

I N Ż Y N I E R I A
BIOMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 27
Rok VI
ISSN 1429-7248

CZERWIEC 2003

WYDAWCA:

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

**KOMITET
REDAKCYJNY:**

Redaktor naczelny
Stanisław Błażewicz

Sekretarz redakcji,
Skład komputerowy
Augustyn Powroźnik

Redaktor
Elżbieta Godlewska

**RADA
NAUKOWA:**

**Jan Ryszard
Dąbrowski**

Jan Chłopek

Tadeusz Cieślik

**Monika Gierzyńska-
Dolna**

Andrzej Górecki

Wojciech Maria Kuś

Jan Marciniak

Stanisław Mazurkiewicz

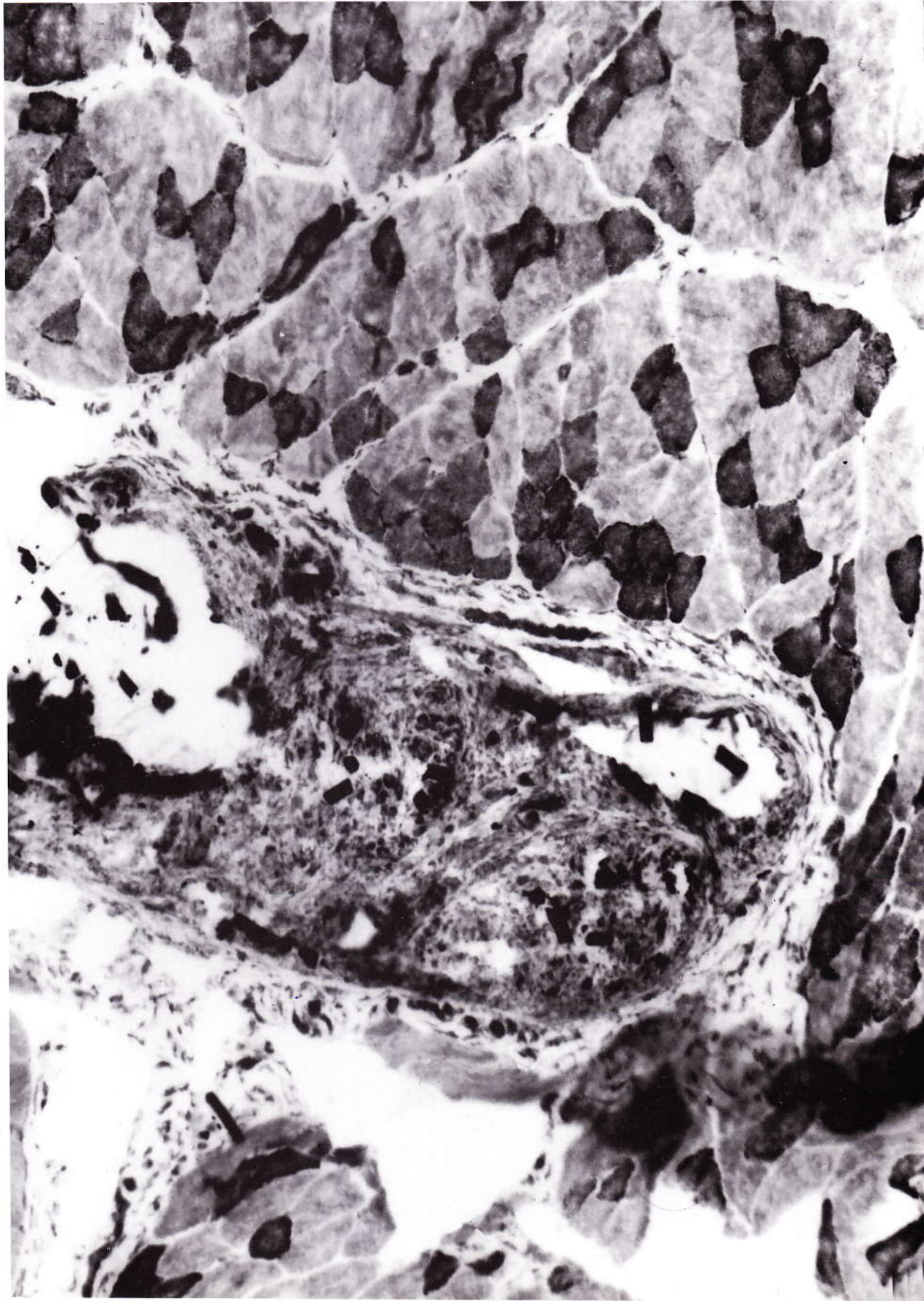
Stanisław Mitura

Roman Pampuch

**Bogna Pogorzelska-
Stronczak**

ADRES REDAKCJI:

Akademia
Górnico-Hutnicza
al. Mickiewicza 30/A-3
30-059 Kraków



SPIS TREŚCI

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES
 BASED ON GLASS FIBERS AND SILOXANES
 AS BIOMATERIAL 3

K. BALIK, M. SOCHOR, T. SUCHY, M. CERNY

POLI(KWAS ASPARAGINOWY) JAKO BIOMATERIAŁ.
 SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE 6

JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI, JOLANTA POLACZEK

OCENA SPOSOBU PRECLOTTINGU
 PROTEZY NACZYNIOWEJ W OPERACJACH
 NAPRAWCZYCH DUŻYCH TĘTNIC 9

ARTUR PUPKA, PIOTR STĘPIŃSKI, STANISŁAW PAWŁOWSKI,
 GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR SZYBER

NOWA JAKOŚĆ WSZCZEPÓW
 ŚRÓDKOSTNYCH CoCrMo 12

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, JAN RYSZARD DĄBROWSKI,
 JACEK SKOWRONEK, DANIEL SABAT

ZASTOSOWANIE OPATRUNKU Z WŁÓKNINY
 KOLAGENOWEJ POKRYTEJ KLEJEM FIBRYNOWYM
 W HEMOSTAZIE PO ANGIOPLASTYCE TĘTNICY
 SZYJNEJ 18

ARTUR PUPKA, PAWEŁ CHUDOBA, PIOTR BARĆ, GRZEGORZ
 KAŁUŻA, PIOTR STĘPIŃSKI, PIOTR SZYBER

PROTETYKA STOMATOLOGICZNA W CZORAJ,
 DZIŚ, PERSPEKTYWY ROZWOJU 21

HALINA EY-CHMIELEWSKA

WŁÓKNISTE MATERIAŁY WĘGLOWE
 MODYFIKOWANE ALGINIANAMI 26

EWA STODOLAK

CONTENTS

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES
 BASED ON GLASS FIBERS AND SILOXANES
 AS BIOMATERIAL 3

K. BALIK, M. SOCHOR, T. SUCHY, M. CERNY

POLY(ASPARTIC ACID) AS A BIOMATERIAL.
 SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES 6

JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI, JOLANTA POLACZEK

EVALUATION OF THE PRECLOTTING WAY
 OF VASCULAR PROSTHESIS IN REPAIRING
 OPERATIONS OF THE BIG ARTERIES 9

ARTUR PUPKA, PIOTR STĘPIŃSKI, STANISŁAW PAWŁOWSKI,
 GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR SZYBER

NEW QUALITY OF CoCrMo BONE
 IMPLANTS 12

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, JAN RYSZARD DĄBROWSKI,
 JACEK SKOWRONEK, DANIEL SABAT

THE USE OF MESH FIBROUS DRESSING
 COVERED WITH FIBRIN GLUE (TACHOCOMB)
 IN HEMOSTASIS AFTER CAROTID ARTERIES
 OPERATION 18

ARTUR PUPKA, PAWEŁ CHUDOBA, PIOTR BARĆ, GRZEGORZ
 KAŁUŻA, PIOTR STĘPIŃSKI, PIOTR SZYBER

PROSTHETIC DENTISTRY PAST, PRESENT
 AND FUTURE PERSPECTIVES 21

HALINA EY-CHMIELEWSKA

FIBROUS CARBON MATERIALS MODIFIED
 WITH ALGINATES 26

EWA STODOLAK

*Streszczone w Applied Mechanics Reviews
 Abstracted in Applied Mechanics Reviews*

*Wydanie dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych
 Edition financed by State Committee for Scientific Research*

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON GLASS FIBERS AND SILOXANES AS BIOMATERIAL

BALIK K. *, SOCHOE M. **, SUCHY T. **, CERNY M*

*INSTITUTE OF ROCK STRUCTURE AND MECHANICS, ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, PRAGUE, CZECH REPUBLIC

**DEPARTMENT OF MECHANICS, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE, CZECH REPUBLIC

Abstract

Nowhere is the ability to tailor the properties of materials having greater impact than in the medical devices market. Advanced coating technology, new knowledge of biocompatibility, and the ability to produce designer materials are creating a broad variety of important new medical innovations. New composite materials such as glass composites for implants applications are moving rapidly out of the laboratory and into the hospital and clinic. They can potentially be used in orthopedics in the form of substitutive or connective elements. Stress analysis, surface analysis and materials designs were performed to reach desired physical and biomedical properties. These properties are namely suitable mechanical characteristics, to serve as implant materials and a sufficient porosity, to enhance a bone growth.

Key words: biomaterial, composite, glass, siloxane, mechanical properties

Introduction

The composite materials proposed as substitutive or connective elements in orthopedics must be biocompatible and their mechanical properties should approach as much as possible the properties of the human bone (the strength characteristics should be at least the same and the modulus of elasticity should be close to the value characterizing the human bone).

However, by the biocompatibility is meant now not only a passive biocompatibility or an inertness that is the facilitation of the growth of the tissue around the implant without any signs of toxicity but especially the bioactivity, i. e. the assurance of a specific biological response on the interface of the material, resulting in the formation of a solid bond between the material and the tissue [1].

In the preceding projects where we have tested carbon-carbon composite materials as implants we have prepared materials with the strength in bending and the elasticity modulus similar to the human bone [2, 3, 4, 5]. These values - especially those of strength in bending - were attained by multiple impregnations from both liquid and gaseous phase. However, this procedure led at the same time to a significant decrease in open porosity with a prevailing pore dimension of about 40 μm , this size of pores giving no possibility of the downgrowth of the hard bone tissue. This is possible only in the case of the pores with a minimum size of 150 μm [6]. The implants with 250 μm pores had the strongest biomechanical strengths [8]. Moreover, the relatively complex preparation and the expensive components (the carbon fibers) increase significantly the price of these materials.

In order to obtain the bioactivity of the composite materi-

als, materials based on bioglasses as reinforcement and thermoplastics (polysulfones, polyetheretherketones) as a matrix were prepared in abroad [9]. The prepared composites with reinforcement chopped or braided, combined with carbon fibers in order to increase their rigidity, exhibited according to their authors a good bioactivity. The proper bioactivity of the bioglasses is given by their chemical composition, especially by their content in the oxides SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO and the alkalis. Hench presents in his papers [10, 11] the preparation of glasses, the chemical composition of which - especially the content in Ca and P - was similar to that of bone. These glasses guaranteed a solid bond between the bone and the implant. However, their preparation and the fiber formation proper are very difficult and exacting is according to our opinion also the preparation of the composites proper [11,9].

In the literature, we have found the application of siloxanes as biomaterials. In the publication [13] poly dimethyl siloxanes alone, hardened with peroxides, introduced for a longer time (up to 105 days) into laboratory rats are tested and in a further work [14] a composite membrane on the basis of polysiloxanes and cholesterol carbonate was prepared. The result of the experiments is the finding that hardened polysiloxane is biocompatible.

Glass fibers are the most common of all reinforcing fibers for polymeric matrix composites. Their main advantages are low cost, high tensile strength, high chemical resistance and good insulating properties. The use of the composite based on glass and polymer as biomaterial is demonstrated in the FIG. 1.

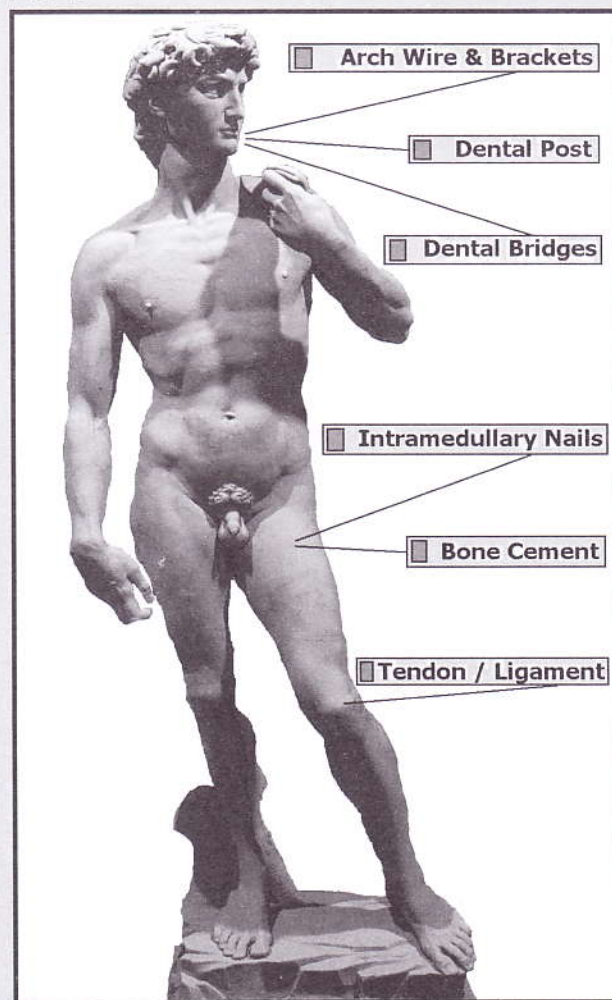


FIG. 1. Glass fibers application (based on 7)

In this study the preparation of glass-siloxane composites, their mechanical properties and surface character are shown.

Materials and methods

Properties of various glasses and fabrics are gathered in TAB.1.

The siloxane precursors LUKOSIL 901 and LUKOSIL M130 resins (commercial products of Lučební závody Kolin, Czech Republic) were used. The composites were prepared from plain-woven cloth V240 (E-Glass, VETROTEX, Litomyšl, Czech Republic), and from satin-woven fabric 21055 (R-glass, VETROTEX, Saint Gobain, France).

		E-Glass	R-Glass
Glass composition	SiO ₂ [weight %]	53-57	58-60
	Al ₂ O ₃ [weight %]	12-15	23.5-25.5
	CaO, MgO [weight %]	22-26	14-17
	B ₂ O ₃ [weight %]	5-8	-
	F ₂ [weight %]	0-0.6	-
	Na ₂ O+K ₂ O [weight %]	<1	-
	Fe ₂ O ₃ [weight %]	-0.5	-
Mechanical properties	Virgin filament tensile test [MPa]	3400	4400
	Impregnated strand tensile test (calculated on fiber cross section) [MPa]	2400	3400
	Tensile modulus [GPa]	73	86
	Tenacity (sized yarns) [cN/Text]	Min. 50	
Glass fabric	Elastic recovery [%]	100	100
	Weight [g/m ²]	240	300
	Thickness [mm]	0.3	0.22

TAB .1. Properties of glasses and glass fabrics

The soaked prepreps were stacked, cured at 250°C, then cut into pieces of the required size (40×8×2mm), and cured / pyrolyzed at 200-350°C in nitrogen.

The Young's modulus in tension and in-plane shear modulus were measured using the electrodynamic resonant frequency tester ERUDITE. The flexural strength was determined with groups of samples processed under identical conditions by a three-point bending arrangement on the material tester MINIMAT.

The character of surface was studied by using the image analysis system LUCIA.

Results and discussion

Mechanical testing of glass composite samples, dimensions of which enabled to use strain gauges, while applying loading forces in parallel direction to the composite laminae, has been prepared. More complex information about glass composite will be obtained (E, G, Poisson's ratio mtp, stress limit values s_{1,3lim} both in tension and compression, provided that $m_{ij} = -e_i / e_j$) by three-point bending tests, four-point bending tests, flexural tests and resonance measurements. To ensure a full contact between the tested samples and the hydraulic jaws, special fixtures were manufactured com-

	E-Glass +L130	E-Glass +L901	R-Glass +L130	R-Glass +L901
Young's modulus E [GPa]	39.93	20.45	42.92	41.23
Shear modulus G [GPa]	2.39	2.77	3.17	4.60
Flexural strength R _m [MPa]	200.81	195.75	391.76	443.02

TAB. 2. Mechanical properties of glass composites

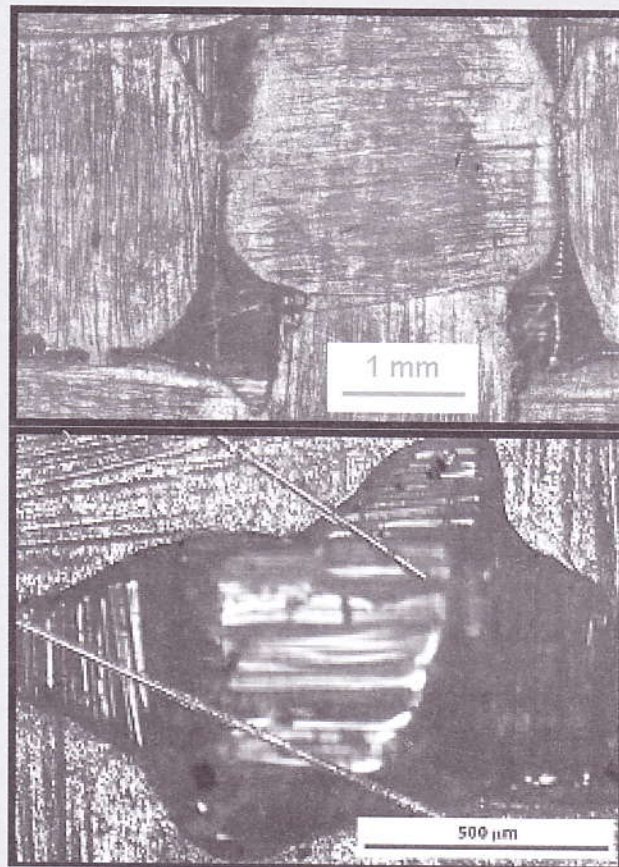


FIG. 2, 3. Photomicrographs of composite surface

binated with bone cement. First results from mechanical tests are listed in the TABLE 2.

If we compare the mechanical properties of both glass composites and carbon-carbon composites with mechanical properties of human bone (see TABLE 3), we can see first of all sufficient strength and a relatively low value of modulus of glass composites.

The Figures 2, 3 demonstrate the sufficient pore dimensions. This size of pores over, above cited, 250 μm is giving good presumption of the ingrowth of the hard bone tissue.

	Composites		Hard tissues [15]		
	R-Glass +L901	C/C (Toray800)	Cortical bone (longitudinal dir.)	Cortical bone (trasverse)	Enamel
Young's modulus E [GPa]	41.2	160.8	17.7	12.8	84.3
Shear modulus G [GPa]	4.6	-	-	-	-
Flexural strength [MPa]	443.0	110.6	-	-	-
Tensile strength [MPa]	-	-	133.0	52.0	10.0

TAB. 3. Comparson of mechanical properties of various materials

Not only a composite material exhibiting high strength values has been looking-for. Based on a complex analysis, the glass composite exhibits a compromise between required both mechanical properties (a relatively sufficient strength value and a low modulus of elasticity, comparable with that of human bone, and biological properties (a sufficient porosity), which would be favorable for tissue and bone in growth, has been developed. Next step of our project will be also biotolerance testing. The biotolerance testing of our glass composites have two parts, tests in-vitro and tests in-vivo (implantation into rats) namely cytokine level observation (observation in the extract of newly formed tissue surrounding the implant the inflammatory cytokines interleukin-1 (IL-1 β) and the tumor-necrosis factor (TNF- α) and histological observation (standard histological examination (painted with haematoxylin-eosin), creation and a quality of capsular connective tissue, including inflammatory cells in the implant neighbourhood).

Acknowledgement

This study was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under the project No. 106/03/1167.

References

- [1] Hulbert S.F., Hench L.L., Forbers D., Bowman L.S.: History of bioceramics. *Cer.Int.*, 1982, 8, p. 121.
- [2] Balík K., Gregor J., Žižka S., Křena J.: Carbon-carbon composite bone plates, Part I-Reinforcement. *Acta Montana, Series B*, 1997, No.7 (105), pp. 5-8.
- [3] Bačáková L., Balík K., Žižka S.: Adhesion and growth of vascular smooth muscle cells in cultures on carbon-fibre-reinforced carbon composites covered with pyrolytic carbon. *Engineering of Biomaterials*, 1998, No 4, pp. 19-22.
- [4] Balík K., Sochor M., Křena J., Cabrnock B., Glogar P., Vilímek M.: Various reinforcement of the C/C composite bone plates and their influence on mechanical properties. *Engineering of Biomaterials*, 1999, No 7, pp. 8-10.
- [5] Sochor M., Balík K., Cabrnock B., Vilímek M., Křena J.: Composite plates for osteosynthesis of long bones-comparison of experimental and FEM results. *Locomotor System*, 1999, Vol. 6, No.2, pp. 91-98.
- [6] Williams P.L., Bannister C.H., Barry M.M., Collins P., Dyson M., Dussek J.E., Ferguson M.W.J.: *Gray's Anatomy*. Ed.38, Churchill and Livingstone, New York 1995.
- [7] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong Kam W.: Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composite Science and Technology* 61, 2001, pp. 1189-1224.
- [8] Zhang L, Jin AM, Guo ZM, Min SX, Quan DP, Lu ZJ. Effect of pore size of D, L-poly(lactic acid) as bone repair material on bone regeneration.
- [9] Marcolongo M.S., Ducheyne P., Ko F., LaCourse W: Composite materials using bioactive glass and ceramic fibres. US Patent No 5,721,049., 1998.
- [10] Hench L.L., et al.: Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J.Biomed. Mat.Res.* 1972,2, p.117
- [11] Hench L.L., Paschall H.A.: Histochemical responses at a biomaterials interface. *J.Biomed. Mat. Res.*, 1974, 5, p. 49.
- [12] Ducheyne P., Qiu Q.: Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. *Biomaterials*, 1999, 20, pp. 2287-2303.
- [13] Dalu A., Blaydes B.S., Lomax L.G., Delclos K.B.: A comparison of the inflammatory response to a polydimethylsiloxane implant in male and female Balb/c mice. *Biomaterials*, 2000, 19, pp. 1947-1957.
- [14] Li L., Tu M., Mou S., Zhou C.: Preparation and blood compatibility of polysiloxane/liquid-crystal composite membranes. *Biomaterials*, 2001, 19, pp. 2595-2599.
- [15] Black J., Hastings GW: *Handbook of Biomaterials Properties*. London, UK: Chapman and Hall, 1998.

POLI(KWAS ASPARAGINOWY) JAKO BIOMATERIAŁ. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI, JOLANTA POLACZEK

SAMODZIELNA KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
POLITECHNIKA KRAKOWSKA

Streszczenie

Niniejsza praca zawiera krótki wstęp literaturowy poświęcony roli poli(kwasu asparaginowego) w dziedzinie biomateriałów, prezentuje nowatorską metodę otrzymywania tego polimeru z bezwodnika maleinowego i amoniaku w polu promieniowania mikrofalowego, oraz omawia jego właściwości termiczne.

Słowa kluczowe: poli(kwas asparaginowy), promieniowania mikrofalowe, analiza termiczna.

Wprowadzenie

W dziedzinie materiałów biomedycznych i farmaceutycznych znaczenie użytkowe mają poli(α L aminokwasy), które ulegają pełnej degradacji enzymatycznej w organizmach żywych [1]. Intensywne badania prowadzone w ciągu ostatnich trzydziestu lat zaowocowały szeregiem aplikacji głównie jako czasowe implanty, szwy, kleje medyczne lub matryce w systemie podawania leków [2, 3]. Stosunkowo nowym polimerem w tej grupie jest poli(kwas asparaginowy) (PKA), który ze względu na zdolność do biodegradacji i nietoksyczność coraz mocniej ugruntowuje swoją pozycję na rynku medycznym i farmaceutycznym.

Polimery kwasu asparaginowego odgrywają kluczową rolę w procesach mineralizacji i krystalizacji w warunkach *in vivo* [4]. Stanowią one wierzchnią warstwę implantów ułatwiającą integrację żywej tkanki z wszczepem. Bradt i inni opisują nowe implanty kostne, w których doskonałą związaną włókien kolagenowych z krystalitami węgla wapnia przez dodanie poli(asparaginianów) do mieszaniny reakcyjnej. Przeprowadzone przez nich badania dowodzą, że polimery te inhibują proces transformacji amorficzno - krystalicznej.

Obecnie wiele badań koncentruje się na wykorzystaniu syntetycznego PKA w aplikacjach farmaceutycznych [3]. Jednym z przykładów jest użycie tego polimeru jako składnika hamującego nefrotoksyczność antybiotyków aminoglikozydowych bez ujemnego wpływu na działanie lecznicze specyfiku. Znane są przykłady wykorzystania PKA do modyfikacji chemicznej innych polimerów. Poli(kwas laktydowy) charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością i niską immunogennością, ale nie zawiera reaktywnych grup i nie rozpuszcza się w wodzie, aby zmodyfikować te właściwości i wprowadzić grupy funkcyjne otrzymuje się kopolimery kwas laktydowy / kwas asparaginowy stanowiące dalej bazę do kontrolowanego uwalniania leków [5].

Poli(kwas asparaginowy) jest otrzymywany na drodze polimeryzacji termicznej N-karboksybezwodników α -amino-kwasów, kwasu asparaginowego, bądź pochodnych kwasu maleinowego [6]. Jednak, niezależnie od zastosowane-

POLY(ASPARTIC ACID) AS A BIOMATERIAL. SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES

JAN PIELICHOWSKI, EWA DZIKI, JOLANTA POLACZEK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS,
CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Abstract

This paper consist of a short literature introduction about the role of poly(aspartic acid) as a biomaterial and the description of the new original synthesis method of this polymer from maleic anhydride and ammonium under microwave irradiation thermal properties is presented.

Key words: poly(aspartic acid), microwave irradiation, thermal analysis.

Introduction

In the field of medical and pharmaceutical materials a practical significance have got only poly(α L amino acid)s, which have been found to be completely enzymatic degradable in living organisms [1]. Intensive research, during the last 30 years has been effected with many applications, especially as temporary implants, sutures, medical glue as well as a basis in drug delivery system [2, 3]. Relatively a new polymer in this group is poly(aspartic acid) (PAS), which due to its biodegradability and non-toxicity has become more and more important in medical and pharmaceutical field.

Polymers of aspartic acid play a key role in mineralization and crystallization processes *in vivo* [4]. They consist of an upper layer of implants, which makes easier its integration with living tissue. Bradt et al. described a new bone implants, in which adhesion between collagen fibril and calcium carbonate crystallites is improved by adding poly(aspartate)s into reaction mixture. The experiments show the PAS delay amorphous - crystalline transformation.

Currently, many medical researches on synthetic PAS concern the use of these polymers in pharmaceutical applications [3]. One example is the use of PAS as an inhibiting agent of aminoglycoside - induced nephrotoxicity, without a negative influence on therapeutic effect of the drug. It is known that PAS could be used to chemical modifications of other polymers. Poly(lactic acid) characterises in good biocompatibility and low immunogenicity, but it has no reactive side - chain groups and is water insoluble. To modify its properties and to introduce functional pendant groups copolymers of lactic acid and aspartic acid have been prepared, which can be used as component in controlled drug deliverance [5].

Poly(aspartic acid) is obtained by thermal polymerisation of N-carboxyanhydride of α -amino acids, aspartic acid or maleic acid derivatives [6]. However, regardless of the kind of monomer, the polymerisation's process is carried out at high temperature during several hours in the present of a catalyst, for example phosphorus acid (V). It is not out of question that polymer obtained in the synthetic pathways,

go monomeru, proces polimeryzacji wymaga wielogodzinnego ogrzewania w wysokich temperaturach w obecności katalizatora np. kwasu fosforowego (V). Nie wykluczone, że tak otrzymany polimer, nawet po dokładnym oczyszczeniu zawiera śladowe ilości toksycznego inicjatora, a zatem jego obecność w materiałach biomedycznych i farmaceutycznych budzić może uzasadnione kontrowersje. Natomiast prowadzenie procesu bez obecności katalizatora przebiega z małą wydajnością i w znacznie dłuższym czasie.

W niniejszej pracy przedstawiamy nową metodę syntezy poli(kwasu asparaginowego) w polu promieniowania mikrofalowego prowadzoną bez udziału katalizatora [7].

Materiał i metoda

Do syntezy wykorzystano bezwodnik maleinowy (cz.d.a.) i wodorotlenek amonu o zawartości amoniaku ok. 25% (cz.d.a.) (Polskie Odczynniki Chemiczne S. A Gliwice) Syntezę prowadzono w wielomodowym reaktorze mikrofalowym firmy "Plazmatronika" (Polska) z mieszadłem magnetycznym i maksymalną mocą promieniowania 300 W.

Analiza termogravimetryczna TG

Pomiar przeprowadzono przy użyciu analizatora termogravimetrycznego Netzsch TG - 209. Próbkę o masie ~ 4,5 mg analizowano przy szybkości ogrzewania 10K / min. w atmosferze argonu, w zakresie temperatur 30°C - 600°C [8].

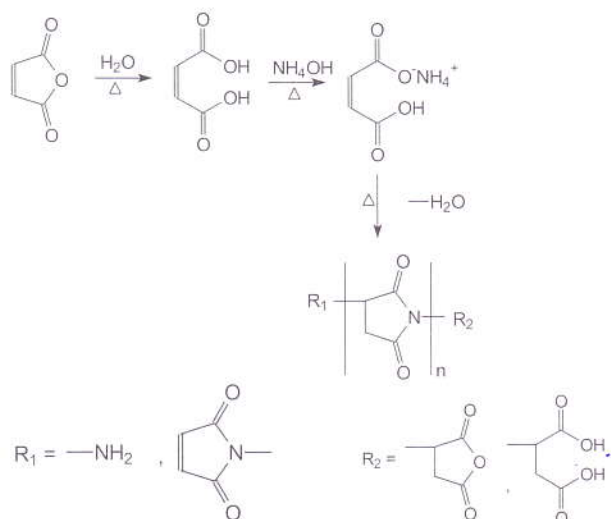
Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

Pomiar DSC przeprowadzono za pomocą aparatu Netzsch DSC 200. Próbkę o masie ~ 5 mg umieszczono w zamkniętym naczynku aluminiowym. Jako wzorce do kalibracji zastosowano rtęć i ind; odnośnik stanowiło puste naczynko aluminiowe. Pomiary prowadzono przy ogrzewaniu 10 K/min [9].

Wyniki i dyskusja

Synteza PKA przebiega w kilku etapach jak przedstawiono na RYS. 1.

W pierwszej kolejności z bezwodnika maleinowego otrzymano kwas maleinowy. Następnie do układu wprowadzono



RYS. 1. Przebieg syntezy poli(kwasu asparaginowego) z bezwodnika maleinowego i amoniaku
FIG. 1. Synthetic pathway of poly(aspartic acid) from maleic anhydride and ammonium.

includes some toxic initiator, even after precise cleaning. Therefore, its presence in biomedical and pharmaceutical materials can be controversial. However, the performing of process without using a catalyst results in low yield and definitely longer reaction time.

In this paper a new synthesis method of poly(aspartic acid) under microwave irradiation without using a catalyst is presented [7].

Material and method

Maleic anhydride and ammonium hydroxide (including ca. 25% ammonium) were obtained from Polskie Odczynniki Chemiczne S.A. Gliwice, Poland. The synthesis was carried out using a multimode microwave reactor 'Plazmatronica' (Poland), with a magnetic mixer and maximal microwave power 300W.

Thermogravimetric analysis TG

The measurement was performed using a Netzsch TG-209. The ~ 4,5 mg sample was analysed at the heating rate of 10 K/min from 30°C to 600°C under nitrogen atmosphere [8].

Different Scanning Calorimetric DSC

For the DSC measurement a Netzsch DSC 200 was employed. Sample of ca. 5 mg weight was placed in sealed aluminium pan. The heating rate of 10 K/min was applied. Prior to use the calorimeter was calibrated with a mercury and indium standards; and an empty aluminium pan was used as a reference [9].

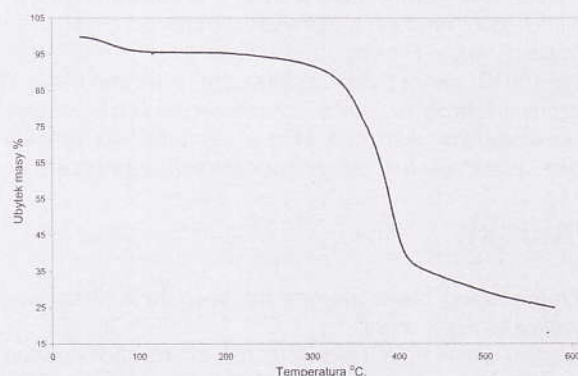
Results and discussion

The synthesis of PAS occurs in several steps as shown in FIG. 1.

Firstly maleic acid was obtained from maleic anhydride. Ammonium, in the form of aqua solution was added into the mixture which was heated to obtain a starting monomer - monoammonium salt of maleic acid. The salt produced in this way, as an aqueous solution was polycondensated under microwave irradiation. Power level was selected that the mixture was heated up to the required temperature. The final product, anhydrous poly(aspartic acid), was washed with water several times to get neutral pH.

Thermal stability of PAS is shown in FIG. 2.

At the first stage, before reaching the temperature of 100°C evaporation of a solvent takes place, as evidenced by a ca.



RYS. 2. Krzywa TG poli(kwasu asparaginowego).
FIG. 2. TG profile of poly(aspartic acid).

no amoniak w postaci wodnego roztworu i prowadzono ogrzewanie w celu otrzymania monomeru wyjściowego - soli amonowej kwasu maleinowego. Otrzymaną w ten sposób sól, w postaci wodnego roztworu poddano polikondensacji w polu promieniowania mikrofalowego. Wysokość mocy dobierano tak, aby promieniowanie emitowane było w sposób ciągły i jednocześnie zapewniało ogrzewanie układu do żądanej temperatury. Polikondensację prowadzono do całkowitego odprowadzenia wody z układu, stopniowo podnosząc temperaturę. Produkt końcowy, bezwodny poli(kwasu asparaginowy), oczyszczano wielokrotnie przemycząc wodą do uzyskania odczynu obojętnego.

Stabilność termiczną PKA przedstawiono na RYS. 2.

Stabilność termiczną zobrazowano krzywą degradacji PKA, z widocznym, wyraźnym etapem rozpadu, rozpoczynającym się w temperaturze ok. 300°C. W pierwszym etapie, do temperatury 100°C następuje odparowanie wody, sygnalizowane ok. 5% ubytkiem masy. Powolny rozkład polimeru rozpoczyna się w temperaturze ok. 200°C, a najbardziej intensywny w zakresie temperatur 390°C - 420°C, do pozostałości stałej ok. 30%.

Degradacja termiczna PKA przebiega kilkietapowo, a taki przebieg krzywej jest wynikiem nałożenia się kilku procesów degradacji wskutek zbliżonych wartości energii dysocjacji wiązań. Większość poli(aminokwasów) rozkłada się z utworzeniem aminokwasów, dwutlenku węgla, amoniaku i związków karbonylowych [10]. Zakres temperaturowy pomiędzy przejściem polimeru w stan elastyczny i początkiem jego rozkładu jest wystarczająco szeroki, istnieje zatem możliwość wykorzystania PKA jako składnika kompozytu przetwarzanego np. metodą wtrysku. Jednocześnie temperatura zeszklenia jest zdecydowanie wyższa od temperatury ciała ludzkiego, nie ma więc obawy pogorszenia właściwości polimeru w trakcie pracy.

Temperatura zeszklenia T_g wyznaczona metodą DSC wynosiła 67°C jak pokazano na RYS. 3.

Promieniowanie mikrofalowe jako źródło ogrzewania w procesie polimeryzacji termicznej aminokwasów jest nowym w tej dziedzinie sposobem aktywacji reagentów. Istotne znaczenie w syntezach mikrofalowych ma środowisko reakcji zdolne do pochłaniania emitowanych dawek promieniowania i pośredniczenia w ogrzewaniu reagentów [11]. Wydaje się być zatem słusznie poddawanie polimeryzacji termicznej monomeru wyjściowy bez uprzedniego wydzielenia ze środowiska wodno - alkalicznego. Zawarta w układzie woda, jako związek silnie polarny, pełni rolę swoistego "katalizatora". Jednakże, takie uproszczenie procesu może generować wiele reakcji ubocznych. Z kolei, wydzielony, suchy monomer wyjściowy w postaci ciała stałego nie ulega polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego. Najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest więc polimeryzowanie monomeru wydzielonego ze środowiska wodno - alkalicznego i następnie wprowadzonego do czystej, destylowanej wody. Proces prowadzono w temperaturze powyżej 100°C, zatem z układu stale odprowadzano wodę. W początkowej fazie, przy niższych temperaturach odparowywano wodę wprowadzoną wraz z monomerem, a w wyższych powstającą w trakcie kondensacji cząsteczek.

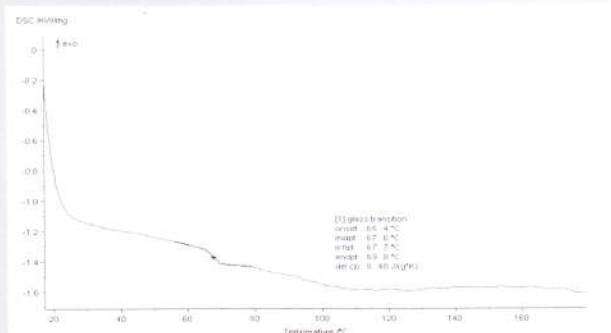
Wnioski

1. Opracowano nową metodę rokującą zastosowanie w produkcji tego polimeru.
2. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego jako sposobu ogrzewania umożliwia przeprowadzenie syntezy bez udziału katalizatora. Jednocześnie obserwuje się wyraźne skrócenie czasu reakcji w porównaniu do syntezy w warunkach konwencjonalnych, bez ujemnego wpływu na wydaj-

about 5% mass loss. One - step degradation begins at temperature of ca. 200°C then between 390°C and 410°C follows the biggest mass loss, until solid residue of ca. 30% is obtained .

The proper degradation profile shows only one step of decomposition starting at temperature of 300°C. Thermal degradation of PAS consists of a number of different thermal degradation processes with similar bond energies, since most of the poly(amino acid)s decompose in a complex way, yielding amino acids, carbon dioxide, ammonium and carbonyl compounds [11]. Temperature range between the glass transition of polymer and the beginning of degradation process is wide enough to make the thermal processing of PAS possible for example by injection moulding. The glass point is considerably higher than a human body temperature as well, so there is no fear of decreasing of polymer's properties during work.

The glass point determined by DSC method is to 67°C, as shown in FIG. 3.



RYS. 3. Krzywa DSC poli(kwasu asparaginowego).
FIG. 3. DSC profile of poly(aspartic acid).

Microwave irradiation, as a type of heating in thermal polymerisation of amino acids is a new method of reagent activation. An important meaning in the microwave synthesis has a reaction medium, which has to be able to absorb emitted microwave doses and transfer energy towards heating of reagents [11]. It seems also correct to polymerise starting monomer without a separation from aqua - alkali medium. Water, included in the mixture, as a strong polar compound plays a role of a specific 'catalyst'. However, this simplification of the process can generate many by-products. On the other hand, separated and dry starting monomer in form of a solid does not polymerise under microwave irradiation. The most favourable was is therefore polymerisation of monomer separated from aqua-alkali medium and afterwards dissolved in some clean distilled water. The polymerisation process described above was carried out at temperature of above 100°C and water from the reaction was removed by distillation. At the first stage at low temperature water introduced into the mixture together with monomer was evaporated. Next, at the higher temperature water produced during condensation of molecules was emitted as well.

Conclusions

1. Applying microwave irradiation as a kind of heating makes production of PAS without a catalyst possible. This invention drastically shortens the reaction time comparing to the conventional method, without a negative influence on the yield of the product.
2. Poly(aspartic acid) synthesis without a presence of toxic initiators has primary importance for production of biomaterials. New method of PAS synthesis has been de-

ność produktu.

3. Możliwość prowadzenia procesu syntezy PKA bez inicjatorów ma istotne znaczenie dla otrzymywania nowej grupy biomateriałów.
4. Właściwości termiczne, zdolność do biodegradacji, obojętność biologiczna wskazują na możliwość wykorzystania PKA w biokompozytach.

Podziękowania

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (KBN), grant 082/T08/06.

Piśmiennictwo

- [1] F. B. Oppermann, S. Pickartz, A. Steinbuchel: "Biodegradation of polyamides" *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 337-344.
- [2] Praca zbiorowa: *Biopolimery* 1993.
- [3] S. Rowenton, S. J. Huang, G. Swift: "Poly(aspartic Acid): Synthesis, Biodegradation, and Current Applications", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, 3, 175-181.
- [4] J. Bradt, M. Mertig, A. Teresiak, W. Pompe: "Biomimetic Mineralization of Collagen by Combined Fibril Assembly and Calcium Phosphate Formation", *Chemical Materials*, 1999, 11, 2694-2701.
- [5] J. Jagur - Grodziński: "Biomedical Application of Functional Polymers", *Reactive and Functional Polymers*, 1999, 39, 99-138.
- [6] J. Polaczek, E. Dziki, J. Pielichowski: "Właściwości i synteza poli(kwasu asparaginowego oraz jego pochodnych)", *Polimery* 2003, 1, 61-65.

veloped which may be implemented of technical scale.

3. Thermal properties, biodegradability and non-toxicity indicate possibility of using of PAS in biocomposites.

Acknowledgment

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (KBN), grant 082/T08/06.

References

- [7] J. Pielichowski, Jolanta Polaczek, Jerzy Polaczek, zgł. Pat. P-346 885 (2001).
- [8] K. Pielichowski, D. Bogdał, J. Pielichowski, A. Boroń: "Post-cure effect of long-chained diol dimethacrylates", *Die Angewandte Makromolekul. Chemie*, 1998, 257, 59.
- [9] K. Pielichowski, K. Flejtuch, : "Differential scanning calorimetry studies on polyethylene glycol with different molecular weights for thermal energy storage materials", *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13, 690.
- [10] P. Melius, C. Srisomsap: "Sequences in hydrolysates of thermal poly(glutamic acid, phenylalanine, alanine, methionine)", *Polymer* 1997, 19, 4989-4992.
- [11] D. Bogdał Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w reakcjach przeniesienia międzyfazowego w układach bezrozpuszczalnikowych, *Monografia 248, Politechnika krakowska* 1999.

OCENA SPOSOBU PRECLOTTINGU PROTEZY NACZYNIOWEJ W OPERACJACH NAPRAWCZYCH DUŻYCH TĘTNIC

ARTUR PUPKA, PIOTR STĘPIŃSKI, STANISŁAW PAWŁOWSKI,
GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR SZYBER

KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII NACZYNIOWEJ, OGÓLNEJ I TRANSPLANTACYJNEJ AM WE WROCŁAWIU

Streszczenie

Celem pracy jest ocena sposobu uszczelniania hydrofilnej dwustronnie welurowanej protezy naczyniowej w operacjach naprawczych w segmencie aortalno-biodrowo-udowym.

Material i metoda. W pracy przedstawiono 94 przypadki chorych leczonych w latach 2001-2002 z powodu miażdżycy zarostowej w odcinku aortalno-biodrowo-udowym. U wszystkich chorych stosowano hydrofilne protezy naczyń krwionośnych: rozwidłone, aortalno-dwuudowe (56) lub proste, przęsta biodro-

EVALUATION OF THE PRECLOTTING WAY OF VASCULAR PROSTHESIS IN REPAIRING OPERATIONS OF THE BIG ARTERIES

ARTUR PUPKA, PIOTR STĘPIŃSKI, STANISŁAW PAWŁOWSKI,
GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR SZYBER

DEPARTMENT OF VASCULAR, GENERAL AND TRANSPLANTOLOGICAL SURGERY WROCLAW UNIVERSITY OF MEDICINE

Abstract

The aim of this study is to evaluate the way of making tight the hydrophilic, bilateral velled vascular artificial graft in repair operations in aorto-iliaco-femoral segment.

Material and methods. In our work, in years 2001-2002 94 patients were treated in case of the atherosclerosis in aorto-iliaco-femoral section. In all cases hydrophilic, artificial grafts were used: bifurcated, aorto-bifemoral (56) or ilico-femoral by-passes (38). In every cases vascular grafts were sealed up with

wo-udowe (38). Protezy naczyniowe uszczelniano w każdym przypadku krwią własną chorego. Utworzono dwie grupy chorych: I grupa - uszczelnianie metodą zwilżania powierzchni protezy krwią i II grupa - uszczelnianie metodą zanurzenia protezy we krwi.

Wyniki. U wszystkich leczonych chorych uzyskano śródoperacyjnie uszczelnienie protezy. W grupie II nie obserwowano utraty krwi przez ścianę protezy naczyniowej bezpośrednio po puszczeniu napływu krwi przez protezę.

Wniosek. Zastosowanie hydrofilnej protezy naczyniowej dwustronnie welurowanej, uszczelnianej krwią własną chorego jest właściwym wyborem w planowych operacjach naprawczych tętnic. Polecanym sposobem uszczelniania protezy jest jej zanurzenie w krwi własnej chorego.

Słowa kluczowe: proteza naczyniowa, hydrofilność, uszczelnianie

Wprowadzenie

Użycie protez w chirurgii naczyniowej stało się rutynową procedurą, stosowaną o wiele częściej niż wszczepianie tkankowego materiału auto- lub allogennego [1, 2]. Wytwarzane materiały syntetyczne powinny mieć właściwości jak najbardziej zbliżone do żywych tkanek i spełniać ich funkcje [2, 3]. Najczęściej używanym materiałem do wytwarzania protez naczyniowych jest poliestr włóknotwórczy [3]. Spośród protez naczyniowych największą popularnością cieszą się protezy dziane, które w przeciwieństwie do protez tkanych są wprawdzie mniej szczelne, ale za to pozostałymi parametrami funkcjonalnymi bardziej odpowiadają wymogom fizjologicznym [3, 4]. Protezy dziane uszczelnia się kolagenem, albuminą lub żelatyną, a dodatkowo impregnuje solami srebra i antybiotykami [2, 5, 6]. Powstają wtedy jednak dodatkowe uwarunkowania związane z ich użyciem. Dlatego podejmowane są stałe próby mające na celu udoskonalanie protez naczyniowych. Jedną z takich prób jest produkcja hydrofilnej protezy naczyń krwionośnych, która uszczelnia się łatwo krwią pacjenta [3, 4, 7]. Istotną zaletą tej protezy jest możliwość wykonania szybkiego preclottingu (uszczelnienia protezy krwią) przy użyciu niewielkiej ilości krwi.

Materiał i metoda

Badaniem klinicznym objęto 94 chorych z miażdżycową niedrożnością w segmencie aortalno-biodrowo-udowym, operowanych w Katedrze i Klinice Chirurgii Naczyniowej, Ogólnej i Transplantacyjnej AM we Wrocławiu w latach 2001-2002. U wszystkich chorych zastosowano nie uszczelnioną hydrofilną protezę naczyń krwionośnych, podwójnie welurowaną wytwarzaną techniką dziewiarską z przędzy poliestrowej o jakości medycznej (proteza Dallon H wytwarzana przez Tricomed S.A.). U 56 chorych wszczepiono protezy rozwidłone aortalno-dwuudowe - Y (rozmiary w mm: 14/7, 14/8, 16/8), a u 38 protezy proste jako przęśla biodrowo-udowe - by-passy (rozmiary w mm: 6, 7, 8). Do badania zakwalifikowano chorych bez patologii w układzie krzepnięcia.

Chorych podzielono na dwie grupy różniące się sposobem uszczelniania protezy krwią własną chorego. Przed preclottingiem protezę naczyniową przycinano do odpowiedniej długości tak, aby maksymalnie zmniejszyć powierzchnię konieczną do uszczelnienia krwią. I grupa obejmowała 35 chorych (21 chorych z wszczepioną protezą aortalno-dwuudową i 14 chorych z protezą prostą) (tab. 1). W tej

protezy naczyniowej uszczelniano w każdym przypadku krwią własną chorego. Utworzono dwie grupy chorych: I grupa - uszczelnianie metodą zwilżania powierzchni protezy krwią i II grupa - uszczelnianie metodą zanurzenia protezy we krwi.

Results. In all cases the intraoperative tightness of prosthesis were got. In II group, directly after blood flow restoring by the graft, bleeding through the prosthesis was not observed.

Conclusions. The use of the hydrophilic, bilateral vellured vascular prosthesis, sealed up with patients own blood is the proper choice in vascular surgery. We recommend plunging-sealing up method.

Key words: vascular prosthesis, hydrophilia, plugging

Introduction

The use of artificial grafts in vascular surgery stood itself routine procedure, applied more often then using auto- or allogenic materials [1, 2]. Produced materials should have proprieties how most approximate to lively tissues and to fulfil them functions [2, 3]. Most often the fibrogenous polyester is used as a material to production of vascular grafts [3]. Among vascular grafts knit prosthesis are more popular then weaved grafts. They are less tight, but for their remaining functional parameters they better answer for physiological requirements [3, 4]. Knit vascular grafts are sealed up with collagen, albumin or gelatine, and additionally impregnated with salts of silver or antibiotics [2, 5, 6]. In such situations additional connected conditioning are generated. Improvement of the vasular prothesis constructions is the aim of many concerns. One from these new products is hydrophilic prothesis, which seals up with own patients blood very easy [3, 4, 7]. Possibility of fast preclotting with small quantity of blood is essential advantage of this graft (tightness of prothesis).

Material and methods

In years 2001-2002 in the Department of Vascular, General and Transplantological Surgery, Medical Academy in Wrocław, 94 patients with atherosclerotic occlusions in aortoiliaco-femoral segment were operated and investigated. In all cases non sealed, hydrophilic, doubly vellured, knitting polyester prothesis were used (vascular prothesis: Dallon H, produced by Tricomed S.A.). In 56 cases aorto-bifemoral bifurcated grafts were implanted (sizes in mm : 14/7, 14/8, 16/8). In 38 cases iliaco-femoral by-passes were grafted (sizes in mm : 6, 7, 8). For this study patients without any coagulopathy were classified. Patients were divided onto two different groups in case of the way of grafts sealing. Before the preclotting, prothesis was cut to suitable length, to reduce the plugging surface. There were 35 patients in I group (21 cases with grafted aorto-bifemoral and 14 cases with iliaco-femoral by-passes) (TAB.1). In this group the recommended method was used. Arterial blood of patient was taken before the Heparin administration, then the prothesis was poured gradually to the moment of total surface impregnation. Prothesis was ready for implantation after blood coagulation. In II group 59 patients were examined (35 cases with implanted aorto-bifemoral prothesis and 24 cases with iliaco-femoral by-passes) (TAB. 1). In this group before the heparin dosage, prothesis was plunged in arterial blood. Graft implantation was performed after full blood coagulation on prothesis surface. In both studied groups the quantity of used preclotting blood was compared, but first of all the graft tightness after blood inflow was estimated.

grupie stosowano się do zaleceń producenta. Pobierano krew tętniczą pacjenta przed heparynizacją i polewano stopniowo protezę krwią do momentu całkowitego nasączenia się jej powierzchni. Protezę uznawano za gotową do wszczepienia po pełnym wykrzepieniu krwi na protezie. W II grupie obserwacji poddano 59 chorych (35 chorych z zastosowaną protezą aortalno-dwuudową i 24 chorych z protezą biodrowo-udową) (tab. 1). W tej grupie protezę naczyniową zanurzano we krwi tętniczej chorego pobranej przed heparynizacją. Wszczepienia graftu dokonywano również po pełnym wykrzepieniu krwi na protezie.

Ocenie w obu badanych grupach podlegała ilość krwi zużytej do preclottingu, a przede wszystkim szczelność protezy naczyniowej po puszczeniu przez nią napływu krwi.

Wyniki

W grupie I długość użytej prostej protezy mieściła się w granicach od 9 do 12 cm (średnio 10,2 cm) w stanie swobodnym, bez rozciągnięcia. Długość całkowita zastosowanej protezy rozwidlonej obejmowała odcinek aortalny (od 1 do 2 cm) i ramiona (każde o długości 10-14 cm) i wahała się od 21 do 30 cm w stanie swobodnym (średnio 22,48 cm). Wg zaleceń producenta do preclottingu protezy prostej używano 8 ml krwi tętniczej chorego (średnio 0,78 ml/1 cm protezy), a do uszczelnienia protezy rozwidlonej 18 ml krwi (0,8ml/1cm protezy) (TAB.1).

Results

In I group, the length of used by-passes ranged from 9 to 12 cm (average 10,2 cm) in free state, without stretching. Total length of used bifurcated grafts comprised aortal section (from 1 to 2 cm) and shoulders (every about 10-14 cm) ranged from 21 to 30 cm in free state (average 22,48 cm). According to the producers recommendation, 8 ml of arterial blood was used for preclotting of the straight graft (average 0,78 ml/1 cm of the prosthesis), for preclotting of bifurcated prosthesis 18 ml of arterial blood was used (0,8ml/1cm of the prosthesis) (TAB. 1).

In II group, the length of grafted iliaco-femoral by-passes ranged from 9 to 14 cm (average 11,04 cm) in free state, the total length of applied, non stretched bifurcated grafts comprised in borders 21-32 cm (average 26,09 cm). In this group the plugging-method depended on prosthesis submersion in arterial blood of patient, without stretching. For the preclotting of straight prosthesis it was used up 12 ml of blood (1,09 ml/1 cm of prosthesis), and for bifurcated grafts 25 ml of blood (0,96 ml/1 cm of the prosthesis) (TAB. 1).

Differences in quantity of used preclotting blood, in both groups were unimportant, statistically on level $p \leq 0,05$.

The graft tightness after blood inflow releasing was evaluated. Prosthesis was implanted directly after the dryness. Bleeding from the line of the proximal anastomosis (aorto-, iliaco-) was not taken under attention. In I group, in 28 cases

Charakterystyka / Profile	Grupa I/Group I	Grupa II/Group II
Liczba chorych (the number of patients)	35	59
Proteza Y (prosthesis Y)	21	14
By-pass	35	24
Długość protezy Y (the long of prosthesis Y) [cm]	22,48	26,09
Długość by-passu (the long of by-pass) [cm]	10,2	11,04
Krew do preclottingu (blood to preclotting) [ml/cm]		
Proteza Y (prosthesis Y)	0,8	0,96
By-pass	0,78	1,09
Przesączanie krwi przez protezę (bleeding for prosthesis) – liczba (number) [%]	28 (80%)	7 (12%)
Szczelność protezy (the sealed of prosthesis) [min]	4-10	1-2

TAB. 1. Porównanie grupy I (preclotting przez nawilżanie) z grupą II (preclotting przez kąpiel).

TAB. 1. The comparison of group I (preclotting with moisten) and group II (preclotting with bath).

W grupie II długość wszczepionego przeszła biodrowo-udowego wahała się w granicach 9-14 cm (średnio 11,04 cm) w stanie swobodnym, a długość całkowita zastosowanej protezy rozwidlonej mieściła się w granicach 21-32 cm (średnio 26,09 cm) bez rozciągnięcia. W grupie tej uszczelnienia protezy dokonywano przez jej zanurzenie w krwi tętniczej pacjenta bez jej wyciskania. Do preclottingu protezy prostej używano 12 ml krwi (1,09 ml/1 cm protezy), a dla protezy rozwidlonej 25 ml krwi (0,96 ml/1cm protezy) (TAB. 1).

Różnice w ilości krwi zużytej do preclottingu w obu grupach były nieistotne statystycznie na poziomie $p \leq 0,05$.

Ocenie poddano zachowanie się protezy po puszczeniu napływu krwi. Protezę wszywano bezpośrednio po jej uszczelnieniu. Nie brano pod uwagę krwawienie z linii zespolenia bliższego odcinka protezy z aorta lub tętnicą biodrową wspólną. W grupie I obserwowano w 28 przypadkach (80%) przesączanie krwi przez protezę (pocenie graftu). Krwawienie z powierzchni zastosowanej protezy trwało od 4 do 10 min. W grupie 2 pocenie protezy naczyniowej obserwowano w 7 przypadkach wszystkich protez (12%). Pełne uszczelnienie w tej grupie uzyskiwano po upływie 1-2 min (TAB. 1).

We wszystkich przypadkach uzyskano pełną szczelność protezy.

(80%) we observed blood soaking through the grafts wall (graft sweating). Bleeding from the surface of applied prosthesis lasted from 4 to 10 min. In II group, the graft sweating was observed in 7 cases (12%). In this group the full tightness was accessed after 1-2 min. In all cases total grafts tightness were achieved (TAB. 1).

Discussion

Hydrophilia of knit grafts makes possibility of fast and effective preclotting [7]. It is good to remember, that arterial blood for preclotting should be taken before Heparin dosage [7]. Thanks hydrophilic proprieties of these prosthesis, quantity of used blood for total tightness can be repeatedly smaller in comparison with other non hydrophilic grafts [3, 7]. The use of hydrophilic grafts eliminates some actions at routine preclotting: graft massaging, blood clots lifting from the grafts lumen and drying. Applying described ways of preclotting, the full tightness of hydrophilic prosthesis was achieved [3, 7]. We observed better effects of plunging-sealing method with using slightly larger quantity of blood. The graft tightness after such preclotting was better.

Hydrofilność dzianej protezy naczyniowej umożliwia wykonanie szybkiego i skutecznego preclottingu [7]. Trzeba pamiętać, że konieczne jest uszczelnianie protezy krwią chorego przed heparynizacją [7]. Dzięki właściwościom hydrofilnym protezy naczyniowej ilość używanej krwi chorego do jej pełnego uszczelnienia może być kilkakrotnie mniejsza w porównaniu z protezami nieposiadającymi tych właściwości [3, 7]. Zastosowanie protez hydrofilnych eliminuje czynności stosowane przy rutynowym preclottingu, a więc masowanie protezy, wyciskanie skrzepów krwi z jej wnętrza i suszenie. Stosując opisane sposoby preclottingu hydrofilnej protezy w każdym przypadku uzyskano pełną jej szczelność [3, 7]. Obserwowano różnicę na korzyść krótkotrwałej kąpieli protezy w minimalnie większej ilości krwi chorego. Szczelność protezy po takim preclottingu była większa.

Wnioski

1. Hydrofilna proteza naczyń krwionośnych łatwo uszczelniająca się krwią chorego należy do nowej generacji protez naczyniowych, które można polecić do stosowania w zabiegach rekonstrukcyjnych dużych tętnic.
2. Polecamy sposób uszczelnienia hydrofilnej protezy polegający na jej krótkotrwałym zanurzeniu w niewielkiej ilości krwi chorego.

NOWA JAKOŚĆ WSZCZEPÓW ŚRÓDKOSTNYCH CoCrMo

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, JAN RYSZARD DĄBROWSKI*,
JACEK SKOWRONEK, DANIEL SABAT**

I KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ ŚLĄSKIEJ
AKADEMII MEDYCZNEJ

UL. BUCHENWALDCZYKÓW 19, 41-800 ZABRZE, TEL. 271-39-28

*WYDZIAŁ MECHANICZY POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ

UL. WIEJSKA 45 C, 15-351 BIAŁYASTOK

I KATEDRA I ZAKŁAD PATOMORFOLOGII ŚAM,

UL. 3-GO MAJA 13/15 41-800 ZABRZE

Streszczenie

Wszczepy śródkostne są powszechnie stosowane w chirurgii szczękowo-twarzowej, ortopedii, protetyce stomatologicznej. Najpopularniejszym materiałem do wytwarzania implantów są stopy na bazie tytanu. Drugim, co do częstości stosowanym materiałem są stopy na bazie kobaltu chromu i molibdenu typu Vitalium. Aby zwiększyć kompatybilność wszczepu, przyspieszyć gojenie kości, oraz polepszyć utrzymanie

Conclusions

1. Hydrophilic prosthesis are a new generation of easy-preclotting and fast-sealing grafts, which are recommend for using in vascular surgery of large arteries.
2. We recommend the plunging-sealing method depending on short-lived graft submersion, in small quantity of patients blood.

Piśmiennictwo

[1] van den Akker P.J., van Schilfgaarde R., Brand R., van Bockel J.H., Terpstra I.L.: Aortoiliac and aortofemoral reconstruction of obstructive disease. *Am J Surg* (1994), 167, 379-385.

[2] Nevelsteen A., Wouters L., Suy R.: Aortofemoral Dacron reconstruction for aorto-iliac occlusive disease: a 25-year survey. *Eur J Vasc Surg* (1991), 5, 179-186.

[3] Milewski A.: Badania doświadczalne zmodyfikowanej protezy naczyniowej Dallon H. Praca doktorska. Biblioteka AM Wrocław (2001).

[4] Milewski A., Staniszewska-Kuś J., Rytowski R., Solski L., Pielka S.: Odczyn tkanek po implantacji protez naczyniowych Dallon H w ubytek aorty piersiowej. *Polimery w Medycynie* (2002), 32, 23-40.

[5] Pupka A., Barć P., Kałuża G., Dawiskiba T., Szyber P.: Ocena wgajania dakronowej protezy naczyniowej impregnowanej solami srebra i uszczelnianej kolagenem w leczeniu zakażeń w chirurgii naczyniowej. *Inż. Biom* (2003), 26, 18-20.

[6] Barć P., Dorobisz A., Patrzalek D., Wołyniec A., Pupka A., Chudoba P., Polak W., Kałuża G.: Ocena kliniczna poliestrowej impregnowanej albuminami protezy naczyniowej w materiale Kliniki Chirurgii Naczyniowej AM we Wrocławiu w latach 1994-1997. *Doniesienie wstępne. Polimery w Medycynie* (1997), 27, 33-37.

[7] Paluch D., Szymonowicz M., Rutowski R., Milewski A., Pielka S., Solski L., Raczyński K.: Badania śródoperacyjne i badania zmian wybranych parametrów krzepnięcia i fibrynolizy, po implantacji protez poliestrowych Dallon H o zwiększonej zwilżalności powierzchni. *Polimery w Medycynie* (2002), 32, 65-79.

NEW QUALITY OF CoCrMo BONE IMPLANTS

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, JAN RYSZARD DĄBROWSKI*,
JACEK SKOWRONEK, DANIEL SABAT**

I KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ ŚLĄSKIEJ
AKADEMII MEDYCZNEJ

UL. BUCHENWALDCZYKÓW 19, 41-800 ZABRZE, TEL. 271-39-28

*WYDZIAŁ MECHANICZY POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ

UL. WIEJSKA 45 C, 15-351 BIAŁYASTOK

I KATEDRA I ZAKŁAD PATOMORFOLOGII ŚAM,

UL. 3-GO MAJA 13/15 41-800 ZABRZE

Abstract

Metallic implants are very popular in maxillofacial surgery, orthopedics and dental prosthetics. The most popular dental implant material are titanium alloys. The second one is CoCrMo alloys called Vitalium. To improve compatibility of the implants and bone healing surface of the implant is modified in different ways. The implant surface modification methods and the results of experimental studies of porous CoCrMo

powierzchnię poddaje się różnym modyfikacjom. W pracy przedstawiono sposoby modyfikacji powierzchni wszczepów oraz wyniki badań doświadczalnych porowatego stopu CoCrMo otrzymanego metodą metalurgii proszków.

Słowa kluczowe: wszczepy śródkostne, modyfikacja powierzchni, porowate wszczepy CoCrMo

Implantologia kostna jest powszechnie stosowanym sposobem leczenia. Znajduje zastosowanie w chirurgii szczękowo-twarzowej, chirurgii stomatologicznej, ortopedii. Z wszczepów metalicznych wykonuje się implanty zębowe, które stanowią podstawę, do późniejszej odbudowy protezycznej. Wytwarza się też protezy stawów skroniowo-żuchwowych, łokciowych, biodrowych, kolanowych oraz cały szereg elementów zespalających złamania kości, w postaci śrub, płytek, prętów. Przeznaczeniem wszczepów metalicznych jest ich długotrwałe przebywanie w tkance kostnej i opieranie się znacznym siłom mechanicznym. Powinny się one charakteryzować wysoką biotolerancją czyli nie działać toksycznie i alergizująco na tkanki organizmu żywego oraz nie wywoływać odczynów zapalnych. Ich zadaniem jest również spełnienie określonych funkcji mechanicznych. W związku z tym wytworzenie idealnego materiału na wszczepy wprowadzane do organizmu człowieka stanowi olbrzymie wyzwanie. Poszukiwaniu takiego stopu implantacyjnego powinna przyświecać zasada "dopasuj i zapomnij". Niestety przy obecnym rozwoju techniki i medycyny nie udało się wytworzyć metalicznego stopu implantacyjnego, który byłby całkowicie obojętny dla organizmu ludzkiego i nie wchodził z nim w reakcję. W przypadku wszczepów zębowych przyjmuje się, że pełne powodzenie implantacji uzyskuje się, jeżeli po 10 latach od implantacji pozostaje w dobrym stanie funkcjonalnym w około 95%. Najpowszechniej stosowanym materiałem w implantologii kostnej jest tytan i jego stopy. Został on wprowadzony do użytku w latach sześćdziesiątych XX wieku i całkowicie zdominował implantologię śródkostną. Jego szerokie zastosowanie wiąże się z bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i wysoką odpornością korozyjną w organizmie ludzkim, z którą nie może się równać żaden inny stop metaliczny. Tytan odznacza się wysoką odpornością korozyjną. Jest odporny na działanie środków kwaśnych, płynów organicznych, kwasu azotowego i chromowego [1]. Kontakt tytanu z powietrzem powoduje wytworzenie na jego powierzchni warstwy tlenków o grubości około 1 nm. Najczęściej spotykana warstwa tlenków składa się z dwutlenku tytanu (TiO_2), który jest trwałą formą tlenkową przy obecności płynów tkankowych. Warstwa ta podczas wprowadzania wszczepu zostaje pokryta proteinami plazmy. Biologiczna obojętność tej warstwy tlenkowej sprawia, że wszczepy stają się kompatybilne [2]. Jednak pomimo doskonałych właściwości stopów na bazie tytanu, nie są one pozbawione wad. Wszystkie pierwiastki wchodzące w skład najpowszechniej stosowanego stopu implantacyjnego tytanu Ti6Al4V mogą wywoływać odczyny zapalne w organizmie ludzkim. Tytan może powodować alergię lub reakcję okołowszczepową, wanad jest cytotoksyczny i wywołuje zaburzenia neurogenne, a glin daje odczyny toksyczne [3].

Materiałem, który z powodzeniem jest stosowany w medycynie od ponad 70 lat jest stop na bazie kobaltu, chromu i molibdenu znany pod handlową nazwą Vitalium. Ze stopu tego wykonywane są elementy zespalające złamania kości, stosowane w ortopedii i chirurgii oraz protezy stawów. Przez wiele lat stop Vitalium stanowił materiał do produkcji wszczepów zębowych. Jednak stopy na bazie tytanu całkowicie opanowały tę dziedzinę implantologii kostnej, po wprowadzeniu ich do powszechnego użytku.

implants created with porous metallurgy method are presented.

Key words: bone implants, surface modification, porous CoCrMo implants.

Bone implantology is very popular treatment method. It is used in maxillofacial surgery, dental surgery, orthopedics. Metallic implants are used to dental prosthetic reconstruction, elbow prosthesis, hip joint prosthesis, knee joints rigid fixation elements such as screws, plates, lag-screw. Implants are designed to withstand mechanical load for a long time in bone tissues. It should be biotolerant and should cause neither allergic nor toxic and inflammatory processes. It should fulfill also mechanical functions. Concerning all conditions, creation of ideal implant material is a great challenge. The main requirement of implant device should be "fit and forget". Unfortunately, despite of high technological development, the ideal metallic implant material has not been invented yet. It is assumed, that successful implantation is if 95% of implants is in good functional condition after 10 years.

Titanium is the most often used as a bone implant. It was introduced in 1960 and completely dominated bone implantology. It has very good mechanical properties and corrosion resistance higher than any other metallic alloy. It is resistant to nitric and chromic acids and organic fluids [1]. Oxide layers, which are covered with plasma proteins, improve biocompatibility of implants [2]. Despite of all advantages of titanium alloys implants, they are not free of defects. All ions of most popular Ti6Al4V titanium alloy can cause inflammatory response [3].

Another implant material which has been used for 30 years is CoCrMo alloy called Vitalium. It is used for endoprosthesis and for rigid fixation elements. Many years before introduction of titanium alloy into clinical practice it was used as dental implant alloy.

According to some papers there is already reached a limit of chemical and structural changes of metallic alloys [3]. However, new alloys are being introduced, with the properties better than that of usually used. Biocompatibility examination showed that titanium alloys with tantalum, niobium are very prospective in bone implantology [3]. Japanese scientist introduced TiZrNbTaPa and TiSnNbTaPa alloys having mechanical, corrosion resistance and biocompatibility better than that of commonly used Ti alloys [4]. Replace of titanium by zirconium improves the strength and elasticity [5]. Ti1313Nb13Zr has a modulus of elasticity 1/3-2/3 of commercially pure titanium. This feature may have implications in the load transfer capabilities and bone remodeling around the implant [6,7]. Implant surface has a crucial influence on bone healing and implant fixation. That's why many researches are focused on the implant surface modifications. Osteointegration is the most important factor to obtain the proper implant - bone junction [8]. It is described as functional and structural combination between the bone and an implant under optical microscopy level, or bone implant junction without presence of fibrous tissue [9,10]. To achieve full osteointegration the surface of an implant should be rough enough. This is important mechanical factor. When implant surface is rough, torque must be higher than those for the implants with smooth surface [8]. Histological and histomorphometric examination of animal and human tissues revealed a correlation between microtopography of the implant surface and amount of bone contacting with this surface. Early created, strong bone implant junction for the implant with rough surface comparing to those with smooth surface has been observed [11]. Trisi et al showed that bone amount collected from rough im-

Niektórzy autorzy uważają, że został osiągnięty pułap możliwości modyfikacji stopów implantacyjnych poprzez zmianę ich składu chemicznego i fazowego [3]. Jednak próbuje się wprowadzać nowe stopy, które niejednokrotnie wykazują lepsze właściwości od tych powszechnie stosowanych. Badania biotolerancji stopów metalicznych wykazują, że stopy tytanu z domieszką glinu, niobu lub tantalum mają perspektywiczne znaczenie dla chirurgii kostnej [3]. Japońscy naukowcy zaproponowali dwa nowe stopy TiZrNbTaPa i TiSnNbTaPa, które mogą, w warunkach obróbki termomechanicznej, ze swymi właściwościami mechanicznymi, biokompatybilnością i odpornością korozyjną okazać się lepsze od konwencjonalnych [4]. Progresywne zastępowanie tytanu w tradycyjnym stopie Ti6Al4V cyrkonem powoduje wzrost sprężystości i twardości [5]. Tytanowy stop Ti13Nb13Zr ma moduł elastyczności o około 1/3-2/3 większy od tradycyjnie używanego stopu, co ma istotne znaczenie w przenoszeniu sił na kość otaczającą wszczep i jej przebudowę, a w efekcie na szybsze gojenie się wszczepu i odbudowę kostną [6,7].

Obecnie prowadzone badania nad stopami implantacyjnymi koncentrują się głównie na badaniach i modyfikacji powierzchni wszczepów. Ma ona decydujące znaczenie na gojenie się tkanki kostnej i umocowanie w niej wszczepu metalicznego. Najbardziej pożądaną formą połączenia się implantu z kością jest osteointegracja czyli pełne wgojenie się martwego wszczepu w żywą kość [8]. Definiowana jest również jako bezpośrednie funkcjonalne połączenie wszczepu z kością na poziomie mikroskopii świetlnej [9]. Inni autorzy pod pojęciem osteointegracja rozumieją bezpośrednie połączenie lub przyłączenie żywej tkanki kostnej do powierzchni wszczepu bez pośrednictwa tkanki łączącej [10].

Aby doszło do pełnego funkcjonalnego połączenia się wszczepu z kością jego powierzchnia powinna być porowata, co stanowi ważny czynnik biomechaniczny. Przy powierzchni porowatej moment obrotowy (torque), który jest potrzebny do uwolnienia wszczepu z kości musi być znacznie wyższy niż przy powierzchni gładkiej [8]. Badania histologiczne i histomorfometryczne preparatów pobranych od ludzi i zwierząt wykazały korelację między specyficzną mikropoprawą powierzchni wszczepu a ilością kości pozostającą w kontakcie z tą powierzchnią. Obserwowano powstawanie pełniejszego i wcześniejszego kontaktu między kością a wszczepem o zmodyfikowanej, rozwiniętej strukturze powierzchni, w porównaniu z wszczepem o jej standardowej strukturze [11]. Trisi, Rao i Rebaudi w przeprowadzonych doświadczeniach wykazali, że wartość kontaktu kości z wszczepami o chropowatej powierzchni w stosunku do wszczepów o gładkiej powierzchni była po 3 miesiącach o ponad 50 % wyższa, a od 6 miesięcy o ponad 70 % wyższa [12]. Są różne sposoby uzyskania porowatej powierzchni wszczepu. Można ją poddać obróbce mechanicznej. Metoda ta jednak nie pozwala na uzyskanie zadowalających rezultatów. Najbardziej powszechną metodą modyfikacji powierzchni wszczepu jest natrysk plazmowy. Często stosuje się też bombardowanie powierzchni tlenkami tytanu lub tlenkami aluminium [13]. Przeprowadzone doświadczenia wykazują większą gęstość kości, lepsze przyleganie i większy kontakt pomiędzy kością a wszczepem z powierzchnią po natrysku plazmowym w stosunku do wszczepów opracowanych mechanicznie [14]. Wszczep o powierzchni opracowanej mechanicznie musiałby być około 30-40% większy dla uzyskania takiej samej powierzchni kontaktu co wszczep o powierzchni zmodyfikowanej. Siła potrzebna do wyciągnięcia wszczepu tytanowego o piaskowanej powierzchni z kości jest pięciokrotnie wyższa w stosunku do wszczepu o tradycyjnej powierzchni [15]. Porow-

plant after 3 months was 50%, and after 6 months 70% higher than those of smooth implants [12]. There are different methods of preparation of rough implant surfaces. Mechanical modification doesn't give satisfactory results. The most popular method is plasma sprayed technique. Popular technique is also formation of titanium and aluminum oxides [13]. Experimental studies revealed higher density of bone and better bone implant junction between rough plasma sprayed implants as compared to mechanically modified implants [14]. In order to obtain the same contact surface, the mechanically modified implant should have 30-40% greater the surface than that after plasma spraying one [15]. Sandblasted surface modified implants show 5 times higher forces in the pull-out test as compared to traditional ones. Surface roughness can be achieved by the treatment with acid. According to some authors this method may cause surface destruction and weaken mechanical properties of the implants. Remaining acid particles on the implant surface can induce inflammatory response. Controversy relevant to the preparation of the porous surface implant directed the research towards new methods to achieve rough implants surface with the use of classical metal alloys. One of the solution is powder metallurgy. The water atomization technique was applied to produce a powder from CoCrMo alloy, having the composition according to ISO 583423-4 (E) specification (TABLE I). After selection of 20-200 μm size particles, consolidation processes were performed. Powder particles shape is globular (FIG. 1). Physicochemical properties of the powder are presented in the TABLE II. After heating CoCrMo powder at 1000° C, for 2 hours, in hydrogen atmosphere, it was mixed in cone shape mill, followed by sintering under pressure of 800 MPa. The next step was heat treatment at 1250° C, for 1 hour in an argon atmosphere followed by cooling the samples in a cold zone of the furnace [16].

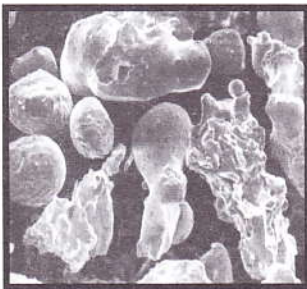
This method allows for tailoring the properties of metal alloys to the medical requirements and to obtain the density and strength the same as solid alloys. Thus, the surface porosity can be matched also. This parameter can play important role in bone healing processes. Wenenberg researches showed that greater amount of bone tissue was collected from implants sandblasted with 75 microns particles comparing with 25 microns or 250 microns particles [17].

Ceramic phosphate coatings are often used in implant surface modifications. Hydroxyapatite (HAp) is able to form a natural bond with the bone [18]. This process can be realized thanks to calcium and phosphate ions releasing from HAp layer and creating the bond between the bone and an implant [19]. This thin coating made of HAp or tricalcium phosphate (TCP) doesn't covers the surface pores of the implant and accelerate bone adaptation with the implant surface [20]. Literature review indicates that newly formed bone tissue around the HAp -surface modified implant is higher than that of plasma -sprayed coated implant, whereas mechanical behavior of both implants is similar. There is a controversy regarding the bone fixation to HAp coating. It is because of constant resorption of HA layer which is replaced by fibrous tissue. This process is particularly intensive in the case of low crystallinity HAp and TCP which are used for bone regeneration [18, 21]. Actually there are performed researches with the use of other coating materials, for example bioglass and carbon layers.

The junction between coating and implant has influence on mechanical interaction. In case of high functional loading this junction can be destroyed. The implant prepared by powder metallurgy with suitable coating ceramic material such as bioglass, HAp or TCP improve the fixation the im-

watość powierzchni można także uzyskać wytrawiając ją kwasem. Doświadczenia na zwierzętach i ludziach wykazały wyższy procent przylegania kości do powierzchni wytrawianej kwasem w stosunku do powierzchni natryskiwanej plazmowo i piaskowanej. Niektórzy autorzy uważają jednak, że wytrawianie powierzchni wszczepów kwasem może powodować jej uszkodzenie, co negatywnie wpływa na właściwości wytrzymałościowe wszczepu. Poza tym cząsteczki kwasu mogą pozostawać na powierzchni implantu i przyczyniać się do powstania procesów zapalnych tkanek otaczających wszczep. Przy braku jednomyślności co do przygotowania porowatej powierzchni wszczepu dobrym rozwiązaniem wydaje się zaproponowanie nowych rozwiązań. Wprowadzenie nowych technologii uzyskiwania wszczepów umożliwi wytwarzanie implantów ze sprawdzonych materiałów, o całkowicie zmodyfikowanych właściwościach. Nowym kierunkiem badań nad materiałami implanatycznymi jest metalurgia proszków. Proszkowanie tradycyjnego stopu CoCrMo o składzie chemicznym zgodnym z normą ISO 58342-4(E) (namiarowy skład chemiczny stopu przedstawiono w TABELI I) poprzez nagrzewanie i rozpylanie wodą w osłonie argonu pozwala na otrzymanie proszku, który po wyodrębnieniu frakcji o ziarnistości 20-200 μm , poddawany jest procesom konsolidacji. Kształt cząstek proszku stopu CoCrMo (RYS. 1) po rozpylaniu wodą określono jako globularny. Właściwości technologiczne oraz fizykochemiczne otrzymanego proszku stopu CoCrMo przedstawiono w TABELI II. Po wyżarzeniu proszku CoCrMo w atmosferze wodoru w temperaturze 1000°C, t = 2 godz., mieszania go w młynku dwustożkowym w czasie 1 godz., prasuje się go jednostronnie w zamkniętej matrycy na prasie hydraulicznej, przy naciskach 800 MPa. Następnie spieka się wypraski w piecu silitowo-rurowym RO 02 w temperaturach: 1250°C, w ciągu 1 godz., w atmosferze suchego argonu, chłodzi wraz z piecem, doprasowuje dwustronnie spieki pod ciśnieniem 800 MPa. Wykańczająca obróbka cieplna próbek odbywa się w temperaturze 1250°C, w czasie 1 godz. w atmosferze argonu, z chłodzeniem próbek w zimnej strefie pieca. [16].

Zastosowanie tej metody otrzymywania wszczepów daje możliwość uzyskania materiału o z góry zaplanowanych właściwościach, które gęstością i wytrzymałością nie ustępują stopom odlewanym. Opisana metoda pozwala na wytworzenie wszczepu o bardziej litym rdzeniu i porowatej powierzchni. Porowatość powierzchni może być z góry ustalona. Ma to duże znaczenie dla procesów przerastania wszczepu przez tkankę kostną. Zbyt małe lub za duże pory nie pozwalają na pełne i efektywne przerastanie wszczepu przez kości. Badania Wennenberga wykazały, że piaskowanie powierzchni wszczepów cząsteczkami o wielkości 75 mikronów, przyniosło najlepsze wyniki gojenia w porównaniu z wszczepami bombardowanymi cząsteczkami o wielkości 25 mikronów i 250 mikronów [17].



RYS. 1. Globularny kształt cząstek proszku.
FIG. 1. Globular shape of powder particles.

Popularną metodą modyfikacji wszczepów jest nanoszenie na ich powierzchnię powłok z ceramicznych fosforanów. Hydroksyapatyt ma zdolność bezpośredniego łączenia się z tkanką kostną [18]. Dzieje się tak na skutek stopniowego rozkładania warstw hydroksyapatytowych, uwalnianiu jonów wapnia i fosforu oraz przyłączaniu jonów otoczenia do

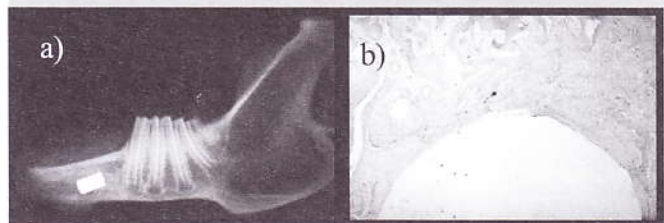
plant with bone tissue.

plant with bone tissue.

In the I Department of Maxillofacial Surgery in Zabrze we performed experimental studies on 56 New Zealand white rabbits, assessing healing processes of bone after implantation of CoCrMo+TCP alloy, CoCrMo alloy and titanium alloy. Cylindrical shape CoCrMo alloy implants (5 mm high, diameter 3 mm) were placed into the canal prepared with calibrated bur after extraction of low left incisor. Titanium implant was an MARTIN osteosynthesis screw (3mm high, diameter 1 mm). Clinical, radiological and histopathological examination were performed after 3 days, 1, 3, 6, 12, 24, 52 and laboratory examination after 1, 3, 12, 24, 52 weeks.

The studies revealed the presence of trabecular osteoid tissue with osteoblasts around CoCrMo+TCP implant (FIG. 2a, b). Although in the next control period to the implant was connected fibrous tissue, after 6 months full bone healing was observed. Around CoCrMo implant the presence of bone tissue was confirmed after 6 weeks (FIG. 3a, b). In the case of Ti implant the fibrous tissue with the features of chronic inflammatory processes in the site of implantation was observed. Laboratory results did not exceed standards but between the groups statistically significant differences were observed. Histological examination of liver and kidneys showed normal tissues without pathological inflammatory processes. Because those organs play detoxication role, absence of pathological changes indicates for good corrosion resistance of tested implants. Laboratory corrosion examination confirmed high corrosion resistance of porous CoCrMo implants with mean surface porosity of about 12%, which was comparable with the standard CoCrMo alloys [22].

There is no perfect metallic implant material so far. Development of science and techniques allowed to improve the safety of using bone implants for many years. However, the researches are continuously developed to find better alloy for implantation. There are signals in the literature that new titanium alloys have been elaborated with lower weight and higher mechanical strength [23]. But after 70 years of experiences with CoCrMo alloys we can confirm that this alloy is very good for bone implants. Introduction of new methods such as powder metallurgy gives new possibilities and perspectives for this metallic alloy.



RYS. 2.

a). Rentgenogram boczny żuchwy, strona lewa. D1, 21 doba. przejaśnienie wokół wszczepu, o wysyceniu kości, grubości 1mm, lecz bez widocznych cech beleczkowania.

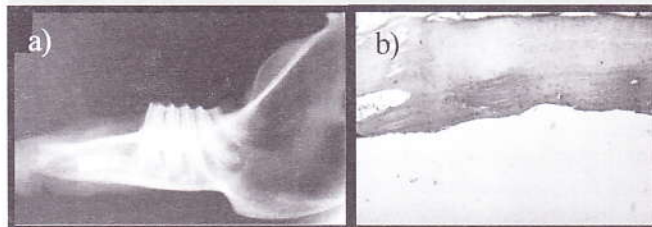
b). Kanał zębodołu pokryty tkanką kostną, D1, 21 doba. Barw. H.E., pow. 50x obecne liczne beleczki pokryte osteoblastami i szerokie światła naczyń krwionośnych.

FIG. 2.

a) Left lateral mandible radiogram. D1, 21 day. Bone like structures around implant without visible trabecularisation.

b) Implant canal covered with bone-like tissue. Trabeculars covered with osteoblasts are present. D1, 21 day. H.E., zoom 50x.

powierzchni wszczepu [19]. Cienka powłoka hydroksyapatytu lub trójfosforanu wapnia nie zatyka porowatej powierzchni metalowego wszczepu, która nadal może zapewniać mechaniczne utrzymanie wrastającej kości [20]. Z licznych badań przedstawionych w literaturze wynika, że do wszczepów o powierzchni modyfikowanej hydroksyapatytem przylega procentowo znacznie więcej kości w porównaniu z wszzczepami o innej powierzchni, np. po natrysku plazmowym. Nie ma to jednak bezpośredniego wpływu na siłę utrzymującą wszzczep w kości, co wykazują testy wypychania implantów. Zdania co do przydatności powłok hydroksyapatytowych na wszzczepach metalicznych są podzielone. Dzieje się tak na skutek postępowej resorpcji hydroksyapatytu i zastępowania go przez tkankę łączną, ponieważ procesy resorpcji HA przeważają nad syntezą nowej kości. Proces ten jest szczególnie nasilony w przypadku hydroksyapatytu o niskim stopniu krystalizacji lub w przypadku trójfosforanu wapnia, który jest amorficzną postacią hydroksyapatytu i z powodzeniem jest stosowany do sterowanej regeneracji tkanki kostnej [18, 21]. W chwili obecnej bada się możliwości wykorzystanie innych materiałów do pokrywania powierzchni wszzczepów, takich jak np. bioszklę, warstwy węglowe.



RYS. 3.

a). Rentgenogram boczny żuchwy, strona lewa. D2, 24 tydzień. W 24 tygodniu badanie radiologiczne wykazało wokół wszczepu kość o prawidłowej strukturze

b). Dojrzała tkanka kostna pokrywająca kanał wszczepu. D2, 52 tydzień. Barw. H.E., pow. 100x. Po 52 tygodniach doświadczenia wokół wszczepu wykształciła się dojrzała tkanka kostna bez cech aktywności osteoblastycznej.

FIG. 3.

a) Left lateral mandible radiogram D2, 24 week. The bone tissue is present around the implant.

b) Implant canal is covered with bone, without

Pierwiastek Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe	W	Co
Zawartość, % Amount	~ 0,30	0,40- 0,83	0,40- 0,50	max 0,01	max 0,02	25,6- 29,4	max 1,5	4,5- 5,4	max 0,5	0,01- 0,04	reszta rest

TABELA I. Namiarowy skład chemiczny stopu.

TABLE 1. Chemical alloy composition.

Proszek Powder	Sypkość Flow rate [s/50]	Gęstość nasypania Bulk density [kg/m ³]	Mikrotwardość [HV _{0,1}] Microhardness		Kąt usypu Angle of repose [°]	Zawartość tlenu Oxygen concentration [%]	Powierzchnia właściwa Specific surface [m ² /g]
			Po rozpyleniu After pulverization	Po wyż arzemiu After annealing 1000 ^o C			
Co-Cr-Mo	19,25	3240	510	376	29,35	0,57	0,05±0,11

TABELA 2. Właściwości fizyczne i technologiczne proszku stopu CoCrMo.

TABLE 2. Chemical and technological characteristics of CoCrMo powder.

W przypadku wszzczepów, których powierzchnia została zmodyfikowana warstwami powierzchniowymi istniejące siły funkcjonalne oddziałują na połączenie powłoka-kość ale też na powłoka-wszczep. W przypadku znacznych obciążeń może dochodzić do pęknięcia powłoki na jej granicy z wszzczepem. Metalurgia proszków eliminuje układ powłoka-wszczep, ponieważ wszzczep jest kompozytem proszku Co-Cr-Mo i np. materiału ceramicznego takiego jak bioszklę, hydroksyapatyt, trójfosforan wapnia (TCP).

W I Katedrze i Klinice Chirurgii Szczękowo-Twarzowej w Zabrze na 56 królikach rasy nowozelandzkiej przeprowadzono badania doświadczalne, w których obserwowano gojenie się kości i tkanek miękkich po wprowadzeniu porowatych kompozytów CoCrMo+TCP, porowatych wszzczepów CoCrMo i wszzczepów tytanowych. Wszczepy o CoCrMo o wysokości 5 mm i średnicy 3mm wprowadzano w kanał przygotowany przez poszerzenie zębodołu po usunięciu zębów siecznych dolnym. Wiertło miało kształt walca i średnicę nieznacznie mniejszą niż badane wszzczepy. Implant tytanowy miał kształt śruby do

Piśmiennictwo

References

- [1] Grosman F.: Zastosowanie tytanu i jego stopów w medycynie. Konferencja Biomateriały w stomatologii Ustroń 1995: 40-43.
- [2] Wirz J., Jäger K.: Późne niepowodzenia implantologiczne spowodowane błędami materiałowo-technicznymi. Quintessence, 2000; 5:283-287.
- [3] Marciniak J.: Perspektywy stosowania biomateriałów metalicznych w chirurgii rekonstrukcyjnej. Inż. Biomat., 1999; 12: 12-19.
- [4] Lloyd C.H. i wsp.: Dental materials:1995 literature review. J. Dent. 1997; 25:173-208.
- [5] Wirtz J., Kurt J., Grande W.: Korony i mosty w szkieletach tytanowych. Quintessence 1996, 3, 135-142.
- [6] Davidson J.A., Mishra A.K., Kovacs P., Poggie R.A.: New surfaces-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti13Nb13Zr alloy for total hip arthroplasty. Biomed. Mater. Eng. 1994, 4, 231-243
- [7] Severson S., Vernino A.R., Caudill R., Holt R., Church C., Davis A.: Effect of early exposure on the integration of dental implants in the baboon: Part 1--Clinical findings at uncovering. Int J Periodontics Restorative Dent 2000;20(2):161-171.

rekonstrukcji kości (system MARTIN) o wysokości 3mm i średnicy 1 mm. Badania kliniczne, radiologiczne i histopatologiczne tkanek z okolicy wszczepu jak i narządów wewnętrznych (wątroba i nerki) przeprowadzono w 3 dobie oraz 1, 3, 6, 12, 24, 52 tygodniu doświadczenia, a badania laboratoryjne krwi w 1, 3, 12, 24, 52 tygodniu doświadczenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że najwcześniej, bo już po 3 tygodniach wokół wszczepu CoCrMo +TCP była obecna tkanka kostna z licznymi beleczkami kostnymi i osteoblastami (RYS. 2a, b). Wprowadzie w kolejnych okresach do wszczepu przylegała tkanka łączna, lecz po półrocznym okresie kontrolnym można było stwierdzić dojrzałą tkankę kostną. Wokół wszczepu CoCrMo tkanka kostna była obecna po 6 tygodniach (RYS. 3a, b). Do wszczepu tytanowego przylegała tkanka łączna włóknista i można było stwierdzić cechy ostrego i przewlekłego stanu zapalnego. Badania laboratoryjne krwi nie przekraczały przyjętych norm, pomimo stwierdzonych różnic statystycznych między grupami badanymi i grupą kontrolną. Badania histopatologiczne wątroby i nerek wykazały prawidłowy obraz ich utkania. Ponieważ są to narządy detoksykacyjne i ewentualne produkty korozji mogłyby się gromadzić w tych narządach wywołując stany zapalne, można stwierdzić, że badane wszczepy wykazują dobrą odporność korozyjną. Badania laboratoryjne potwierdziły ich wysoką odporność korozyjną pomimo porowatej, rozwiniętej powierzchni, której średnia wartość wynosiła 12%. Odporność tych wszczepów była zbliżona do odlewniczych stopów CoCrMo, choć ustępowała wszczepom tytanowym [22].

W chwili obecnej nie ma idealnego materiału na wszczepy śródkostne, który spełniałby wszystkie stawiane mu wymagania. Olbrzymi stopień rozwoju nauki i postępy w medycynie pozwoliły na osiągnięcie rozwiązań, dzięki którym wszczepy śródkostne można bezpiecznie użytkować, przez wiele lat. Jednak stale trwają badania nad nowymi materiałami lub innymi rozwiązaniami w technologii otrzymywania wszczepów, które doprowadzą do powstania materiału, który będzie spełniał zasadę "dopasuj i zapomnij". W literaturze pojawiają się sygnały o wprowadzeniu nowej formy stopu czystego tytanu, który byłby bardziej odporny na korozję, miał mniejszy ciężar i był bardziej wytrzymały na obciążenia mechaniczne [23]. Jednak w chwili obecnej, po ponad 70 latach doświadczeń ze stopami CoCrMo można stwierdzić, że bardzo dobrze spełniają one swoje zadania jako wszczepy śródkostne. Zastosowanie nowych metod ich wykonania takich jak metalurgia proszków otwiera nowe możliwości i dalsze perspektywy dla tych materiałów metalicznych.

[8] Worthington P., Lang B.R., La Valle W.E.: Osseointegracja w stomatologii. Wydawnictwo Kwintesencja 1997.

[9] Branemark P.I., Zarb G.A., Albrektsson T. Tissue integrated prostheses.: Osseointegration on Clinical Dentistry. Chicago : Quintessence, 1985,11-76.

[10] Majewski S.: Implantoprotetyka dentystyczna-interdyscyplinarna dziedzina współczesnej stomatologii. Implantoprotetyka, 2000; 1: 4-8.

[11] Lazzara R.J., Porter S.S., Testori T., Galante J., Zetterqvist L.: Jednoroczna ocena implantów z powierzchnią typu osteotite obciążanych w 2 miesiące po wprowadzeniu. Implantoprotetyka 2000; 1: 28-30.

[12] Trisi P., Rao W., Rebaudi A.: A histometric comparison of smooth and rough titanium implants in human low-density jawbone. Int J Oral Maxillofac Implants 1999; 14(5): 689-698.

[13] Arentowicz G.: Implanty RBM. Wykorzystanie nowej powierzchni implantów. III Kongres P.T.Chir. J.Ustnej i Chir. Szczęk.-Twarz. Szczecin 17-19 maj 200.

[14] Gotfredsen K., Berglundh T., Lindhe J.: Bone reactions adjacent to titanium implants with different surface characteristics subjected to static load. A study in the dog (II). Clin Oral Implants Res 2001; 12(3): 196-201.

[15] Li D.H.; Liu B.L.; Zou J.C.; Xu K.W.: Improvement of osseointegration of titanium dental implants by a modified sandblasting surface treatment: an in vivo interfacial biomechanics study. Implant-Dent. 1999; 8(3): 289-294.

[16] Dąbrowski J.R., Oksiuta Z.: Doprasowanie obwiedniowe i obróbka cieplna porowatych materiałów ze stopu Co-Cr-Mo. Inż. Biomat. 2001; 17, 18, 19: 62-64.

[17] Wennerberg A., Hallgren C.; Johansson C.; Danelli S.: A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface roughnesses. Clin-Oral-Implants-Res. 1998; 9(1): 11-19.

[18] Chang Y.L.; Lew D.; Park J.B.; Keller J.C.: Biomechanical and morphometric analysis of hydroxyapatite-coated implants with varying crystallinity. J-Oral-Maxillofac-Surg. 1999; 57(9): 1096-1108; discussion 1108-1109.

[19] Le Geros R.Z., Parsons J.R., Daculsi G.: Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics. Biodegradation-bioresorbtion. Ann. N.Y.Acad. Sci., 1998; 523: 268.

[20] Tisdell-Christopher-L. Goldberg-Victor-M. Parr-Jack-A. Bensusan-Jay-S. Staikoff-Lawrence-S. Stevenson-Sharon.: The Influence of a Hydroxyapatite and Tricalcium-Phosphate Coating on Bone Growth into Titanium Fiber-Metal Implants. The Journal of Bone and Joint Surgery (American Volume). 1994; 76 (2): 159-171.

[21] Zerbo I.R., Bronckers A.L., de Lange G.L., van Beek G.J., Burger E.H.: Histology of human alveolar bone regeneration with a porous tricalcium phosphate. A report of two cases. Clin Oral Implants Res 2001; 12(4): 379-384.

[22] Adwent M.: Ocena właściwości porowatych wszczepów CoCrMo w świetle badań doświadczalnych. Rozprawa Doktorska Śląska Akademia Medyczna 2002.

[23] Hanson T.: Titanium struts its stuff. Los Alamos National Laboratory News Releases, 1999, 5.

ZASTOSOWANIE OPATRUNKU Z WŁÓKNINY KOLAGENOWEJ POKRYTEJ KLEJEM FIBRYNOWYM W HEMOSTAZIE PO ANGIOPLASTYCE TĘTNICY SZYJNEJ

ARTUR PUPKA, PAWEŁ CHUDOBA, PIOTR BARĆ, GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR STĘPIŃSKI, PIOTR SZYBER

KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII NACZYNIOWEJ, OGÓLNEJ I TRANSPLANTACYJNEJ AM WE WROCŁAWIU

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ zastosowania preparatu hemostatycznego TachoComb na krwawienie po angioplastyce tętnicy szyjnej w z użyciem łaty z politetrafluoroetylenem (PTFE) celem poszerzenia jej światła. Powikłania krwotoczne mają wpływ na stan kliniczny chorego. Opatrunek hemostatyczny zastosowano u 30 chorych i porównano z grupą kontrolną 25 chorych, u których stosowano kompresy gazowe. Dodano jeszcze jedną grupę kontrolną 20 chorych po udrożnieniu tętnicy szyjnej bez użycia materiału syntetycznego i bez opatrunku z klejem fibrynowym. Wykazano, że zastosowanie preparatu z włókniny kolagenowej pokrytej klejem fibrynowym ogranicza krwawienia z linii zespolenia naczyniowego tętnicy z materiałem syntetycznym. W rekonstrukcjach naczyniowych bez użycia materiału syntetycznego nie ma konieczności stosowania preparatów hemostatycznych.

Słowa kluczowe: angioplastyka tętnicy szyjnej, TachoComb, łata politetrafluoroetylenowa, krwawienie, udrożnienie tętnicy szyjnej przez wycinowanie

Wstęp

Tętnice szyjne oraz gałęzie łuku aorty, do których zaliczamy tętnice podobojczykowe i kręgowie, zaopatrują mózgowie w utlenowaną krew [1]. Zwężenie lub niedrożność tych tętnic jest najczęściej spotykana przyczyną udarów mózgu [1]. Wielu z tych chorych mogłoby uniknąć śmierci lub inwalidztwa gdyby w odpowiednim czasie zostali leczeni operacyjnie [1]. Udar mózgu jest trzecią przyczyną zgonu w krajach rozwiniętych [1]. Leczenia chirurgicznego niedokrwienia mózgowia wymaga w Polsce kilka tysięcy chorych rocznie [1]. Celem chirurgii tętnic dogłowych jest zapobieganie udarom mózgu [1, 2].

Na osiągnięte wyniki udrożnienia tętnic szyjnych wpływa wiele czynników [1, 2]. Powikłaniem zagrażającym życiu chorego jest krwawienie śród- i pooperacyjne [1, 2]. Ograniczenie lub wyeliminowanie krwawienia po zastosowaniu łaty z materiału syntetycznego, która służy do poszerzenia udrożnionego odcinka tętnicy, możliwe jest przez zastosowanie opatrunków hemostatycznych [3]. Do takich preparatów należą kleje fibrynowe, włóknina kolagenowa z substancją czynną w postaci kleju fibrynowego, regenerowana

THE USE OF MESH FIBROUS DRESSING COVERED WITH FIBRIN GLUE (TACHOCOMB) IN HEMOSTASIS AFTER CAROTID ARTERIES OPERATION

ARTUR PUPKA, PAWEŁ CHUDOBA, PIOTR BARĆ, GRZEGORZ KAŁUŻA, PIOTR STĘPIŃSKI, PIOTR SZYBER

DEPARTMENT OF VASCULAR, GENERAL AND TRANSPLANTOLOGICAL SURGERY WROCLAW UNIVERSITY OF MEDICINE

Abstract

The effect of the use of haemostatic preparation TachoComb on bleeding from artificial politetrafluoroethylen (PTFE) patch used to improve hemodynamics after carotid surgery is discussed. Hemorrhagic complications have influence on clinical status of the operated patients. Haemostatic TachoComb dressing was applied at 30 cases and the results were compared to control group consist of 25 cases, in which gas compresses were applied. One additional control group (20 cases) was added, in which no haemostatic material was applied. We proved that the use of TachoComb inhibits bleeding from suture line connecting artery with PTFE. There was no need to apply fibrin haemostatic preparation in vascular reconstructions without synthetic material.

Key words: carotid angioplasty, TachoComb, politetrafluoroethylen patch, bleeding, endarterectomy by eversio.

Introduction

Carotid arteries and branches of bow of aorta, included to the subclavian arteries and their branches vertebral arteries supply the brain in oxygenated blood [1]. Stenosis or occlusion of these arteries are the most frequent reason of the ischemic strokes [1]. Many patients could avoid death or disability if they were operated in suitable time [1]. Stroke is the third cause of death in the developed countries [1]. In Poland annually several thousands' of patients need surgical treatment of brain ischemia [1]. The aim of carotid surgery is to prevent strokes [1, 2].

Many factors affect the results of carotid endarterectomy [1, 2]. Intra or postoperative bleeding can become lethal complication [1,2]. Limitation or elimination of bleeding after use of synthetic tissue, which serves to increase carotid artery, is possible by using the haemostatic dressings [3]. A number of medical preparations are available, namely fibrin glues, collagen fibers with active substance - fibrin glue, regenerated and oxygenated cellulose and sponge with pig gelatin.

Material i metoda

Badanie przeprowadzono u 75 chorych leczonych operacyjnie w 2002 roku w Katedrze i Klinice Chirurgii Naczyniowej, Ogólnej i Transplantacyjnej AM z powodu niedokrwienia mózgowia w przebiegu hemodynamicznie znaczącego zwężenia miażdżycowego (50-70%) tętnicy szyjnej wspólnej lub/i wewnętrznej. Do badania zostali zakwalifikowani chorzy z krwawieniami po angioplastyce tętnicy szyjnej. Leczenie chirurgiczne polegało na wykonywaniu udrożnienia tętnicy szyjnej a następnie wszyciu łąty z politetrafluoroetylenem (PTFE) w rozciętej tętnicy tak, aby poszerzyć jej światło. Do zespolenia łąty syntetycznej z rozciętej tętnicą szyjną używano szwu naczyniowego wykonanego z PTFE. Część chorych operowano odcinając tętnicę szyjną wewnętrzną od tętnicy szyjnej wspólnej i udrażniając ją metodą wycinowania. Następnie ponownie zespolano udrożnioną tętnicę szyjną wewnętrzną z podziałem tętnicy szyjnej wspólnej. Utworzono trzy grupy chorych. Grupę I - 30 chorych, z angioplastyką i łątą PTFE, w której zastosowano preparat hemostatyczny i dwie grupy kontrolne bez użycia opatrunku z klejem fibrynowym: grupę II - 25 chorych, z angioplastyką i łątą PTFE oraz grupę III - 20 chorych, z udrożnieniem tętnicy przez wycinowanie. Opatrunkiem hemostatycznym, którego użyto w badaniu był TachoComb - sucha siatka z włókniny kolagenowej ze ściągaciami końskimi pokryta ludzkim fibrynogenem, trombiną wołową i aprotyniną wołową. Do hamowania krwawienia mięszowego w grupie I używano jednego dużego opatrunku hemostatycznego TachoComb nakładanego na powierzchnię wszczepionej łąty z PTFE stroną zabarwioną na żółto tak, aby obejmował większą część obwodu tętnicy szyjnej po plastyce. W grupie II krwawienie z wszytej łąty syntetycznej tamowano stosując ucisk kompresami gazowymi. W taki sam sposób wykonywano hemostazę w grupie III gdzie nie używano materiału syntetycznego do angioplastyki. W wszystkich grupach obliczano czas konieczny do zaprzestania krwawienia z miejsca szwu naczyniowego i utratę krwi w trakcie hemostazy. Utratę krwi określano w gramach ze względu na konieczność określenia ilości krwi w kompresie gazowym, który ważono przed i po uzyskaniu pełnej hemostazy.

Wyniki

Czas konieczny do zatamowania krwawienia w grupie I (łąta PTFE) z zastosowaniem preparatu hemostatycznego TachoComb wynosił od 256 do 456 sekund. Utrata krwi w tej grupie chorych wyniosła od 20 do 40 g (TAB. 1). W grupie II (łąta PTFE) z użyciem gazowych kompresów czas hemostazy był dłuższy i wahał się od 487 do 768 sekund, a utrata krwi sięgała od 35 do 75 g (TAB. 1). W grupie II operowano ponownie trzech chorych z powodu powstania krwiaka w miejscu angioplastyki. Hemostazę wykonano z użyciem preparatu TachoComb. W grupie III (bez materiału syntetycznego) z użyciem kompresów gazowych do hemostazy jej czas wynosił od 213 do 390 sekund, a utrata krwi 20-50 g (TAB. 1). Dwoch chorych z tej grupy reoperowano z powodu krwawienia pooperacyjnego z tkanek otaczających tętnicę. Z sytuacją krwawienia pooperacyjnego nie spotkało się w grupie I.

Material and method

Investigation was conducted on the material consisting of 75 patients treated operatively in 2002 at the Department of Vascular, General and Transplant Surgery of Medical School in Wrocław, for reason of brain ischemia in the course of atherosclerotic stenosis of common and/or internal carotid artery (50-70%). The cases of intraoperative bleeding during carotid endarterectomy enter our investigation. Surgical treatment depended on carotid endarterectomy with PTFE patch to dilate lumen of internal carotid artery. To connect politetrafluoroethylen patch to carotid artery we have used PTFE suture. Some of patients were operated by using of eversion technique. Three groups of patients were created. Group I - consisted of 30 patients, with angioplasty and PTFE patch, in which the haemostatic dressings were used and two control groups in which no mesh fibrous dressings with fibrin glue were applied: group II - consisted of 25 patients, with angioplasty and patch PTFE and group III - consist of 20 patients after carotid endarterectomy by eversion. Haemostatic dressing, which was used - TachoComb is a dry collagen mesh from the horses tendons covered with human fibrinogen, beef thrombin and beef aprotinin. One big TachoComb dressing was used to inhibit parenchyma bleeding in the group I. It was placed with yellow surface on PTFE patch to cover major part of carotid artery after endarterectomy. In the group II bleeding from PTFE patch was stopped by pressure of gas compresses onto suture line. The same way of hemostasis was made for the patients from group III where no synthetic material was used. The time required to stop bleeding and amount of blood loss were counted. Amount of blood loss was determined in grams by weighing gas compress after obtainment of full hemostasis.

Results

Time necessary to stop bleeding in patients from the group I (using TachoComb) ranged from 256 to 456 seconds. In this group loss of blood ranged between 20 to 40 g (TAB. 1). In the group II (PTFE patch) in which the gas compresses were used the time necessary to archived hemostasis was longer and ranged from 487 to 768 seconds, while loss of blood reached the values from 35 to 75 g (TAB. 1). Additionally three patients in the group II were reoperated for reason of large wound haematoma. Hemostasis was made using TachoComb. In group III (without synthetic material) with use of gas compresses the time required for full hemostasis ranged from 213 to 390 seconds, and loss of blood 20-50 g (TAB. 1). Two patients of the third group were reoperated for the reason of postoperative bleeding and large hematomas. No reoperations were needed for patients from the group I.

Discussion

Bleeding after carotid surgery can lead to death [1, 3, 4]. Haemostatic preparations are applied in the case of bleeding which is difficult to stop using conventional methods, during parenchyma bleeding, after massive lymphadenectomy, orthopedic and traumatologic surgery, otolaryngologic surgery, vascular surgery, urology [5-11]. Such indications exist during bleeding complications after carotid endarterectomy especially with the use of a synthetic material [3]. After restitution of the blood circulation through carotid artery bleeding from suture line can appear in spite of using

Charakterystyka Characteristic	Grupa I z użyciem kleju fibrynowego Group I with fibrin glue	Grupa II bez preparatu hemostatycznego Group II without haemostatic preparation	Grupa III bez preparatu hemostatycznego i łąty Group III without haemostatic preparation and without PTFE patches
Utrata krwi [g] Loss of blood [g]	20-40	35-75	20-50
Średnia utrata krwi [g] Average loss of blood [g]	29,6±5,05	53,8±12,3	33,08±8,66
Czas hemostazy [sek] Time of hemostasis [sec]	256-456	487-768	213-390
Średni czas hemostazy [sek] Average time of hemostasis [sec]	302,97±72,43	359,88±87,38	609,55±73,91

Omówienie

Krwawienia po zabiegu udrożnienia tętnicy szyjnej z zastosowaniem łąty z PTFE mogą być powodem zgonu chorego [1, 3, 4]. Preparaty hemostatyczne mają zastosowanie w przypadku krwawień niedających się powstrzymać metodami tradycyjnymi szczególnie w czasie interwencji chirurgicznych dotyczących narządów miękkich, w przypadkach krwawień po masywnej resekcji tkanki limfatycznej, korekcji operacyjnej nieprawidłowości kości, w otolaryngologii, chirurgii naczyniowej, ginekologii, urologii i traumatologii [5-11]. Takie wskazania istnieją przy powikłaniach krwotocznych po angioplastyce z użyciem materiału syntetycznego [3]. Po odtworzeniu krążenia przez tętnicę szyjną może występować krwawienie z linii szwu naczyniowego w miejscu nakłuć łąty politetrafluoroetylenowej mimo zastosowania szwu naczyniowego wykonanego z tego samego materiału [3]. Stosowanie wchłanianego opatrunku chirurgicznego TachoComb umożliwia opowanie krwawienia [3-10]. W przypadku kontaktu z krwawiącą powierzchnią czynniki krzepnięcia preparatu rozpuszczają się i tworzą połączenie między powierzchnią opatrunku i rany. Przed zastosowaniem opatrunku krwawiące pole musi być oczyszczone, a preparat powinien być tak nałożony, aby jego brzegi sięgały poza krwawiącą powierzchnię. Użycie włókniny kolagenowej pokrytej klejem fibrynowym umożliwia szybkie zatamowanie krwawienia a także jego ograniczenie w przebiegu pooperacyjnym. Angioplastyka bez użycia biomateriałów nie wymaga stosowania kleju fibrynowego ze względu na właściwości hemostatyczne tkanek.

Wnioski

1. Możliwość ograniczenia powikłań krwotocznych w angioplastyce naczyniowej z użyciem biomateriałów przez zastosowanie preparatu hemostatycznego TachoComb stanowi rekomendację jego użycia w przypadku problemów z opowaniem krwawienia z miejsca szwu naczyniowego.
2. Tachocomb ogranicza utratę krwi i czas potrzebny do hemostazy w przypadkach zabiegów rekonstrukcyjnych w chirurgii naczyniowej z użyciem materiałów syntetycznych.
3. W przypadku angioplastyki bez użycia biomateriałów nie ma potrzeby stosowania preparatów hemostatycznych do opowania krwawienia z linii szwu naczyniowego.

PTFE patch and PTFE suture [3]. Gradual absorption of surgical dressing TachoComb makes possible to stop bleeding [3-10]. In the case of a contact with bleeding surface coagulation factors from dressing dissolve and they create connection between surface of dressing and wounds. Before TachoComb is used, bleeding surface should be cleaned, and dressing must be placed on the whole patch with its edges beyond bleeding surface. Collagen mesh with fibrin glue allows to stop bleeding during operation and to limitate during postoperative treatment. Carotid angioplasty without synthetic materials does not demand applying fibrin glue due to haemostatic properties of tissues.

Conclusions

1. Due to possibility of limitation of hemorrhagic complications in vascular angioplasty with biomaterials the use of TachoComb is recommended in the case of bleeding from suture line.
2. Tachocomb reduces loss of blood and time necessary to hemostasis in the cases of vascular reconstructive surgery with using of synthetic materials.
3. No need for applying the haemostatic preparations to stop bleeding from suture line in the case of angioplasty surgery without biomaterials

- [1] Andziak P, Noszczyk W.: Wskazania do operacji i wyniki leczenia wad tętnic szyjnych wewnętrznych. Pol. Przeg. Chir. (1996), 63, 19-23.
- [2] Reed A.B., Gaccione P., Belkin M., Donaldson M.C., Mannick J.A., Whittemore A.D., Conte M.S.: Preoperative risk factors for carotid endarterectomy: Defining the patient at high risk. J Vasc Surg. (2003), 37, 1191-1199.
- [3] Czerny M., Verrel F., Weber H., Muller N., Kircheis L., Lang W., Steckmeier B., Trubel W.: Collagen patch coated with fibrin glue components. Treatment of suture hole bleedings in vascular reconstruction. J Cardiovasc Surg (2000), 41, 553-557.
- [4] Giovannacci L., Eugster T., Stierli P., Hess P., Gurke L.: Does fibrin glue reduce complications after femoral artery surgery? A randomised trial. Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg. (2002), 24, 196-201.
- [5] Susumu O., Tetsushi O., Yoshifumi T., Seiji N., Izumi T., Toshihiro O., Toshiroh I., Kenji K., Yohiyuki K., Yasuo M.: Fibrin Glue Sandwich Prevents Pancreatic Fistula following Distal Pancreatectomy. World J Surg (1998), 22, 494-498.
- [6] Yasuaki N, Tsuyoshi S, Toshiya K, Michiaki M, Naoki S, Satoru T.: Control of Intraoperative Bleeding During Liver Resection: Analysis of a Questionnaire Sent to 231 Japanese Hospitals. Surgery

- [7] Uranues S., Mischinger H-J., Pfeifer J., Kronberegger L. Jr, Rabl H., Werkgartner G., Steindorfer P., Kraft-Kirz J.: Hemostatic Methods for the Management of Spleen and Liver Injuries. Word J Surg (1996), 20, 1107-1112.
- [8] Agus G.B., Bono A.V., Mira E., Olivero S., Peilowich A., Homdrum E., Benelli C.: Hemostatic efficacy and safety of TachoComb in surgery. Ready to use and rapid hemostatic agent. Int Surg (1996), 81, 316-319.
- [9] Parker S.J., Brown D., Hill P.F.: Fibrinogen-impregnated collagen as a combined hemostatic agent and antibiotic delivery system in a porcine model of splenic trauma. Eur J Surg (1999), 165, 609-614.
- [10] Chi-Ming L., Chung-Mau L., Chi-Leung L., Sheung-Tat F.: Biliary Complications during Liver Resection. World J Surg (2001), 25, 1273-1276.
- [11] Giovannacci L, Renggli J.C., Eugster T., Stierli P., Hess P., Gurke L.: Reduction of groin lymphatic complications by application of fibrin glue: preliminary results of a randomized study. Ann Vasc Surg (2001), 15, 182-185

PROTETYKA STOMATOLOGICZNA WCZORAJ, DZIŚ, PERSPEKTYWY ROZWOJU

HALINA EY-CHMIELEWSKA

ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ POMORSKIEJ AKADEMII
MEDYCZNEJ W SZCZECINIE

Słowa kluczowe: *dentystyka, stomatologia, protetyka*

Od zarania dziejów choroby towarzyszą ludzkości. Dolegliwości bólowe zębów zajmowały podczas współczesnych miejsc wśród cierpień nękających człowieka. Tak jak w innych chorobach starano się je łagodzić i leczyć. Zwracano również uwagę na piękno i estetykę próbując uzupełniać utracone zęby. Początki dentystyki należy szukać w wielkich cywilizacjach starożytnych jak: sumeryjskiej, egipskiej, babilońskiej, Chaldejskiej, indyjskiej i chińskiej jak też w wielkich kulturach Azteków, Majów, Inków istniejących około 4000 lat przed naszą erą a nawet wcześniej. W jaki sposób próbowano znaleźć odpowiedź na nurtujące problemy znajdujemy w badaniach archeologicznych i zapisach historycznych. W odkrytych mumiach egipskich i peruwiańskich znajdowano złote plomby i sztuczne zęby. W papirusie Ebresa datowanym na rok 1550 p.n.e, na tabliczkach glinianych z Niniwy, a także w Kodeksie Hammurabiego znajdujemy zapisy świadczące o wykonywanych zabiegach dentystycznych [1, 3, 7, 10, 11].

Badania archeologiczne w Etrurii wykazały, że XI-V w p.n.e. znane były sposoby wytwarzania sztucznych zębów ze złota i ceramiki. Pierwsze ślady "protezy" wykonanych przez Etrusków to mosty na pierścieniach ze złota montowanych do sąsiednich zębów.

PROSTHETIC DENTISTRY PAST, PRESENT AND FUTURE PERSPECTIVES

HALINA EY-CHMIELEWSKA

DEPARTMENT OF PROSTHETIC DENTISTRY, POMERANIAN MEDICAL
UNIVERSITY IN SZCZECIN

Key words: *dentistry, stomatology, prosthesis*

Since the beginning of mankind people have been cursed with many diseases among which toothache has always been one of the most common disorders. Like with other diseases people tried to ease the pain and treat it. Attention was also paid to the appearance and esthetics by trying to provide substitutes for missing natural teeth. The beginnings of dentistry can be found in Great Ancient Civilizations such as Sumerian, Egyptian, Greek, Indian, Chinese, also in Ancient Civilizations of Aztecs and Mayan existing as early as 4000 BC. The evidence of dental treatment can be found in historical records and archeological excavations. Egyptian and Peruvian mummies were found with gold fillings and artificial teeth. The papyrus from Ebresa, clay tablets from Nineveh and Hammurabi's Code contain reference to dental treatment [1, 3, 7, 10, 11].

Archeological excavations showed that the Etruscans 9th to 5th centuries BC knew methods of fabricating artificial teeth of gold and porcelain, they were also replacing missing teeth with a kind of bridgework made on gold rings attached to the adjacent teeth. There were also known splints where teeth were bind together with gold wire. Clasps were used to attach bridgework.

That knowledge was adopted by the Romans, who in the 5th century BC in a written code of XII laws placed infor-

Znane metody szynowania w postaci zębów połączonych drutem złotym. Stosowano klamry do utrzymania protez. Wiedzę tą przejęli Rzymianie umieszczając V w.p.n.e w prawie XII tablic rzymskich, informacje o uzupełnianiu braków uzębienia wg wzorów etruskich [3, 7, 11].

Arystoteles IV w.p.n.e. Podał opis narządu żucia i po raz pierwszy zwrócił uwagę na fakt, że zęby, jeżeli nie mają podparcia w przeciwstawnej szczęce wysuwają się z zębodołu.

Około roku 1000 naszej ery n Abucasis zwany również Abu'l'Qasim zalecał uzupełnienie braków zębowych kością słoniową przymocowując "protezę" do sąsiednich zębów złotymi nićmi. Interesował się również replantacją zębów [3, 7, 11].

Upadek cesarstwa rzymskiego spowodował także upadek nauki kultury starożytnej w tym także medycyny. W średniowieczu medycyna spoczywała w rękach kapłanów i zakonników.

Kiedy II Sobór laterański z 1139 roku i Synod z Tours 1163 zabronił klerykom zajmowania się medycyną, to założona w IX wieku szkoła lekarska w Salerno, stała się podwaliną powstających uniwersytetów [1, 3]. Z tego okresu pochodzi zbiór przepisów zwanych "Konstytucje" wydanych przez Cesarza Fryderyka II Hohenstaufa w roku 1231 przyznające prawo wykonywania praktyki lekarskiej i chirurgicznej. Były to po Kodeksie Hammurabiego pierwsze w nowożytnej Europie wydane akty prawne na temat wykonywania zawodu medyka.

Po okresie upadku medycyny w średniowieczu, stopniowo dochodzi do rozkwitu nauk lekarskich w następnych wiekach. Wyodrębniona zostaje chirurgia a wraz z nią zębolecznictwo tworząc z chirurgią jamy ustnej i szczęk odrębną specjalność [3].

Epoka odrodzenia skierowała medycynę na nowe drogi. Najślynniejszy chirurg zwany ojcem chirurgii Ambroise Pare (1510-1590) w swoim dziele "Opera chirurgica" wiele miejsca poświęcił stomatologii. Miedzy innymi stosował złote korony i sztuczne zęby przywiązując je do sąsiednich zębów. Jednak jego największym wynalazkiem Parego były protezy do wypełnienia ubytków kości podniebiennej zwane obturatorami, zatykadłami lub zatyczkami. Wykonał również ektoprotezę ucha [1, 3, 7, 11].

W 1578 roku została opublikowana w Bazylei pierwsza europejska rozprawa doktorska Petera Monau (Monavius) lekarza z Wrocławia pt: "De dentium affectibus" Przez wiele wieków zapomniana odkryta niedawno przez dr n med. Bruziewicz-Mikłaszewską z Akademii Medycznej we Wrocławiu [2].

W roku 1689 Nuck w dziele "Operationes et experimenta chirurgica" wspomina o zębie ówczym umocowanym w korzeniu - sama korona została wyrzeźbiona z zęba hipopotama.

Wiek XVIII [11]

Oświecenie - nowe nurty w nauce. Czasy, kiedy to metodą badań naukowych stało się empiryczne prowadzenie obserwacji i doświadczeń, krytyczna ich ocena, samodzielne zrozumienie oraz sprawdzenie w rzeczywistym świecie faktów.

Wiek ten przynosi rozwój nauk związanych z dentystryką. Dzieje stomatologii wykazują, że ówczalni dentyści stworzyli solidne podstawy dla rozwoju, mimo braku odpowiedniego wykształcenia, nie lękali się przeciwności i odważnie walczyli o podniesienie poziomu tej dziedziny medycyny [1, 3]. W 1709 roku Purmann wykonał pierwszy wycisk szczęk za pomocą pszczelego wosku. Mouton w 1746 roku przedstawił w rozprawie pt: "Essay d'Odontotechnique" metody i techniki stosowane w protetyce. Wykonał po raz pierwszy koronę całkowitą na ząb oraz opisał klamry do

mation about replacing missing teeth after the fashion of the Etruscans [3, 7, 11].

The Greek philosopher Aristotle in his studies of natural history in the 4th century BC described the function of teeth and was the first one to notice that teeth which lack support in the opposite jaw are slipping from their sockets.

In about 1000 AD Abucasis known also as Abu'l'Qasim advised that missing teeth should be replaced with ivory attached to the adjacent teeth with gold thread, he was also interested in tooth replantation [3, 7, 11].

The fall of Roman Empire led to the fall of ancient science including medicine.

In the Middle Ages medicine was in hands of the clergy.

When II Council in Latern in 1139 and a meeting of a Synod in Tours in 1163 prohibited the clergy from practicing medicine the founding of the medical school in Salerno in 9th century, laid the foundations of universities.(1,3)

In 1231 the regulations named "Constitutions" were published by the emperor Frederic II Hohenstauf, they regulated the law on practicing as a doctor or surgeon.

In modern Europe it was the first after Hammurabi's Code set of laws dealing with medical practice.

After the fall of medicine in the Middle Ages there was a rise of medical science in next centuries. Surgery became independent branch of medical science, dentistry with dental surgery became a separate specialization.(3)

In the 16th century the most famous surgeon Ambrois Pare named the father of surgery, wrote more about dentistry in his monograph "Opera chirurgica" Amongst others he used gold crowns and artificial teeth tying them to the adjacent teeth. But his most famous invention was prosthesis for filling missing parts of palate bone, called obturators. He also made ectoprotehesis of ear [1, 3, 7, 11].

In 1578 in Basil the first European doctor dissertation "De dentium affectibus" was published by Peter Monau (Monavius) a doctor from Wroclaw. Forgotten for many centuries it has recently been discovered by dr B.M. Bruziewicz-Mikłaszewską from Medical Academy of Wroclaw [2].

In 1689 Nuck in his work "Operationes et experimenta chirurgica" wrote about fixing hobnail post tooth in a root, the crown itself was made of hippopotamus ivory [11].

18th century

Enlightenment - new trends in science. Empirical observations and experiments, critical judgments of the experiments, understanding of the real world, became a new approach to scientific research. Dentistry undergoes major development in this period. Despite lack of education contemporary dentists weren't afraid of difficulties and were bravely fighting to develop this branch of medicine [1, 3].

In 1709 the first jaw impression was made in bee wax by Purmann.

In 1746 methods and techniques used in prosthetics were described in "Essey d'Odontotechnique" by Mouton. For the first time in history, he made complete crown on a tooth, he also described clasps for removable dentures. He said : a dentist is an architect of the oral cavity.

In 1746 the first tooth made of mother-of-pearl instead of human or animal bone was used by Pfaff, he also described methods of making impressions in a mouth and methods of making models of the jaws in plaster of Paris as well as gold crowns for molars and incisors. In 1757 the method of fixing artificial teeth from ivory to gold plate was given by Bourdet [11].

Piere Fauchard one of the most famous French dentists, named a father of dentistry was a dentist of king Luis XIV who in 1699 established law grounds for practicing medicine and dentistry. Since the second half of 18th century dentistry has been considered an independent branch of

protezy ruchomych. On też stwierdził, że "dentysta to architekt jamy ustnej". W 1756 roku Pfaff zastosował po raz pierwszy zęby wykonane z masy perłowej zamiast ludzkich lub zwierzęcych również opisał w pierwszym nowoczesnym podręczniku sposób wykonania wycisku w jamie ustnej i metodę sporządzania modeli gipsowych, oraz sposób wykonania koron złotych na zęby trzonowe i siekacze. W 1757 roku Bourdet podał metodę umocowania sztucznych zębów z kości słoniowej do płyty ze złota [11].

Za jedną z najwybitniejszych postaci francuskiej dentystryki uważa się Piere Faucharda zwanego ojcem stomatologii. Piere Fauchard był nadwornym dentystą Ludwika XIV, który to w roku 1699 nadał zawodowi lekarsko-dentystycznemu podstawy prawne. Zatem od II połowy XVIII wieku stomatologia jest już uznawana za samodzielną gałąź medycyny i jako zawód wymagała oddzielnych studiów. Napisany przez Piere Faucharda podręcznik "La chirurgien dentiste ou traite des dents" wydany w 1728 roku przyczynił się do dalszego rozwoju stomatologii. Fauchard zastosował płytki srebrne lub złote w protezach częściowych. Natomiast dla utrzymania płyty protezy przy bezzębiu stosował sprężyny. Również jako pierwszy wprowadził metodę wykorzystania korzeni do zębów sztyftowych. Opisał również metodą łączenia obturatorów z zębami sztucznymi [3, 7, 11].

W roku 1776 Francuzi chemik Duchateau i dentysta Nicolas Dubois (znany jako De Chemant) uzyskali porcelanę o niskiej temperaturze wypalania, która mogła być wykorzystana do wykonania protez zębowych. Ich metodę udoskonalił neapolitański dentysta Giuseppangelo Fonzi (1768-1840) Wykonywał on pojedyncze zęby porcelanowe posiadające otworek i przymocowywał je do metalowej płyty protezy za pomocą bolców.

W Ameryce Greenwood w 1790 roku wykonał dla prezydenta USA Washingtona dwie protezy ze złota połączone sprężynami dociskającymi je do podłoża [7, 11].

Rewolucja przemysłowa zapoczątkowana w Anglii w końcu XVIII w ciągu XIX i XX spowodowała rozwój przemysłu i techniki. Nowe doskonalsze technologie powodowały poszukiwanie materiałów zastępujących surowce naturalne.

Kauczuk naturalny produkt drzew tropikalnych nie posiada jednoznacznie ustalonych odkrywców. Znany przez Majów i Azteków do Europy przywieziony przez Francuza Charls'a de la Condamine w XVIII wieku. W 1856 Putnam skonstruował kocioł do wulkanizacji kauczuku i opatentował swój wynalazek w 1858 roku w Niemczech.

Pierwsze tworzywo sztuczne powstało w USA jako wynik konkursu. W roku 1860 ogłoszono konkurs na tworzywo, które zastąpi kość słoniową używaną do wytwarzania kul bilardowych.

Nagrodę zdobył Johan Wesley Hyatt, który wynalazł celuloid. Zastosowany do wyrobu płyt protez ruchomych w roku 1871. W 1856 Stent Ch zastosował kompozycję termoplastyczną do wycisków nazwana masa Stenta lub Stent. W 1868 roku wykonano w Paryżu po raz pierwszy most z zębami porcelanowymi. W 1897 Jenkins NS zastosował niskotopliwą masę porcelanową do wykonania wkładów koronowych. W 1905 po raz pierwszy została wykonana korona ceramiczna znana jako korona Jacketa [5, 7, 11].

W 1904 roku Steele zastosował licówkę porcelanową. W 1907 roku Taggart zastosował ulepszoną metodę Ollendorffa (z 1904 roku) odlewów ze złota W 1919 roku zastosowano stopy chromo-niklowe w protezycie, a stopy chromo-kobaltowe wprowadzono w 1932 roku w miejsce stosowanych stopów złota. W 1925 rozpoczęto produkcję mas wyciskowych na podłożu żelatyny i agar-agarze [5, 11].

Rozwój tworzyw sztucznych był kontynuowany. Chemicy rozpoczęli poszukiwania innych cząstek, które mogłyby

medicine and separate studies have been needed to practice it .

Great influence on modern dentistry had written by Piere Fauchard in 1728 monograph "La chirurgien dentiste ou traite des dents". Fauchard used silver and gold plates in partial dentures, for keeping dentures in place he used springs. As the first one in history he used roots for post teeth. He also described methods of connecting obturators with artificial teeth [3, 7, 11].

In 1776 low burning temperature porcelain was invented by French chemist Duchateau and a dentist Nicholas Dubois (known as De Chemant), this porcelain could be used for making dentures. Their method was improved by an Italian dentist Giuseppangelo Fonzi (1768-1840) who was making single porcelain teeth with a small hole witch were attached to a metal denture plate with a bolt.

In America in 1790 two gold dentures attached with springs tightening them to basis were made for the American president George Washington by Greenwood [7,11].

Industrial revolution which began in England in the end of 18th century led to development of industry and technology in the following 19th and 20th centuries. Modern improved technologies resulted in a search for new materials to replace the natural materials.

It hasn't been revealed who discovered india-rubber, natural resin product of tropical trees witch was used by Aztecs and Mayan. In 18th century india-rubber was brought to Europe by Frenchman Charls de la Condomine.

In 1856 Putnam made a boiler for vulcanization of india-rubber and patented his invention in 1858 in Germany.

The first artificial resin was invented in the USA as a result of a competition announced in 1860. The competitors were to invent a suitable material to replace ivory used for producing billiards balls. The competition was won by Johan Wesley, Hyatt, who invented celluloid, used for removable denture plates in 1871.

In 1856 Stent Ch invented thermoplastic resin used for impressions, named after him Stenta or Stent.

In 1868 in Paris a dental bridge with porcelain teeth was made for the first time.

In 1897 Jenkins NS used low temperature melting porcelain to make crown inserts. In 1905 for the first time ceramic crown was made as Jacket's crown [5,7,11].

In 1904 Steele used porcelain veneers.

In 1907 Taggart used improved Ollendorff's method (from 1904) of making gold casts.

In 1919 chrome-nickel alloys were used in prosthetics and chrome-cobalt alloys were introduced in 1932 to replace earlier used gold alloys.

In 1925 production of impression materials on the basis of gelatin (isinglass) and agar-agar began [5, 11]. The development of plastic continued. Chemists began research on other particles able to bind together. These led to invention of polypropylene, Bakelite, artificial fibers like nylon, invented by Wallace Carothers a chemists working for Du Pont company [11].

First attempts of using acrylic resins date back to use acrylic acid derivatives as admixture to vinyl resins [5, 11].

Kultzer is credited with introducing and propagating acrylic resins. In 1936 in Germany he introduced Palladon for plates and Pallapon for teeth and veneers. These materials were for the first time in a liquid monomer form and a powder-polymer form [5,11].

In 1934 Hans Abel inserted a screw implant, with a post made of "wipl's" alloy.

In 1937 Miller preformed the first subperiosteal implant.

In 1941 in Sweden Dahl used a dental implant as an abutment for dental restoration of a single missing tooth.

łączyć się ze sobą. Tak powstały polypropylen, masy bakielitowe, włókna sztuczne w tym nylon, które wynalazł Wallace Carothers chemik zatrudniony w spółce Du Pont [11].

Pierwsze próby wprowadzenia mas akrylanowych datują się od zastosowania pochodnych kwasu akrylanowego jako domieszki do żywic winylowych [5, 11].

Wprowadzenie i rozpowszechnienie mas akrylanowych przypisuje się Kultzerowi, który w roku 1936 wprowadził na rynek niemiecki materiał o nazwie Palladon na płyty i Pallapont na zęby i licówki. Materiały te po raz pierwszy znalazły się w postaci płynu - monomeru i proszku - polimeru [5, 11]. W 1934r Hans Abel zastosował metodę implantacji w postaci śrub. Wykorzystał stop "wipla" W 1937r Miller wykonał pierwszy implant podokostnowy. W 1941 roku w Szwecji Dahl zastosował implant jako filar do pojedynczego uzupełnienia protetycznego. W 1941r Goldberg NJ i Gerschkof A podali opracowany sposób stosowania wszczepów metalowych jako implanty podokostnowe dla celów protetycznych. W 1951r Ackerman F zastosował w protezach magnez celem lepszego utrzymania [11].

II połowa XX wieku to udoskonalenie materiałów podstawowych i pomocniczych stosowanych w protetyce.

Do znanych od lat materiałów takich jak złoto i jego stopy, uszlachetnione stopy stali, ceramiki z szpatu polnego czy akryli oraz technologii takiej jak kucie, tłoczenie, odlewanie pojawiły się nowe materiały i technologie.

W ceramice:

1. Tlenek glinu porównaniu z tradycyjną ceramiką pochodzącą ze szpatu polnego ma istotnie wyższą wytrzymałość. Jednak ze względów optycznych nie może mieć zastosowania w stomatologii, gdyż jest nieprzezroczysty i całkowicie biały. Natomiast może stanowić wzmocnienie lub podbudowę tradycyjnej ceramiki.

Stosowany w systemach In-Ceram technice opracowanej przez Sadoun dla wykonania podbudowy tradycyjnej ceramiki. Również w systemie ALLCeram może być spiekany w formę zastępującą konstrukcję z metalu następnie uzupełnioną masą ceramiczną. Osadzane w sposób klasyczny na kikutach zębowych.

2. Szkła ceramiczne wprowadzone do stomatologii wraz z techniką Dicor i Empress mogą mieć zastosowanie jako materiał wykorzystywany do zastosowania w uzupełnieniach protetycznych stałych osadzanych technikami adhezyjnymi, gdyż ich wytrzymałość jest mniejsza od uzupełnień wykonanych techniką In-Ceram lub ALLCeram.

3. Tlenek cyrkonu jest proponowany jako materiał do wykonania form dla wkładów koronowych - np. CosmoPress i CeraPres. Uważa się, że może mieć zastosowanie w wykonawstwie implantów stomatologicznych [4, 6, 8].

W przetwarzaniu metali wydaje interesujące:

1. zastąpienie tradycyjnej metody odlewania podbudowy dla ceramiki przez galwaniczne wytworzenie metalowej czapki.

Tak wykonane korony galwaniczno-ceramiczne są biokompatybilne i mogą być alternatywą dla tradycyjnej ceramiki napalanej. Jednak w przypadku mostów, które muszą uwzględniać konieczność odlania przęsła co jest niestety kosztowne.

Metoda techniki spiekania jak w metalurgii proszkowej w celu przygotowania nośnika dla ceramiki wymagają dalszych badań.

Natomiast obróbkę elektroiskrową wykorzystuje się w ramach techniki Procera. Opracowany kikut gipsowy odpowiadający oszlifowanemu zębowi za pomocą techniki frezowania zostaje wprowadzony w elektrodę węglową. Przez wyładowania iskrowe i wypalanie elektrody z materiału np. tytanu powstaje opracowany element. Jeśli tak wykonany nośnik tytanowy zostanie olicowany ceramiką to zasadni-

W 1941 Goldberg NJ and Gerschkof A provided methods of using metal subperiosteal implants for prosthetic purposes.

In 1951 Ackerman F used magnesium in dentures to improve fixation [11].

The second half of 20th century has brought development and improvement in basic and accessory materials used in prosthetics.

In addition to well known and used for many years materials such as gold and its alloys, enriched metal alloys, traditional ceramic or acrylic and technologies such as forging, impression, moulding new materials and technologies have been introduced.

In ceramic:

1. Aluminum oxide in comparison with traditional ceramic has substantially higher strength but because of its appearance it cannot be used in dentistry as it isn't transparent and completely white. However it can be used to strengthen or as a foundation for traditional ceramic. It is used in In-Ceram system techniques introduced by Sadoun for fabricating of traditional ceramic foundations. Also in ALLCeram system it can be sintered as a form which can replace a metal structure later filed with ceramic then traditionally seated on trimmed teeth.

2. Ceramic glass introduced in dentistry together with Dicor and Empress techniques can be used as a material for permanent prosthesis seated by adhesive techniques, because their strength resistance is smaller than of those made in In-Ceram or ALLCeram.

3. Zirconium oxide is suggested as a material for making forms for crown inlays-e.g. CosmoPress and CeraPres. It is considered it can be used for making dental implants [4, 6, 8].

There are some interesting aspects in metal processing:

1. replacing traditional methods of moulding of foundation for ceramics by galvanized made metal cups. Galvanic-ceramic crowns are bio-compatible and can be an option for traditional ceramic. However bridges which require moulding of a span are expensive.

Use of sinter techniques such as used in powder metallurgy for preparation of carrier for ceramic, need further researches.

Electro spark methods are used in Procer's technique. Prepared plaster model of a trimmed tooth is placed in carbon electrode. The element is made during flash-over and burning of electrode made of e.g. titanium. If titanium element prepared this way is veneered with ceramic the greatest importance has a conjunction of titanium and ceramic. Clinical researches show 16% of failure during three-year-use.

2. using titanium in prosthetics and dental implants due to its bio-compatibility, accessibility and price seems to be worth considering. However because of physico-chemical properties of titanium excessive changes in traditional materials and technologies are needed. These changes concern not only doctors work but also dentist technician. These concern moulding techniques, veneering, fixing and polishing prosthetics works [4, 9].

It is connected with using expensive equipment and new technologies. There are no long term results evaluating titanium dentures.

The increasing number of allergic reactions to metals used in permanent and removable dentures has led to a search for new materials, which could replace them or strengthen currently used plastics.

As early as 1952 Heimburger used fiberglass to strengthen acrylic denture plate.

When using fiberglass to strengthen permanent and re-

cze znaczenie ma połączenie tytanu i ceramiki. Badania kliniczne wykazują 16% niepowodzeń po trzyletnim okresie użytkowania.

2. zastosowanie tytanu do wykonywania prac protetycznych, implantów stomatologicznych ze względu na biokompatybilność, dostępność w przyrodzie i cenę wydaje się godną uwagi. Jednak właściwości fizykochemiczne tytanu wymagają daleko idących zmian w tradycyjnych technikach i materiałach. Zmiany te muszą nastąpić nie tylko w pracy lekarza stomatologa, ale i technika dentystycznego. Dotyczy to techniki odlewniczej, licowania, łączenia i polerowania prac protetycznych.

Jest to związane z zastosowaniem kosztownej aparatury i nowych technologii. Nie ma też długoterminowych wyników oceniających protezy wykonane z tytanu [4, 9].

Ze względu na coraz liczniejsze doniesienia o odczynach alergicznych na stosowane metale jako nośniki dla protez stałych jak i ruchomych trwają poszukiwania materiałów, które były by je zastąpić lub wzmocnić stosowane do tej pory tworzywa sztuczne. Już w 1952 roku Heimbürger zastosował dodatek sieci szklanej w celu wzmocnienia akrylowej płyty protezy.

Stosując wzmocnienia włóknami szklanymi w protezach ruchomych i stałych należy wziąć pod uwagę następujące parametry:

1. ilość włókien powinna być w wystarczającej ilości w miejscach największego naprężenia,
2. zapewnienie prawidłowego połączenia między tworzywem zasadniczym protezy a zastosowanym włóknem szklanym,
3. uwzględnienie wilgotności panującej w jamie ustnej.

Stosując niedawno opracowane materiały np. Vectris, do wykonania rusztowania dla w celu wykonania protez stałych połączonych z materiałem do licowania Targis w badaniach wytrzymałościowych stwierdzono, że wartości są tylko o 10-20% niższe niż dla tradycyjnych materiałów. Nadal poszukuje się materiałów pozwalających na wykonanie prac protetycznych z tworzyw sztucznych które plastycznie i elastycznie przyjmowałyby kształt podłoża. Dotyczy to protez ruchomych częściowych i całkowitych [4].

Komputeryzacja systemów w stomatologii

System CAD/CAM do frezowania elementów na skale przemysłową wzbudził duże zainteresowanie również firm produkujących programy i sprzęt dla techniki dentystycznej. W tym systemie dla ustalenia danych wykorzystywane są sposoby optyczne (wycisk optyczny) jak i mechaniczne (pomiar mechaniczny).

System Cerec jest najstarszym stosowanym postępowaniem. Dotyczy projektowania i wykonywania ceramicznych wkładów koronowych. Za pomocą optycznej rejestracji CCD-kamery wykonuje się zapis graficzny przyszłego wkładu w pamięci komputera, który steruje urządzeniem wycinającym element protetyczny.

W systemie Celay z elementów CAD/CAM stosuje się tylko technikę frezowania. Gotowy element musi być jednak wykonany w tradycyjnym modelu gipsowym. Dopiero ostateczna część ceramiczna jest frezowana.

W technice DCS kikut modelu zostaje opracowany mechanicznie. Następnie parametry odtworzone są w urządzeniu pomiarowym. Natomiast nośnik wykonywany jest z gojącego półproduktu, jakim może być tytan, tlenek glinu i tlenek cyrkonu.

Jednak w tych technikach brak jest badań klinicznych [4,6]. Same prace badawcze oceny przydatności technik dla protetyki stomatologicznej wymagają dużych inwestycji i nakładów finansowych.

movable dentures the following aspects should be taken into consideration:

1. adequate amount of fiber should be used in places of the highest strain,
2. insuring correct joint between basic material of denture and fiberglass,
3. taking into consideration humidity in the oral cavity.

Strength resistance researches of scaffolding for permanent dentures made of recently designed materials such as Vectris joint with veneer material- Targis have shown that results are only 10-20% worse than for traditional materials.

There are ongoing researches on plastics for prosthetic works which would be elastic enough to adjust to a given shape. These concern removable partial and complete dentures.

Use of computers in dentistry

Systems CAD/CAM for milling elements in mass production created interest of companies producing software and instruments for dental techniques.

These systems use optical methods and mechanical measurements to establish data.

Cerec system is the oldest procedure to design and make ceramic crown inlays. Using optical recording CCD- cameras make a graphical record of future inlay in memory of a computer which controls a device cutting prosthetic element.

System Celay uses CAD/CAM only for milling. The element itself must be made in a traditional plaster model, only the final ceramic part is milled.

DCS technique post of a model is mechanically prepared then parameters are recreated in a measuring device. A carrier is made of semi-finished product such as titanium, aluminum oxide or zirconium oxide

However there are no clinical researches on these techniques [4, 6].

Summary

Dental prosthetics in its evolution has been an applied art, decorative art, craft, mechanic science and finally is treated as biological-functional science which uses output of other medical specialization such as: physiology, histology, pathology, immunology, allergology and other science: chemistry, physics, metallurgy, epidemiology and statistics. The latest achievements in materials and technology give a choice of means and methods of treatment most suitable for a particular patient.

But the most important is a human being as a patient and as a helping doctor.

Piśmiennictwo

References

- [1] Brzeziński T.: Historia medycyny PZWL Warszawa 1988.
- [2] Bruziewicz-Mikłaszewska B: Materiały zjazdowe Ogólnopolska XXI Konferencja Naukowo-szkoleniowa Sekcji protetyki PTS 2003.
- [3] Jesionowski M: Historia stomatologii polskiej PZWL Warszawa 1969.
- [4] Koeck B i inni: Protetyka stomatologiczna Korony i mosty tłumaczenie T Maślanka Wydawnictwo Medyczne Urban&Partner Wrocław 2000 str 199-207.
- [5] Kordasz P Wolanek Z: Materiałoznawstwo protetyczno-stomatologiczne, PZWL Warszawa 1976.
- [6] Kurbad A i inni: CAD/CAM-gefertigte vollkeramik primarkoronen, Quintessenz Zahntech 29 1 74-91 (2003).
- [7] Malvin E Ring: Dentistry an illustrated history. Harry N Abrams Incorporated New York 1993.

Protetyka stomatologiczna w swoim rozwoju była: sztuką stosowaną, zdobnictwem rzemiosłem, nauką mechaniczną aż wreszcie traktowana jest jako:

Nauka biologiczno-czynnościowa korzystająca z dorobku innych specjalności medycznych takich jak fizjologia, histologia, patologia, immunologia, alergologia oraz z innych nauk takich jak chemia, fizyka, metalurgia, epidemiologia, statystyka.

Ostatnie osiągnięcia z dziedziny materiałoznawstwa i technologii pozwalają na wybór środków i metod leczenia najbardziej właściwych dla danego pacjenta.

Jednak najważniejszy jest człowiek. Jako pacjent i jako udzielający pomocy lekarz.

WŁÓKNISTE MATERIAŁY WĘGLOWE MODYFIKOWANE ALGINIANAMI

EWA STODOLAK

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

Streszczenie

Alginiany są biopolimerami, które ze względu na swoje właściwości biologiczne wykorzystywane są do modyfikacji implantów syntetycznych. W pracy opisano próbę otrzymania kompozytowego implantu złożonego z włókien węglowych i alginianu. Implanty biopolimer - włókno węglowe otrzymano stosując roztwór alginianu sodu który zelowano przy użyciu kationów wapnia. Materiały scharakteryzowano stosując mikroskopię SEM oraz spektroskopię wibracyjną w podczerwieni.

Wprowadzenie

Alginiany są od wielu lat stosowane w medycynie; wchodzi w skład opatrunków, używane są do hodowli i transplantacji komórek, jako membrany znalazły zastosowanie w sterowanej regeneracji tkanek [1].

W literaturze została wielokrotnie udokumentowana przydatność tego polimeru do leczenia ubytków tkanki chrzęstnej. Wysoka biogodność alginianów z komórkami tkanek sprawia, że materiał ten coraz częściej wykorzystywany jest w inżynierii tkankowej do produkcji podłoży oraz do modyfikacji materiałów implantacyjnych. Pokrywanie materiałów implantacyjnych alginianami pozwala na immobilizację na ich powierzchniach, cząstek biologicznych istotnych dla odpowiedzi komórkowej [2-5].

Alginiany są biodegradowalnymi polimerami pochodzenia naturalnego, izolowanymi z alg morskich.

Są polisacharydami zbudowanymi z nie rozgałęzionego, liniowego łańcucha powiązanego za pomocą wiązania

[8] Piwowarczyk A, Ottl P. Lava-ein innovatives Vpllkeramiksystem, Quintessenz 54 1 73-81 (223).

[9] Semsech R: Implatatgetragen abnehmbar galvanisiert Quintessenz Zahntech 28 7 720-734 (2002).

[10] Thorwald J Dawna medycyna, jej tajemnice i potęga Wrocław Wydawnictwo im Ossolińskich 1990.

[11] Wajs S Wybrane wydarzenia z historii dentystyki Sanmedia sp zoo Wydawnictwo Medyczne 1994.

FIBROUS CARBON MATERIALS MODIFIED WITH ALGINATES

EWA STODOLAK

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

Abstract

Alginates are biopolymers which owing to their biological properties are applied to modify synthetic implant materials. In the work an attempt to prepare the composite implant material consisting of carbon fibres and alginate is described. Biopolymer - carbon fibre implants have been obtained by gelation of sodium alginate solution with calcium cations. Materials have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and vibrational spectroscopy in the IR region.

Introduction

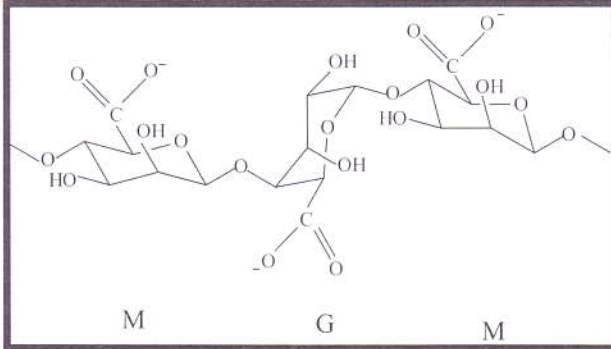
Alginates have been applied for many years in medicine as dressing components, for cell growth and transplantation, as membranes for controlled tissue regeneration [1].

In the literature the applicability of this polymer to treat the cartilage tissue losses is well-documented. Due to high biocompatibility of alginates with the tissue cells this material is often used in the tissue engineering to produce scaffolds and to modify the implant materials. When the implant materials are coated with alginate layers biological molecules important for the tissue response can be immobilized on their surface [2-5].

Alginates are biodegradable natural polymers isolated from many strains of marine brown seaweed and algae. They are polysaccharides composed of linear chains containing α,β -1,4-glycoside bond. Anions of D-mannuronic acid (M) and L-guluronic acid (G) are monomers for the polymeric chain. Properties of the polymer molecules are determined by the sequence of monomer units. Thus, a polymer

α,β -1,4-glikozydowego. Monomerami łańcucha polimerowego są reszty kwasów: D-manuronowego (M) i L-guluranowego (G) Sposób ułożenia monomerów determinuje własności całej makromolekuly polimeru. Łańcuch może mieć postać homo polimerowego bloku złożonego jedynie z monomeru typu M (M-M-M) lub G (G-G-G) bądź też jest naprzemienną sekwencją monomerów (M-G-M-G).

Alginaian sodu dobrze rozpuszcza się w wodzie w temperaturze pokojowej, natomiast alginiany pierwiastków dwuwartościowych np.: wapnia, magnezu, strontu są w tych warunkach nierozpuszczalne.



RYS. 1. Struktura alginianu.
FIG. 1. Chemical structures of aliginate

Celem pracy była próba wytworzenia kompozytowych, węglowo - biopolimerowych implantów do regeneracji tkanek, działających stymulująco na komórki.

Dwufazowe kompozyty złożone z włókniny węglowej i alginianu, znaleźć mogą zastosowanie jako podłoża do hodowli komórek w inżynierii tkankowej oraz jako implanty do regeneracji tkanki kostnej i chrzęstnej. Włóknina węglowa, jak wykazano wielokrotnie, posiada otwartą porowatość oraz pory, które swoimi wielkościami odpowiadają wymaganiom stawianym podłożom tkankowym, pokrycie włókien warstwą alginianów może poprawić biogodność węglowego implantu oraz wpłynąć adhezję i proliferację komórek [6].

W pracy przeanalizowano mikrostrukturę otrzymanych materiałów oraz podjęto próbę wyjaśnienia charakteru oddziaływań na granicy powierzchni włókna węglowego - biopolimer.

Materiały i metody

Włókninę otrzymano na drodze karbonizacji porowatego prekursora poliakrylonitrylowego (PAN).

Włóknina węglowa, wykorzystana do konstrukcji kompozytowych implantów posiadała porowatość $89\pm 3\%$. Włókna wchodzące w skład włókniny charakteryzowały się dużym rozwinięciem powierzchni (ok. $4 \text{ m}^2/\text{g}$). W wyniku obróbki włókniny węglowej przy pomocy ciekłych utleniaczy uzyskano włókna węglowe na których powierzchni występowały zarówno grupy funkcyjne o charakterze kwasowym jak i zasadowym.

Alginaian sodu (NaAlg) wykorzystany do konstrukcji implantów otrzymano z Politechniki Łódzkiej z Katedry Włókien Sztucznych i Tekstyliów.

Włókniny zanurzano w 1% roztworze alginianu sodu, dodawano czynnika żelującego, którym był 3% roztwór chloru wapnia, następnie płukano etabki i suszono. Zmieniając czas trwania poszczególnych etapów, otrzymano dwa rodzaje próbek kompozytowych.

Wytworzono w ten sposób próbki poddano badaniom z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (Jeol JSM - 5400)

chain can be a copolymer composed exclusively of M or G units (M-M-M or G-G-G) or it can be an alternating copolymer which contains both, M and G units (M-G-M-G). Sodium alginate readily forms aqueous solutions, whereas alginates of divalent cations, such as calcium, magnesium and strontium are insoluble in water.

The aim of the work has been to attempt to prepare composite carbon - biopolymer implants for tissue regeneration.

Two-phase composites composed of carbon fabrics and alginate can be applied as substrates for the tissue growth in tissue engineering as well as implants for cartilage and bone tissue regeneration. Carbon fabrics, as has been already demonstrated for many times, is characterized by an open porosity and the pores whose size meet the demands for the tissue substrates [6]. Coating of the carbon fibres with the alginate layer can improve the biocompatibility of the carbon implant and can influence the adhesion and cell proliferation

In the work microstructure of the prepared materials has been analyzed as well as the type of interactions occurring at the carbon fibre surface - biopolymer interface are discussed.

Materials and methods

Carbon fabrics was obtained by carbonization of porous polyacrylonitrile precursor (PAN).

Porosity of the carbon fabrics used for the preparation of composite implants was equal to $89\pm 3\%$. Fabrics contained fibres of high surface area (ca. $4 \text{ m}^2/\text{g}$). After treatment of carbon fabrics with liquid oxidizing agents carbon fibres with acidic and basic functional groups on their surface were obtained.

Sodium alginate (NaAlg) used for the preparation of composite implants was obtained from Technical University of Łódź, Division of Synthetic Fibres and Textiles. Fabrics were immersed in the 1% sodium alginate solution, 3% solution of aluminum chloride was added as the gelling agent, then the samples were washed and dried. By changing the duration of various preparation steps two types of composite materials were obtained.

Samples prepared in this way were subjected to the studies using scanning electron microscope (Jeol JSM - 5400) as well as vibrational spectroscopy in the IR range. IR spectra were measured in the transmission mode in the range of $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ on the Digilab FTS - 60v, Bio-Rad spectrometer.

Results

Scanning microscopy

In FIG. 2 micrograph of carbon fabrics is shown, whereas in FIGS. 3-6 micrographs of carbon fibre - alginate composite material are presented. As can be seen, the amount of alginate in the prepared materials varies. In some of the samples it fills in the pores between the carbon fibres completely (FIG. 3). The other samples show significant porosity (FIG. 4). In FIGS. 5, 6 separate carbon fibres covered with the alginate layer are seen.

FTIR spectroscopy

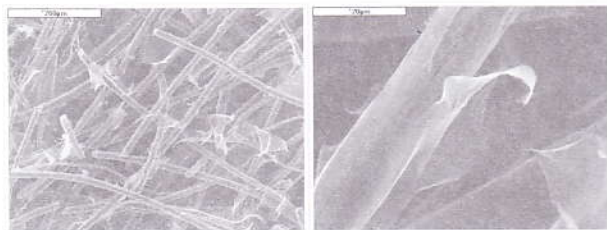
In FIGS. 7 and 8 FTIR spectra of alginates are presented. In the spectra a number of intensive bands can be distinguished. In particular, the bands at ca. 3470 cm^{-1} originating from the stretching vibrations of OH groups, at ca. 1610 cm^{-1} corresponding to the C=O groups vibrations, in the range of $1450\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ due to OH and CH groups

i spektroskopii wibracyjnej w podczerwieni. Widma w podczerwieni wykonano metodą transmisyjną, w zakresie 4000-400 cm^{-1} , stosując spektrofotometr Digilab FTS - 60, Bio-Rad.

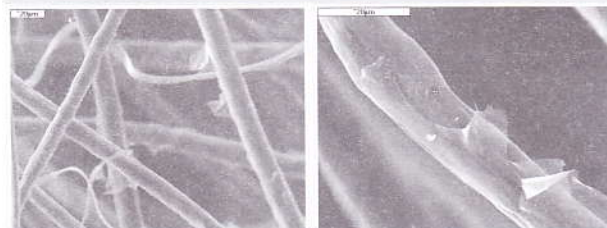
Wyniki

Mikroskopia skaningowa

Na RYS. 2 zamieszczono mikrofotografie włókniny węglowej zaś na RYS. 3-6 mikrofotografie kompozytowego materiału włókno węglowe - alginian. Jak widać na zamieszczonych zdjęciach ilość alginianu w materiałach jest różna w części próbek alginian wypełnia całkowicie pory pomiędzy włóknami węglowymi, zaś w innych próbkach pory włókniny węglowej są wypełnione częściowo. Na zdjęciach 3-6 widoczne są pojedyncze włókna węglowe w różnym stopniu pokryte warstwą alginianu.



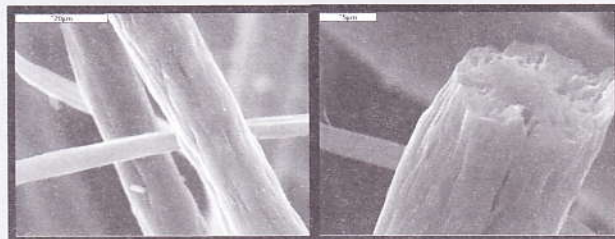
RYS. 4. Mikrofotografia SEM, kompozytu włókno węglowe - alginian.
FIG. 4. SEM micrographs of composite; carbon fibrous - alginate.



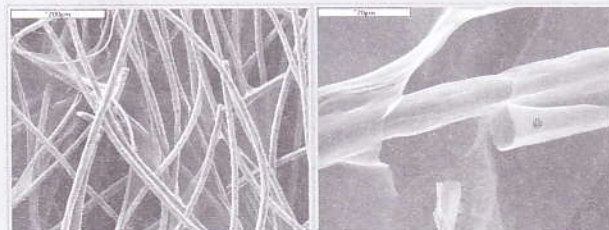
RYS. 5. Mikrofotografia SEM, kompozytu włókno węglowe - alginian.
FIG. 5. SEM micrographs of composite; carbon fibrous - alginate.

Spektroskopia FTIR

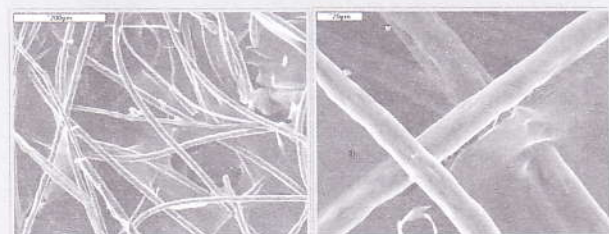
Na RYS. 7 i 8 zamieszczona widma alginianów. Widma zawierają szereg intensywnych pasm a mianowicie; ok. 3470 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających w grupach OH, ok. 1610 cm^{-1} drgania C=O, w zakresie 11450-1300 drgania deformacyjne grup OH i CH oraz pasma związane z drganiami w grupach C-O-C i C-O-H pomiędzy 1050-1000 cm^{-1} . Natomiast widmo kompozytu włókno węglowe alginian ma nieco inny obraz niż to opisane powyżej. Widmo to posiada znacznie intensywniejsze tło wznoszące się w kierunku niższych liczb falowych charakterystyczne dla materiałów węglowych. W tym widmie brak jest pasm związanych z drganiami grup węglowodorowych, natomiast pojawia się nowe pasmo ok. 1700 cm^{-1} związane z drganiami grupy C=O, jednakże w położeniu innym niż w widmie alginianu. Różnice pomiędzy widmami alginianu i kompozytu zawierającego alginian dotyczą również szerokości półkolkowej i położenia intensywnego pasma związanego z drganiami rozciągającymi grup OH. W widmie kompozytu pasmo to przesunięte jest w kierunku niższych liczb falowych.



RYS. 2. Mikrofotografia SEM włókniny węglowej.
FIG. 2. SEM micrographs of carbon fabric.



RYS. 3. Mikrofotografia SEM, kompozytu włókno węglowe - alginian.
FIG. 3. SEM micrographs of composite; carbon fibrous - alginate.



RYS. 6. Mikrofotografia SEM, kompozytu włókno węglowe - alginian.
FIG. 6. SEM micrographs of composite; carbon fibrous - alginate.

deformational vibrations as well as the bands connected with the vibrations of the C-O-C i C-O-H groups in the range of 1050-1000 cm^{-1} are clearly visible.

The shape of the carbon fibre - alginate composite spectrum differs from that described above. A background rising into the longer wavenumbers region which is characteristic for carbon materials is the prominent feature of this spectrum. No bands due to hydrocarbon groups appear in the spectrum. A band at ca. 1700 cm^{-1} originating from C=O groups is seen but its position is different from that found in the spectrum of the alginate. Differences in the spectra concern also the bandwidths as well as the position of the intensive band due to the stretching vibrations of OH groups. In the spectrum of the composite this band is shifted to lower wavenumbers.

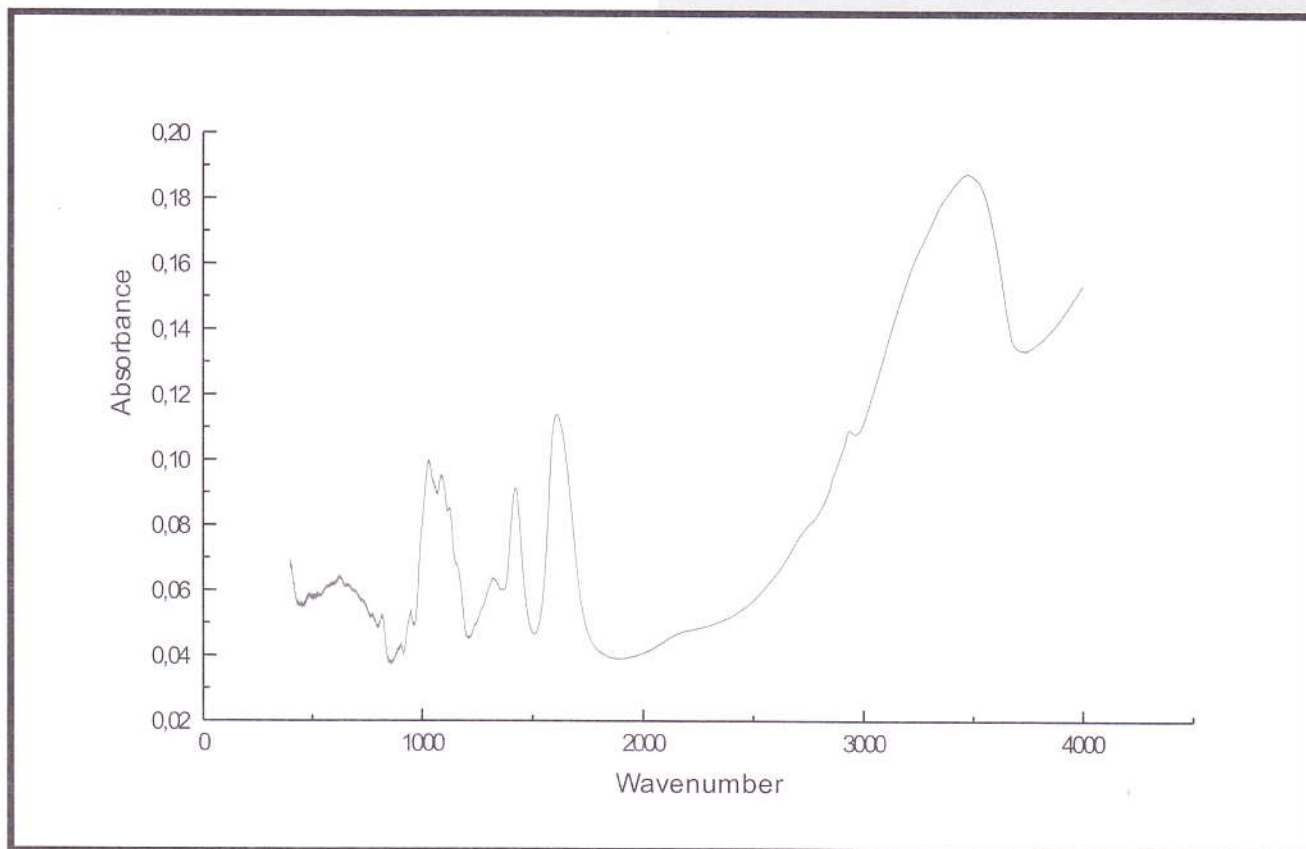
Conclusions

Alginates can be combined with carbon. Depending on requirements, composite materials of various microstructure can be obtained.

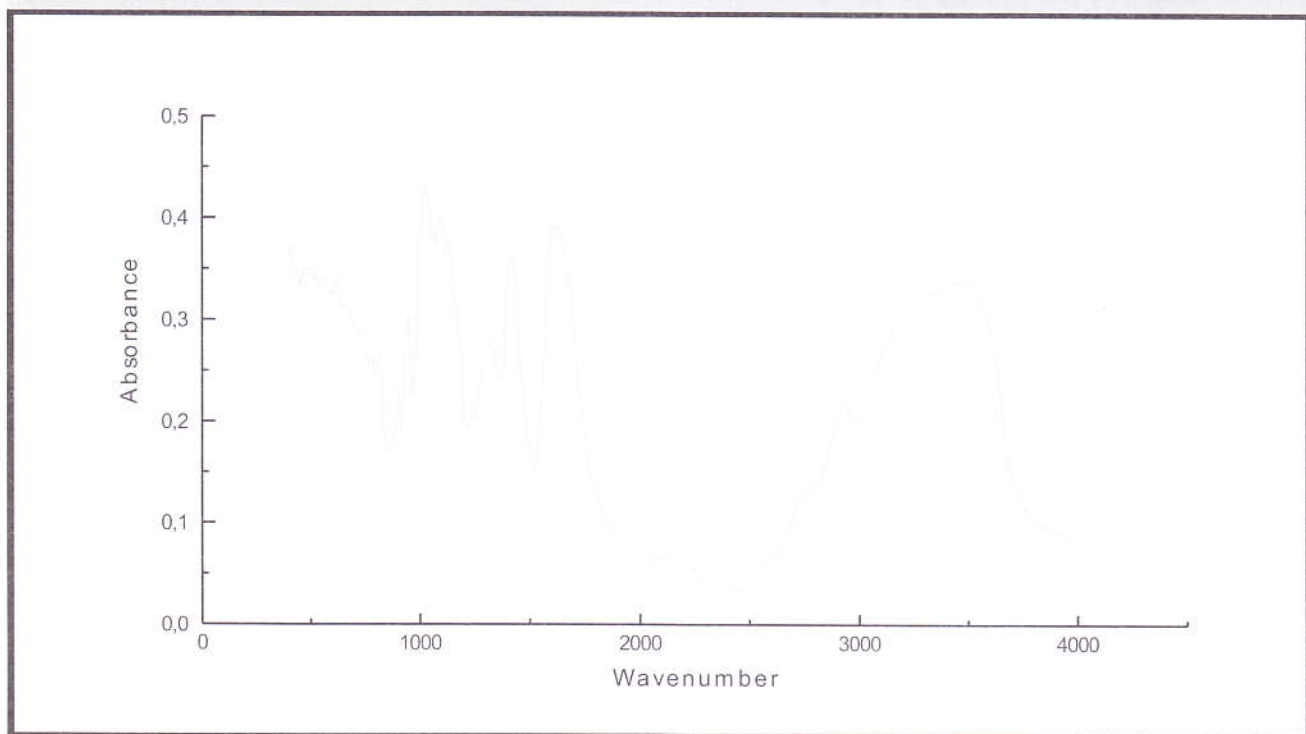
Alginate molecules are adsorbed on the charged carbon fibre surface. Most probably, hydrogen bonds between them are formed.

Acknowledgements

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (grant PBZ- KBN - 082 -T08/2002)



Rys. 7. Widmo FTIR alginianu wapnia Ca(Alg)_2 .
Fig. 7. Spectrum FTIR calcium alginate Ca(Alg)_2 .



RYS. 8. Widmo FTIR alginianu sodu NaAlg.
FIG. 8. FTIR spectrum of sodium alginate, NaAlg.

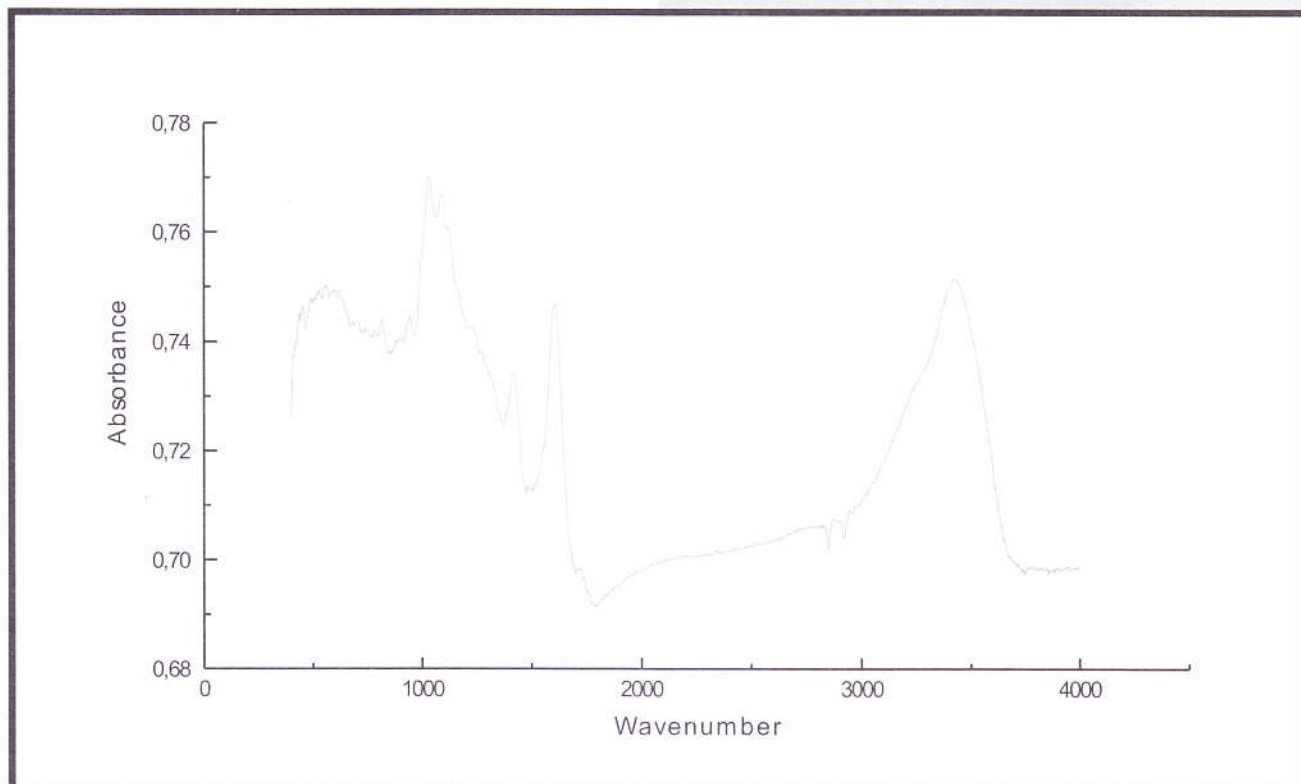
Podsumowanie

Alginiany można łączyć z węglem i otrzymywać w zależności od potrzeb, kompozyty o zróżnicowanej mikrostrukturze. Na obdarzonej ładunkami powierzchni włókna wę-

Piśmiennictwo

References

- [1]. Smetana K. Cell biology of hydrogels. *Biomaterials* 1993,14, 1046-50.
- [2]. Crooks CA. Douglas JA A submerged jet process for the microencapsulation of mammalian cells in HEMA -MMA copolymer.



RYS. 9. Widmo FTIR kompozytowego implantu, włókna węglowe - alginian.
FIG. 9. FTIR spectrum of composite implant, carbon fibrous - alginate.

głowego adsorbują się jony soli alginianowej tworząc warstwę przejściową pomiędzy włóknami węglowymi a biopolimerową osnową.

Podziękowania

Praca ta została wykonana w ramach grantu PBZ-KBN-082-T08/2002 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

J. Biomed. Mater. Res. 1990, 24,1241-62.

[3] Temenoff J.S. Mikos A.G. Review: tissue engineering for regeneration of articular cartilage. *Biomaterials* 2000, 21, 431-40.

[4] Rowley JA, Madlambayan G, Mooney DJ. Alginate hydrogels as synthetic extracellular matrix materials, 1999, 20, 45-53.

[5] Huiguang Zhu, Jian Ji, Surface engineering of PGLA by entrapment of alginate acid derivatives for promotion of chondrogenesis, *Biomaterials* 2002, 23, 3141-3148.

[6] Błazewicz M. Węgiel jako bimatériau Prace Komisji Ceramicznej PAN Ceramika, 63, 2001.

Wskazówki dla autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie "Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

Możliwe jest również dołączanie ilustracji w różnych formatach grafiki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

- przeglądanego i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,
 - komunikatu - do 5 stron,
 - noty technicznej - do 3 stron
- Obowiązuje układ jednostek SI.
 Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowane.

Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
 - słowa kluczowe (3-10 słów),
 - wprowadzenie,
 - materiał i metodyka,
 - wyniki,
 - dyskusja,
 - wnioski,
 - piśmiennictwo (wg systemu Harvard).
- Odnośniki literaturowe w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Piśmiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w nawiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skróty tytułów czasopism należy unikać bądź podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadsyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"
 Akademia Górniczo - Hutnicza
 Katedra Biomateriałów
 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
 fax. (48-12) 633-46-30
 tel. (48-12) 617-25-03
 e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty począwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów
 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
 Bank Śląski S.A. O/Kraków,
 nr rachunku 10501445-1200856001

Należy podać swój adres, tytuł czasopisma, okres prenumeraty i liczbę zamawianych egzemplarzy.

Oplata

Cena jednego numeru - 12 PLN

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials"
 University of Mining and Metallurgy,
 Department of Biomaterials,
 Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland
 fax. (48-12) 633-46-30, tel. (48-12) 617-25-03,
 e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Advised paper length is:

- review papers and accounts of original unpublished research - up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications - up to 5 pages;
- technical notes - up to 3 pages.

SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

Layout of the paper should be the following:

- Abstract (up to 200 words)
- Key words (3-10 words)
- Introduction
- Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank.

Earlier issues will be supplied if available.

Subscription rates:

Cost of one number - 12,0 PLN

Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials,
 Al. Mickiewicza 30/A-3,
 30-059 Kraków, Poland
 Bank Śląski S.A. O/Kraków,
 account no. 10501445-1200856001

It is requested to quote the subscriber's name, title of the journal, desired subscription period and number of the ordered copies.

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON GLASS FIBERS AND SILOXANES AS BIOMATERIAL

Balik K. *, Sochoe M. **, Suchy T. **, Cerny M*

*Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

**Department of Mechanics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic

Abstract

Nowhere is the ability to tailor the properties of materials having greater impact than in the medical devices market. Advanced coating technology, new knowledge of biocompatibility, and the ability to produce designer materials are creating a broad variety of important new medical innovations. New composite materials such as glass composites for implants applications are moving rapidly out of the laboratory and into the hospital and clinic. They can potentially be used in orthopedics in the form of substitutive or connective elements. Stress analysis, surface analysis and materials designs were performed to reach desired physical and biomedical properties. These properties are namely suitable mechanical characteristics, to serve as implant materials and a sufficient porosity, to enhance a bone growth.

Key words: biomaterial, composite, glass, siloxane, mechanical properties

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003), 3-5]

POLI(KWAS ASPARAGINOWY) JAKO BIOMATERIAŁ.

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI fizyczne

Jan Pielichowski, Ewa Dziki, Jolanta Polaczek

Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Krakowska

Streszczenie

Niniejsza praca zawiera krótki wstęp literaturowy poświęcony roli poli(kwasu asparaginowego) w dziedzinie biomateriałów, prezentuje nowatorską metodę otrzymania tego polimeru z bezwodnika maleinowego i amoniaku w polu promieniowania mikrofalowego, oraz omawia jego właściwości termiczne.

Słowa kluczowe: poli(kwas asparaginowy), promieniowania mikrofalowe, analiza termiczna.

[Inżynieria Biomateriałów, 26, (2003), 5-9]

POLY(ASPARTIC ACID) AS A BIOMATERIAL. SYNTHESIS AND physical PROPERTIES

Jan Pielichowski, Ewa Dziki, Jolanta Polaczek

Department of Chemistry and Technology of Polymers, Cracow University of Technology

Abstract

This paper consist of a short literature introduction about the role of poly(aspartic acid) as a biomaterial and the description of the new original synthesis method of this polymer from maleic anhydride and ammonium under microwave irradiation thermal properties is presented.

Key words: poly(aspartic acid), microwave irradiation, thermal analysis.

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003), 5-9]

OCENA SPOSOBU PRECLOTTINGU PROTEZY NACZYNIOWEJ W OPERACJACH NAPRAW- CZYCH DUŻYCH TĘTNIC

Artur Pupka, Piotr Stepiński, Stanisław Pawłowski, Grzegorz Kałuża, Piotr Szyber
Katedra i Klinika Chirurgii Naczyniowej, Ogólnej i Transplantacyjnej AM we Wrocławiu
Streszczenie

Celem pracy jest ocena sposobu uszczelniania hydrofilnej dwustronnie welurowanej protezy naczyniowej w operacjach naprawczych w segmencie aortalno-biodrowo-udowym.

Materiał i metoda. W pracy przedstawiono 94 przypadki chorych leczonych w latach 2001-2002 z powodu miażdżycy zarostowej w odcinku aortalno-biodrowo-udowym. U wszystkich chorych stosowano hydrofilne protezy naczyń krwionośnych: rozwidlone, aortalno-dwuudowe (56) lub proste, przeszła biodrowo-udowe (38). Protezy naczyniowe uszczelniano w każdym przypadku krwią własną chorego. Utworzono dwie grupy chorych: I grupa - uszczelnianie metodą zwilżania powierzchni protezy krwią i II grupa - uszczelnianie metodą zanurzania protezy we krwi.

Wyniki. U wszystkich leczonych chorych uzyskano śródoperacyjnie uszczelnienie protezy. W grupie II nie obserwowano utraty krwi przez ścianę protezy naczyniowej bezpośrednio po puszczeniu napływu krwi przez protezę.

Wniosek. Zastosowanie hydrofilnej protezy naczyniowej dwustronnie welurowanej, uszczelnianej krwią własną chorego jest właściwym wyborem w planowych operacjach naprawczych tętnic. Polecanym sposobem uszczelniania protezy jest jej zanurzenie w krwi własnej chorego.

Słowa kluczowe: proteza naczyniowa, hydrofilność, uszczelnianie
[Inżynieria Biomateriałów, 27,(2003), 9-12]

EVALUATION OF THE PRECLOTTING WAY OF VASCULAR PROSTHESIS IN REPAIRING OPERATIONS OF THE BIG ARTERIES

Artur Pupka, Piotr Stepiński, Stanisław Pawłowski, Grzegorz Kałuża, Piotr Szyber
Department of Vascular, General and Transplantological Surgery Wrocław University of Medicine

Abstract

The aim of this study is to evaluate the way of making tight the hydrophilic, bilateral vellured vascular artificial graft in repair operations in aorto-iliaco-femoral segment.

Material and methods. In our work, in years 2001-2002 94 patients were treated in case of the atherosclerosis in aorto-iliaco-femoral section. In all cases hydrophilic, artificial grafts were used: bifurcated, aorto-bifemoral (56) or ilico-femoral by-passes (38). In every cases vascular grafts were sealed up with patients own blood. Two groups of patients were created: I group - moistening-sealing up method, II group - plunging-sealing up method.

Results. In all cases the intraoperative tightness of prosthesis were got. In II group, directly after blood flow restoring by the graft, bleeding through the prosthesis was not observed.

Conclusions. The use of the hydrophilic, bilateral vellured vascular prosthesis, sealed up with patients own blood is the proper choice in vasclar surgery. We recomend plunging-sealing up method.

Key words: vascular prosthesis, hydrophilia, plugging
[Engineering of Biomaterials, 27,(2003), 9-12]

NOWA JAKOŚĆ WSZCZEPÓW ŚRÓDKOSTNYCH CoCrMo

Marek Adwent, Tadeusz Cieślik, Jan Ryszard Dąbrowski*, Jacek Skowronek, Daniel Sabat**
I Katedra i Klinika Chirurgii Szczykowo-Twarzowej Śląskiej Akademii Medycznej
ul. Buchenwaldczyków 19, 41-800 Zabrze, tel. 271-39-28

*Wydział Mechaniczny Politechniki Białostockiej

ul. Wiejska 45 c, 15-351 Białystok

I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM,

ul. 3-go Maja 13/15 41-800 Zabrze

Streszczenie

Wszczepy śródkostne są powszechnie stosowane w chirurgii szczekowo-twarzowej, ortopedii, protetyce stomatologicznej. Najpopularniejszym materiałem do wytwarzania implantów są stopy na bazie tytanu. Drugim, co do częstości stosowanym materiałem są stopy na bazie kobaltu chromu i molibdenu typu Vitalium. Aby zwiększyć kompatybilność wszczepu, przyspieszyć gojenie kości, oraz polepszyć utrzymanie powierzchni poddaje się różnym modyfikacjom. W pracy przedstawiono sposoby modyfikacji powierzchni wszczepów oraz wyniki badań doświadczalnych porowatego stopu CoCrMo otrzymanego metodą metalurgii proszków.

Słowa kluczowe: wszczepy śródkostne, modyfikacja powierzchni, porowate wszczepy CoCrMo

[Inżynieria Biomateriałów, 27, (2003), 12-17]

NEW QUALITY OF COCRMO BONE IMPLANTS

Marek Adwent, Tadeusz Cieślik, Jan Ryszard Dąbrowski*, Jacek Skowronek, Daniel Sabat**

Katedra i Klinika Chirurgii Szczekowo-Twarzowej Śląskiej Akademii Medycznej

ul. Buchenwaldczyków 19, 41-800 Zabrze, tel. 271-39-28

*Wydział Mechaniczny Politechniki Białostockiej

ul. Wiejska 45 c, 15-351 Białystok

I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM,

ul. 3-go Maja 13/15 41-800 Zabrze

Abstract

Metallic implants are very popular in maxillofacial surgery, orthopedics and dental prosthetics. The most popular dental implant material are titanium alloys. The second one is CoCrMo alloys called Vitalium. To improve compatibility of the implants and bone healing surface of the implant is modified in different ways. The implant surface modification methods and the results of experimental studies of porous CoCrMo implants created with porous metallurgy method are presented.

Key words: bone implants, surface modification, porous CoCrMo implants.

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003), 12-17]

ZASTOSOWANIE OPATRUNKU Z WŁÓKNINY KOLAGENOWEJ POKRYTEJ

KLEJEM FIBRYNOWYM W HEMOSTAZIE

PO ANGIOPLASTYCE TĘTNICY SZYJNEJ

Artur Pupka, Paweł Chudoba, Piotr Barć, Grzegorz Kałuża, Piotr Stępiński, Piotr Szyber

Katedra i Klinika Chirurgii Naczyniowej, Ogólnej i Transplantacyjnej AM we Wrocławiu

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ zastosowania preparatu hemostatycznego TachoComb na krwawienie po angioplastyce tętnicy szyjnej w z użyciem łąty z politetrafluoroetylenem (PTFE) celem poszerzenia jej światła. Powikłania krwotoczne mają wpływ na stan kliniczny chorego. Opatrunek hemostatyczny zastosowano u 30 chorych i porównano z grupą kontrolną 25 chorych, u których stosowano kompresy gazowe. Dodano jeszcze jedną grupę kontrolną 20 chorych po udrożnieniu tętnicy szyjnej bez użycia materiału syntetycznego i bez opatrunku z klejem fibrynowym. Wykazano, że zastosowanie preparatu z włókniny kolagenowej pokrytej klejem fibrynowym ogranicza krwawienia z linii zespolenia naczyniowego tętnicy z materiałem syntetycznym. W rekonstrukcjach naczyniowych bez użycia materiału syntetycznego nie ma konieczności stosowania preparatów hemostatycznych.

Słowa kluczowe: angioplastyka tętnicy szyjnej, TachoComb, łąta politetrafluoroetylenowa, krwawienie, udrożnienie tętnicy szyjnej przez wynicowanie

[Inżynieria Biomateriałów, 27, (2003), 18-21]

THE USE OF MESH FIBROUS DRESSING COVERED WITH FIBRIN GLUE (TACHOCOMB) IN HEMOSTASIS AFTER CAROTID ARTERIES OPERATION

Artur Pupka, Paweł Chudoba, Piotr Barć, Grzegorz Kałuża, Piotr Stepiński, Piotr Szyber
Department of Vascular, General and Transplantological Surgery Wrocław University of Medicine

Abstract

The effect of the use of haemostatic preparation TachoComb on bleeding from artificial politetrafluoroethylen (PTFE) patch used to improve hemodynamics after carotid surgery is discussed. Hemorrhagic complications have influence on clinical status of the operated patients. Haemostatic TachoComb dressing was applied at 30 cases and the results were compared to control group consist of 25 cases, in which gas compresses were applied. One additional control group (20 cases) was added, in which no haemostatic material was applied. We proved that the use of TachoComb inhibits bleeding from suture line connecting artery with PTFE. There was no need to apply fibrin haemostatic preparation in vascular reconstructions without synthetic material.

Key words: carotid angioplasty, TachoComb, politetrafluoroethylen patch, bleeding, endarterectomy by eversio.

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003), 18-21]

PROTETYKA STOMATOLOGICZNA W CZORAJ, DZIŚ, PERSPEKTYWY ROZWOJU

Halina Ey-Chmielewska

Zakład Protetyki Stomatologicznej Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie

Słowa kluczowe: dentystyka, stomatologia, protetyka

[Inżynieria Biomateriałów, 27, (2003), 21-26]

PROSTHETIC DENTISTRY PAST, PRESENT AND FUTURE PERSPECTIVES

Halina Ey-Chmielewska

Department of Prosthetic Dentistry, Pomeranian Medical University in Szczecin

Key words: dentistry, stomatology, prosthesis

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003), 21-26]

WŁÓKNISTE MATERIAŁY WĘGLOWE MODYFIKOWANE ALGINIANAMI

Ewa Stodolak

Katedra Biomateriałów

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,

Akademia Górniczo - Hutnicza,

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Streszczenie

Alginiany są biopolimerami, które ze względu na swoje właściwości biologiczne wykorzystywane są do modyfikacji implantów syntetycznych. W pracy opisano próbę otrzymania kompozytowego implantu złożonego z włókien węglowych i alginianu. Implanty biopolimer - włókno węglowe otrzymano stosując roztwór alginianu sodu który zelowano przy użyciu kationów wapnia. Materiały scharakteryzowano stosując mikroskopię SEM oraz spektroskopię wibracyjną w podczerwieni.

[Inżynieria Biomateriałów, 27, (2003), 26-30]

FIBROUS CARBON MATERIALS MODIFIED WITH ALGINATES

Ewa Stodolak

Department of Biomaterials,

Faculty of Materials Science and Ceramics,
AGH University of Science and Technology,
Al.Mickiewicza 30, 30-059 Cracow, Poland

Abstract

Alginates are biopolymers which owing to their biological properties are applied to modify synthetic implant materials. In the work an attempt to prepare the composite implant material consisting of carbon fibres and alginate is described. Biopolymer - carbon fibre implants have been obtained by gelation of sodium alginate solution with calcium cations. Materials have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and vibrational spectroscopy in the IR region

[Engineering of Biomaterials, 27, (2003, 26-30]