURFACE CHEMISTRY: MECHANICAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION AND IN VIVO EVALUATION

E. Pamula^{1*}, E. Menaszek^{1,2}, M. Orzelski³, P. Silmanowicz³, M. Krok¹, L. Rumian¹, P. Dobrzyński⁴

¹ AGH University of Science and Technology,
Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

² Jagiellonian University, Collegium Medicum, Department of Cytobiology,
ul. Medyczna 9, 30-688 Krakow, Poland

³ University of Life Sciences, Faculty of Veterinary Medicine,
Department and Clinic of Animal Surgery,
ul. Głęboka 30, 20-612 Lublin, Poland

⁴ Polish Academy of Sciences, Center of Polymer and Carbon Materials,
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland

* e-mail: epamula@agh.edu.pl

[Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów, 105 (2011), 2-4]

**MODYFIKACJA POWŁOK DLC METODĄ
IMPLANTACJI JONÓW SREBRA**

**MODIFICATION OF DIAMOND-LIKE CARBON
COATINGS BY SILVER ION IMPLANTATION**

Damian Batory*, Jeremiasz Gorzędowski, Łukasz Kołodziejczyk, Witold Szymański

Politechnika Łódzka,
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź
* e-mail: damian.batory@gmail.com

Technical University of Lodz,
Institute of Materials Science and Engineering,
1/15 Stefanowskiego St. 90-924 Lodz, Poland
* e-mail: damian.batory@gmail.com

Streszczenie

Współcześnie wraz z rozwojem medycyny, w szczególności technik operacyjnych i zabiegów, następuje bardzo szybki postęp w dziedzinie biomateriałów. W dalszym ciągu istnieje potrzeba poszukiwania nowych materiałów o kontrolowanej biokompatybilności i określonych właściwościach użytkowych, które mogą poprawić komfort życia oraz przyspieszyć proces leczenia pacjentów cierpiących m.in. na różnego rodzaju alergię. Nowoczesne technologie inżynierii powierzchni pozwalają na tworzenie nowych oraz modyfikowane już istniejących typów powłok, polepszając tym samym ich właściwości użytkowe oraz niejednokrotnie nadając nowe cechy, jak choćby właściwości antybakteryjne. Przykładem takiego materiału mogą być domieszkowane srebrem nanokompozytowe powłoki amorficznego węgla wytworzone na powierzchni stali AISI316LVM.

Diamentopodobne powłoki węglowe wytworzono hybrydową metodą RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition / Magnetron Sputtering). Powłoki następnie domieszkowano jonami srebra metodą implantacji jonów. Tak otrzymane podłoża badano pod kątem składu chemicznego, morfologii i topografii powierzchni, kąta zwilżania oraz właściwości mechanicznych. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczną poprawę wartości parametru H/E bez zmiany wyjściowej twardości powłoki węglowej oraz zmianę udziału składowej polarnej i dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej przy zachowaniu hydrofilowych właściwości powłoki.

Słowa kluczowe: diamentopodobny węgiel, implantacja jonów, srebro, AISI 316LVM

Abstract

Nowadays, the advances in medicine, in particular, surgical techniques, are followed by very vast grow of the biomaterials market. Thus, there is a tangible need for development of new materials with controlled bioactivity and certain useful properties that can improve the quality of life and the healing processes of patients suffering from various types of allergies. Modern technologies in surface engineering allow creation of new and modification of existing types of coatings, thereby improving their performance and often adding extra features, such as antibacterial properties. An example of such material may be nanocomposite silver doped carbon coating deposited on AISI 316LVM steel.

Diamond-like carbon coatings were prepared by hybrid RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition / Magnetron Sputtering) deposition technique. Synthesized layers were subsequently doped with silver ions by means of the ion implantation method. Modified substrates were characterized in terms of chemical composition, morphology and surface topography, contact angle and mechanical properties. Results of this study show high value of H/E ratio for carbon and silver doped coatings and the evolution of the polar and dispersive component of surface free energy, while maintaining the hydrophilic properties of the coating.

Keywords: diamond-like carbon, ion implantation, silver, AISI 316LVM

[Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów, 105 (2011), 5-12]

**WSTĘPNA ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK
WĘGLOWYCH WYTWARZANYCH ZA POMOCĄ
METODY MW/RF NA POWIERZCHNI
PIROLITYCZNEGO WĘGLA**

**PROPERTIES OF CARBON COATINGS
DEPOSITED ON PYROLYTIC CARBON
USING MW/RF METHOD
- PRELIMINARY ANALYSIS**

Agata Król, Tomasz Kaźmierczak, Witold Kaczorowski*

Instytut Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Łódzka
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź
* e-mail: witold.kaczorowski@gmail.com

Institute of Materials Science and Technology,
Technical University of Lodz,
Stefanowskiego Str. 1/15, 90-924 Lodz, Poland
* e-mail: witold.kaczorowski@gmail.com

Streszczenie

W prezentowanej pracy przedstawiono wstępną analizę możliwości wytwarzania powłok węglowych z wykorzystaniem metody MW/RF PACVD na powierzchni pirolitycznego węgla (PyC). Modyfikacja tego materiału ma wpłynąć na poprawę jego biokompatybilności, a także zagwarantować jak najlepsze właściwości fizyko-mechaniczne. Oceny wytworzonych powłok dokonano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, urządzenia do pomiaru kąta zwilżania oraz tribotestera. Procesy modyfikacji próbek z PyC przeprowadzone zostały ze zmiennym czasem wytwarzania (5 lub 30 min), a szczególną uwagę zwrócono na wpływ ujemnego potencjału autopolaryzacji. Zaprezentowane wyniki pokazały wpływ czasu procesów modyfikacji na uzyskiwaną morfologię powierzchni. Okazało się, że najkrótsze procesy umożliwiają uzyskanie najmniej rozwiniętej powierzchni, natomiast przy dłuższych procesach morfologia powierzchni była zbliżona do powierzchni próbek PyC bez modyfikacji. Każda z zastosowanych modyfikacji wpłynęła na zmianę kąta zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Dla krótkich procesów wartości SEP wynosiły około 45 mJ/m^2 a w przypadku długich procesów parametr ten ulegał nieznacznemu obniżeniu do wartości około 43 mJ/m^2 . Wytworzone powłoki węglowe w większości gwarantowały obniżenie współczynnika tarcia, najniższe jego wartości (około 0,12) uzyskano dla procesów pięciominutowych. Na podstawie zaprezentowanych wyników można wywnioskować, że najbardziej obiecujące są modyfikacje PyC z zastosowaniem krótkich czasów wytwarzania przy ujemnym potencjale autopolaryzacji około -500 V . Aktualnie trwają dalsze prace mające na celu optymalizację powłok węglowych na podłożu pirolitycznego węgla.

Słowa kluczowe: PyC, MW/RF, powłoki węglowe, plazma, zwilżalność

Abstract

In this paper a preliminary analysis of deposition of carbon coatings on the surface of pyrolytic carbon using MW/RF PACVD method is presented. Modification of this material is intended to improve its biocompatibility and provide good physical and mechanical properties. Evaluation of deposited films was performed using scanning electron microscopy, wettability angle measuring device and tribotester. Deposition processes were focused on the influence of bias voltage, conducted using two deposition times (5 and 30 minutes). Results showed the influence of deposition time on samples surface morphology. Less extended surfaces were obtained during short time of deposition process. 30 minute processes resulted in surface morphology similar to unmodified PyC. Each modification influenced changes in wettability angles and the value of surface free energy (SFE). After short plasma processes SFE was around 45 mJ/m^2 , in the case of longer processes this value decreased slightly to 43 mJ/m^2 . Most of the samples showed lower friction coefficient (CoF) compared to unmodified pyrolytic carbon. Lowest CoF values (about 0.12) were obtained during 5 minutes processes. On the basis of shown research it can be concluded that most promising are short time modifications of PyC using -500 V bias voltage. Further research is currently taking place, which is meant to improve carbon films deposited on pyrolytic carbon substrate.

Keywords: PyC, MW/RF, carbon coatings, plasma, wettability

[Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów, 105 (2011), 13-19]

OCENA WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I BIOLOGICZNYCH SAMOORGANIZUJĄCEGO SIĘ BIOMATERIAŁU OTRZYMANEGO Z CHITOZANU/FOSFORANU WAPNIA/ ALGINIANU DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

PHYSICAL AND BIOLOGICAL EVALUATION OF CHITOSAN/CALCIUM PHOSPHATE/ALGINATE SELF-SETTING BIOMATERIAL FOR DENTAL APPLICATIONS

Martyna Kucharska^{1*}, Grzegorz Bubak¹, Magdalena Kowalczyk¹, Witold Bojar², Tomasz Brynk³, Łukasz Koperski⁴, Tomasz Ciach¹

¹ Laboratorium Inżynierii Biomedycznej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska

² Zakład Wyrobów Medycznych, Narodowy Instytut Leków

³ Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

⁴ Zakład Patomorfologii,

Warszawski Uniwersytet Medyczny

* e-mail: m.kucharska@ichip.pw.edu.pl

¹ Biomedical Engineering Laboratory, Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, Poland

² Medical Devices Department, National Medicines Institute, Poland

³ Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Poland

⁴ Department of Pathology,

Medical University of Warsaw, Poland

* e-mail: m.kucharska@ichip.pw.edu.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i otrzymanie wstrzykiwalnego biomateriału o własnościach osteokondukcyjnych, który potencjalnie mógłby znaleźć zastosowanie w procesach augmentacji kości przed leczeniem implantologicznym z wykorzystaniem sterowanej regeneracji kości (GBR). W tym celu opracowano samoorganizujący się biomateriał otrzymany z granulatu chitozan/fosforan trójwapnia oraz soli sodowej kwasu alginowego (CH/TCP/Alg). Opracowany materiał przebadano pod względem morfologii i mikrostruktury, zarówno granulatu, jak i uformowanych aglomeratów. Własności fizyczne, takie jak czas żelowania oraz wytrzymałość mechaniczna na ścisnienie były przedmiotem niniejszych badań. Przeprowadzono także testy in vivo opracowanego biomateriału na modelu szczura. Dokonano

Abstract

The main objective of the work was to design and fabricate an injectable biomaterial with osteoconductive properties for bone augmentation and potential to be used in dental applications in peri-implant therapy concerning guided bone regeneration. For this purpose, a self-setting biomaterial consisting of chitosan/tricalcium phosphate microparticles and sodium alginate was formulated (CH/TCP/Alg). The obtained material was characterized as far as microsphere and formed agglomerates morphology and microstructure. Physical properties relating to setting time and mechanical properties were also investigated. Finally, in vivo response to implanted biomaterial was studied on rat model and compared with commercially

oceny odpowiedzi modelu zwierzęcego na zaimplantowany biomateriał, a wyniki porównano z alloplastycznym materiałem komercyjnie dostępnym. Otrzymane wyniki wskazały, że opracowany wstrzykiwalny system spełnia wymagania pod kątem zastosowań w sterowanej regeneracji kości.

Słowa kluczowe: chitozan, alginian, β -fosforan trójwapnia, wstrzykiwalny system, sterowana regeneracja kości, badania in vivo, biomateriał

available alloplastic material. The obtained results showed that designed injectable biomaterial fulfilled main requirements for guided bone regeneration application.

Keywords: chitosan, alginate, β -tricalcium phosphate, injectable systems, guided bone regeneration, in vivo studies, biomaterial

[Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów, 105 (2011), 20-24]

BIORESORBOWALNE KOPOLIMERY L-LAKTYDU I WĘGLANU TRIMETYLENU W KONTROLOWANYM UWALNIANIU PAKLITAKSLEU

BIORESORBABLE COPOLYMERS OF L-LACTIDE AND TRIMETHYLENE CARBONATE FOR CONTROLLED DELIVERY OF PACLITAXEL

Monika Musiał-Kulik^{1,2*}, Janusz Kasperczyk^{1,2}, Małgorzata Pastusiak², Katarzyna Gębarowska², Henryk Janeczek², Marcin Libera², Monika Zająć¹

¹ Katedra i Zakład Biofarmacji,
Śląski Uniwersytet Medyczny,
ul. Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec, Polska
² Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych,
Polska Akademia Nauk,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Polska
* e-mail: musial-kulik@o2.pl

¹ Department of Biopharmacy,
Medical University of Silesia,
Narcyów 1 St., 41-200 Sosnowiec, Poland
² Centre of Polymer and Carbon Materials,
Polish Academy of Sciences,
Curie-Skłodowska 34 St., 41-819 Zabrze, Poland
* e-mail: musial-kulik@o2.pl

Streszczenie

Skład komonomerów jak również mikrostruktura łańcucha polimerowego są ważnymi czynnikami determinującymi sposób degradacji polimeru oraz profil uwalniania leku. Celem badań było określenie wpływu mikrostruktury łańcucha na uwalnianie paklitakselu. Dwa rodzaje PLATMC (70:30) zostały użyte do przygotowania matryc z 3% i 5% zawartością leku oraz matryc bez leku. Materiały zostały zsyntezowane w różnych temperaturach i dlatego różniły się pod względem właściwości fizykochemicznych. Wszystkie matryce badano za pomocą spektroskopii NMR, GPC, DSC, SEM zarówno przed jak i w czasie procesu degradacji. Ilość uwolnionego paklitakselu szacowano przy pomocy HPLC. Otrzymane wyniki wskazują, iż podczas inkubacji w mikrostrukturze łańcucha kopolimerowego nie zaszły znaczące zmiany. Wolniejszy profil uwalniania odnotowano w przypadku PLATMC o wyższym współczynniku randomizacji, zsyntezowanego w wyższej temperaturze. Kopolimer ten wydaje się być atrakcyjnym materiałem do tworzenia systemów kontrolowanego uwalniania paklitakselu.

Słowa kluczowe: poli(L-laktyd-ko-węglan trimetyleny), paklitaksel, restenoza, degradacja hydrolytyczna

Abstract

Comonomers composition as well as the chain microstructure are very important factors determining time of polymer degradation and drug release profile. In this study it was aimed to determine the influence of chain microstructure on paclitaxel release. Two types of PLATMC (70:30) were used to prepare matrices with 3% and 5% of drug and also drug free matrices. They were synthesised at different temperature and thus differed in physicochemical properties. All of the matrices were investigated before and during hydrolytic degradation process by means of NMR spectroscopy, GPC, DSC, SEM. The amount of liberated paclitaxel was assessed with the use of HPLC. The obtained results indicated no significant changes in chain microstructure during incubation period of time. Slower release profile was noticed for PLATMC synthesised at higher temperature and possessed higher randomisation ratio. This type of copolymer seems to be very attractive candidate for controlled paclitaxel delivery systems.

Keywords: poly(L-lactide-co-trimethylene carbonate), paclitaxel, restenosis, hydrolytic degradation

[Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów, 105 (2011), 25-28]