

ENGINEERING OF BIOMATERIALS

INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW

JOURNAL OF POLISH SOCIETY FOR BIOMATERIALS AND FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS AGH-UST
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW I WYDZIAŁU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

Number 120

Numer 120

Volume XVI

Rok XVI

JULY 2013

LIPIEC 2013

ISSN 1429-7248

PUBLISHER:

WYDAWCA:

**Polish Society
for Biomaterials
in Krakow**

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

**EDITORIAL
COMMITTEE:**

KOMITET

REDAKCYJNY:

Editor-in-Chief

Redaktor naczelny

Jan Chłopek

Editor

Redaktor

Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial

Sekretarz redakcji

Design

Projekt

Katarzyna Trała

Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF

EDITORIAL OFFICE:

ADRES REDAKCJI:

AGH-UST

30/A3, Mickiewicz Av.

30-059 Krakow, Poland

Akademia

Górniczno-Hutnicza

al. Mickiewicza 30/A-3

30-059 Kraków

Issue: 250 copies

Nakład: 250 egz.

**Scientific Publishing
House AKAPIT**

Wydawnictwo Naukowe

AKAPIT

e-mail: wn@akapit.krakow.pl



SPIS TREŚCI

ELEKTROPRZĘDZENIE I LIOFILIZACJA JAKO METODY OTRZYMYWANIA PODŁOŻY DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ PATRYCJA DOMALIK-PYZIK, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ, AGATA WRONA, JAN CHŁOPEK, IZABELLA RAJZER	2
OCENA STABILNOŚCI TERMICZNEJ PROSZKÓW ZrO₂ MODYFIKOWANYCH TLENKAMI MgO ORAZ Y₂O₃ DAMIAN NAKONIECZNY, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE	8
MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TLENOAZOTOWANYCH WYTWORZONYCH W OBRÓBCE HYBRYDOWEJ W NISKOTEMPERATUROWEJ PLAZMIE MICHAŁ TARNOWSKI, AGNIESZKA SOWIŃSKA, JUSTYNA OLEKSIK, TOMASZ BOROWSKI, ELŻBIETA CZARNOWSKA, TADEUSZ WIERZCHOŃ	13
MIKROGRANULE HYDROKSYAPATYTOWE POKRYWANE POLI(D,L-LAKTYDEM) JAKO IMPLANT KOSTNY I NOŚNIK ANTYBIOTYKU AGNIESZKA JELONEK, AGNIESZKA SKÓRSKA-STANIA, PAWEŁ MYCIŃSKI, JOANNA ZARZECKA	19
OCENA BUDOWY CHEMICZNEJ, STRUKTURY FAZOWEJ ORAZ SAMOORGANIZACJI MAKROZĄSTECZEK POLI(ALIFATYCZNO/ AROMATYCZNYCH-ESTRO-AMIDO-ETERÓW) (PAAEAE) JOANNA GAJOWY, MIROŚLAWA EL FRAY	30
WŁAŚCIWOŚCI STOPU Ti-6Al-4V PO MODYFIKACJI POWIERZCHNI GRZEGORZ ADAMEK, JAROSŁAW JAKUBOWICZ	35
EFEKTY UTLENIANIA TYTANU PO RÓŻNYCH METODACH MODYFIKACJI POWIERZCHNI JÓZEF JASIŃSKI, MAŁGORZATA LUBAS, JAROSŁAW JASIŃSKI, PAWEŁ WIECZOREK	41

CONTENTS

ELECTROSPINNING AND FREEZE-DRYING AS METHODS FOR FABRICATION OF TISSUE ENGINEERING SCAFFOLDS PATRYCJA DOMALIK-PYZIK, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ, AGATA WRONA, JAN CHŁOPEK, IZABELLA RAJZER	2
EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF ZrO₂ POWDERS MODIFIED WITH MgO AND Y₂O₃ DAMIAN NAKONIECZNY, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE	8
MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF OXYNITRIDED SURFACE LAYER PRODUCED UNDER HYBRID LOW TEMPERATURE PLASMA TREATMENT MICHAŁ TARNOWSKI, AGNIESZKA SOWIŃSKA, JUSTYNA OLEKSIK, TOMASZ BOROWSKI, ELŻBIETA CZARNOWSKA, TADEUSZ WIERZCHOŃ	13
HYDROXYAPATITE MICROSPHERES COATED WITH POLY(D,L-LACTIDE) AS BONE FILLER AND ANTIBIOTIC DELIVERY SYSTEM AGNIESZKA JELONEK, AGNIESZKA SKÓRSKA-STANIA, PAWEŁ MYCIŃSKI, JOANNA ZARZECKA	19
EVALUATION OF CHEMICAL STRUCTURE, MICROPHASE SEPARATION AND SELF-ASSEMBLING OF POLY(ALIPHATIC/ AROMATIC-ESTER-AMIDE-ETHER)S (PAAEAE)S JOANNA GAJOWY, MIROŚLAWA EL FRAY	30
PROPERTIES OF THE BIOFUNCTIONALIZED SURFACE OF Ti-6Al-4V ALLOY GRZEGORZ ADAMEK, JAROSŁAW JAKUBOWICZ	35
TITANIUM OXIDATION EFFECTS AFTER VARIOUS SURFACE MODIFICATION METHODS JÓZEF JASIŃSKI, MAŁGORZATA LUBAS, JAROSŁAW JASIŃSKI, PAWEŁ WIECZOREK	41

WERSJA PAPIEROWA CZASOPISMA „ENGINEERING OF BIOMATERIALS / INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW” JEST JEGO WERSJĄ PIERWOTNĄ
 PRINTED VERSION OF „ENGINEERING OF BIOMATERIALS / INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW” IS A PRIMARY VERSION OF THE JOURNAL

ELEKTROPRZĘDZENIE I LIOFILIZACJA JAKO METODY OTRZYMYWANIA PODŁOŻY DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ

PATRYCJA DOMALIK-PYZIK^{1*}, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ¹,
AGATA WRONA¹, JAN CHŁOPEK¹, IZABELLA RAJZER²

¹ AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,
AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

² AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA W BIELSKO-BIAŁEJ,
KATEDRA PODSTAW BUDOWY MASZYN,
ZAKŁAD INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIAŁA

* E-MAIL: PDOMALIK@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Inżynieria tkankowa to interdyscyplinarna dziedzina, której celem jest opracowanie biologicznych substytutów pozwalających na zastąpienie i regenerację uszkodzonej tkanki. Bardzo ważnym jej elementem są podłoża, które stanowią rusztowanie umożliwiające wzrost i różnicowanie się odpowiednich komórek. Przedmiotem niniejszych badań było wytworzenie podłoży z polilaktidu i polikaprolaktonu. Materiały te formowano w dwóch procesach: na drodze elektroprzędzenia z roztworu polimeru oraz poprzez liofilizację, czyli suszenie sublimacyjne. Uzyskano w ten sposób podłoża o różnych właściwościach mechanicznych i mikrostrukturze. Wykazano zasadniczy wpływ metody i parametrów otrzymywania podłoży na ich końcowe właściwości. Wynikiem elektroprzędzenia są materiały włókniste o dużej odkształcalności, podczas gdy liofilizacja prowadzi do wytworzenia porowatych materiałów o wyższej wartości wytrzymałości mechanicznej i modułu Younga. Znaczący wpływ na parametry mechaniczne ma także forma podłoży nanowłóknistych. Podłoża w kształcie rurki cechują się wyższymi parametrami mechanicznymi niż w kształcie płaskich mat. Dodatkowo, wzrost wytrzymałości uzyskano poprzez owinięcie rurek włóknami alginianowymi. Połączenie metod elektroprzędzenia i liofilizacji prowadzi do wytworzenia asymetrycznych podłoży o wyższych parametrach mechanicznych. Metodą elektroprzędzenia otrzymano nanowłókniste materiały w formie mat i rurek, nadające się na podłoża do regeneracji naczyń krwionośnych. Liofilizacja pozwoliła natomiast na wytworzenie podłoży o różnej porowatości i morfologii. Dzięki połączeniu obu metod otrzymano asymetryczne podłoża PLAel/PCL40, które mogą znaleźć zastosowanie w sterowanej regeneracji tkanki kostnej.

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, liofilizacja, polilaktid, polikaprolaktan

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 2-7]

ELECTROSPINNING AND FREEZE-DRYING AS METHODS FOR FABRICATION OF TISSUE ENGINEERING SCAFFOLDS

PATRYCJA DOMALIK-PYZIK^{1*}, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ¹,
AGATA WRONA¹, JAN CHŁOPEK¹, IZABELLA RAJZER²

¹ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,
AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKOW, POLAND

² ATH UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA,
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING FUNDAMENTALS,
DIVISION OF MATERIALS ENGINEERING,
WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIALA, POLAND

* E-MAIL: PDOMALIK@AGH.EDU.PL

Abstract

Tissue engineering is an interdisciplinary field which purpose is to produce biological substitutes able to replace and regenerate damaged tissue. Scaffolds are very important components because they allow growth and proliferation of appropriate cells. The purpose of this study was to manufacture different scaffolds using polylactide (PLA) and polycaprolactone (PCL). Materials were formed in two processes: electrospinning of a polymer solution and freeze-drying. Therefore it was possible to obtain scaffolds with various mechanical properties and microstructure. The influence of scaffold fabrication method and parameters on its final properties was demonstrated. Electrospinning outcomes were fibrous materials with high deformability, while freeze-drying led to fabrication of porous materials with higher mechanical strength and Young's modulus. The shape of nanofibrous scaffolds had also a significant influence on their mechanical properties. Scaffolds in the shape of a tube were characterized by higher mechanical properties than those in the shape of flat mats. Additional increase in mechanical strength has been achieved by wrapping the tubes with alginate fibers. Combination of electrospinning and freeze-drying contributed to formation of asymmetric scaffolds with better mechanical properties. Nanofibrous materials in the shape of mats and tubes, suitable for vascular engineering scaffolds were fabricated by electrospinning, while freeze-drying allowed for fabrication of scaffolds varying in porosity and morphology. Asymmetric PLAel/PCL40 scaffolds suitable for guided bone regeneration (GBR) were manufactured as a result of combining two above-mentioned methods.

Keywords: electrospinning, freeze-drying, polylactide, polycaprolactone

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 2-7]

OCENA STABILNOŚCI TERMICZNEJ PROSZKÓW ZrO_2 MODYFIKOWANYCH TLENKAMI MgO ORAZ Y_2O_3

DAMIAN NAKONIECZNY*, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I INŻYNIERII WYROBÓW MEDYCZNYCH,
UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72, 41-800 ZABRZE
* E-MAIL: DAMIAN.NAKONIECZNY@POLSL.PL

Streszczenie

Celem zrealizowanych badań było uzyskanie proszków ZrO_2 zmodyfikowanych tlenkami itru i magnezu, które mogłyby być wykorzystane do przygotowania bloczków ceramicznych - półproduktu w procesie wytwarzania tzw. pełnoceramicznych protez stałych w protetyce stomatologicznej. Uzupełnienia pełnoceramiczne (full-ceramic restorations) w porównaniu do konwencjonalnych protez metalowo-ceramicznych (porcelain fused to metal) nie powodują metalozy oraz nie sprzyjają odkładaniu się płytki nazębnej i kamienia nazębnego. Rosnąca popularność protez pełnoceramicznych jest wynikiem upowszechnienia się technologii CAD/CAM, (wprowadzenie bardzo dokładnych frezarek numerycznych oraz oprogramowania dedykowanego dla gabinetów i laboratoriów stomatologicznych), dzięki której można precyzyjnie odwzorować warunki anatomiczne panujące w jamie ustnej pacjenta oraz wykonać funkcjonalne uzupełnienia protetyczne. Etapem limitującym dalsze stadia procesu wytwórczego oraz właściwości eksploatacyjne ZrO_2 jest synteza proszków ceramicznych. Do przygotowania proszków wykorzystano „klasyczną” mokrą metodę zol-żel. Jako prekursor tlenku cyrkonu zastosowano propanolan cyrkonu. Jako prekursor domieszek tlenkowych wykorzystano heksahydraty azotanu itru oraz magnezu. Przydatność przygotowanych do prac proszków oceniono na podstawie analizy termicznej z wykorzystaniem termogravimetrii (TG). Materiały poddano badaniom ze względu na prawdopodobieństwo wystąpienia w składzie chemicznym sporządzonych próbek termolabilnego w zakresie temperatur spiekania wodorotlenku cyrkonu ($Zr(OH)_4$, temperatura rozkładu 823 K) [1]. Przeprowadzona analiza pozwoliła stwierdzić nieznaczny, nie związany z dehydracją ubytek masy próbek, co świadczy o braku obecności wodorotlenku cyrkonu w przygotowanych proszkach.

Słowa kluczowe: zol-żel, biomateriały ceramiczne, protetyka stomatologiczna, CAD/CAM

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 8-12]

EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF ZrO_2 POWDERS MODIFIED WITH MgO AND Y_2O_3

DAMIAN NAKONIECZNY*, ZBIGNIEW PASZENDA, WITOLD WALKE

FACULTY OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS AND MEDICAL DEVICES ENGINEERING,
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
UL. CHARLESA DE GAULLE'A 66, 41-800 ZABRZE, POLAND
* E-MAIL: DAMIAN.NAKONIECZNY@POLSL.PL

Abstract

The aim of presented study was to obtain zirconia powders modified with magnesium and yttrium oxides addition, which could be used for the preparation of the ceramic blocks – an intermediate product for manufacturing of the full ceramic fixed prosthetic restorations in prosthetic dentistry. Full ceramic restorations compared to so called conventional porcelain fused to metal restorations do not cause metallosis and prevent to the accumulation of plaque and tartar. The growing popularity of all-ceramic restorations is the result of spread of CAD / CAM technology, (introduction of high-precision milling machines and dedicated software for dentist and technicians laboratories) which allows to precisely reproduce the anatomical conditions prevailing in the patient's mouth and perform functional prosthetic restorations. Limiting step of the further process stages is the synthesis of ceramic powders. For the preparation of the ceramic powders the “classic” wet sol-gel method was used. As the zirconium oxide precursor zirconium isopropoxide was used. As the dopant oxide precursors were used yttrium and magnesium nitrate hexahydrates. Usefulness of prepared powders was characterized by thermogravimetry (TG). Materials were tested due to the likelihood occurrence of zirconium hydroxide in prepared samples chemical composition which is thermolabile in the range of sintering temperatures ($Zr(OH)_4$, decomposition temperature 823 K) [1]. Results of the analysis led to the conclusion of presence of negligible, not associated with dehydration weight loss of the samples which show the absence of zirconium hydroxide in prepared powders.

Keywords: sol-gel, ceramic biomaterials, prosthetic dentistry, CAD/CAM

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 8-12]

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TLENOAZOTOWANYCH WYTWORZONYCH W OBRÓBCE HYBRYDOWEJ W NISKOTEMPERATUROWEJ PLAZMIE

MICHAŁ TARNOWSKI^{1*}, AGNIESZKA SOWIŃSKA², JUSTYNA OLEKSIĄK³, TOMASZ BOROWSKI¹, ELŻBIETA CZARNOWSKA², TADEUSZ WIERZCHOŃ¹

¹ WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAWSKA, UL. WOŁOSKA 121, 02-507 WARSZAWA

² INSTYTUT "POMNIK" CENTRUM ZDROWIA DZIECKA, ZAKŁAD PATOLOGII,

AL. DZIECI POLSKICH 20, 04-730 WARSZAWA

³ WYDZIAŁ MECHATRONIKI, POLITECHNIKA WARSZAWSKA, UL. ŚW. ANDRZEJA BOBOLI 8, 02-525 WARSZAWA

* E-MAIL: MICTARN@GMAIL.COM

Streszczenie

Szczególne właściwości tytanu i jego stopów, takie jak: niska gęstość, wysoka wytrzymałość właściwa oraz dobra odporność na korozję i korzystny moduł Younga w zestawieniu z powszechnie stosowanymi stalami chirurgicznymi na implanty kostne powodują, że znajdują one coraz szersze zastosowanie w medycynie. Obecnie jednym z rozwijanych kierunków badań w aspekcie poprawy biogodności tytanu i jego stopów jest poprawa łączenia się implantu z kością poprzez zwiększenie adhezji oraz aktywacji płytek krwi. Cel ten można osiągnąć poprzez zastosowanie technik inżynierii powierzchni, takich jak metody PVD i CVD, implantację jonów oraz obróbki jarzeniowe, np. tlenoazotowanie w niskotemperaturowej plazmie.

Celem niniejszych badań była ocena mikrostruktury (SEM), składu chemicznego (EDS), topografii powierzchni (profilometr optyczny), mikrotopografii oraz mikrochropowatości powierzchni (AFM), mikro-twardości, odporności korozyjnej w roztworze Ringera (metoda potencjodynamiczna) oraz biogodności warstw tlenoazotowanych wytworzonych podczas procesu tlenoazotowania jarzeniowego w niskotemperaturowej plazmie w temperaturze 650°C. Dyfuzyjna warstwa typu $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ wytworzona na stopie tytanu Ti6Al4V charakteryzuje się wysoką twardością, dobrą odpornością korozyjną i wyższą, niż stop tytanu w stanie wyjściowym, twardością. Badania biogodności w zakresie adhezji i aktywacji płytek krwi wykazały, że adherowały one w większym stopniu i wykazywały cechy większej aktywacji na warstwach tlenoazotowanych niż na stopie tytanu Ti6Al4V w stanie wyjściowym. Rezultaty wskazują, że wytworzenie warstwy tlenoazotowanej pozwala poprawić właściwości biomateriałów tytanowych w aspekcie integracji z kością.

Słowa kluczowe: tlenoazotowanie, warstwy powierzchniowe, mikrostruktura, topografia powierzchni, adhezja płytek krwi

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 13-18]

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF OXYNITRIDED SURFACE LAYER PRODUCED UNDER HYBRID LOW TEMPERATURE PLASMA TREATMENT

MICHAŁ TARNOWSKI^{1*}, AGNIESZKA SOWIŃSKA², JUSTYNA OLEKSIĄK³, TOMASZ BOROWSKI¹, ELŻBIETA CZARNOWSKA², TADEUSZ WIERZCHOŃ¹

¹ FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. WOŁOSKA 121, 02-507 WARSAW, POLAND

² THE CHILDREN'S MEMORIAL HEALTH INSTITUTE, PATHOLOGY DEPARTMENT,

AL. DZIECI POLSKICH 20, 04-730 WARSAW, POLAND

³ FACULTY OF MECHATRONICS, WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. ŚW. ANDRZEJA BOBOLI 8, 02-525 WARSAW, POLAND

* E-MAIL: MICTARN@GMAIL.COM

Abstract

Specific properties of titanium and its alloys such as: low density, high tensile strength, good corrosion resistance and advantageous elastic modulus in comparison to commonly used surgical steels for bone implants are the reasons for their wider application in medicine. Nowadays, one of the most expandable directions of investigation in the aspect of enhancing biocompatibility of titanium and its alloys is improvement of platelets adhesion and activation to bone implant. This goal can be achieved through the use of several surface engineering methods like PVD and CVD methods, ion implantation and treatment in glow discharge conditions like low temperature plasma oxynitriding.

This study was aimed to evaluate the microstructure (SEM), chemical composition (EDS), topography (optical profilometer), microtopography and microroughness (AFM), microhardness, corrosion resistance in Ringer solution (potentiodynamic method) and biocompatibility of oxynitrided surface layer produced at low temperature of glow discharge process. The diffusive surface layer of $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ type produced on Ti6Al4V titanium alloy exhibited advantageous properties such as high hardness, good corrosion resistance and higher than titanium alloy microhardness. Biocompatibility investigated in range of platelets adhesion and activation revealed that these cells adhered in higher extent and displayed morphological features of larger activation on oxynitrided layer compared to titanium alloy. Results suggest that produced oxynitrided surface layer have a potential to improve titanium biomaterials in range of integration with bone.

Keywords: oxynitriding, surface layers, microstructure, platelets adhesion

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 13-18]

MIKROGRANULE HYDROKSY- APATYTOWE POKRYWANE POLI(D,L-LAKTYDEM) JAKO IMPLANT KOSTNY I NOŚNIK ANTYBIOTYKU

AGNIESZKA JELONEK^{1*}, AGNIESZKA SKÓRSKA-STANIA¹,
PAWEŁ MYCIŃSKI², JOANNA ZARZECKA²

¹ ZAKŁAD KRYSZTAŁOCHEMII I KRYSZTAŁOFIZYKI,
WYDZIAŁ CHEMII UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO,
UL. INGARDENA 3, 30-060 KRAKÓW

² ZAKŁAD STOMATOLOGII ZACHOWAWCZEJ Z ENDODONCJĄ,
INSTYTUT STOMATOLOGII,
UNIwersYTET JagIELLOŃSKI-COLLEGIUM MEDICUM,
UL. MONTELUPICH 4, 31-155 KRAKÓW

* E-MAIL: JELONEK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

Streszczenie

Wciąż nie udało się otrzymać implantu kostnego, który charakteryzowałby się wysoką biocompatybilnością i bioaktywnością, osteokonduktywnością, odpowiednimi właściwościami mechanicznymi oraz dobrą poręcznością chirurgiczną. Dodatkową zaletą tego typu materiału powinna być możliwość dostarczenia antybiotyku w wybrane miejsce ludzkiego organizmu w celu zapobiegania rozwojowi potencjalnych infekcji związanych z jego wszczepianiem.

Opracowano nowy kompozytowy nośnik leku, składający się z porowatych granulek hydroksyapatytowych pokrywanych poli(D,L-laktydem) z klindamycyną, mający znaleźć zastosowanie jako implant kostny w chirurgii szczękowo-twarzowej. Właściwości materiałów wykorzystanych do produkcji implantu zostały zbadane z użyciem metod XRD, FTIR, BET oraz DSC. Rozmiar i morfologię granulek (250-1000 μm) określono za pomocą mikroskopii SEM. Technika ta posłużyła także do określenia rozmiaru (10-40 μm) oraz rozmieszczenia porów. Udział objętościowy porów został oszacowany za pomocą metody hydrostatycznej. Przygotowano cztery grupy granulek z różną zawartością klindamycyny. Zbadano właściwości uwalniania (trwającego 15-22 dni) leku z warstwy polimerowej. Od pierwszej godziny, aż do końca eksperymentu, obserwowano aktywność bakteriobójczą uwolnionej klindamycyny. W przypadku dwóch grup granulek przez pierwszych pięć dni szczep bakteryjny gronkowca złocistego wykazywał wrażliwość lub średnią wrażliwość na uwolniony lek. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań dowodzą, że opisywany kompozyt może znaleźć zastosowanie jako potencjalny implant kostny i nośnik leków. Prowadzone są dalsze badania nad zaprezentowanym materiałem.

Słowa kluczowe: granule hydroksyapatytowe, poli-laktyd, kompozyt, kontrolowane uwalnianie leku, implant kostny

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 19-29]

HYDROXYAPATITE MICROSPHERES COATED WITH POLY(D,L-LACTIDE) AS BONE FILLER AND ANTIBIOTIC DELIVERY SYSTEM

AGNIESZKA JELONEK^{1*}, AGNIESZKA SKÓRSKA-STANIA¹,
PAWEŁ MYCIŃSKI², JOANNA ZARZECKA²

¹ DEPARTMENT OF CRYSTAL CHEMISTRY AND CRYSTAL PHYSICS,
FACULTY OF CHEMISTRY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY,
UL. INGARDENA 3, 30-060 KRAKÓW, POLAND

² DEPARTMENT OF CONSERVATIVE DENTISTRY AND ENDODONTICS,
INSTITUTE OF DENTISTRY,
JAGIELLONIAN UNIVERSITY MEDICAL COLLEGE,
UL. MONTELUPICH 4, 31-155 KRAKÓW, POLAND

* E-MAIL: JELONEK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

Abstract

The problem of developing the bone implant, characterized by high biocompatibility, bioactivity, osteoconductivity, suitable mechanical properties and good surgical handiness, is still not solved. Additional advantage of such material should be the capability of delivering an antibiotic to a chosen part of the human body in order to prevent occurrence of post-operative infections.

A novel drug delivery system, composed of porous hydroxyapatite granules with poly(D,L-lactide) coating incorporating clindamycin, was engineered for use as a bone filler in oral and maxillofacial surgery. The properties of the materials, used to obtain the implant, were examined by the use of XRD, FTIR, BET and DSC methods. The size (250-1000 μm) and morphology of granules were determined with SEM. This technique was also applied to investigate the size (10-40 μm) and distribution of pores. The solvent accessible pore volume was evaluated by the hydrostatic method. Four groups of granules with different concentrations of clindamycin were prepared. The properties of drug release (lasting 15 to 22 days) from the polylactide layer were studied. The antimicrobial activity of the released clindamycin was observed from the first hour till the end of the experiment. The Staphylococcus aureus strain was susceptible or intermediately susceptible to the released drug during first 5 days for two studied groups. These experimental results indicate that the studied composite material may be used as a potential bone implant and drug carrier. The described system is still under investigation.

Keywords: hydroxyapatite granules, polylactide, composite, controlled drug release, bone implant

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 19-29]

OCENA BUDOWY CHEMICZNEJ, STRUKTURY FAZOWEJ ORAZ SAMOORGANIZACJI MAKROCZĄSTECZEK POLI(ALIFATYCZNO/ AROMATYCZNYCH-ESTRO- AMIDO-ETERÓW) (PAAEAE)

JOANNA GAJOWY, MIROŚLAWA EL FRAY*

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
INSTYTUT POLIMERÓW,
ZAKŁAD BIOMATERIAŁÓW I TECHNOLOGII MIKROBIOLOGICZNYCH,
AL. PIASTÓW 45, 70-322 SZCZECIN

* E-MAIL: MIRFRAY@ZUT.EDU.PL

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu metoksy poli(glikolu etylenowego) (mPEG) o dwóch różnych masach molowych na strukturę chemiczną, mikro-separację fazową oraz samoorganizację makrocząsteczek w środowisku wodnym poli(alifatyczno/aromatycznych-estro-amido-eterów) (PAAEAE). Do określenia budowy chemicznej produktów reakcji wykorzystano metodę spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do oceny struktury fazowej kopolimerów. Samoorganizację makrocząsteczek PAAEAE do form micelarnych/nanosferycznych w środowisku wodnym oceniano wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Spektroskopia ^1H NMR potwierdziła oczekiwaną budowę chemiczną zsyntetyzowanych materiałów. Analiza DSC wykazała, że użycie mPEG o wysokiej masie molowej, czyli 5000 g/mol prowadzi do utworzenia materiału o dobrze zdefiniowanej strukturze fazowej. Materiał ten wykazuje zdolność do samoorganizacji w micelle/nanosfery o hydrofobowym wnętrzu i hydrofilowej powłoce. Może być używany w medycynie do enkapsulacji/immobilizacji różnych witamin i białek.

Słowa kluczowe: nanosfery, metoksy poli(glikol etylenowy), poliestry, pochodne tyrozyny, dimer kwasu tłuszczowego

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 30-34]

EVALUATION OF CHEMICAL STRUCTURE, MICROPHASE SEPARATION AND SELF-ASSEMBLING OF POLY(ALIPHATIC/AROMATIC- ESTER-AMIDE-ETHER)S (PAAEAE)S

JOANNA GAJOWY, MIROŚLAWA EL FRAY*

WEST POMERANIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY SZCZECIN,
POLYMER INSTITUTE,
DIVISION OF BIOMATERIALS AND MICROBIOLOGICAL TECHNOLOGIES,
AL. PIASTÓW 45, 70-322 SZCZECIN, POLAND

* E-MAIL: MIRFRAY@ZUT.EDU.PL

Abstract

In this paper we discuss the influence of poly(ethylene glycol) methyl ether (mPEG) of two different molecular masses on chemical structure, microphase separation and self-assembling of poly(aliphatic/aromatic-ester-amide-ether)s (PAAEAE)s. We used NMR spectroscopy to evaluate chemical structure of synthesized materials as well as DSC analysis to estimate the phase structure. The self-organization of PAAEAEs into micellar/nanospheric structures in aqueous environment was evaluated using transmission electron microscopy (TEM). NMR spectroscopy confirmed chemical structure of synthesized materials. DSC analysis indicated that mPEG of high M_n , namely 5000 g/mol formed a microphase separated structure. The obtained polymeric materials capable to self-organize into micelles/nanospheres with hydrophobic core and hydrophilic shell can be used for medical applications to encapsulate/immobilize various vitamins or antibacterial peptides.

Keywords: nanospheres, poly(ethylene glycol) methyl ether, polyesters, tyrosine derivatives, dimer fatty acid

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 30-34]

WŁAŚCIWOŚCI STOPU Ti-6Al-4V PO MODYFIKACJI POWIERZCHNI

GRZEGORZ ADAMEK*, JAROSŁAW JAKUBOWICZ

POLITECHNIKA POZNAŃSKA,
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
PL. M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE 5, 60-965 POZNAŃ, POLSKA
* E-MAIL: GRZEGORZ.ADAMEK@PUT.POZNAŃ.PL

Streszczenie

W pracy badano właściwości porowatego stopu Ti-6Al-4V istotne z punktu widzenia zastosowań na implanty tkanek twardych. Stop wytworzono za pomocą procesu mechanicznej syntezy, prasowania i spiekania. Modyfikację powierzchni prowadzono dwuetapowo: pierwszym było elektrochemiczne trawienie w 1M H₃PO₄ + 2% HF w 10 V przez 30 min, a drugim osadzanie ceramiki fosforanowo wapniowej (Ca-P) z wodnego roztworu 0,042M Ca(NO₃)₂ + 0,025M (NH₄)₂HPO₄ + 0,1M HCl. Jony wapnia i fosforanowe osadzają się w głębi porów, co polepsza wytrzymałość połączenia ceramicznej powłoki z metalicznym podłożem. Wytrzymałość była o ponad 50% większa dla porowatego stopu niż dla litego odpowiednika. Odporność korozyjną badano w roztworze Hanka symulującym środowisko płynów ustrojowych (SBF). Po osadzeniu powłoki Ca-P zaobserwowano niewielką poprawę gęstości prądu korozyjnego w stosunku do próbki polerowanej. Zbadano również biogodność stopu po modyfikacji powierzchni w testach in vitro. Powierzchnia po elektrochemicznej modyfikacji wykazuje dobrą biogodność, a powłoka Ca-P wspomaga wzrost i proliferację osteoblastów.

Ze względu na porowatość, stosunkowo dobrą wytrzymałość połączenia i biokompatybilność powierzchni stop Ti-6Al-4V po elektrochemicznej modyfikacji wydaje się być dobrym materiałem na implanty tkanek twardych.

Słowa kluczowe: Ti-6Al-4V, odporność korozyjna, wytrzymałość połączenia metal/ceramika, biogodność

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 35-40]

PROPERTIES OF THE BIOFUNCTIONALIZED SURFACE OF Ti-6Al-4V ALLOY

GRZEGORZ ADAMEK*, JAROSŁAW JAKUBOWICZ

POZNAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
M. SKŁODOWSKA-CURIE 5 SQ., 60-965 POZNAŃ, POLAND
* E-MAIL: GRZEGORZ.ADAMEK@PUT.POZNAŃ.PL

Abstract

Properties of a porous Ti-6Al-4V alloy, important in hard tissue implants applications, were investigated. The alloy was prepared by mechanical alloying followed by pressing, sintering and subsequent anodic electrochemical etching in 1M H₃PO₄ + 2% HF electrolyte at 10 V for 30 min and bioactive ceramic Ca-P layer deposition, using a mixture of 0.042M Ca(NO₃)₂ + 0.025M (NH₄)₂HPO₄ + 0.1M HCl dissolved in distilled water. The Ca²⁺ and PO₄³⁻ ions penetrate the pores preferentially inside, which results in improved bonding of the bioceramic layer to the metallic substrate. The bond strength obtained by a tensile test shows more than 50% higher strength to the porous Ti-6Al-4V substrate than to the bulk material. The corrosion resistance of the alloys was investigated in Hank's Balanced Salt Solution (HBSS) which is simulated body fluid (SBF). We observed slight improvement in corrosion current density after etching and additional Ca-P deposition compared to mechanically polished samples. The biocompatibility of the Ti-6Al-4V alloy with a porous Ca-P layer was investigated. We showed that the rough, electrochemically biofunctionalized surface supported osteoblast cell growth and proliferation.

Due to rough morphology, relatively strong bonding to the metallic substrate and in vitro biocompatibility the electrochemically modified surface of the ultrafine grained Ti-6Al-4V is promising for hard tissue implant applications.

Keywords: Ti-6Al-4V, corrosion resistance, metallic/ceramic bond strength, biocompatibility

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 35-40]

EFEKTY UTLENIANIA TYTANU PO RÓŻNYCH METODACH MODYFIKACJI POWIERZCHNI

JÓZEF JASIŃSKI, MAŁGORZATA LUBAS*,
JAROSŁAW JASIŃSKI, PAWEŁ WIECZOREK

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
AL. ARMII KRAJOWEJ 19, 42-200 CZĘSTOCHOWA

* E-MAIL: MLUBAS@WIP.PCZ.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę topografii powierzchni tytanu Grade 2 po obróbce mechanicznej (szlifowanie i piaskowanie) oraz wpływ aktywacji powierzchni na właściwości warstwy po procesie utleniania w złożu w temperaturze 610°C i czasie 6, 8 i 12 godzin. Do badań topografii powierzchni oraz analizy adhezji zastosowano metodę AFM i scratch test, natomiast strukturę i zmiany składu fazowego badano z zastosowaniem metody SEM-EDS i XRD. Badania topografii powierzchni tytanu Grade 2 przed procesem utleniania potwierdziły, że przeprowadzona aktywacja powierzchni z wykorzystaniem medium piaskującego w postaci Al_2O_3 korzystnie wpływa na zwiększenie chropowatości oraz poprawę stanu powierzchni tytanu po procesie utleniania szczególnie w czasie 8 godzin. Stwierdzono również, że zastosowanie złoża fluidalnego do procesów utleniania tytanu pozwala na otrzymanie jednorodnych powłok tlenkowych o dobrej adhezji z podłożem, a tym samym poprawę właściwości powierzchni tytanu w aspekcie zastosowań biomedycznych.

Słowa kluczowe: obróbka powierzchniowa (szlifowanie i polerowanie), utlenienie tytanu, złożo fluidalne, chropowatość powierzchni

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 41-47]

TITANIUM OXIDATION EFFECTS AFTER VARIOUS SURFACE MODIFICATION METHODS

JÓZEF JASIŃSKI, MAŁGORZATA LUBAS*,
JAROSŁAW JASIŃSKI, PAWEŁ WIECZOREK

CZESTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
ARMII KRAJOWEJ AV. 19, 42-200 CZESTOCHOWA, POLAND

* E-MAIL: MLUBAS@WIP.PCZ.PL

Abstract

The paper presents an analysis of titanium grade 2 surface topography after surface treatment (grinding and sandblasting) and the influence of surface activating on the properties of the surface layer after the oxidation process in a Al_2O_3 fluidized bed, at 610°C and for 6, 8 and 12 hours. AFM and scratch test methods were used for surface topography and layer adhesion analysis, while SEM-EDX and XRD methods were used to examine the microstructure and changes in phase composition. Studies of Grade 2 titanium surface topography before oxidation confirmed that the surface activation carried out using the Al_2O_3 blasting medium increases the roughness and improves the state of titanium surface after oxidation, especially after 8 h. The results also showed that using of a fluidized bed for titanium oxidation allows to obtain uniform oxide layers for biomedical applications.

Keywords: surface treatment (grinding and sandblasting), titanium oxidation, fluidized bed, surface roughness

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 41-47]