BI VATERIA OF BIOMATERIALS

CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

.......

Numer 34 Rok VII ISSN 1429-7248

MARZEC 2004

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 Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków



BI MATERIAŁÓW

SPIS TREŚCI

BIOACTIVE CARBON-CERAMIC COMPOSITES JAN CHŁOPEK	3
WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTU METODĄ PLD NA AZOTOWANYCH STOPACH TYTANU Jerzy Robert Sobiecki, Waldemar Mróz, Tadeusz Wierzchoń	6
ANALIZA STANU PRZEMIESZCZEŃ I ODKSZTAŁCE KOŚCI PISZCZELOWEJ DLA RÓŻNYCH MODELI MATERIAŁU TKANKI KOSTNEJ Krzysztof Ścigała, Tomasz Niciński	:ń 9
NOWE POLIESTROWE BIOMATERIAŁY ELASTOMEROWE Mirosława El Fray	14
WPŁYW WYPEŁNIACZY STOMATOLOGICZNYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA ICH NIEPRZEPUSZCZALNOŚĆ DLA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO JOANNA KARAŚ, LIDIA CIOŁEK	16
ZASTOSOWANIE TECHNIK ANALIZY OBRAZU DO ILOŚCIOWEJ OCENY PRZEBIEGU DEGRADACJI POLIURETANÓW BIOMEDYCZNYCH Joanna Ryszkowska, Monika Bil	18
ZASTOSOWANIE ŻELU BOGATOPŁYTKOWEGO JAKO BIOMATERIAŁU STYMULUJĄCEGO PROCESY REGENERACJI I REPARACJI TKANEK Tomasz Bielecki, Tadeusz Szymon Gaździk, Agata Cieślik-Bielecka, Tadeusz Cieślik	22
BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STENTÓW WIEŃCOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM SPECYFIKI UKŁADU NACZYŃ WIEŃCOWYCH Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Z. Nawrat, J. Żak, K. Wilczek	26
BADANIA KOMPOZYTÓW WĘGLOWO- KRZEMOWYCH W WARUNKACH IN VITRO Teresa Gumuła, Stanisław Błażewicz	34
UWALNIANIE GENTAMYCYNY Z NOWEGO KOPOLIMERU BLOKOWEGO – BADANIA IV VITRO PIOTR PROWANS	38

CONTENTS

BIOACTIVE CARBON-CERAMIC COMPOSITES JAN CHŁOPEK	3
PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE COATINGS ON NITRIDED TITANIUM ALLOYS BY THE PLD METHOD Jerzy Robert Sobiecki, Waldemar Mróz, Tadeusz Wierzchoń	6
ANALYSIS OF DISPLACEMENT AND STRAIN DISTRIBUTION OF TIBIA BONE FOR VARIOUS MATERIAL MODELS OF BONE TISSUE Krzysztof Ścigała, Tomasz Niciński	9
NOVEL POLYESTER ELASTOMERIC BIOMATERIALS Mirosława El Fray	14
EFFECT OF COMPOSITE DENTAL FILLING MATERIALS ON THEIR RADIOCAPACITY TO X-RAY RADIATION PROPERTIES JOANNA KARAS, LIDIA CIOŁEK	16
APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS TECHNIQUES FOR QUANTIATIVE ESTIMATION OF DEGRADATION PROCESS OF POLY-URETHANES JOANNA RYSZKOWSKA, MONIKA BIL	N 18
APPLICATION OF THE PLATELET RICH PLASMA AS BIOMATERIAL STIMULATING TISSUE REGENERATION AND REPARATION PROCESSES Tomasz Bielecki, Tadeusz Szymon Gaździk, Agata Cieślik-Bielecka, Tadeusz Cieślik	22
CORROSION RESISTANCE INVESTIGATIONS OF CORONARY STENTS WITH REGARD TO SPECIFICITY OF CORONARY VESSELS SYSTEM Z. PASZENDA, J. TYRLIK-HELD, Z. NAWRAT, J. ŻAK, K. WILCZEK	26
IN VITRO STUDY OF CARBON -SILICON COMPOSITES Teresa Gumuła, Stanisław Błażewicz	34
RELEASE OF GENTAMYCIN FROM NEW COPOLYMER – IN VITRO STUDY PIOTR PROWANS	38

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

Streszczane w Applied Mechanics Reviews Abstracted in Applied Mechanics Reviews

BIOACTIVE CARBON-CERAMIC COMPOSITES

JAN CHŁOPEK

AGH, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS DEPARTMENT OF BIOMATERIALS CRACOW, POLAND

Abstract

Bioactive carbon-ceramic composites may constitute a new group of materials that combine bioactivity of calcium phosphates (HAP, TCP) or bio-glass, and the mechanical properties of carbon-carbon composites, comparable to those of natural bone tissue. Both mechanical and biological properties of these composites are affected by the type and the way of introducing the bioactive particles. The presence of bioactive phases in the examined composites considerably enhances their ability of bonding with bone tissue, while their mechanical properties remain at the level typical for carbon-carbon composites. These observations create good prospects for development of multifunctional implants designated mainly for bone surgery.

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 3-5]

Introduction

Carbon-carbon composites are very useful in bone surgery. They are biocompatible, they have satisfactory strength, low modulus of elasticity and suitable density and porosity, therefore they are capable of creating good mechanical scaffold for bone tissue rebuilding [1]. Low-porosity carbon-carbon composites form mechanical bond with the bone. When the size of pores is larger than 100 mm, the biological bond is formed, where the bone's tissue ingrowths into the implant's pores. Much better chemical bond is formed with the bone by bioactive materials, like hydroxyapatite (HAP) or bioglass [2, 3]. The type of bond has an influence on strength of bone-implant interface. This strength of bio-active implants is about 5 times higher then that of C-C composites (FIG. 1). Introducing the HAP or bio-glass into



FIG. 1. Bone-implant interface in C-C composites.

the C-C composite brings about the increase of interface's strength [4, 5].

Therefore, an idea has been developed of obtaining the carbon-ceramic composite, which would be capable of combining the good mechanical properties of carbon-carbon composites with bioactivity of hydroxyapatite or bioglass.

Materials and methods

The carbon-ceramic composites were obtained in two ways, schematically shown in FIG. 2. The bioactive phase can be introduced into the composite either during the first production step, together with the precursor into the entire volume of the composite, or during the densification step, into the open pores of the composite. The phenolic resin was used as a precursor and low modulus carbon fibres (T-300 by Torayca) were applied as a reinforcing phase. Bioactive phases consisted of synthetic stoichiometric hydroxyapatite (made by AGH) [6], and bioglass A2 (40%mol SiO₂, 54% mol. CaO, 6% mol. P_2O_5) obtained by the sol-gel method developed by AGH [7].

Results

Some variations of mechanical properties and biological behaviour may be expected as a consequence of different microstructures, due to application of different fabrication method applied. In this study the changes of mechanical properties, phase transformations as well as the growth of hydroxyapatite in SBF were examined.

FIGURES 3 and 4 show the mechanical properties of the examined composites. Figure 3a illustrates the values of bending strength measured on different composite samples in comparison with the bone material and pure hydroxyapatite. The differences of properties of 2D composites obtained in two different ways are visible. When the bio-active phase is introduced into composites' microstructures in the last step of processing, (i.e. during densification) higher bending strength can be observed than for composites with bioactive phase introduced in first stage of processing. In each case the bending strength of obtained composites is higher than the same parameter for the bone material and the hydroxyapatite.

From the point of view of bone fixation it is beneficial when Young's modulus of the implant is similar to Young's modulus of the bone. Such situation occurs in carbon-ceramic composites with 2D structure. It is worthwhile ment-



FIG. 2. The scheme of manufacturing of carbonceramic composites. MATERIALOV



4

BICMATERIALOW

FIG. 3. The bending strength and Young's modulus of 2D composites, hydroxyapatite and bone.



FIG. 4. Porosity and interlaminar shear strength of 2D.



FIG. 5. Variations of water conductivity after incubation.

tioning here that Young's modulus of HAP and widely used metal implants are too high, which causes undesirable effect of excessive stiffness and growth problems (FIG. 3b).

There are differences in porosity as well as in inter-laminar shear strength of obtained composites (FIGs. 4a and 4b). Materials with bulk addition of bioactive phase are more porous and have lower fiber-matrix interface strength. The values for C-C-HAP and C-C-bioglass composites are similar.

Introduction of HAP into C-C composites affects the phase transformation of HAP and changes biological behavior of the materials. At the processing temperature of 1000°C the phase transformation of HAP occurs in these composites. Besides HAP, the TCP and the carbonate phase appear. The presence of these new phases causes the implemented synthetic HAP to behave like a natural bone apatite in a living organism. There are no changes in bio-glass structure at the temperature of 1000°C.

In order to investigate the biological behavior of examined materials, the experiments in distilled water were carried out. The electrical conductivity of water after the incubation of different samples was measured. FIGURE 5 illustrates the dependence of electrical conductivity on the incubation time. The most pronounced changes are observed for pure TCP, which is related to its dissolution in water. The effect of increasing conductivity is also observed in the case of C-C-HAP composites, which confirms the presence of the resorbable TCP phase, and also C-C-bio-glass composites. For the C-C composite alone, the electrical conductivity is independent of the incubation time. For HAP sample only the preliminary increase was noticed, but after 1 week the conductivity remained at the same level.

The composites were incubated in SBF at 37° C for two weeks. In order to ensure the constant supply of Ca²⁺ and PO₄ ³⁻ions, the liquid was replaced every three to four days. Figure 6 shows an SBF influence on incubated materials. After 14 days of soaking in SBF the surfaces of C-C-HAP and C-C-bioglass composites were covered by precipitates of calcium-phosphates. For the purposes of comparison, the same soaking experiments were performed on C-C composite alone, as well as on C-C/nanoHAP (composite with nano-hydroxyapatite obtained from natural bone). The samples of C-C composites did not contain the phosphate phase, due to which their surface was inactive towards the nuclea-



5

MATERIALOW

FIG. 6. SEM images after 14 days incubation in SBF a) C-C-HAP, b) C-C-bioglass, c) C-C-nanoHAP.

tion of apatite. The most active C-C-nanoHAP composite was very densely covered with fine particles of freshly formed hydroxyapatite.

Conclusions

1. The way of introducing the bioactive ceramic phase influences the mechanical and biological properties of carbonceramic composites.

2. Composites with bulk addition of bioactive phase are more porous and have lower fiber-matrix interface strength.

3. Good conditions for growth of bone apatite occur in the case of carbon-HAP and carbon-bioglass composites, in particular containing the bioactive particles located on the surface.

Acknowledgements

The work was supported by Grant No. 26/PBZ-KBN 082/ T08/2002 from The State Committee for Scientific Research of Poland.

References

[1] Chłopek J.: Kompozyty węgiel-węgiel. Otrzymywanie i zastosowanie w medycynie. Ceramika 52, Kraków 1997.

[2] Cao W., Hench L.L.: Bioactive materials. Ceramics International, 22, 1996, 493-507.

[3] Ślósarczyk A., Piekarczyk J.: Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate. Ceramics International, 25, 1999, 561-565.

[4] Chłopek J., Błażewicz M., Szaraniec B.: Kompozyty bioaktywne. Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol. 3, suppl.1, 2001.
[5] Chłopek J., Błażewicz M., Szaraniec B.: Mechanical and biological properties of hydroxyapatite modified carbon-carbon composites. The international Conference on Carbon 2002, Beijing, China.

[6] Ślósarczyk A., Stobierska E., Paszkiewicz Z., Gawlicki M.: Calcium phosphate materials prepared from precipitates with varioriouscarbon-ceramic composites.

.... WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTU METODĄ PLD NA AZOTOWANYCH STOPACH TYTANU

Jerzy Robert Sobiecki*, Waldemar Mróz**, Tadeusz Wierzchoń*

*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAWSKA UL.WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA **INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, UL. KALISKIEGO 2, 00-908 WARSZAWA

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania dotyczące wytwarzania warstw kompozytowych typu azotowana warstwa dyfuzyjna na stopie tytanu i powłoka hydroksyapatytu wytworzona metodą ablacji laserowej. Stwierdzono, że temperatura procesu azotowania wpływa na topografię powierzchni wytworzonej dyfuzyjnej warstwy co może mieć wpływ na przyczepność powłoki hydroksyapatytu. Wygrzanie w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C powoduje radykalną zmianę topografii powierzchni naniesionej powłoki. Wzrasta udział fazy krystalicznej co jest korzystne w stosowaniu tych powłok w implantach kostnych.

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 6-8]

Wstęp

Tytan i jego stopy ze względu na szczególne właściwości fizyczne, dobrą odporność na korozję w płynach fizjologicznych oraz dobrą biozgodność w środowisku ludzkich komórek i tkanek mają szerokie zastosowanie w medycynie jako m. in. do wytwarzania elementów rekonstrukcyjnych, do zespalania odłamków kostnych, jako wszczepy protetyczne i endoprotezy stawów oraz instrumentarium medyczne [1-3]. Jednak stosowanie tytanu i jego stopów ogranicza niska odporność na zużycie przez tarcie oraz przechodzenie składników stopu do otaczającego środowiska biologicznego [1,4]. Ponadto wydaje się, że osiągnięty został już pułap biotolerancji poprzez dobór składu chemicznego i fazowego, a tworzenie się powierzchniowych warstw tlenków nie gwarantuje w pełni bezpieczeństwa stosowania implantów tytanowych [5].

W rozwiązaniu tych problemów istotną rolę odgrywa obróbka powierzchniowa stopów tytanu. Perspektywiczne są metody obróbek jarzeniowych m.in. proces azotowania. W celu wytworzenia nowej generacji biomateriałów szczególnie w aspekcie implantów kostnych opracowano sposób wytwarzania warstw kompozytowych typu dyfuzyjna warstwa azotowana TiN+Ti₂N+ α Ti(N) stanowiąca podłoże do cienkich powłok hydroksyapatytu otrzymanego metodą PLD [6]. Zaznaczyć należy, że obie te warstwy charakteryzują się wysoką biozgodnością w kontakcie z osteoblastami [7-9].

PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE COATINGS ON NITRIDED TITANIUM ALLOYS BY THE PLD METHOD

Jerzy Robert Sobiecki*, Waldemar Mróz**, Tadeusz Wierzchoń*

*The Faculty of Materials Science and Engineering Warsaw University of Technology Wołoska 141, 02-507 Warsaw **The Institute of Optoelectronics Military Technical Academy, Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw.

Abstract

The paper presents the investigation relating to the production of composite layers of the type: nitrided diffusion layer on a titanium alloy and hydroxyapatite coating formed thereon by the laser ablation method. It has been found that the temperature of the nitriding process affects the topography of the diffusion layer produced, this having an effect on the adherence of the hydroxyapatite coating. A prolonged treatment at 600°C in air leads to a marked change in the topography of the surface of the coating produced. The proportion of the crystalline phase increases, this being favourable from the viewpoint of the application of these coatings in bone implants.

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 6-8]

Introduction

In consideration of their specific properties, of a good corrosion resistance in physiological fluids as well as of high biocompability in the medium of human cells and tissues, titanium and its alloys find wide application in medicine. They are, among other things, used for reconstructive elements, for integration of bone fragments, for prosthetic implants and joint endoprostheses as well as for surgery instruments [1-3]. The application of titanium and its alloys is, however, restricted by the migration of the alloy compound to the surrounding biological medium [1-4]. Besides it seems that by the choice of chemical and phase composition the biotolerance ceiling has already been attained and the formation of surface oxide films does not assure fully safe application of titanium implants [5]. An important role in solving these problems is played by surface heat treatment of titanium alloys. Glow discharge heat treatments, especially glow-discharge nitriding appear to have considerable promise in this respect. In order to create a new generation of biomaterials particularly as regards bone implants, a method of producing composite layers has been developed. In this method the diffusion nitrided layer TiN + Ti₂N + aTi(N) constitutes the substrate for thin hydroxyapatite coatings deposited by the PLD method [6]. It should be stressed that both these layers are characterised by a high biocompatibility in contact with osteoblasts [7-9].

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na stopach tytanu Ti-6AI-2Mo-2Cr i Ti-6AI-4V. Warstwy azotowane na otrzymywano w warunkach wyładowania jarzeniowego przy parametrach procesu: T = 730°C, 850°C, 1000°C czas obróbki t = 4h i ciśnieniu w komorze roboczej p = 4hPa. Przygotowane zgładv metalograficzne poddano trawieniu odczynnikiem o składzie: 96 cm³ H₂O +2 cm³ HNO₃ +2 cm³ HF, a następnie obserwowano na mikroskopie metalograficznym Neophot 2. Pomiary mikrotwardości otrzymanych warstw powierzchniowych przeprowadzono na mikroskopie Neophot z przystawką Hanemanna. Badania składu fazowego wytwarzanych warstw określono z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 1830 przy użyciu lampy CoKa. Topografię powierzchni określano za pomocą mikroskopu sił atomowych NanoscopeIII. Warstwy hydroksyapatytu były osadzane przy użyciu lasera ArF (λ = 193 nm) przy ciśnieniu 3x10⁻⁵ hPa. równocześnie na trzech próbkach o średnicy d = 8 mm każdy, w temperaturze pokojowej, przy częstotliwości pracy lasera f = 15 Hz w czasie 8 h.

Wyniki badań

Na RYS. 1 przedstawiono mikrostruktury wytworzonych



RYS. 1. Mikrofotografie warstw azotowanych wytworzonych na stopie tytanu Ti-6AI-2Mo-2Cr w temperaturach procesu a) 730°C, b) 850°C, c) 1000°C.

FIG. 1. Microphotographs of nitrided layers produced on the titanium alloy Ti-6AI-2Mo-2Cr at three different temperatures a) 730°C, b) 850°C, c) 1000°C.

warstw azotowanych jarzeniowo typu $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ o twardości powierzchniowej około 1950 HV 0.05.

Jak wynika z RYS.1 temperatura procesu wpływa na grubość dyfuzyjnych warstw azotowanych, ale również na topografię powierzchni co przedstawiono na RYS.2.

Podkreślić należy że azotowanie jarzeniowe umożliwia wytwarzanie warstw dyfuzyjnych, a więc o dobrej przyczepności, na detalach o złożonych kształtach. W przypadku warstw azotowanych poprzez zmiany mikrostruktury i topografii powierzchni warstwy można regulować przyleganie i wzrost komórek, co ma istotne znaczenie dla stosowania ich jako biomateriały [4]. Pełna kontrola topografii powierzchni warstw TiN+Ti₂N+aTi(N) pozwala także wpływać na tworzenie się i przyczepność powłok hydroksyapatytu. Na RYS. 3 przedstawiono wygląd powierzchni powłok hydroksyapatytu na azotowanym stopie tytanu Ti-6AI-4V w temperaturze 850°C przed a) i po ich wygrzewaniu w atmosferze

Investigation procedure

The investigation were performed on titanium alloys Ti-6AI-2Mo-2Cr and Ti-6AI-4V. Nitrided layers were obtained under conditions of glow discharge treatment carried out at three different process temperatures, namely 730°C, 850°C and 1000°C. The treatment time was 4h, while the pressure in the process chamber equalled to 4 hPa. The polished microsections of the specimens were subjected to etching with the reagent of the composition: 96 c.c. H₂O + 2 c.c. HNO₃ + 2 c.c. HF and then observed on a Neophot metallographic microscope. Microhardness measurements of the surface layers obtained were performed using a Neophot microscope with the Hanneman attachment. Phase composition of the layers was assessed making use of a Philips PW 1830 X-ray diffractometer and a CoK α lamp. Topography of the surface was determined by means of a Nanoscope III atomic force microscope. Hydroxyapatite coatings were deposited with the use of a ArF (λ = 193 nm) laser at a pressure of 3x10⁻⁵ hPa. The deposition took place at room temperature during 8 hours simultaneously on three specimens, each 8 mm in diameter at a laser frequency of 15 Hz.

Experimental results

Microstructures of the layers obtained by glow discharge nitriding, having a microhardness about 1950 HV 0,05 are shown in FIG. 1.

As may be seen from FIG. 1 the process temperature



RYS. 2. Topografia powierzchni warstw azotowanych wytworzonych w temperaturach procesu: 730°C, 850°C, 1000°C.

FIG. 2. Topography of the surface of nitrided layers produced at three different temperatures: 730°C, 850°C, 1000°C.

influences the thickness of nitrided layers. FIG. 2 shows that it also exerts effect on the topography.

It should be stressed that glow-discharge nitriding process provides a method for the production of diffusion layers characterised by a good adherence, on object of complicated shapes. In the case of nitrided layers it is possible by changing the microstructure and surface topography - to control the adherence and the growth of cells, this being of BI-MATERIAŁOW



RYS. 3. Topografia powierzchni powłoki hydroksyapatytu wytworzona na azotowanym stopie tytanu Ti-6AI-4V: a) przed i b) po 90 minutowym wygrzewaniu w powietrzu, w temperaturze 600°C.

FIG. 3. Topography of the surface of the hydroxyapatite coating deposited on the nitrided titanium alloy Ti-6AI-4V before (a) and after (b) holding for 90 minutes in air at 600°C.

powietrza w temperaturze 600°C b)

W wyniku wygrzewania nastąpiła zmiana topografii powłoki jej rozwinięcie i wrost udziału fazy krystalicznej, co jest korzystne w stosowaniu tych powłok w implantach kostnych zarówno w stymulacji wrastania kości i lepszego połączenia z kością, jak też przyczepności tych powłok do azotowanego podłoża [7-10].

Powyższe wyniki wykazały, że poprzez połączenie procesu azotowania jarzeniowego i metody PLD można kształtować właściwości implantów tytanowych wytwarzając warstwy kompozytowe typu TiN+Ti₂N+αTi(N) z powierzchniową powłoką hydroksyapatytu. Dzięki temu można uzyskać implant łączący w sobie wszystkie pojedyncze cechy tytanu (dobre właściwości mechaniczne) dyfuzyjnych warstw azotowanych (wysoka odporność na zużycie przez tarcie i korozję, biozgodność) i powłoki hydroksyapatytu (wysoka biozgodność).

Podziękowania

Praca związana jest z realizacją projektów badawczych KBN EUREKA 2841 i 08/PBZ-KBN082/T08/2002.

paramount importance in applying these alloys as biomaterials [4]. A full control of the surface topography of TiN + Ti₂N + α Ti(N) layers makes also possible to influence the formation and the adherence of hydroxyapatite coatings. FIG. 3 shows the appearance of the surface of hydroxyapatite coatings deposited on the nitrided Ti-6Al-4V alloy at 850°C before (a) and after (b) holding in the air at 600°C.

As a result of treatment at 600°C, a change in the appearance of the coating occurred; a development of the surface was observed, accompanied by an increase in the proportion of a crystalline phase. This is favourable in the application of these coatings in bone implants as it stimulates the bone ingrowing, assures a better junction with the bone and improves the adherence of the coatings to the nitrided substrate [7-10]. The results obtained have shown that a combination of glow discharge nitriding with the PLD method allows to receive the desired properties of titanium implants by producing composite layers of the TiN + Ti₂N + α Ti(N) type with a hydroxyapatite coating. Thanks to that, an implant can be produced having the specific characterisation of titanium (good mechanical properties), of the diffusion layers created during nitriding (high wear resistance, high corrosion resistance, biocompatibility) as well as of the hydroxyapatite coating (high biocompatibility)

Acknowledgement

The investigation performed is connected with the realization of the research projects financed by The Polish Committee for Scientific Research, EUREKA 2841 and 08/PBZ-KBN082/T08/2002

Piśmiennictwo

References

[1] D.M. Brunette, P.Tengvall et all: Titanium in Medicine, Spinger Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.

[2] L. Sennerby, P. Thompson, L.E. Ericson: Early Tissue Response to Titanium Implants Inserted in Rabbit Cortical Bone, J. Mater. Sci, Mater. Med., 4 (1993) 4.

[3] F. Grossman: Zastosowanie tytanu i jego stopów w medycynie, Materiały I Konferencji Biomateriałów w Stomatologii, Ustroń, 1995, 40.

[4] E. Czarnowska, T. Wierzchoń, A. Maranda et all: Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, Journal of Mat. Sci.: Mat. in Med., 11 (2000) 73.

[5] J. Marciniak: Biomateriały, Wyd. Politechnika Śląska Gliwice 2002.

[6] B. Major: Ablacja i osadzanie laserem impulsowym, Wyd. "Akapit" Kraków, 2002.

[7] A Ślósarczyk: Bioceramika hydroksyapatytowa Polskie Towarzystwo Ceramiczne "Ceramika 51" Kraków, 1997.

[8] M.D. Ball, S. Downes, C.A. Scotchford, et all: Osteoblast growth on titanium foils coated with hydroxyapatite by PLD, Biomaterials, 22 (2001) 337.

[9] G. Sovak, A. Weiss, J. Gotman: Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method, Journal of Bone and Joint Surgery, 84, 2 (2000) 290.

[10] G. Willman: Coating of implants with hydroxyapatite-material connections between bone and metal, Adv. Eng. Mat., 1(2), (1999) 95.

ANALIZA STANU PRZE-MIESZCZEŃ I ODKSZTAŁ-CEŃ KOŚCI PISZCZELO WEJ DLA RÓŻNYCH MODELI MATERIAŁU TKANKI KOSTNEJ

KRZYSZTOF ŚCIGAŁA, TOMASZ NICIŃSKI

Zakład Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej, Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 9-13]

Wprowadzenie

Analizy numeryczne stanu przemieszczeń, naprężeń i odkształceń kości układu szkieletowego człowieka są obecnie szeroko stosowane jako próby opisu kości jako obiektów mechanicznych. Wyniki tego typu analiz są również stosowane przy określaniu wpływu zabiegów ortopedycznych na wyżej wymienione rozkłady a tym samym na prognozowanie procesów adaptacji funkcjonalnej czy wyników prowadzonego zabiegu [2]. Analizy tego rodzaju są najczęściej prowadzone dla kości udowej czy kręgów kręgosłupa lędźwiowego, stosunkowo rzadko prowadzone są tego typu analizy dla kości piszczelowej. W istniejących opracowaniach brak jest natomiast zgodności jeśli chodzi o proponowane modele materiału kości piszczelowej. W modelu Beaupre'a [1] modelowano kość zbitą i gąbczastą jako dwa odrębne materiały, o właściwościach liniowo sprężystych. Podobnie, tkankę kostna modelowano w pracach Lewis'a [4] i Vasu [8]. W pracach Cheal'a [3] i Wevers'a [9] zaproponowano zmianę własności mechanicznych kości w zależności od kierunku - stosowano inne własności mechaniczne w kierunku podłużnym (wzdłuż osi głównej kości) i poprzecznym. Obie zależności, to znaczy anizotropię kierunkową oraz rozbicie na część zbitą i gąbczastą, proponowano w pracach Murase'a [5] i Rokotomanany [6]. W pracy Taylora [7] zaproponowano natomiast zmianę własności mechanicznych kości w zależności od położenia przez podział na trzy strefy kości gąbczastej (zewnętrzną, międzykłykciową oraz zewnętrzną) oraz dwie strefy dla kości zbitej (nasada, trzon). Brak natomiast analizy porównawczej wskazującej w sposób ilościowy na różnice z uzyskanych wynikach wynikające z przyjętego modelu tkanki zbitej i gąbczastej. Celem zatem przedstawionej pracy jest określenie wpływu modelu materiału tkanki zbitej i gąbczastej kości przyjętego w obliczeniach numerycznych na rozkłady przemieszczeń i odkształceń kości piszczelowej.

Materiał i metoda

Analizę stanu odkształceń i przemieszczeń kompleksu kości podudzia, tzn. kości piszczelowej i kości strzałkowej połączonych więzadłami więzozrostów około-nasadowych i błony międzykostnej prowadzono na modelach trójwymiarowych metodą elementów skończonych. Modele geometryczne kości piszczelowej opracowano na podstawie jej modeli fizycznych. opracowanych przez firmę Sawbones.

ANALYSIS OF DISPLACEMENT AND STRAIN DISTRIBUTION OF TIBIA BONE FOR VARIOUS MATERIAL MODELS OF BONE TISSUE

KRZYSZTOF ŚCIGAŁA, TOMASZ NICIŃSKI

DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND EXPERIMENTAL MECHANICS, INSTITUTE OF MACHINE DESIGN AND OPERATION WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 9-13]

Introduction

Numerical analyses of displacement, stress or strains distributions in bones of human skeleton are widely used nowadays for estimation of bone behaviour as mechanical objects. Results of those analyses are also useful in estimation of influence of orthopaedic operations on mentioned above distributions and prediction of functional adaptation processes or results of surgical intervention [2]. That kind of analyses are carried out most often for femur bone or lumbar spine vertebrae and rarely for tibia bone. In existing state of art it is not clearly described process of choosing of material model of bone tissue and possible influence of chosen model on calculated results. In the paper of Beaupre [1] cortical and cancellous tissues were modelled as two, separated materials with linear elasticity characteristic. Similarly bone tissue were modelled in the work of Lewis [4] and Vasu [8]. In the paper of Cheal [3] and Wevers [9] it was proposed anisotropic model of bone - transversal orthotropy was proposed (values of mechanical properties in the direction of main axis of bone were much larger than in perpendicular directions. Both descriptions of bone tissue anisotropic behaviour and separation of cancellous and cortical bone were proposed in papers of Murase [5] and Rokotomanana [6]. Taylor proposed in his paper [7] differentiation of mechanical properties by means of regions of cancellous tissue in proximal epiphysis (lateral, intracondylar and medial) and in cortical bone (diaphysis, epiphysis). It is exist however lack of comparative analysis showing in the precise way differences in calculated results coming from various models of bone tissues materials used for analysis. Because of above, the main of presented analysis is estimation of that influence by means of finite element method.

Material and method

Analysis of strains and displacement distributions of lower limb bone complex (that means tibia and fibula bones connected by soft tissues of interosseous membrane and tibifibular syndesmosis) was carried out using three-dimensional finite element models. Geometrical models of tibia and fibula were created by measurements of physical models developed by Sawbones company. Those models have geometrical dimensions, which are calculated as a medium

Wymiary geometryczne tych modeli stanowią wartości uśrednione z licznej populacji kości wypreparowanych ze zwłok. Dokonano pomiarów zewnętrznej powierzchni modeli kości piszczelowej za pomocą skanowania współrzędnych punktów na niej leżących przy pomocy skanera trójwymiarowego Digiboot. Wewnętrzna powierzchnia kości zbitej została opracowana na podstawie analizy tomogramów komputerowych powstałych w wyniku prześwietlenia tych samych modeli fizycznych kości. Do utworzenia siatki elementów skończonych użyto elementu bryłowego o 20 węzłach oraz trzech stopniach swobody w każdym węźle (translacje w trzech kierunkach) (RYS. 1). W przypadku modelu kompleksu kości podudzia dodatkowym elementem użytym do odwzorowania tkanek miekkich był element ciegnowy o dwóch wezłach i trzech stopniach swobody w każdym węźle. Warunki brzegowe do prowadzenia obliczeń z użyciem opisanych powyżej modeli zostały opracowane na podstawie doniesień lite-



RYS. 1. Model MES kości piszczelowej (a), kompleksu kości podudzia (b). FIG. 1. FE models of tibia bone (a) and lower limb bones complex (b).

raturowych.

10

W prowadzonej analizie rozpatrywano 3 przypadki różniące się przyjętymi modelami materiału tkanki zbitej i gąbczastej:

 zarówno tkanka zbita jak i gąbczasta zostały przyjęte jako materiały idealnie sprężyste o liniowej charakterystyce i właściwościach materiałowych przedstawionych w TABELI 1. Dodatkowo w tkance gąbczastej kości w nasadzie bliższej kości piszczelowej zostały wyróżnione cztery regiony różniące się właściwościami mechanicznymi (RYS. 2),

2) zarówno tkanka zbita jak i gąbczasta zostały przyjęte jako materiały idealnie sprężyste o liniowej charakterystyce i właściwościach materiałowych różniących się w kierunku osiowym i poprzecznym przedstawionych w TABELI 2,

3) tkanka zbita została przyjęta jako materiał idealnie sprężysty o liniowej charakterystyce i właściwościach materiałowych różniących się w kierunku osiowym i poprzecznym. Dodatkowo tkanka gąbczasta została zamodelowana jako materiał o charakterystyce nieliniowej z granicą plastyczności, której wartość jest różna w kierunku osiowym i poprzecznym (TAB. 3).

Symulacje prowadzono, odtwarzając sytuacje niesymetrycznego stania na jednej kończynie dolnej. Wartości obciążeń stawu kolanowego określono na podstawie modelu Maqueta (RYS. 3A). Model ten został dodatkowo rozbudowany o obciążenie wynikające z napięcia więzadła rzepki w płaszczyźnie strzałkowej (RYS. 3B). Wszystkie modele dla wszystkich przypadków obciążenia zostały zamocowane w nasadzie dalszej kości piszczelowej i nasadzie dalszej kości strzałkowej.

Wyniki

Analiza rozkładów przemieszczeń była prowadzona głów-

value of dimensions of wide population of cadaver bones. External surface of physical models was digitised using threedimensional scanning device Digiboot. Internal boundary between cancellous and cortical bone was estimated basing on computer tomography measurements of the same physical models. For preparing finite elements mesh three-dimensional hexa - hedra type element characterised by 20 nodes and three degrees of freedom (translations) at each node was used. For modelling of soft tissues additionally link type element characterised by two nodes and three degrees of freedom (translations) at each node was chosen (FIG. 1). Boundary conditions for calculations using described above models were estimated basing of literature.

Calculations were carried out for 3 cases of material models used for modelling of cancellous and cortical bone:

1) cortical and cancellous bone as a elastic materials with linear stress-strain characteristic and mechanical properties described in TABLE 1. Additionally in the cancellous bone four regions with different material properties were defined (FIG. 2).

cortical and cancellous bone as a elastic materials with linear stress-strain characteristic with mechanical proper-

Rodzaj tkanki Kind of tissue	Moduł spr∉ystości E Young's mdulus E [GPa]	Wspólczynnik Poissona Poisson's ratio v
Kość zbita Cortical bone	17.0	0.3
Tkanka gąbczasta Cancellous bone region 1	0.965	0.381
Tkanka gabczasta Cancellous bone region 2	0.700	0.381
Tkanka gąbczasta Cancellous bone region 3	0.465	0.381

TABELA 1. Właściwości mechaniczne tkanki zbitej i gąbczastej kości piszczelowej przyjętego dla przypadku 1.

TABLE 1. Mechanical properties of cortical and cancellous tissues of tibia bone for case 1.



RYS. 2. Regiony kości gąbczastej różniące się właściwościami mechanicznymi wyróżnione w części gąbczastej nasady bliższej kości piszczelowej.

FIG. 2. Regions of cancellous bone defined in the proximal tibial epiphysis and differing in mechanical properties.

Rodzaj tkanki Kind of tissue	Modul Youn	l spr∉ ysi ig's modι [GPa]	tości E Ilus E	Współczynnik Poissona Poisson's ratio v			Moduł Kirchoffa Kirchoff modulus G [GPa]		
	X	Y	Z	XY	YZ	XZ	XY	YZ	xz
Tkanka zbita / Cortical bone	11.5	11.5	17.0	0.5	0.31	0.31	3.6	3.6	3.3
Tkanka gabczasta / Cancellous bone (region 1)	0.318	0.318	0.965	0.38	0.104	0.104	0.15	0.15	0.11
Tkanka gąbczasta / Cancellous bone (region 2)	0.231	0.231	0.7	0.38	0.104	0.104	0.11	0.11	0.08
Tkanka gąbczasta / Cancellous bone (region 3)	0.153	0.153	0.465	0.38	0.104	0.104	0.07	0.07	0.06

TABELA 2. Właściwości mechaniczne tkanki zbitej i gąbczastej kości piszczelowej przyjętego dla przypadku 2

TABLE 2. Mechanical properties of cortical and cancellous tissues of tibia bone for case 1 ties depended on the direction (described in TABLE 2) 3) cortical bone as a elastic materials with linear stress-strain characteristic and orthotropic behaviour, and cancellous bone as a elasto-plastic material with clearly defined yield point which

Rodzaj tkanki Kind of tissue	Granica plastyczności przy rozciąganiu Yield point for tension [MPa]			Granica plastyczności przy ściskaniu Yield point for compression [MPa]			Granica plastyczności przy ścinaniu Yield point for shear loading [MPa]		
	x	Y	Z	XY	YZ	xz	XY	YZ	XZ
Tkanka gąbczasta / Cancellous bone (region 1)	3.2	3.2	7.2	2.7	2.7	43.2	4.62	4.62	4.62
Tkanka gąbczasta / Cancellous bone (region 2)	2.8	2.8	6.3	2.36	2.36	37.8	4.62	4.62	4.62
Tkanka gąbczasta / Cancellous bone (region 3)	2.4	2.4	5.4	2.025	2.025	32.4	4.62	4.62	4.62

TABELA 3. Właściwości mechaniczne tkanki zbitej i gąbczastej kości piszczelowej przyjętego dla przypadku 3.

TABLE 3. Mechanical properties of cortical and cancellous tissues of tibia bone for case 3.



RYS. 3. a) Model Maquet'a obciążenia stawu kolanowego b) obciążenie napięciem więzadła rzepki.

FIG. 3. Maquet model of knee loading (a) and loading as result of stretch of patellar ligament).

nie w rejonie nasady bliższej kości wzdłuż linii L2, rówoległej do osi anatomicznej kości piszczelowej, oraz wzdłuż linii L1, biegnącej poniżej powierzchni stawowych równolegle do plateaux piszczeli. We wszystkich modelach analizowano rozkład odkształceń ez (wzdłuż osi pionowej, pokrywającej się z osią długą kości piszczelowej). Analiza odkształceń ez w nasadzie bliższej kości piszczelowej prowadzona była na powierzchni zewnętrznej kości oraz dla głównego przekroju płaszczyzną czołowa nasady bliższej kości piszczelowej. Przykładowe rozkłady przemieszczeń w nasadzie bliższej kości piszczelowej dla przypadku 3-ego zamieszczono na RYS. 4. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że stan przemieszczeń można charakteryzować jako złożenie efektów zginania kości piszczelowej w płaszczyźnie strzałkowej oraz w płaszczyźnie czołowej, któremu towarzyszy charakterystyczne pochylenie powierzchni stawowych na stronę przyśrodkową. Dodatkowo kość piszczelowa jest skręcana co również wpływa na rozkład przemieszczeń jej nasady bliższej. Na tej podstawie wybrano parametry, które opisują stan przemieszczeń i umożliwiają analizę porównawczą wszystkich przypadków. Parametry te to: maksymalna wartość przemieszczenia Uz kości piszczelowej w płaszczyźnie strzałkowej, maksymalna wartość przemieszczenia Ux kości piszvalue also depends on the direction (described in TABLE 3).

Simulations were carried out using model of non-symmetrical one leg standing. Values of loading forces were calculated using Maquet model (FIG. 3a). Model was reached by additional force, which is result of stretch of patellar ligament (FIG. 3b). In every cases model was constrained in distal epiphysis of tibia and fibula bone.

Results

Analysis of displacement and strain distribution was carried out mostly in the proximal epiphysis along line L2, which is parallel to main tibia axis, and along line L1, which is paralel to tibia plateaux and defined below to articular surfaces. In all models every three components of displacements vectors and ez component of strains (Z is parallel to main axis of tibia bone). In the displacement analysis bending in the saggital and coronal plane were analysed as well as torsion effect. In the ez strain analysis it was carried out estimation of strains distribution on the bone external surface and in the main coronal cross section of proximal epiphysis. Exemplary results of displacement distribution in the proximal diaphysis of tibia bone are shown at FIG. 4. For all cases the bending of bone in the coronal plane as a most significant effect of bone loading was observed. Less significant for displacement distribution were bending in saggital plane and torsion - respectively. On the base of above displacement analysis parameters of displacement distribution for comparative analysis are: maximum value of bone displacement in coronal plane Uz, maximum value of bone displacement in saggital plane Ux, difference of maximal values of vertical displacement components in the coronal plane at medial and lateral condyles of tibia

Analysis of strain distributions on the external surface of bone shows that significant values of strains are characteristic for lateral and medial surfaces of diaphysis - as previously it is result of dominant loading coming from bending in coronal plane (FIG. 5). For the cancellous bone significant values of strains are visible in the two concentrations in SI MATERIALOW



RYS. 4. Przykładowe rozkłady przemieszczeń modelu kości piszczelowej dla przypadku 3-ego. FIG. 4. Exemplary results of displacement distribution in model of tibia bone for case 3.

czelowej w płaszczyźnie czołowej, różnica wartości maksymalnych przemieszczenia Uy na kłykciu przyśrodkowym i maksymalnej wartości przemieszczenia Uy na kłykciu bocznym. Analiza rozkładów odkształceń wzdłuż linii biegnących na powierzchni kości zbitej nasady wykazała iż znaczące



the under cartilage layer below to the medial and lateral articular surfaces of tibia (higher values are observed below medial condyles articular surface). Parameters describing strains distribution chosen for comparative analysis are: Maximum value of ez strain on the lateral and medial surface of diaphysis as well as maximum value of ez strain in cancellous bone below medial articular surface.

Comparative analysis of displacement parameters allows to conclude:

1) the most important influence on the values of displace-

RYS. 4. Przykładowe rozkłady odkształceń modelu kości piszczelowej dla przypadku 3-ego.

FIG. 4. Exemplary results of strains distribution in model of tibia bone for case 3.

MATERIALOW

wartości odkształceń dla tkanki zbitej kości występują na bocznej i przyśrodkowej powierzchni trzonu kości piszczelowej - jest to wynikiem dominującego w stanie odkształceń kości zginania w płaszczyźnie czołowej (RYS. 5). Dla tkanki gąbczastej znaczące wartości odkształceń występują w rejonie warstwy podchrzęstnej pod powierzchniami stawowymi kłykcia bocznego i przyśrodkowego, przy czym większe wartości odkształceń występują pod powierzchnią kłykcia bocznego. Parametry opisujące stan odkształceń wybrane do analizy porównawczej to: wartości maksymalnego odkształcenia ez trzonu kości po stronie bocznej i stronie przyśrodkowej, oraz wartość maksymalnego odkształcenia tkanki kostnej gąbczastej kłykcia bocznego. Analiza porównawcza parametrów stanu przemieszczeń wykazała:

1) największy wpływ na wartość przemieszczeń w płaszczyźnie czołowej i strzałkowej miała zmiana modelu tkanki zbitej i gąbczastej z właściwości jednorodnych na kierunkowe - w przypadku tej zmiany różnice wyników były bardzo znaczące (nawet do 85% wartości uzyskanej dla przypadku 1-go). Wprowadzenie nieliniowej charakterystyki tkanki gąbczastej spowodowało znacznie mniejsze zmiany wartości przemieszczeń (6% wartości uzyskanej dla przypadku 1-go) z wyjątkiem ugięcia powierzchni stawowych, które jest znacznie większe.

2) w przypadku analizy stanu odkształceń wprowadzenie właściwości kierunkowych tkanki zbitej i gąbczastej znacznie wpływa na odkształcenia na powierzchni trzonu kości jak również bardzo znacząco na rozkład odkształceń tkanki gąbczastej. Również wprowadzenie nieliniowej charakterystyki tkanki gąbczastej spowodowało znaczące zmiany rozkładów odkształceń w przekroju głównym płaszczyzną czołową nasady bliższej kości

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wykazała znaczący wpływ przyjętego modelu materiału tkanki zbitej i gąbczastej kości piszczelowej na wyniki analizy stanu przemieszczeń i odkształceń kości uzyskane na drodze obliczeń numerycznych. Szczególnie istotny jest wpływ modelu materiału na rozkłady odkształceń tkanki gąbczastej w nasadzie bliższej kości - uzyskane wyniki różnią się znacząco pod względem wartości jak i rozkładów - dla przypadków początkowych koncentracje odkształceń pod powierzchniami stawowymi kłykcia przyśrodkowego i bocznego sa wyraźne a maksymalne wartości odkształceń znaczące, jednakże wraz ze wzrostem złożoności modelu materiału tkanki gąbczastej koncentracje te wyraźnie się zmniejszają. Wskazuje to na istotną rolę rozbudowy modeli materiału tkanki kostnej stosowanych w obliczeniach numerycznych, szczególnie w przypadku gdzie na wyniki analiz istotnie wpływa stan odkształceń tkanki gąbczastej (np. w przypadkach analizy odkształceń kości piszczelowej po zabiegach wszczepienia endoprotezy stawu kolanowego).

Podziękowania

Praca sposnsorowana przez Komitet Badań Naukowych. Nr grantu: 5 T07A 028 23 ment comes from change of isotropic model of bone tissues to the orthotropic - in that case differences of results are significant (even differences equal to 85% of maximum displacement value calculated for case 1) Change of stress-strain characteristic from linear to non linear cause much less significant differences (6% of maximum displacement value calculated for case 1) with exception for articular surfaces which is much larger in case 2 than in case 1.

2) changes of strain values are significant only in the case of change of material model from isotropic to orthotropic, but for cancellous bone effect of change of stress-strain characteristic is similar in the influence on strains distributions and influence of previously changes.

Summary

Carried out analysis shown significant influence of material model of cancellous and cortical bone tissue on the displacement and strains distribution of bone calculated using finite element method. The most important influence of material model was observed for cancellous bone - calculated results are different in value and distribution character - for first case concentrations below to the articular surfaces are high and clearly developed, for cases 2 and 3 concentrations decrease. It leads to assumption of significant role of material model in the cases where cancellous bone calculations are important (for example in analysis of strain distributions after knee endoprosthesis implantation).

Acknowledgements

Project supported by Polish State Committee for Scientific Research. Grant no.: 5 T07A 028 23

Piśmiennictwo

References

 Beaupre G.S., Vasu R., Carter D.R., Shurman D.J.: Epiphysealbased designs for tibial plateau components - II. Stress analysis on saggital plane, Journal of Biomechanics, vol. 19, p. 663-673, 1986.
 Będziński R.: Biomechanical Engineering. Selected topics, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997 (in Polish).

[3] Cheal E.J., Hayes W.C., Lee C.H., Snyder B.D., Miller J.: Stress analysis of a condylar tibial component: influence of methaphyseal shell properties and cement injection depth, Journal of Orthopeadic Research, vol. 3, p. 424-434, 1985.

[4] Lewis J.L., Askew M.J., Jaycox D.P.: A comparative evaluation of tibial component designs of total knee prostheses, Journal of Bone and Joint surgery, vol. 64, p. 129-135, 1982.

[5] Murase K., Crowninshield R.D., Pedersen D.R., Chang T.: An analysis of tibial component design in total knee arthroplasty, Journal of Biomechanics, vol 16, p. 13-22, 1982.

[6] Rokotomanana R.L., Leyvraz P.F., Curnier A., Heegard J.H., Rubin P.J.: A finite element model for evaluation of tibial prosthesisbone interface in total knee replacement, Journal of biomechanics, vol. 25, p. 1413-1424, 1992.

[7] Taylor M., Tanner K.E., Freeman M.A.R.: Finite element analysis of the impanted proximal tibia: a relationship between initial cancellous bone stresses and implant migration, Journal of Biomechanics, vol. 31, p. 303-310, 1998.

[8] Vasu R., Carter D.R., Shurman D.J., Beaupre G.S.: Epiphyseal based design for tibial plateau components - I. Stress analysis in frontal plane. Journal of Biomechanics, vol. 19, p. 647-662, 1986
[9] Wevers H.W., Dujovne A.R., Guzzwell J.A., Cooke T.D.V.: The physical basis for flexible condylar tibial plateau design, Journal of Biomedical Engineering, vol. 13, p. 341-347, 1991.

BIAMATERIALOW

1.4... NOWE POLIESTROWE BIOMATERIAŁY ELASTOMEROWE

MIROSŁAWA EL FRAY

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW, SZCZECIN

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 14-15]

Elastomery termoplastyczne (TPE) stanowia stosunkowo nowy rodzaj materiałów polimerowych klasyfikowanych jako odrębna grupa elastomerów [1-3]. Dzięki doskonałej stabilności oraz biokompatybilności w odniesieniu do żywych organizmów, takie TPE jak elastomery poliuretanowe czy poliestrowe stanowią w chwili obecnej jedne z podstawowych polimerów stosowanych w technikach biomedycznych.TPE łączą one w sobie cechy dużej elastyczności charakterystyczne dla wulkanizowanego kauczuku z łatwością przetwórstwa - cechującą termoplasty. Na skutek chemicznej niekompatybilności pomiędzy różnymi blokami makrocząsteczki kopolimeru zachodzi zjawisko mikroseparacji fazowej, dzięki któremu tworzą się różne architektury cząsteczkowe. Takie szczególne zachowanie się kopolimerów multiblokowych w głównej mierze związane jest z tworzeniem się mezoskopowych nanostruktur i może być porównane do zachowania się materiałów biologicznych będących doskonałym przykładem nanoformowania.Jednym ze sposobów otrzymywania TPE jest metoda polikondensacji (specjalny sposób poli-kondensacji został wybrany również przez wiele organizmów żywych wytwarzających biopolimery [4]). Poszukując wiec nowych materiałów, które mogłyby znaleźć zastosowanie w dziedzinach bio-medycznych (zaczynając od dwuetapowej metody rekonstrukcji ścięgien zginaczy palców ręki), zwróciliśmy uwagę na poliestry alifatyczno-aromatyczne o właściwościach typowych dla TPE [5-7]. Materiały te (nazywane poli(alifatyczno/aro-matycznymi-estrami)(PED)) wykazują zdolność do tworzenia nanostruktur i różnych form ich uporządkowania (morfologii). Zawierają one sami-krystaliczny poli(tereftalan butylenu) (PBT) i monomer ze źródeł odnawialnych, jakim jest dimeryzowany kwas tłuszczowy C36 (DFA). Do ich otrzymania stosuje się przyjazną dla środowiska metodę transestryfikacji i polikondensacji z fazy stopionej. Dzięki wyjątkowej właściwości DFA, takiej jak doskonała odporność na degradacje utleniającą i termiczną polimery te otrzymywane są bez stosowania stabilizatorów termicznych, które często wywołują podrażnienia, gdy materiał stosowany jest do celów biomedycznych. Polimery PED charakteryzują się wysoką hydrofobowością powierzchni, gdyż jest to jeden z ważniejszych wymogów w rekonstrukcji ścięgien zginaczy. Aby zapewnić materiałom maksymalną hydrofobowość, można otrzymywać specjalnie modyfikowane terpolimery PEDMS o zwiększonej niezwilżalnośći powierzchni, wprowadzając dodatkowo poli(dimetylosiloksan) (PDMS) do struktury PED [8]. Proteza do rekonstrukcji ścięgien zginaczy palców ręki musi charakteryzować się nie tylko odpowiednią jakością powierzchni (wysoka hydrofobowość umożliwiająca dobry poślizg), lecz również powinna mieć odpowiednie właściwości mechaniczne, szczególnie odporności na cykliczne odkształcanie pod obciążeniem. Na podstawie dynamicznych pomiarów pętli histerezy [9] stwierdzono doskonałe właściwości przenoszenia obciążeń szczególnie przez te polimery PED, które zawierają wysoki udział segmentów sztywnych (PBT). Kopolimery PED wykazują doskonałą odporność na pełzanie. Do-

NOVEL POLYESTER ELASTOMERIC BIOMATERIALS

MIROSŁAWA EL FRAY

TECHNICAL UNIVERSITY OF SZCZECIN, POLYMER INSTITUTE, SZCZECIN

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 14-15]

Thermoplastic elastomers (TPE) constitute a relatively new group of polymeric materials classified as a separate category of elastomers [1-3]. Due to their excellent stability and inertness, which has been found among thermoplastic polyurethane or polyester elastomers, they have become major key synthetic polymers used for biomedical applications.TPEs do not need to be vulcanized and therefore they offer many advantages over chemically crosslinked elastomers, and additionally can be processed as classical thermoplasts. Due to the chemical incompatibilities between the different blocks that make up block copolymer molecule, a microphase separation occurs and different molecular architectures are formed. This unique behaviour of multiblock copolymers rely crucially on these mesoscopic nanostructures and can be compared to the behaviour of biological materials which are an excellent example of nanofabrication. The polycondensation method is very common for the synthesis of TPE (all biopolymers are produced by living organisms via a special kind of polycondensation reactions [4]).Novel materials of potential biomedical applications (for example as temporal flexor tendon prosthesis in the hand) are aliphatic/aromatic polyesters characterized by material properties typical for TPEs [5-7]. These materials are poly(aliphatic/aromatic-ester)s (PED) containing semicrystalline poly(butylene terephthalate) (PBT) and monomers from renewable resources, namely, dimer fatty acid C36 (DFA). Their preparation is made by an environment friendly method of transesterification and polycondensation from the melt. The exceptional properties of dimer fatty acids, causing an excellent resistance to oxidative and thermal degradation, makes it possible to prepare PEDs without thermal and often irritating stabilizers.PED copolymers are characterized by very high surface hydrophobicity since this parameter is a very important requirement for flexor tendon reconstruction. To ensure, however, the maximum hydrophobicity, a specially modified PEDMS terpolymers can be prepared by the same polycondensation method by adding poly(dimethylsiloxane) (PDMS) into the polymer chain [8].Material for the flexor tendon reconstruction should not only be characterized by sufficient hydrophobicity but also should present appropriate mechanical properties, especially high resistance to cyclic loading. Based on the hysteresis measurement method it was possible to evaluate the load-carrying properties of polymers containing high amounts of hard phase (PBT) [9]. PED copolymers show much better creep resistance when compared to thermoplastic biomedical polyurethanes. The increasing concentration of poly(dimethyl siloxane) improves creep resistance among PEDMS copolymers at ambient, and at simulated physiological environment (37°C and in the presence of simulated body fluid, SBF) [10]. PED and PEDMS materials shows good dynamic relaxation during stepwise increasing strain [11] especially in the region of small strains (3 - 10%) which are critical for datek poli(dimetylosiloksanu) do PED podnosi odporność na pełzanie tak w pokojowej, jak i w symulowanych warunkach biologicznych (37°C i w obecności symulowanego płynu fizjologicznego, SBF) [10]. Wykorzystując metodę pomiaru pętli histerezy stwierdzono, iż materiały PED i PEDMS wykazują doskonałą dynamiczną relaksację naprężeń podczas stopniowo narastających odkształceń [11], szczególnie w zakresie niskich wartości (3-10%), tj. takich, które są krytyczne dla naturalnych tkanek ścięgien. Istotną właściwością nowych TPE jest ich biokompatybilności, biorąc pod uwagę spodziewane zastosowanie do rekonstrukcji tkanek miękkich [12-14]. Badania in vitro wykazały podatność materiałów na zróżnicowaną i kontrolowaną biodegradację, oraz przeżywalność komórek i ich rozmnażanie w kontakcie z podłożem polimerowym porównywalną do tej, jaką charakteryzują się biomedyczne elastomery poliuretanowe [7]. Ilość substancji potencjalnie szkodliwych, głównie dimetylo tereftalanu, który mógłby się uwalniać z polimerów oszacowano na poziomie niższym od progu oznaczalności w metodzie GC/MS (0.02 ppm). Zidentyfikowane niskocząsteczkowe substancje z wyciągów polimerowych z roztworu soli fizjologicznej nie wywołują reakcji gorączkowych po dożylnym wstrzyknieciu królikom. Ostatecznie, badania długoczasowej (6 miesięcy) implantacji in vivo [15] polimerów w tkanki szczurów potwierdziły doskonałą biokompatybilność polimerów PED i PEDMS.Nowe poliestrowe biomateriały elastomerowe są intensywnie badane w kierunku zwiększenia ich bioaktywności na drodze przygotowywania materiałów kompozytowych [16] lub modyfikacji powierzchni substancjami bioaktywnymi takimi jak antybiotyki czy srebro [17] w celu nadania tym polimerom właściwości bakteriobójczych.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych (4 T09B 10822).

natural tendon tissue. An important property of novel TPEs is their biocompatibility, since they are expected to find an application in soft tissue reconstruction [12-14]. In vitro screening tests revealed controlled biodegradation susceptibility, and cell proliferation and viability comparable to medical grade polyurethane elastomers [7]. The amount of extractables, mainly dimethyl terephthalate, has been found below the GC/MS assay sensitivity limit (0.02 ppm). The identified low molecular weight extractables from saline extracts of PED copolymers did not show pyrogenic activity on rabbits testifying to their non-toxicity. Finally, a long term in vivo implantation test (6 months) confirmed good biocomaptibility of PED copolymers [15]. Novel polyester elastomeric biomaterials are intensively investigated as materials of enhanced bioactivity by preparation of composites [16]. A promising study direction is the impregnation of PED and PEDMS materials with antibiotics or silver salts [17] to gain anibacterial properties.

Acknowledgements

This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (grant 4T09B 10822).

Piśmiennictwo References

[1] FolkesM.J.: Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier Applied Science,London, 1985.

[2] LeggeN.R., Holden G., Schroeder H.E.: Thermoplastic Elastomers, Hanser Publishers, New York, 1987.

[3] Holden G., Legge N.R., Quirk R., Schroeder H.E.: Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed., Hanser Publichers, Munich Vienna New York, 1996.

[4] Kricheldorf H.R.: Macromol. Symp., 2003, 199, 1-15.

[5] El Fray M., Slonecki J.: Angew. Macromol. Chem., 1996, 243: 103-109.

[6] El FrayM., Bartkowiak A., Prowans P., Slonecki J.: J. Mater. Sci.- Mater. Med. 2000, 11, 757-762.

[7] El Fray M.: Nanostructured elastomeric biomaterials for soft tissue reconstruction, Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Warszawska, 2003.

[8] El Fray M., Altstädt V.: Macromol. Symp., 2003, 199, 125-133.
 [9] El Fray M., Altstädt V.: Polymer, 2003, 44, 4635-4642.

[10] El Fray M., Altstädt V.: Polymer, 2003, 44, 4643-4650.

[11] El Fray M., Altstädt V.: Polymer, 2003, w druku.

[12] Prowans P., El Fray M., Deskur Z., Dobrzycki W.: Polimery w Medycynie, 1999, 29(1-2), 35-39.

[13] Prowans P., El Fray M., Deskur Z., Dobrzycki W.: Polimery w Medycynie, 1999, 29 (3-4), 41-48.

[14] Prowans P., El Fray M., Jursa J., Walaszek I.: Polimery w Medycynie, 2000, 30(3-4), 83-87.

[15] Prowans P., El Fray M., Slonecki J.: Biomaterials, 2002, 23, 2973-2978.

[16] El Fray M., Feldmann M., Altstädt V., Ziegler G.: Mater. Konf. European Conference on Biomaterials ESB, 1-4 October 2003, Stuttgart, Germany, P130.

[17] El Fray M., Prowans P.: Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej, 2003, 52 (25), 481-484.

¹⁶... WPŁYW WYPEŁNIACZY STOMATOLOGICZNYCH MATERIAŁÓW KOMPOZY-TOWYCH NA ICH NIE-PRZEPUSZCZALNOŚĆ DLA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO

JOANNA KARAS, LIDIA CIOŁEK

INSTYTUT SZKŁA I CERAMIKI

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 16-18]

Wprowadzenie

Oczekiwaną właściwością materiałów stomatologicznych ułatwiającą diagnozę stomatologom jest nieprzepuszczalność dla promieniowania rentgenowskiego. Jej wartość jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości optycznej obrazu materiału na błonie rentgenowskiej. Optyczna gęstość obrazu na błonie zależy nie tylko od absorpcji promieniowania przez te materiały, ale także od charakterystyki błony, czasu ekspozycji i warunków obróbki błony [1]. Nie jest łatwo utrzymać stałość tych parametrów nawet w jednym laboratorium stąd utrudnione jest porównywanie wyników dotyczących gęstości optycznej obrazów materiałów otrzymywanych w różnych laboratoriach. Dlatego też wykonuje się badania obrazu błony przykrytej aluminiowym klinem schodkowym i odpowiednio naświetlonej, a następnie opracowuje krzywą zależności optycznej gęstości obrazu odpowiednich stopni tego klina od ich grubości. Ponadto wykonuje się pomiary gęstości optycznej obrazu próbki przygotowanej z badanego materiału, najlepiej w formie krążka o grubości 1 mm. Po określeniu wartości gęstości optycznej obrazów badanych materiałów z opracowanego wykresu wyznacza się równoważnik Al w milimetrach.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu zastosowanych wypełniaczy materiałów kompozytowych na ich nieprzepuszczalność dla promieniowania. Jako materiał odniesienia zastosowano szkło-jonomerowy cement podkładowy GJP Chemadent.

Materiały i metody

Badano materiały o symbolach:

K - materiał o matrycy wytworzonej z Bis-GMA i TEG-DMA bez wypełniaczy,

KS - kompozyt o w/w matrycy z wypełniaczem otrzymanym ze szkła strontowo-barowoglinokrzemianowego w ilości 70 %wag.,

KK - kompozyt o w/w matrycy z wypełniaczem krzemionkowym w ilości 5 %wag.,

KSK - kompozyt o w/w matrycy z wypełniaczem ze szkła jw. w ilości 73,6 %wag. oraz z wypełniaczem krzemionkowym w ilości 6,4 %wag.,

GJP - szkło-jonomerowy cement podkładowy G-J-P Chemadent produkcji S.P. Chema-Elektromet wg technologii ISiC

Skład matrycy organicznej materiałów K, KS, KK i KSK

EFFECT OF COMPOSITE DENTAL FILLING MATERIALS ON THEIR RADIOOPACITY TO X-RAY RADIATION PROPERTIES

JOANNA KARAŚ, LIDIA CIOŁEK

INSTITUTE OF GLASS AND CERAMICS (ISC), WARSAW

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 16-18]

Introduction

The expected property of dental materials facilitating diagnosis to be made by dentists consists of their radioopacity to X-ray radiation. Its value is inversely proportional to the optical density of the image of the dental material on the Xray film. The optical density of the image on the film depends not only on the absorption of radiation by these materials, but also on the characteristics of the film, exposure time and the conditions under which the film is processed [1]. It is not easy to maintain all these parameters stable even in one and the same laboratory, and therefore it is difficult to compare the results concerning the optical density of the images of materials obtained from different laboratories. Therefore, research is done on the image on film covered with an aluminium step wedge and appropriately exposed, to subsequently work out the dependence curve of the optical density of the image of the respective steps on the aluminium wedge in relation to their thickness. Moreover, measurements of the optical density of the image of a sample prepared from the tested material, preferably in the form of a 1 mm thick ring, are performed. After having determined the optical densities of the images of the tested materials, the prepared graph is used to determine the AI equivalent in millimetres.

The objective of the conducted research was to evaluate the effect of the applied fillers for composite materials upon their radioopacity properties. GJP Chemadent glassionomer base cement was applied as the reference material for comparison.

Materials and methods

Materials with the following symbols were tested:

K - material with the matrix made of Bis-GMA and TEG-DMA without filling materials;

KS - composite with the above indicated matrix with filling material obtained from strontium-barium-aluminosilicate glass in the amount of 70 % of the weight;

KK - composite with the above indicated matrix with silica filling material in the amount of 5 % of the weight;

KSK - composite with the above indicated matrix with glass filling material as above, in the amount of 73.6 % of the weight and with silica filling material in the amount of 6.4 % of the weight;

GJP -glass-ionomer base cement G-J-P Chemadent produced by S.P. Chema-Elektromet according to the ISC Institute's technology.

The composition of the organic matrix of the materials K, KS, KK and KSK was developed at the ISiC Institute and

został opracowany w ISiC i był analogiczny we wszystkich materiałach. Utwardzenie materiału K bez wypełniaczy jak i materiałów kompozytowych KS, KK, KSK następowało w wyniku polimeryzacji inicjowanej światłem.

Wszystkie otrzymane materiały światłoutwardzalne nakładano warstwami do formy teflonowej o średnicy 15 mm tak, aby uzyskać próbkę w kształcie krążka o grubości (1±0,01) mm. Każdą warstwę utwardzano lampą Heliolux II firmy Vivadent przez 20 s. Następnie tak otrzymane próbki umieszczano na dentystycznej zwarciowej błonie rentgenowskiej o czułości odpowiadającej grupie D wraz z aluminiowym klinem schodkowym o grubości od 1,0 mm do 5,0 mm [2]. Następnie próbki, aluminiowy klin schodkowy i błonę naświetlano promieniami rentgenowskimi przy napięciu (65±5) kV z odległości 400 mm między tarczą antykatody, a błoną przez taki czas, aby po obróbce gestość optyczna obszaru błony nie przykrytego próbką i aluminium wynosiła od 1,5 do 2. Po wywołaniu i utrwaleniu błony mierzono gęstość optyczną obrazu próbek i gęstość optyczną obrazu każdego schodka aluminium za pomocą densytometru.

Wyniki i podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano wykres przedstawiony na RYS.1 obrazujący zależność gęstości optycznej obrazów poszczególnych schodków aluminiowego klina od ich grubości, a następnie na podstawie gęstości optycznych obrazów uzyskanych dla poszczególnych badanych materiałów wyznaczono odpowiadający im równoważnik Al w mm.

Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych na RYS. 2 można stwierdzić, że wprowadzenie 80 %wag. wypełniaczy w tym 73,6% wag. szkła strontowo-barowo-glinokrzemianowego umożliwia uzyskanie stomatologicznego materiału kompozytowego o najwyższej nieprzepuszczalności dla promieniowania rentgenowskiego. Dla próbki tego kompozytu w postaci krążka o grubości 1 mm uzyskano równoważnik AI 3,7 mm. Wg. Williamsa [3] warstwa zębiny o grubości 1 mm posiada równoważnik AI 1 mm, a warstwa szkliwa o grubości 1 mm odpowiednio 2,1 mm. Z kolei o grubości 1 mm warstwa szkło-jonomerowego cementu podkładowego G-J-P Chemadent posiada równoważnik AI 2,4 mm. Przyjmuje się, że dla materiałów do wypełnień ubytków twardych tkanek zęba równoważnik powinien być wyższy niż uzyskiwany dla szkliwa.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz porównania wyników z danymi literaturowymi dotyczącymi szkliwa i zębiny można więc stwierdzić, że opracowane szkło stron-



RYS. 2. Wyniki nieprzepuszczalności promieniowania RTG.

FIG. 2. Radioopacity to X-ray radiation results.

was analogous in all of the tested materials. The hardening of the material K without fillers and the composite materials KS, KK and KSK was realised by photoinitiation polymerisation.

All the obtained light-activated materials were stacked in layers to a teflon mould with 15 mm diameter, in order to obtain a ring-shaped specimen with the thickness of (1±0.01) mm. Each layer was hardened for 20 s with a Heliolux II lamp supplied by the firm Vivadent. Subsequently, specimens obtained in the above described manner were placed on a dental X-ray film of speed group D, together with an aluminium step wedge having a thickness range from 1.0 mm to 5.0 mm [2]. Subsequently, the aluminium step wedge and the X-ray film were irradiated with X-rays (65±5 kV) at a distance of 400 mm between the anticathode end-disk and the film for such a period of time as to obtain after-processing optical density of the film region beside specimen and aluminium wedge between 1.5 and 2. After having developed and fixed the film, the optical density of the image of the specimens and the optical density of the image of each step on the aluminium wedge were measured using a densitometer.

Results and summary

Based on the obtained results the graph presented in FIGURE 1 was plotted, which illustrates the dependence of the optical density of images of the successive steps on the aluminium wedge on their thickness, and subsequently, based on the optical densities of the images obtained for the various tested materials, their respective AI equivalent values in mm were determined.



RYS. 1. Nieprzepuszczalność dla promieniowania RTG schodkowego klina aluminiowego. FIG. 1. Radioopacity to X-ray radiation of an aluminium step wedge.

Based on the obtained results, which are presented in FIGURE 2, it can be concluded that the introduction of 80 wt% of fillers, including 73.6 wt% of strontium-bariumaluminosilicate glass, enables to obtain composite stomatological material with the highest degree of radioopacity to X-ray radiation. A sample of such composite in the form of a 1 mm thick ring obtained the 3.7 mm Al equivalent. According to Williams [3] a 1 mm thick dentine layer has a 1 mm Al equivalent, and a 1 mm thick layer of enamel 2.1 mm, accordingly. A 1 mm thick layer of GJP cement has the Al equivalent of 2.4 mm. It is assumed that for the materials applied for fillings of cavities of hard tissues in teeth the above indicated equivalent should be higher than that obtained for enamel.

Based on the conducted research and on the comparison of the results with the data available from the literature on enamel and dentine, it is therefore possible to conclude that the strontium-barium-aluminosilicate glass developed as a filler for light-cured composite materials enables to obtain

towo-barowo-glinokrzemianowe jako wypełniacz materiałów kompozytowych światłoutwardzalnych umożliwia uzyskiwanie nieprzepuszczalności dla promieniowania rentgenowskiego znacznie przekraczającej wartość otrzymywaną dla szkliwa, co jest zjawiskiem bardzo korzystnym.

Podziękowania

18

Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2002 - 2005 jako zadanie badawcze zamawiane nr 21/PBZ - KBN - 082/T08/2002. the radioopacity to X-ray radiation on a level significantly exceeding the value obtained for enamel, which is a very advantageous phenomenon.

Acknowledgements

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (grant 21/PBZ - KBN - 082/T08/2002).

Piśmiennictwo

References

 Watts D. C., Mc Cabe J.F.: Aluminium radioopacity standards for dentistry an international survey. J. of Dentistry 1999, 27, 73-78.
 PN-EN ISO 4049 - Stomatologia. Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania. [Polish Standard PN-EN ISO 409049 - Stomatology. Polymer materials for fillings, reconstruction and cementing.].

[3] Williams J.A., Billington R.W.: The radioopacity of glass ionomer dental materials. J. Oral. Rehabil. 1990, 17, 245-8.

ZASTOSOWANIE TECHNIK ANALIZY OBRAZU DO ILOŚCIOWEJ OCENY PRZEBIEGU DEGRADACJI POLIURETANÓW BIOMEDYCZNYCH

JOANNA RYSZKOWSKA, MONIKA BIL

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 18-21]

Wprowadzenie

Poliuretany (PUR) są grupą polimerów szeroko stosowanych jako polimery biomedyczne [1]. Polimery te cechują bardzo dobre właściwości fizykomechaniczne i jednocześnie dobra biozgodność. Cechy te wynikają ze struktury chemicznej poliuretanów oraz z równowagi hydrofilowohydrofobowej ich powierzchni spowodowanej segregacją segmentów giętkich i sztywnych. Właściwości PUR zależą od rodzaju poliolu, izocyjanianu i środków wydłużających łańcuchy. Rodzaj użytych komponentów, ich stosunek oraz warunki syntezy decydują o długości makrocząsteczki i stopniu usieciowania, które determinują właściwości takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, odporność chemiczna i termiczna. Długość makrocząsteczki wynika między innymi ze stosunku ilości grup reaktywnych biorących udział w reakcji tzw. indeksu izocyjanianowego. W przypadku polimerów biomedycznych o ich przydatności do tych zastosowań decyduje ilość wolnych grup izocyjanianowych oraz ich ciężar cząsteczkowy wynikający z długości makrocząsteczek, dlatego przedmiotem pracy były serie materiałów o różnym indeksie izocyjanianowym z dwóch grup poliuretanów.

APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS TECHNIQUES FOR QUANTIATIVE ESTIMATION OF DEGRADATION PROCESS OF POLYURETHANES

JOANNA RYSZKOWSKA, MONIKA BIL

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 18-21]

Introduction

Polyurethanes (PUR) are group of polymers possesing a wide range of biomedical application [1]. These polymers are characterized by very good physical-mechanical properties and simultaneously by good biocompatibility. These properties result from chemical structure of polyurethanes as well as from hydrophilic to hydrophobic balance of their surfaces caused by segregation of soft and hard segments. PUR properties are determined by kind of polyols, isocyanates and chain extending substances. The type of used components, their molar ratio and synthesis conditions affect length of macromolecules and degree of cross linking. These features determine their properties such as: tensile strength, chemical and thermal resistants. The length of macromolecule results mainly from the number of ratio reactive groups taking part in synthesis of so-called isocyanate index. In case of biomedical polymers the number of free isocynate groups and also their molecular weight, which depends from macromolecules length, determine their capacity for such applications. For this reason the subject of research were series of materials with different isocyanate index from two different groups of polymers.



RYS. 1. Obraz SEM kruchego przełomu próbki 2D o indeksie I_{NCO} =1 ,00. FIG. 1. SEM image of fragile fractures of PUR 2D o indeksie I_{NCO} = 1,00.

RYS. 2. Obraz SEM PUR 2D o indeksie $I_{NCO} = 1,00$ z naniesio nym obrysem granic ziaren. FIG. 2. SEM image of PUR 2D with index $I_{NCO} = 1,00$ with particles contours.

Poliuretany stosowane są jako protezy naczyń krwionośnych, czy elementy sztucznego serca. Implanty jako ciało obce poddane są oddziaływaniu organizmu i różnym reakcjom z jego strony. Jedną z technik, jakimi oceniany jest przebieg procesu degradacji polimerów stosowanych jako implanty są obserwacje mikroskopowe. Zwykle prowadzona jest analiza jakościowa obrazów badanych próbek [2-4]. W ramach pracy wykonano obserwacje mikroskopowe wraz z analizą ilościową PUR o różnej budowie chemicznej. Aby opracować metodykę analizy obrazów badanych materiałów symulowano w kąpieli trawiącej ich proces degradacji.

Część doświadczalna

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metodyki obserwacji mikroskopowych i analizy ilościowej uzyskanych obrazów poliuretanów przeznaczonych do zastosowań biomedycznych.

Substratami do wytwarzania poliuretanów były: oligoadypinian etylenowy, diizocyjanian difenylenometanu i cyjanoguanidyna. Wykonano dwie grupy materiałów jedną zawierającą 1 mol poliolu i 2 mole izocyjanianu (oznaczono symbolem 2D) oraz drugą zawierającą 1 mol poliolu i 4 mole izocyjanianu (symbol 4D). W każdej z grup zmieniano indeks izocyjanianowy w zakresie od 0,9 do 1,04.

Próbki do badań otrzymano z mieszaniny substratów w procesie syntezy w temperaturze 150±5°C, prowadzonej metodą jednoetapową. Cały proces wytwarzania mieszanki był przeprowadzony w reaktorze próżniowym podczas ciągłego mieszania. Próbki wytwarzano metodą odlewania.

Metodyka badań

Wykonano obserwacje mikroskopowe kruchych przełomów wytworzonych materiałów z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), typu HITACHI S-3500N. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w modzie niskopróżniowym, przy różnych napięciach przyśpieszających (15 keV, 25keV) i różnych przestrzeniach pracy (13,8-26,8 mm). Uzyskane obrazy poddano analizie ilościowej z zastosowaniem programu MicroMeter.Obrazy kruchych przełomów (RYS. 1), poddawano obróbce graficznej, która polegała na naniesieniu obrysu ziaren (RYS. 2). W kolejnym etapie wykonany obrys przenoszono do programu, MicroMeter (RYS.3) i poddawano analizie ilościowej (RYS.4). W przypadku, gdy na obrazach była mała ilość ziaren prowadzono



RYS. 3. Obrys granic ziaren ze zdjęcia SEM PUR 2D o indeksie $I_{NCO} = 1,00$. FIG. 3. The contour of particles from SEM image of PUR 2D with index $I_{NCO} = 1,00$.

RYS. 4. Obrys granic ziaren po poddaniu analizie komputerowej. FIG. 4. The contour of particles after computer analysis.

PUR are used as blood vessels prothesis or artificial heart's elements. Implants as a foreign body are exposed to living organism and various reactions from its side. Microscope observations are one of the techniques used to investigate degradation process of polymers for medical devices. Qualitative analysis of obtained samples images is investigated most commonly [2-4]. In this work microscope observation with quantitative analysis of PUR with different chemical structure were carried out. To work out the methodology of images analysis of prepared samples their degradation process at pickling solution was simulated.

Experimental

The aim of this study was to elaborate the microscope observation methodology and quantitative analysis of polyurethanes' images assigned for biomedical applications.

The following substrates were used to prepare polyurethanes: poly (ethylene adipate), 4,4'-diphenylene-methane isocyanate and dicyandiamide. Two groups of materials were made: one group consisting of one mole of polyol and 2 mole of isocyanate (marked as 2D) and second group consisiting of 1 mole of poliole and 4 moles of isocyanate (symbol 4D). In each of this groups isocyanate index was changed and was ranging from 0,9 to 1,04.

Samples for the investigation were obtained from mixture of substrates at one-step process in the temperature of 150±5°C. The whole synthesis process was done in vacuum reactor and was continuously mixed. Samples were obtained by casting method.

Methods of characterization

Microscope observations of brittlre fractures of obtained materials were done using scanning electron microscope (SEM)- type HITACHI S-3500. SEM was operating in low vacuum mode at different accelerating voltage (15-25 keV) and different working distance (13,8-26,8 mm). Obtained brittle fractures images (FIG. 1) were subjected to graphic treatment by scuffing particles contour (FIG. 2). In the next stage the obtained contour was transferred to MicroMeter programme (FIG. 3) and quantitative analysis was made (FIG. 4). In the of small amount of particles on the picture the analysis of series of pictures was made. BIANATERIALOW

analizę serii zdjęć.

20

Ponadto wykonano serię obserwacji mikroskopowych powierzchni poliuretanów poddanych trawieniu w celu wyostrzenia granic elementów struktury tych materiałów, czyli granic domen miękkich i domen twardych.

Serie próbek o symbolu 2D trawiono przez 15s, zaś w przypadku serii 4D trawienie prowadzono przez 15, 90 i 180s. Wykonano obserwacje powierzchni tych materiałów po trawieniu z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych (AFM). Obrazy z SEM poddano analizie według schematu opisanego powyżej. Obrazy z AFM również poddano analizie ilościowej. Uzyskane obrazy przedstawione w widoku 2D (RYS. 5) poddano konwersji do trybu ulatwiajacego automatyczną obróbkę ilościową (RYS. 6) z zastosowaniem programu MikroMeter (RYS. 7).

W trakcie badań przeanalizowano zmianę rozmiarów elementów domen miękkich i domen twardych wraz ze zmianą indeksu izocyjanianowego oraz porównano wyniki uzyskane z różnych obserwacji.

Wyniki badań

Na podstawie analizy obrazów uzyskanych w wyniku obserwacji kruchych przełomów stwierdzono, że rozmiar domen miękkich obydwu rodzajów poliuretanów zmienia się wraz ze zmianą ich indeksów izocyjanianowych. Wyniki przedstawiono na RYS. 8 i 9. Wzrost indeksu izocyjanianowego powoduje, że zmniejsza się rozmiar domen miękkich obydwu grup poliuretanów.



RYS. 8. Zmiana średnicy równoważnej przekroju d2 próbek 2D w funkcji indeksu I_{NCO}. FIG. 8. Change of equivalent diameter of section d2 of samples 2D in function of index I_{NCO}.

Wyniki obserwacji mikroskopowych powierzchni PUR poddanych degradacji pokazano na (RYS.10-12). Na obrazie próbki trawionej przez 90s uwidoczniły się domeny twarde (co potwierdza analiza rozmiarów tych domen). Po trawieniu przez 180s na obrazach uwidoczniły się granice elementów podobnych do domen miękkich. Analiza rozmiarów tych elementów potwierdza, że są to domeny miękkie.

Z analizy ilościowej obrazów uzyskanych techniką LFM wynika, że wraz ze zmianą indeksu izocyjanianowego zmienia się również rozmiar domen twardych co potwierdzają wyniki przedstawione w TABELI 1.

Pomiary wykonane na obrazach z AFM są zgodne z rozmiarami uzyskanymi z SEM. Wzrost indeksu izocyjanianowego powoduje wzrost rozmiaru domen twardych.

RYS. 5. Widok 2D powierzchni PUR 4D trawionego przez 15 sekund, I_{NCO} = 1,04. Metoda LFM. FIG. 5. View 2D of PUR 4D surfaces after etching for15 seconds, I_{NCO} =1,04. LFM method.

RYS. 6. Widok RYS. 7. Obraz powierzchni PUR PUR 4D po ana-4D trawionego lizie programem przez 15 sekund. MicroMeter. Optymalne usta- FIG. 7. SEM wienie metrów gramu uwidacz- analysis by niające domeny MicroMeter twarde w osno- programme. wie elastycznej. FIG .6. The view of PUR 4D surfaces after etching for15 seconds. Optimum arrangements of parameters of programme showing hard domains in

para- image of PUR pro- 4D after

Additionally, series of microscope observation of polyurethanes surface after etching was done in order to make more clear the contour of elements structure of these materials, that is contour of soft and hard segments. Series of samples marked as 2D was etched for15s whereas the samples marked as 4D etching were carried out for15,90 and 180s. Observations of these materials surface after etching were done by Atomic Force Microscope. Images obtained by SEM were analyzed in the same way as it was describing above. AFM images were also subjected to quantitative analysis. Obtained images shown from 2D view (FIG. 5) were subjected to conversion mode in order to make it easier for automotive quantitative analysis (FIG. 6) by MicroMeter programme (FIG. 7).

elastic matrix.

During the investigation, changes in elemens size of soft and hard domains with changeable isocyanate index were



RYS. 9. Zmiana średnicy równoważnej przekroju d2 próbek 4D w funkcji indeksu I_{NCO}. FIG. 9. Change of equivalent diameter of section d2 of samples 4D in function of index I_{NCO}.

BICMATERIALOW



RYS. 10. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 15s: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x.

FIG. 10. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for 15 seconds: a) magnification 60x, b) magnification 500x.



RYS. 11. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 1,5 minuty: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x. FIG. 11. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for1,5 minutes: a) magnification 60x, b) magnification 500x.

Oznaczenie próbki Mark of samples	Indeks Index I _{NCO}	Średnie rozmiary domen twardych Average size of hard domains [µm]
2D	1,00	0,690
2D	1,04	0,692
4D	1,00	0,946
4D	1,04	1,042

TABELA 1. Wyniki badania średnich rozmiarów cząstek.

TABLE 1. Results of investigation of average particules size.

Wnioski

Wyniki obserwacji mikroskopowych i ich analizy ilościowej są zgodne z wiedzą dotyczącą budowy poliuretanów [5, 6]. Jednakże dopiero analiza ilościowa obrazów struktur pozwala na szczegółowy opis zmian budowy badanych materiałów. Zmiany w budowie mogą być spowodowane zmianą składu materiałów, ale również procesami jakie zachodzą w wyniku ich degradacji. carried out and the data from different observations were compared.

Results

During analysis of obtained images resulting from observations of brittle fractures it has been found, that the size of soft domains of both kinds of polyurethanes is changing simultaneously with changes in its isocyanate index. Data are shown in FIG. 8 and 9. Increase in the isocyanate index causes a decrease in soft domains sizes for both groups of polyurethanes.



RYS. 12. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 3 minuty: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x. FIG. 12. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for 3 minutes: a) magnification 60x, b) magnification 500x.

Results of microscopy observations of PUR surfaces subjected to degradation process are shown in FIGs.10-12. On image of sample subjected to etching for 90s hard domains became visible (what is confirmed by size analysis of these domains). After etching for 180s contours of elements similar to soft domains became visible. Analysis of size of these elements confirm that these are soft domains.

Quantitative analysis of images obtained by LFM it appears that with changes in isocyanate index size of hard domains is also changing what is confirmed by results represented in TABLE 1. Measurements executed on AFM images are in accordance with sizes obtained by SEM.

Conclusions

Results of microscopic observation and their quantitative analysis are in accordance with knowledge about PUR [5, 6]. However only quantitative analysis of structure images permits for particular description of changes in structure of investigated materials. These changes can be caused by changes in composition of materials, but also by processes occurring as a result of their degradation.

Piśmiennictwo

References

 Gorna K., Gogolewski S.: Polymer Degradation and Stability 75 (2002) 113-122.

[2] Darren M.J., et all: Biomaterials 21 (2000) 1021-1029.

[3] Ze Zhang, et all: Biomaterials 16 (1995) 369-380.

[4] Ramchandani M., et all: Journal of Controlled Release 43 (1997) 161-173.

[5] Wirpsza Z.: "Poliuretany Chemia technologia zastosowanie", WNT 1991

[6] Olczyk W.: "Pliuretany" WNT, Warszawa 1968.

ZASTOSOWANIE ŻELU BOGATOPŁYTKOWEGO JAKO BIOMATERIAŁU STYMULUJĄCEGO PROCESY REGENERACJI I REPARACJI TKANEK

Tomasz Bielecki*, Tadeusz Szymon Gaździk*, Agata Cieślik-Bielecka**, Tadeusz Cieślik**

*Katedra i Oddział Kliniczny Ortopedii, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec **I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej, Śląska Akademia Medyczna, Zabrze

> **Słowa kluczowe:** regeneracja tkanki kostnej, surowica bogatopłytkowa, PRP, koncentrat płytek krwi, ubytki kostne, żel

> > [Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 22-25]

Wstęp

Organizm ludzki w drodze ewolucji wykształcił komórki i narządy, które mają chronić nasze ciało przed uszkodzeniem, a jeśli już do niego dojdzie ich zadaniem jest jak najszybsza regeneracja uszkodzonych tkanek i powrót do zdrowia. Stale poszukuje się materiałów stymulujących procesy naprawcze powstałe w wyniku uszkodzenia tkanek. Takie biomateriały powinny cechować się określonymi właściwościami: nie mogą wywoływać miejscowej i ogólnoustrojowej odpowiedzi odpornościowej organizmu, nieść ryzyka zakażenia oraz dla powszechnego stosowania powinny być stosunkowo tanie. Wyżej wymienione kryteria spełniają materiały autogenne. Chcąc wykorzystać w pełni potencjały obronne i regeneracyjne ludzkiego organizmu zaczęto izolować i z powodzeniem stosować poszczególne typy własnych, już wyspecjalizowanych komórek.

Doskonałym przykładem takich komórek są płytki krwi, w których odkryto do tej pory ponad 30 czynników wzrostu, a spośród nich najważniejsze znaczenie mają PDGF (Platelet Derived Growth Factor), TGF (Transforming Growth Factor), oraz EGF (Epithelial Growth Factor), VEGF (Vascular Endothelial Growth Factor) i IGF (Insulin-like Growth Factors) [8, 11]. PDGF i TGF β są znanymi czynnikami niezbędnymi do regeneracji tkanek. PDGF m.in. stymuluje mitogenezę komórek macierzystych (STEM) i osteoblastów oraz angiogenezę. TGF podobnie jak PDGF stymuluje mitogenezę, a także wpływa na różnicowanie komórek macierzystych w osteoblasty oraz osteoblastów w osteocyty. Osteoblasty podobnie jak płytki krwi uwalniają czynniki wzrostu m.in.: TGFβ, IGF 1 i 2 oraz PDGF, a także FGF (fibroblastyczny czynnik wzrostu) - czynnik wytwarzany wyłącznie przez komórki kości. Potwierdzeniem znaczącego udziału czynników wzrostu w procesie osteoindukcji jest jednostka chorobowa, w której wrodzony brak prawidłowego receptora alfa dla PDGF jest jedna z opisanych przyczyn zaburzeń w morfogenezie kości twarzy czaszki i kręgosłupa. Oprócz czynników wzrostu, płytki krwi w swoich ziarnistościach zawierają substancje biologicznie czynne jak serotoninę czy katecholaminy, a także osteokalcynę, proakcelerynę, czynnik von Willebranda. Mnogość substancji znajdująca się w

.........

APPLICATION OF THE PLATELET RICH PLASMA AS BIOMATERIAL STIMULATING TISSUE REGENERATION AND REPARATION PROCESSES

Tomasz Bielecki*, Tadeusz Szymon Gaździk*, Agata Cieślik-Bielecka**, Tadeusz Cieślik**

*DEPARTMENT AND CLINIC OF ORTHOPAEDICS SILESIAN MEDICAL UNIVERSITY, SOSNOWIEC **I DEPARTMENT AND CLINIC OF MAXILLO-FACIAL SURGERY, SILESIAN MEDICAL UNIVERSITY, ZABRZE

Key words: bone regeneration, platelet rich plasma, PRP, platelets concentrate, bone losses, gel

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 22-25]

Introduction

Human body during evolution formed cells and organs, which have to protect body against damage, and even if it happens their task is fast regeneration of injuried tissues and back to health. Scientists are still looking for materials which could stimulate regeneration processes during tissues injury. That kind of materials should have following features: they can not cause local and general immunological response, infections, and for common use they should be cheap. That kind of criterions perform autogenous biomaterials. In order to use protective and regenerative potentials of the human body own cells and tissues are applied.

Excellent example of that kind of cells are platelets containing over 30 growth factors, and the most important factors are: PDGF (Platelet Derived Growth Factor), TGF (Transforming Growth Factor) and EGF (Epithelial Growth Factor), VEGF (Vascular Endothelial Growth Factor), IGF (Insulin-like Growth Factors) [8,11]. PDGF and TGF β are well known factors which are indispensable for tissue regeneration. PDGF, among others, stimulates mitogenesis of native cells (STEM), osteoblasts and angiogenesis. TGF like PDGF stimulates mitogenesis and influences on native cells differentiation in osteoblasts and osteoblasts in osteocytes. Osteoblasts like platelets release growth factors like: TGF β , IGF 1 and 2 and PDGF, FGF (Fibroblastic Growth Factor) factor which is produced only by bone cells. Confirmation of significant participation growth factors in osteoinduction process is desease in which, congenital lack of correct receptor for PDGF is one of reasons disturbances in face, skull and spinal cord bones morphogenesis. Apart from growth factors platalets in granules contain biological active substances like: serotonin and catecholamines and others. Large number of substances in platelets, especially these which take a part in coagulation, osteogenesis processes and in immunological response, testify about role of these morphotic elements in physiology and pathology of the human organism [5, 8, 10, 11.15].

In late 90s XX century scientists start to think how to use

płytkach krwi, w szczególności dotyczy to tych substancji, które biorą udział w procesie krzepnięcia, kościotworzenia i odpowiedzi immunologicznej, świadczy o roli tych elementów morfotycznych w fizjologii i patologii człowieka [5, 8, 10, 11, 15].

Pod koniec lat 90 XX wieku zaczęto zastanawiać się nad wykorzystaniem biologicznego potencjału płytek krwi, co zaowocowało powstaniem tzw. żelu bogatopłytkowego (TAB.1).

Poprzez odwirowanie i wyizolowanie pełnej autogennej krwi otrzymano koncentrat płytek krwi tzw. surowicę bogatopłytkową (PRP). Zagęszczenie płytek spowodowało, iż wzrosło stężenie PDGF i TGF β , integryn i innych cząsteczek adhezyjnych w otrzymanym preparacie PRP, a po dodaniu do niego trombiny powstała galaretowata masa tzw. żel bogatopłytkowy [8,14].

Chociaż w literaturze światowej stale ukazują się prace na temat roli substancji biologicznie czynnych zawartych w płytkach krwi, nadal istnieje niewiele doniesień związanych z żelem bogatopłytkowym. Surowica bogatopłytkowa dzięki swoim właściwościom znalazła zastosowanie w kardio i torakochirurgii szczególnie w zabiegach przeszczepów płuc i serca [3], neurochirurgii zwłaszcza w operacjach kręgosłupa [12], na oddziałach oparzeniowych i oddziałach zajmujących się trudno gojącymi się ranami [1], a także w chirurgii szczękowo-twarzowej głównie w implantologii [2, 4, 5, 6, 8, 9, 13].

Pomimo że proces sterowanej osteogenezy przez żel bogatopłytkowy został potwierdzony w badaniach in vitro [11], jak również w badaniach na zwierzętach [2,16], nie ma w piśmiennictwie doniesień na temat jego wpływu in vivo na proces osteogenezy u człowieka w złamaniach kości, złamaniach z brakiem zrostu, torbielach, osteotomiach zarówno w ortopedii i traumatologii oraz chirurgii szczękowo - twarzowej.

Obecnie na rynku jest dostępnych kilka zestawów do separacji płytek krwi. Otrzymany koncentrat w zależności od firmy posiada różną ilość płytek krwi. Średnio w organizmie ludzkim we krwi znajduje się około 200 000 płytek/µl. Stwierdzono, iż surowica bogatopłytkowa powinna posiadać co najmniej 1 000 000 płytek/µl oraz 5 ml objętości, aby przyspieszać gojenie tkanek miękkich i kości [7]. Zestaw do izolacji płytek krwi firmy Biomet-Merck przygotowuje koncentrat o gęstości średnio 2 600 000 płytek/µl i w porównaniu z innymi systemami jest od nich kilkakrotnie wydajniejszy.

Materiał i metody

Do przygotowania żelu bogatopłytkowego służy jednorazowy grawitacyjny system separacji płytek krwi. Proces rozpoczyna się pobraniem od pacjenta 54 ml krwi pełnej do strzykawki przed zabiegiem, w której znajduje się antykoagulant (6 ml cytrynianu sodu). Następnie wstrzykuje się ją do specjalnego zbiornika, który poddaje się wirowaniu przez 12 minut przy 3200 obrotów/min. Efektem odwirowania sa 3 warstwy - między warstwą 1 i 2 widoczny jest "biały korzuszek", który stanowią płytki krwi. Następnie tłoczek w zbiorniku przesuwa się w dół, aż zetknie się on z warstwą płytek krwi. Przy pomocy 30 ml strzykawki, ze zbiornika pobiera się surowicę ubogopłytkową (PPP). Przez 30 sekund ruchami okrężnymi wstrząsa się zbiornikiem, a nastepnie 10 ml strzykawką izoluje się 5-6 ml surowicy bogatej w płytki (PRP). Do specjalnej dwukaniulowej igły załącza się dwie strzykawki, jedną z PRP, drugą z chlorkiem wapnia i trombiną. Tak przygotowaną podwójną strzykawkę z podwójną kaniulą można zastosować w warunkach sali operacyjnej (RYS. 1-5).



TABELA 1. Zalety żelu bogatopłytkowego. TABLE 1. Platelet gel advantages.

platelet biological potential, and at that time platelet rich plasma has been elaborated (TAB. 1).

Through full autogenous blood rotation and isolation platelets concentrate was received: platelet rich plasma (PRP). Platelets condensation caused, that PDGF, TGF β and other adhesive molecules in platelet rich plasma was higher, and after adding thrombin to PRP gelous mass:platelet gel is formed [8, 14].

Despite of the fact that in international literature there are publications on the subject of role of the biological active substances presented in platelets, there is still small number of publications on platelet gel. Platelet rich plasma thanks to characteristic properties is used in cardiosurgery and thoracosurgery, especially during lungs and heart transplantations [3], in neurosurgery, mainly in spinal cord surgery [12], on burns divisions, in difficult healing wounds [1], and in maxillofacial surgery, especially in implantology [2, 4, 5, 6, 8, 9, 13].

Although guided bone regeneration process with platelet gel was confirmed in vivo examinations [11] and on animals [2,16], there is no publication on influence of platelet gel in vivo on osteogenesis in human bone fractures, nonunion fractures, cystes, osteotomy in orthopaedic and maxillofacial surgery.

Nowaday there are few platelet separation devices accesssible on the marked. Obtained concentrate in dependence of the firms, have different number of plateletes. The average number of plates in human blood is about 200 000 plateletes/ μ I. Platelet rich plasma should have no less than 1 000 000 plateletes/ μ I and 5 ml volume to accelerate bone and tissue healing [7]. Device for platelets isolation made by Biomet-Merck contain about 2 600 000 platelets/ μ I and in comparision with other firms is more productive.

Material and methods

Platelet Separation System consists of few parts. First it is necessary to take blood from vein to disposable syringe. Then slowly load blood-filled 60 ml syringe (6 ml of citrate anticoagulant and 54 ml of whole blood) into blood port. Next put into centrifuge and spin with 3 200 rpm for 12 minutes. As a result of rotating three layers are formed. The plateles layer is created beetween 1 and 2 layers. Then one must put down the plunger. The plunger will stop when the tip of volume gauge contacts the bottom buoy. Then one have to extract platelet poor plasma (PPP) by connecting the 30 ml syringe to plasma port and extract contents, next shake tube vigorously for 30 seconds to suspend



RYS. 1. Napełnianie zbiornika 60 ml strzykawką (6 ml cytrynianu sodu i 54 ml krwi).

FIG. 1. Filling the container by means of 60 ml syringe (6 ml ofcitrate anticoagulant and 54 ml of blood).

RYS. 2. Wkładanie zbiornika do wirówki. FIG. 2. Insertion of container into centrifuge.



P

RYS. 3. Zsuwanie tłoczka w dół zbiornika. FIG. 3. Moving down the plunger.



RYS. 4. System podwójnych strzykawek GPS. FIG. 4. Double syringes system of GPS.



BICMATERIALOW

RYS. 5. Żel bogatopłytkowy. FIG. 5. Platelet gel.

Właściwości ż elu bogatopłytkowego: Platelet gel properties

- Stymuluje proces angiogenezy Stimulates angiogenesis process
 Działa chemotaktycznie na monocyty, makrofagi i fibroblasty Chemotaxical action on monocytes, macrophages and fibroblasts
- Pobudza syntez ękolagenu
- Stimulates colagen synthesis
- Stymuluje wzrost nabłonka
- Stimulates epithelial growth
- Stymuluje proces osteogenezy
- Stimulates osteogenesis process
 Wysoki poziom leukocytów wż elu wywołuje efekt antybakteryjny oraz redukuje uczucie bólu High level of leucocytes in gel causes antibacterial effect
- and reduces pain feeling Zmniejsza krwawienie poprzez połączenie fibrynogenu
- (PRP), trombiny i jonów wapnia
 Decreases bleeding through conecting fibrynogen (PRP),

trombine and calcium ions

TABELA 2. Właściwości żelu bogatopłytkowego. TABLE 2. Platelet gel properties.

the platelets. It is necessary to connect 10 ml syringe to the tube and extract Platelet Rich Plasma (PRP). When PRP will be connected with calcium and thrombin we retain Platelet Gel (FIG.1-5).

Discussion

Healing process of damaged tissues is definied as cell and biochemical reactions, which is caused by injury. Important element of tissue injury is bleeding, which starts that process. Platelets adhereive to blood vessels in a place of injury and with fibrin from serum inhibit bleeding. From granules and lysosomes they release growth factors, proteolytic enzymes, serotonin and stimulate healing process of the injuried tissues (TAB. 2) [3, 6, 7].

The use of platelet gel reach 90's of the XX century and are connected with maxillofacial surgery. In 1997 Whitman et al. for the first time showed platelet rich plasma isolation method and using platelet gel as an alternative method for fibrin glue [5, 9, 14].

Now it is known that for tissues healing process 3 factors are necessary. First of them is scaffolding or carrier, and it can be autogenous or foreign bone, synthetic resorbable or unresorbable materials and gel. The second element are molecules for example BMPs, TGFs, hormones, vitamins and first of all growth factors, which carry a healing process signal. The last element are cells on which growth factors have an influence, these are undifferentiated cells - native STEM, determined cells like preosteoblasts, fibroblasts, chondroblasts and differentiated cells like fibroblasts and osteocytes. Platelet gel provides to injuried tissues all these factors which are necessary in finishing reparation process [5, 15].

Features of the growth factors in platelet gel are biological determined in distinguishing from growth factors, synthetized by chamsters ovoid cells, which have a human gen implanted to plasmids. Platelet gel is a mixture of seven native growth factors, in which natural carrier is blood clot, in distinguishing from recombinant factors, which individually in high concentrations are delivered thanks to synthetic carriers or carriers from animals [7].

Because growth factors stimulate cell proliferation processes, it is interesting to know whether they can stimulate

.24.

Dyskusja

Proces gojenia uszkodzonych tkanek definiuje się jako lawinowy ciąg reakcji komórkowych i biochemicznych zainicjowanych urazem. Nieodłącznym elementem uszkodzenia tkanek jest krwawienie, które rozpoczyna ten proces. Płytki krwi przylegają do miejsca uszkodzonych naczyń krwionośnych i wraz z włóknikiem z surowicy hamują krwawienie. Uwalniają one ze swoich ziarnistości i lizosomów m.in. czynniki wzrostu, enzymy proteolityczne, tromboksan, serotoninę i prostaglandyny stymulując proces gojenia uszkodzonych tkanek (TAB. 2) [3, 6, 7].

Początki stosowania żelu bogatopłytkowego sięgają lat 90 XX wieku i są ściśle związane z chirurgią szczękowo - twarzową. W 1997 roku Whitman i wsp. jako pierwsi zilustrowali metodę izolowania surowicy bogatopytkowej (PRP) oraz przygotowania i wykorzystania żelu bogatopłytkowego jako pozytywnej alternatywy dla kleju fibrynowego [5, 9, 14].

Obecnie powszechnie wiadomo, że do procesu gojenia tkanek niezbędne są 3 czynniki. Pierwszym jest rusztowanie lub nośnik, którym może być materiał kostny pochodzenia autogennego lub obcego, materiały syntetyczne resorbowalne lub nieresorbowalne, a także żel. Drugim elementem są cząsteczki przenoszące sygnał procesu gojenia, których przykładem są morfogeny np. BMPs, TGFs, adhezyny, hormony, witaminy, a przede wszystkim znajdujące się w ziarnistościach płytek krwi czynniki wzrostu. Ostatnia składową są komórki na które oddziaływują czynniki wzrostu tj. komórki niezróżnicowane - macierzyste STEM, komórki zdeterminowane np. preosteoblasty, fibroblasy, chondroblasty oraz komórki zróżnicowane np. fibrocyty i osteocyty. Żel bogatopłytkowy dostarcza do uszkodzonych tkanek tych wszystkich czynników potrzebnych do zakończenia reparacji uszkodzonych tkanek [5, 15].

Cechy czynników wzrostu znajdujących się w żelu bogatopłytkowym są biologicznie zdeterminowane, w odróżnieniu od rekombinowanych czynników wzrostu, których komórki ludzkie nie wytwarzają, a które są syntetyzowane przez komórki jajowe chomików chińskich, posiadających ludzki gen wszczepiany plazmidom. Żel bogatopłytkowy jest mieszaniną siedmiu natywnych czynników wzrostu, których naturalnym nośnikiem jest skrzep, w odróżnieniu od czynników rekombinowanych, które pojedynczo w wysokich stężeniach są dostarczane za pomocą nośników syntetycznych lub pochodzenia zwierzęcego [7].

Ponieważ czynniki wzrostu stymulują proces proliferacji komórkowej, można by się zastanawiać czy nie będą one również stymulatorem procesu karcinogenezy, obecnie wiadomo jednak, że czynniki te działają na błony komórkowe a nie na ich jądra, więc nie wpływają na procesy nowotworzenia. Z całą pewnością nie są one mutagenami, gdyż aktywują one wewnętrzne białko cytoplazmatyczne, stymulujące prawidłową, a nie wadliwą ekspresję genu [7].

Ważny jest również fakt, iż ponieważ żel bogatopłytkowy powstaje z pozyskania krwi własnej, nie istnieje w związku z tym ryzyko zakażenia się takimi wirusami jak HIV czy wirusem zapalenia wątroby [7].

Podsumowanie

Zastosowanie żelu bogatopłytkowego stało się momentem przełomowym w badaniach nad procesami stymulacji i przyspieszenia gojenia tkanki kostnej oraz tkanek miękkich. Chociaż rola żelu jako czynnika wpływającego na procesy reparacji i regeneracji tkankowej nie została jeszcze do końca poznana, stał się on niewątpliwie reprezentantem nowej generacji biotechnologii związanej z inżynierią tkankową oraz terapią komórkową. the carcinogenesis process. Nowadays, it is known that these factors influence cell membranes and not on nuclei, so they do not stimulate neoplasia. They are not mutagens, because they activate an internal cytoplasmic protein, which stimulate normal gen expression [7].

Very important is also fact, that platelet gel is made from own blood, so there is no HIV and hapatitis risk infection [7].

Conclusions

Usidg platelet gel became a breach moment in examinations connected with stimulation and acceleration bone and tissues healing processes. Though gel role as a factor which influences tissues reparation and regeneration processes is not still well known gel is a representative new generation biotechnology connected with tissue engineery and cell therapy.

Piśmiennictwo

References

[1] Bhanot S., Alex J.: Current applications of platelet gel in facial plastic surgery. Facial Plast Surg., 2002, 18: 27-33.

[2] Block MS., Chang A., Crawford.: Mandibular alveolar ridge augmentation in the dog using distraction osteogenesis. J Oral Maxillofac Surg., 1996, 54: 309.

[3] Cmolik B. et al.: Redo cardiac surgery: Leed bleeding complications from topical thrombin-induced factor five deficiency. J Thorac Cardiovasc Surg., 1993, 105: 222.

[4] Kassolis J.D. et al.: Alveolar ridge and sinus augmentation utilizng platelet-rich plasma in combination with freeze-dried bone allograft: case series. J. Periodontol., 2000, 71:1654-1661.

[5] Landesberg R, Roy M, Glickman R.: Quantification of growth factor levels using a simplified method of platelet rich plasma gel preparation. Journal of Oral and Maxillo -Facial Surgery.,2000, 25: 297-300.

[6] Lynch S.E. et al.: The effects of short-term application of a combination of platelate-derived and insulin-like growth factors on periodontal wound healing. J. Periodontol., 1991, 62:458-467.

[7] Marx R.E.: Platelet Rich Plasma (PRP);: What is PRP and what is not PRP. Implant Dentistry., 2001, 10: 225-228.

[8] Marx R.E. et al.: Platelet-rich plasma: Growth factor enhancement for bone grafts. Oral. Surg. Oral. Med. Oral. Pathol., 1998, 85:638-646.

[9] Robiony M. et al.: Osteogenesis Distraction and Platelet-Rich Plasma for Bone Restoration of the Severely Athrophic Mandible: Preliminary Results. J Oral Maxillofac Surg., 2002, 60: 630-635.

[10] Siebrecht M. et al.: Platelet concentrate increases bone ingrowth into porous hydroxyapatite. Orthopedics., 2002, 25: 169-172.

[11] Slater M. et al.: Involvement of Platelets in Stimulating Osteogenic Activity. J Orthopaedic Res., 1995, 13: 655-663.

[12] Spero JA.: Bovine thrombin-induced inhibitor of factor V and bleeding risk in postoperative neurosurgical patients. Neurosurgery., 1993, 78: 817.

[13] Thor A.: Reconstruction of the anterior maxilla with platelet gel, autogenous bone, and titanum mesh: case report. Clin Implant Dent Relat Res., 2002, 4: 150-155.

[14] Whitman DH, Berry RL, Green DM.: Platelet Gel: an autologous alternative to fibrin glue with application in oral and maxillofacial surgery. J Oral Maxillofac Surg., 1997, 55: 1294-1299.

[15] Wojtowicz A., Szostak D., Malejczyk J.: Inżynieria tkankowa w chirurgii stomatologicznej - przegląd nowych materiałów i technik. Nowa Stomatologia., 2002, 19: 25-28.

[16] Zechner W., Tangl S., Tepper G., Furst G. et al.: Influence of platelet rich plasma on osseous healing of dental implants: a histologic and histomorphometric study in minipigs. J Oral Maxillofac Implants, 2003, 18:12-22.

.25

26... BADANIA ODPORNOŚCI **KOROZYJNEJ STENTÓW** WIEŃCOWYCH Z **UWZGLĘDNIENIEM** SPECYFIKI UKŁADU NACZYŃ WIEŃCOWYCH

Z. PASZENDA*, J. TYRLIK-HELD*, Z. NAWRAT**, J. ŻAK***, K. WILCZEK****

*INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE **Pracownia Biocybernetyki, Fundacja Rozwoju Kardiochi-RURGII, UL. WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE ***WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,

UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE

**** ŚLĄSKIE CENTRUM CHORÓB SERCA,

ŚLĄSKA AKADEMIA MEDYCZNA, UL. SZPITALNA 2, 41-800 ZABRZE

Streszczenie

W pracy zbadano przydatność warstwy pasywnowęglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo dla potrzeb kardiologii zabiegowej. W szczególności przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową w sposób uwzględniający technikę implantacji. Przydatność warstwy oceniano również w warunkach zmiennych cykli obciążeń. Dla potrzeb pracy wykonano stanowisko do badań zmęczeniowych stentów symulujące prace serca. Badania zmeczeniowe prowadzono przez okres 3 miesięcy w środowisku płynu fizjologicznego Tyrode'a z częstotliwością 180 cykli na minutę. Po zakończeniu badań implanty poddano również ocenie odporności korozyjnej. Ponadto zbadano topografię warstwy węglowej stosując metodę mikroskopii sił atomowych. Uzyskane w pracy wyniki wskazują na przydatność wytworzonej warstwy pasywno-węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych.

Słowa kluczowe: stenty wieńcowe, warstwa pasywno-weglowa, stale Cr-Ni-Mo, badania korozyjne, badania zmęczeniowe, mikroskopia sił atomowych

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 26-33]

Wprowadzenie

BICMATERIALOW

Początkowe doświadczenia związane z implantowaniem stentów nie były zbyt zachęcające z uwagi na częste występowanie zjawiska wykrzepiania krwi, które powodowało zamykanie światła tętnicy i ostre powikłania, doprowadzające w konsekwencji do zawałów serca lub zgonu pacjenta. Przełomowym był rok 1993, w którym Antonio Colombo wprowadził wysokociśnieniową metodę rozprężania stentów (16÷20 atmosfer), kontrolując wyniki przy pomocy ultrasonografii wewnątrznaczyniowej (Intravascular Ultrasonography - IVUS) [1]. Właśnie wysokociśnieniowe rozprężanie oraz wprowadzenie leczenia przeciwzakrzepowego w sposób zdecydowany obniżyło częstość występowania zjawiska wykrzepiania. Spowodowało to szerokie zastosowanie stentów i po kilkuletnich badaniach okazały się one niezwykle skutecznym

CORROSION RESISTANCE INVESTIGATIONS OF CORONARY STENTS WITH REGARD TO SPECIFICITY OF CORONARY VESSELS SYSTEM

Z. PASZENDA*, J. TYRLIK-HELD*, Z. NAWRAT**, J. ŻAK***, K. WILCZEK***

*INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLAND **BIOCYBERNETICS LABORATORY, FOUNDATION OF CARDIAC SURGERY DEVELOPMENT. UL. WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE, POLAND ***DEPARTMENT OF CHEMISTRY, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE, POLAND **** SILESIAN CENTRE FOR CARDIAC DISEASES, SILESIAN MEDICAL ACADEMY, UL. SZPITALNA 2, 41-800 ZABRZE, POLAND

Abstract

In the work the usefulness of passive-carbon layer deposited on surface of coronary stents made from Cr-Ni-Mo steel has been investigated. Particularly, investigations of pitting corrosion resistance in conditions which are taking into consideration the technique of stents implantation have been carried out. Usefulness of the laver has also been evaluated in conditions of changing of cyclic loading. Special device for fatigue tests of the stents was made for better simulation of heart's work. Fatigue tests were carried out by 3 months in Tyrode's physiologic solution with frequency of 180 cycles per minute. After finishing that investigations the corrosion resistance tests of the implants have been additionally performed. Moreover, the topography of carbon layer by the use of atomic force microscopy method has been investigated. The obtained results have pointed out on the usefulness of passive-carbon layer for quality improvement of coronary stents surface.

Keywords: coronary stents, passive-carbon layer, Cr-Ni-Mo steel, corrosion investigations, fatigue tests, atomic force microscopy

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 26-33]

Introduction

The initial experiences connected with implanting of stents were not too encouraging, as blood thrombosis used to occur often, closing the artery lumen and causing severe complications, leading in consequence to cardiac infarction or death of the patient. Year 1993 was the turning point when Antonio Colombo introduced the high-pressure method of stent deployment (16+20 atmospheres), verifying the results with the intravascular ultrasonography (IVUS) [1]. It was the high pressure deployment and introducing the antithrombotic treatment that significantly lowered the frequency of thrombosis incidences. This lead to wide use of stents and after rozwiązaniem dla leczenia choroby niedokrwiennej serca. Przeprowadzane zabiegi implantacyjne zmniejszyły o prawie połowę częstość występowania restenozy (wtórne zwężenie naczynia wieńcowego) u chorych, którzy byli poddani zabiegowi angioplastyki balonowej.

Obecnie w ośrodkach badawczych zajmujących się problematyką implantów stosowanych w kardiologii zabiegowej, prowadzonych jest wiele badań nad skonstruowaniem stentu o lepszej widoczności we fluoroskopii, zmniejszonej powierzchni kontaktowej ze ścianami naczynia, zwiększonej giętkości, a także pokrytego odpowiednimi substancjami przeciwzakrzepowymi, które obniżyłyby trombogenność [2÷10].

W ostatnim okresie w literaturze światowej pojawiły się doniesienia o korzystnym wpływie warstw weglowych na biotolerancję implantów z biomateriałów metalicznych [11÷14]. Tej problematyce poświęcone były również badania interdyscyplinarne prowadzone pod kierunkiem J. Marciniaka i S. Mitury [15÷18]. Badania skupiono na zagadnieniach wytwarzania warstwy pasywno-węglowej na powierzchni implantów ze stali AISI 316L stosowanych w chirurgii kostnej oraz twarzowo-szczękowej. W tym celu opracowano technologie polerowania elektrolitycznego i pasywacji zapewniającą w warstwie powierzchniowej implantów wzrost stężenia Cr o około 6% i Mo o około 2% w odniesieniu do podłoża. Na tak przygotowaną powierzchnię implantów nanoszona jest warstwa węglowa w procesie rf PACVD [19, 20]. Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach in vitro stwierdzono. że powłoka ta gwarantuje implantom bardzo dobrą odporność na korozję wżerową, naprężeniową oraz szczelinową. Ponadto w badaniach przeprowadzonych w tkankach zwierząt doświadczalnych wykazano dobrą ich biotolerancję [16÷18]. Pozytywne wyniki tych badań skłoniły autorów do podjęcia prób zmodyfikowania technologii wytwarzania warstwy węglowej w celu jej aplikacji na implantach stosowanych w kardiologii zabiegowej.

Stenty wieńcowe stanowią szczególną postać implantów wprowadzanych do układu sercowo-naczyniowego. Ich małe wymiary i specyficzne uwarunkowania biofizyczne stwarzają potrzebę doboru niekonwencjonalnych metod badań. W związku z różnorodnymi postaciami implantów wprowadzanych do praktyki klinicznej zarysowały się trudności w doborze skutecznych metod zalecanych w normach dla oceny ich jakości.

Ogólnie wiadomo, że biomateriał wprowadzony do układu krwionośnego nie może powodować [21]:

- nieodwracalnych uszkodzeń struktury białek,

- blokowania działania enzymów,

- zmian składu elektrolitu,

 uszkodzeń lub uwalniania zawartości składników upostaciowionych krwi,

wykrzepiania krwi,

 - inicjacji reakcji toksycznych, immunologicznych lub mutagennych.

Program badań musi być więc dostosowany do postaci funkcjonalnej stentów oraz uwzględniać:

 metody oceny struktury biomateriału w stanie wyjściowym i finalnym,

 metody oceny własności mechanicznych materiału i wyrobu finalnego,

 badania własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej,

- badania interakcji z krwią,

 - właściwości stentu w fazie implantowania oraz użytkowania.

Dobór metod oceny jakości struktury i własności fizykochemicznych stentów na etapie badań poznawczych musi zapewnić możliwość ustalania korelacji pomiędzy strukturami chemiczną i fazową biomateriału oraz warstwy poseveral years long investigations they turned out to be nearly ideal solution for ischaemic heart disease. The implantation operations carried out reduced nearly by half the incidences of restenosis (secondary coronary vascular stenosis) with patients that were subjected to the balloon angioplasty operation.

Currently multiple research projects are carried out for designing a stent with a better radio-pacity, decreased stent-vessel walls contact area, improved elasticity, and also coated with the proper antithrombotic substances that would lower their thrombogenicity [2+10].

Reports appeared recently in the world literature are pointing out on the advantageous effect of carbon coatings on biotolerance of implants made from the metallic biomaterials [11÷14]. The interdisciplinary research headed by J. Marciniak and S. Mitura was also dedicated to these problems [15+18]. The research was focused on problems of developing the passive-carbon coating on surfaces of implants made from AISI 316L steel used in bone and maxillo-facial surgery. The electrolytic polishing and passivation technology was developed to this end, ensuring the increase of the Cr concentration in the implant's surface layer by about 6% and of Mo by about 2% compared to the substrate. The carbon coating is deposited in the rf PACVD process onto the implant surface prepared in this way [19, 20]. Basing on the in vitro tests it was found out that this coating guarantees to the implants a very good resistance to the pitting, stress, and crevice corrosion. Moreover, tests carried out in the experimental animals' tissues demonstrated their good biotolerance [16+18]. The positive results of these investigations have induced the authors to make an attempt to modify the technology of carbon coating deposition in order to its application on implants used in interventional cardiology.

Coronary stents are special kind of implants inserted in cardiovascular system. Their small dimensions and specific biophysical determinations require selection of unconventional investigations methods. According to different implants shapes applied in clinical practice the difficulties in selection of effective qualification methods included in the relevant recommended standards are appearing.

Basically, biomaterial inserted in blood system should not cause [21]:

- irreversible damages of proteins' structure,
- blocking of enzymes' activity,
- changes of electrolyte's composition,
- damages and releasing of the blood cells' contents,
- blood clotting,

initiation of toxic, immunological and mutagenic reactions.
 Therefore, research program should be adapted to func-

tional shape of the stents and take into account the following aspects:

 method of evaluation of biomaterial structure in inputting and final state,

- method of evaluation of mechanical properties of material and final product,

- investigations of physicochemical properties of surface coating,

- investigations of interactions with blood,

- stents properties in implanting and using phase.

Selection of evaluation methods of structure quality and physicochemical properties of stents on the stage of precognitive investigations have to ensure the possibility of determining the correlations between chemical and phase structure of biomaterial and of surface coating as well as of complex of functional properties. Basing on the preliminary correlations the final method of evaluations of stents properties that could be used by the producers should be proposed. Thus, the methodology of evaluation of physicochemi-

wierzchniowej, a zespołem własności użytkowych. Na bazie wstępnych metod i ustalonych korelacji należy zaproponować końcowe metody oceny własności finalnych stentów, które może zastosować wytwórca. Na tle tych przesłanek w pracy zaproponowano metodologię oceny własności fizykochemicznych stentów wieńcowych w warunkach symulujących ich technikę implantacji oraz zmiennych cykli obciążeń.

Materiał i metodyka badań

Badania prowadzono na stentach wieńcowych typu coil o postaci zaproponowanej przez zespół prof. L. Polońskiego ze Śląskiego Centrum Chorób Serca w Zabrzu [22÷25]. Oceny przydatności warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni implantów wytworzonych ze stali Cr-Ni-Mo dokonano na podstawie badań odporności korozyjnej. Badania te przeprowadzono metodą potencjodynamiczną rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. Metoda ta stanowi jeden z podstawowych sposobów określania odporności korozyjnej materiałów stosowanych na implanty. Pomiary przeprowadzono w roztworze fizjologicznym Tyrode'a o pH = 6,8+7,4i temperaturze $37\pm1^{\circ}$ C. Rejestracji krzywych polaryzacji anodowej dokonano za pomocą zestawu pomiarowego składającego się z:

- potencjostatu z generatorem,

elektrody odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa (NEK),

- elektrody pomocniczej - elektroda platynowa,

- anody - badana próbka,

- komputera klasy PC z odpowiednim oprogramowaniem.

Rejestrację krzywych polaryzacji anodowej prowadzono z szybkością zmiany potencjału, wynoszącą 1mV/s. Otrzymano wyniki w postaci krzywych, które przedstawiały zależność logarytmiczną natężenia prądu anodowego w funkcji zmieniającego się potencjału E.

Badania odporności korozyjnej prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie przeprowadzono badania, które były podstawą ustalenia kryterium optymalizacji warunków wytwarzania warstwy węglowej. Badania obejmowały ocenę odporności korozyjnej próbek w postaci odcinków drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie oraz spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Polerowanie elektrolityczne drutu prowadzono w sposób ciągły na stanowisku opracowanym w Instytucie Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii Politechniki Ślaskiej w Gliwicach [26]. Proces nanoszenia warstwy weglowej realizowano w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej. Dodatkowo dokonano wstępnej oceny podatności do odkształceń plastycznych warstwy węglowej. W tym celu pomiary prowadzono na próbkach z naniesioną warstwą, które następnie kształtowano w spiralę - RYS. 1.

Drugi etap badań odporności korozyjnej obejmował pomiary prowadzone na uprzednio spasywowanych stentach wieńcowych z naniesioną warstwą węglową. Oceniano podatność do odkształceń plastycznych wytworzonej warstwy na powierzchni implantów z uwagi na stosowaną technikę ich implantacji. W tym celu stenty rozprężano na baloniku firmy Cordis o średnicy 3 mm, stosując ciśnienie 8 atm.

Dodatkowo, dla oceny przydatności wytworzonej na powierzchni stentów warstwy węglowej przeprowadzono badania zmęczeniowe implantów. Wykonano stanowisko, które umożliwiało prowadzenie badań w warunkach symulujących pracę stentów po wszczepieniu ich do naczyń krwionośnych. Projektując stanowisko badawcze przyjęto, że powinno ono umożliwiać:

 realizację zmian ciśnienia przepływającego medium odpowiadającego warunkom fizjologicznym, cal properties of coronary stents in conditions simulating the technique of their implantation and the variable cyclic loading has been worked out in the presented work.

Material and methods

Investigations were carried out on the coronary stents of coil type in form proposed by prof. L. Poloński's group from the Silesian Centre for Cardiac Diseases in Zabrze [22+25]. Evaluation of usefulness of carbon coating deposited on implants surface made from Cr-Ni-Mo steel have been carried out with the use of the corrosion resistance investigations. The potentiodynamic method was used for registration the anodic polarization curves in the performed corrosion tests. This method is the basic one for determination the corrosion resistance of materials applied for implants. Investigations were carried out in Tyrode's physiologic solution of pH = $6,8\div7,4$ and at temperature $37\pm1^{\circ}$ C. Anodic polarization curves were registered with the use of measuring set consisting of:

- potentiostat with generator,
- reference electrode saturated calomel electrode (SCE),
- auxiliary electrode platinum electrode,
- working electrode specimen tested,
- PC computer with special software.

The anodic polarization curves were registered with the speed of potential changes equals 1mV/s. The obtained results present the logarithmic correlation of anodic current intensity in function of potential changes.

Corrosion resistance investigations were performed in two stages. In the first one the investigations were the basis for determination the criterion of optimal conditions for depositing carbon layer on stent's surface. Investigations included the evaluation of corrosion resistance for specimens in form of wires sections with electrolytically polished surface as well as passivated and coated with the carbon layer ones. The electrolytic polishing was performed in continuous process on the stand worked out in Institute of Chemistry, Inorganic Technology and Electrochemistry of the Silesian University of Technology in Gliwice [26]. The process of carbon layer deposition, using the rf PACVD method, was realized in Institute of Materials Engineering of the Technical University of Łódź. Additionally susceptibility of carbon layer to plastic deformation was preliminarly estimated. To this end the measurements were performed on specimens with carbon coating which were then wind in a coil form -FIG. 1.



RYS. 1. Postać spirali po nawinięciu drutu na walec o średnicy 2 mm.

FIG. 1. Spiral form after wire winding on cylinder of 2 mm diameter.

 stały przepływ medium, w którym prowadzone są badania,
 prowadzenie badań na kilku próbkach równocześnie przy zapewnieniu stałych warunków badania,

odpowiednią podatność układu.

W założonym modelu fizycznym osiągnięto właściwe warunki ciśnieniowo-przepływowe dzięki odpowiedniemu ustaleniu wartości ciśnienia oraz parametrów czasowych na sterowniku pneumatycznym (Artificial Heart Drive Unit JSN-301) - RYS. 2. Powietrze tłoczono z częstotliwością 180 cykli na minutę, przy podziale cyklu - 50% czas tłoczenia i 50% czas ssania. Rezystancję hydrauliczną ustawiono tak, by średnie ciśnienie w układzie osiągało wartość 13±1 kPa. Na wysokości 50 cm umieszczono zbiorniki - elementy podatności typu "poduszka powietrzna", których objętość dobrano tak, by uzyskać właściwy kształt fali ciśnienia. Zastosowane komory serca typu Polvad posiadały zastawki umożliwiające odpowiedni, kontrolowany przepływ medium, w którym prowadzono badania.

Naczynia wieńcowe zasymulowano w postaci rurek o średnicy wewnętrznej 3 mm i grubości ścianek 1 mm. Wykonano je z drenów stosowanych w kroplówkach. Wprowadzono do nich stenty, które następnie rozprężono do średnicy 3 mm, stosując ciśnienie 8 atm.

Cały zestaw badawczy składał się z dwóch symetrycznych, równolegle pracujących układów - RYS. 2. Komory serca wypełniono płynem fizjologicznym Tyrode'a. Płyn fizjologiczny wymieniano co 1 tydzień (obwód hydrauliczny bez dostępu powietrza). Zastosowane przyspieszone tętno (2,5 raza większe od naturalnego) odpowiadało około 250 000 cykli dziennie, co stanowiło około 8 000 000 cykli w ciągu miesią-



RYS. 2. Schemat blokowy stanowiska do badań zmęczeniowych stentów wieńcowych: 1 - sterownik pneumatyczny, 2 - komory wspomagania serca typu Polvad, 3 - zbiorniki podatności, 4 - rurki zasilające komory serca w powietrze, 5 - rurki dopływowe z roztworem fizjologicznym, 6 - rurki wypływowe, 7 - elastyczne rurki symulujące naczynia wieńcowe, 8 - badane stenty.

FIG. 2. Block diagram of set-up for fatigue tests of coronary stents: 1 - pneumatic programmer, 2 - heart supporting chambers of Polvad type, 3 - flexibility tanks, 4 - tubes supplying air to heart chambers, 5 - inflowing tubes with physiologic solution, 6 - outflowing tubes, 7 - elastic tubes simulating coronary vessels, 8 - tested stents.

Second stage of resistance corrosion investigations contained measurements on previously passivated coronary stents with carbon layer. Susceptibility of the layer deposited on implants surface to plastic deformations were estimated considering the implantation technique applied (high-pressure expansion). In that aim stents were expanded on a Cordis firm balloon of 3 mm diameter at pressure of 8 atm.

Additionally the fatigue tests of stents were performed for evaluation of carbon layer deposited on implants surface. Special stand for investigations which enables tests in conditions simulating stents work after their implanting to coronary vessels has been worked out. It was assumed while projecting the stand that it should enable:

- pressure changes of flowing medium corresponding to physiologic conditions,

 constant flow of medium in which investigations are carried out,

- carrying out the tests simultaneously for a several specimens and in constant tests conditions,

- proper flexibility of the system.

In the accepted physical model a proper pressure-flow conditions have been achieved thanks to appropriate determining the values of pressure and time parameters on a pneumatic programmer (Artificial Heart Drive Unit JSN-301) - FIG. 2. Air was pumped with frequency of 180 cycles per minute and at time sharing - 50% pumping time and 50% suction time. Hydraulic resistance was fitted for achieving in system a medium pressure equals 13±1 kPa. At level of 50cm tanks were placed - flexibility elements of type "air bag", which volume was such fitted that proper shape of pressure wave could be achieved. The applied heart chambers of Polvad type had valves enabling the controlled flow of medium during the tests.

Coronary stents were simulated by a tubes of inside diameter equals 3 mm and wall thickness 1 mm. They were made from drainage tubes used in drips. The stents were putted in and next expanded to diameter of 3 mm at pressure 8 atm.

Whole fatigue testing set was consisted of two symmetrical and parallely working systems - FIG. 2. Heart chambers were filled with Tyrode's physiologic solution which was exchanged every (hydraulic circuit without air access). Accelerated pulse used in tests (2,5 times higher than natural) was corresponding to about 250 000 cycles daily, equalling about 8 000 000 cycles per one month. Tests have been carried out for 3 month in Biocybernetics Laboratory in Foundation of Cardiac Surgery Development in Zabrze. After finishing the tests, stents were removed from the tubes simulating coronary vessels and after that the investigations of their corrosion resistance were carried out.

Taking into consideration the requirements concerning the roughness of surface of coronary stents the investigations of topography of carbon layer deposited on stents have been performed with the use of atomic force microscope (AFM) type Nanscope E, Digital Instruments (USA). It was possible to obtain the image of high resolution for specimen surface of maximum area $16 \times 16 \ \mu$ m. Observations were carried out in ten different places on each segment of wire coated with carbon layer.

Results

The aim of first stage of corrosion resistance investigations was to determine optimal conditions for surface treatment (electrolytic polishing, passivation, carbon coating deposition) of wire for coronary stents. Results of these investigations are presented in TABLE 1 and on FIGs. 3 and 4.

II MATERIALOW

30

ca. Badania prowadzono przez okres 3 miesiecy w laboratorium Pracowni Biocybernetyki Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu. Po zakończeniu badań stenty usunięto z rurek symulujących naczynia krwionośne i poddano badaniom odporności korozyjnej.

Z uwagi na wymaganą gładkość powierzchni stentów wieńcowych w pracy przeprowadzono badania topografii warstwy węglowej wytworzonej na stentach z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM - Atomic Force Microscope) typu Nanscope E, firmy Digital Instruments (USA). W trakcie pojedynczego pomiaru umożliwia on uzyskanie obrazu o wysokiej rozdzielczości powierzchni próbki, z obszaru o maksymalnych wymiarach 16x16 mm. Obserwacjom poddano próbki w postaci odcinków drutu z naniesioną warstwą węglową. Obserwacje prowadzono w dziesięciu różnych miejscach każdej próbki.

Wyniki badań

Celem pierwszego etapu badań odporności korozyjnej było określenie optymalnych warunków obróbki powierzchniowej (polerowanie elektrolityczne, pasywacja, nanoszenie warstwy węglowej) drutu z przeznaczeniem na stenty wieńcowe. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawionow TABELI1 ina RYS. 314.

Przeprowadzone w celach porównawczych pomiary dla drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie (w warun-



RYS. 3. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie. FIG. 3. Anodic polarization curve for wire of electrolytically polished surface.

Sposób przygotowania próbek Specimens preparation	Potencjał Korozyjny Corrosion potential [E _{kor} , mV]	Potencjał przebicia Breakdown potential [E _{np} , mV]
drut polerowany elektrolitycznie electrolytically polished wire	-170 ÷ -140	+580 ÷ +650
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy w glowej electrolytically polished wire + passivation + carbon layer deposition	+8 ÷ +20	+1030 ÷ +1070
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy w glowej + kształtowanie spirali] electrolytically polished wire + passivation + carbon layer deposition + spiral forming	-50 ÷ -20	+980 ÷ +1000
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy w glowej stent forming + passivation + carbon layer deposition	0 ÷ +20	+1030÷+1080
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy w glowej + rozpr∉ enie na baloniku stent forming + passivation + carbon layer deposition + expansion on balloon	-30 ÷ -5	+980 ÷ +1020
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy w glowej + rozprężenie na baloniku + badania zm czeniowe stent forming + passivation + carbon laver deposition + expansion on balloon + fatique tests	- 40 ÷ -20	+950 ÷ +990

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej stentów wieńcowych. TABLE 1. Results of corrosion resistance

investigations of coronary stents.

kach opracowanych w pracy) wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego, ustalającego się po około 30 min., mieściły się w zakresie Ekor = -170 ÷ -140 mV - TABELA 1. Pólaryzacja badanych próbek powodowała wzrost natężenia prądu anodowego przy potencjałach z zakresu Enp = +580 ÷ +650 mV. Po osiągnięciu wartości natężenia prądu anodowego wynoszącej około 0,25 mA zmieniano kierunek polaryzacji anodowej próbek. Zarejestrowane w ten sposób krzywe polaryzacji anodowej charakteryzowały się występowaniem petli histerezy, która świadczy o przebiegu korozji wżerowej - RYS. 3.

Tests carried out in comparative aim have shown that corrosion potential values for wire with electrolytically polished surface (in conditions worked out in investigations) was established after about 30 min and was in the range of $E_{corr} = -170 +$ -140 mV - TABLE 1. Polarization of the tested specimens caused the increase of anodic current intensity at the potential values of range Enp = +580 ÷ +650 mV. While anodic current intensity was reaching value about 0,25 mA, direction of anodic polarization was changed. On anodic polarization curves obtained in tests the presence of hysteresis loop was revealed, what was pointing out on pitting corrosion run - FIG. 3.

Next part of specimens were wires with the electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer. In this stage the influence of deposited layers on corrosion resistance as well their susceptibility to plastic deformation were studied (required because of the implantation technique applied). Investigations carried out for not deformed samples

Następną grupę próbek stanowiły druty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Na tym etapie badano wpływ wytworzonych warstw na odporność korozyjną próbek oraz ich podatność do odkształceń plastycznych (wymaganą ze względu na stosowaną technikę implantacji stentów). Przeprowadzone badania dla próbek nieodkształconych wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego mieściły się w zakresie Ekor = +8 ÷ +20 mV i były większe od wartości uzyskanych dla próbek polerowanych elektrolitycznie-TABELA 1. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej wskazują na występowanie szerokiego zakresu pasywnego. Gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego obserwowano przy potencjałach z zakresu Ene= +1030 ÷ +1070 mV. Zmiana kierunku polaryzacji anodowej próbek powodowała gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu anodowego, co było efektem repasywacji powierzchni próbek - RYS. 4.

Ukształtowanie próbek z warstwą węglową w spiralę w nieznacznym stopniu zmniejszyło wartości parametrów opisujących ich odporność korozyjną. Przeprowadzone pomiary wykazały, że wartości potencjału korozyjnego dla próbek w postaci spirali wynosiły E_{kar}= -50 ÷ -20 mV i również były większe od wartości uzyskanych dla próbek polerowanych elektrolitycznie - tablica 1. Natomiast wzrost natężenia prądu anodowego w czasie rejestracji krzywych polaryzacji anodowej obserwowano przy potencjałach z zakresu E_np = +980 ÷+1000 mV. Również dla tego rodzaju próbek po zmianie kierunku polaryzacji anodowego, będące efektem repasywacji ich powierzchni.

Drugi etap obejmował badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową w warunkach opracowanych w pracy. Przeprowadzone pomiary wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego mieściły się w zakresie Ekor = 0 ÷+20 mV - TABELA 1. Wzrost natężenia prądu anodowego w czasie polaryzacji badanych próbek obserwowano przy potencjałach z zakresu Enp= +1030 ÷ +1080 mV. Po osiągnięciu wartości natężenia prądu anodowego wynoszącej około 0,25 mA zmieniano kierunek polaryzacji anodowej próbek. Zmiana kierunku polaryzacji powodowała gwałtowne zmniejszenie nateżenia prądu anodowego, co było efektem repasywacji powierzchni próbek. W dalszej kolejności tak przygotowane stenty poddano procesowi rozprężania na baloniku (z uwagi na stosowaną technikę implantacji). Przeprowadzone pomiary wykazały, że dla tych próbek wartości potencjałów korozyjnych mieściły się w zakresie Ekor = -30÷-5 mV, a potencjałów przebicia w zakresie Eng = +980÷+1020 mV - TABELA 1. Również i w tym przypadku na krzywych polaryzacji anodowej obserwowano gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu po zmianie kierunku polaryzacji anodowej.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania korozyjne stentów wieńcowych o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanych z naniesioną warstwą węglową po testach zmęczeniowych. Dla tak przygotowanych próbek wartości potencjału korozyjnego również ustalały się po około 30 min. i mieściły się w zakresie $E_{kor} = -40 \div -20$ mV -TABELA 1. Krzywa polaryzacji anodowej dla tych próbek charakteryzowała się obecnością szerokiego zakresu pasywnego. Dla potencjałów z zakresu $E_{np} = +950 \div +990$ mV obserwowano gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego. Również dla tych próbek po zmianie kierunku polaryzacji anodowej obserwowano repasywację ich powierzchni - RYS. 5.

Przeprowadzone obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) umożliwiły ocenę topografii powierzchni stentu z naniesioną warstwą węglową. Badania wykazały obecność na powierzchni próbek warstwy składa-



RYS. 4. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. FIG. 4. Anodic polarization curve for wire of electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer.

showed that corrosion potential values were changing in range of $E_{corr} = +8 \div +20$ mV and were higher than obtained for electrolytically polished ones - Table1. Registered curves of anodic polarization point out on appearance of the wide passive region. Intensive increase of anodic current intensity has been observed at potentials $E_{np} = +1030 \div +1070$ mV. Changing of direction of specimens polarization caused rapid drop of anodic current intensity, what was the result of repassivation of specimens surface - FIG. 4.

Shaping the specimens with carbon layer in spiral form caused only a slight decrease of parameters relating to corrosion resistance. Measurements have shown that values of corrosion potentials for specimens in spiral form were E_{corr} = -50 ÷ -20 mV and were also higher than for electrolytically polished ones -TABLE 1. Increase of anodic current intensity has been then observed at Eng = +980 ÷ +1000 mV. After changing of polarization direction, also for these kind of specimens, the decrease of anodic current intensity, as a result of theirs repassivation, has been observed. Second stage of investigations was related to corrosion resistance of stents with electrolytically polished surface. passivated and coated with carbon layer in conditions worked out during the studies. The tests carried out showed that values of corrosion potentials were in range of $E_{corr} = 0$ ÷ +20 mV - TABLE 1. Increase of anodic current intensity during polarization of tested specimens has been registered at potentials ranges E_{np} = +1030 ÷ +1080 mV. Then after reaching value of anodic current intensity equal about 0,25 mA the direction of anodic polarization of specimens has been changed. This change caused rapid decrease of anodic current intensity, what was the result of repassivation of specimens surface. So prepared stents have been further expanded on a balloon (appropriate for implantation technique). The carried out measurements showed that for these specimens the corrosion potentials were in range of $E_{corr} = -30 \div -5$ mV and breakdown potentials in range $E_{np} =$ +980 ÷ +1020 mV - TABLE 1. In that case as well a sudden drop of current intensity on anodic polarization curves has been observed after changing of anodic polarization direc-





RYS. 5. Krzywa polaryzacji anodowej stentu wieńcowego rozprężonego na baloniku o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową próbka po badaniach zmęczeniowych.

FIG. 5. Anodic polarization curve for coronary stent expanded on balloon after fatigue tests - surface electrolytically polished, passivated and coated with carbon layer.



RYS. 6. Topografia warstwy węglowej naniesiona metodą rf PACVD: a - badany obszar 5 x 5 μ m, b - badany obszar 1 x 1 μ m FIG. 6. Topography of carbon layer deposited by rf PACVD method: a - analysed area 5x5 μ m, b - analysed area 1x1 μ m.

jącej się z ściśle przylegających do siebie kryształów - RYS. 6. Ponadto obserwacje wykazały ciągłość wytworzonej warstwy węglowej - RYS. 6b. W ramach tych badań oceniono również chropowatość powierzchni implantów z naniesioną warstwą. Mieściła się ona w zakresie 16,50 nm ÷ 20,35 nm -RYS. 7. Ponadto przeprowadzono liniową analizę rozwinięcia powierzchni warstwy. Wykazano, że maksymalne jej nierówności wzdłuż analizowanych linii mieszczą się w zakresie 75÷93 nm - RYS. 8.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania stanowią kontynuację prac prowadzonych w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach we współpracy ze Śląskim Centrum Chorób Serca w Zabrzu nad oceną przy-

...

tion.

Next the corrosion investigations of coronary stents with electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer and additionally after fatigue tests have been carried out. For so prepared specimens the values of corrosion potentials were established after about 30 min and varied in range of $E_{corr} = -40 \div -20$ mV - TABLE 1. Anodic polarization curves for these specimens were characterized by presence of the wide passive region on it. At potential values of range $E_{np} = +950 \div +990$ mV has been observed the intensive increase of anodic current density. As well for these specimens the repassivation of their surface has occurred after changing of polarization direction - FIG. 5.



RYS. 7. Analiza chropowatości warstwy węglowej. FIG. 7. Roughness analysis of carbon layer.



RYS. 8. Liniowa analiza rozwinięcia powierzchni warstwy węglowej. FIG. 8. Linear analysis of specific surface of carbon layer.

Observations carried out with the use of atomic force microscopy (AFM) enabled to evaluate topography of the stents surface coated with carbon layer. Investigations have shown on their surface the presence of layer consisting of crystals closely adhered one to another - FIG. 6. Moreover, the continuity of deposited carbon layer has been revealed - FIG. 6b. Within framework of these investigations the roughness of implants surface with layer deposited on has also been evaluated. It varied between $16,5 \pm 20,35$ nm - FIG. 7. Additionally linear analysis of surface development of layer has been performed. It has shown that its maximal unevenness along analysed lines are in range of 75 ± 93 nm - FIG. 8.

datności warstw pasywnej i weglowej do uszlachetnienia powierzchni stentów wieńcowych [25, 27÷30]. Przeprowadzone w pracy badania odporności korozyjnej wykazały przydatność warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych z uwagi na stosowaną technikę implantacji. Wytworzona warstwa pasywno-węglowa (warstwa pasywna + naniesiona warstwa weglowa) została poddana szczegółowym badaniom w warunkach in vitro. Uzyskane wyniki wskazują, że wytworzona warstwa w pełni zabezpiecza stent przed rozwojem korozji wżerowej. Badania wykazały, że warstwa pasywno-węglowa dwukrotnie zwiększa odporność stentów na korozję wżerową - TABELA 1.

Pozytywne rezultaty tych badań skłoniły autorów do przeprowadzenia testów in vitro w warunkach zmiennych cykli obciążeń, symulujących pracę serca. Przeprowadzone badania odporności korozyjnej stentów z naniesioną warstwą pasywną oraz węglową po testach zmęczeniowych (odpowiadających około 8 miesięcznej pracy implantów) wskazują, że uzyskane wartości parametrów opisujących odporność korozyjną stentów w nieznaczny sposób różnią się od uzyskanych dla implantów nie poddanych testom zmęczeniowym. Można zatem stwierdzić, że wytworzone warstwy na powierzchni stentów gwarantują im odporność na korozję również w warunkach zmiennych cykli obciążeń.

Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr 7 T08C 057 17 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Summary

The carried out investigations are continuation of the works concerning the evaluation of passive and carbon layer applied for improvement of coronary stents surface conducted in Institute of Engineering Materials and Biomaterials of Silesian University of Technology in Gliwice in cooperation with Foundation of Cardiac Surgery Development in Zabrze [25, 27÷30]. Corrosion resistance investigations performed in the work have revealed usefulness of carbon layer deposited on coronary stents surface with respect to applied technique of implantation. The passive - carbon layer (passive layer + carbon layer deposited) was subjected to detailed investigations in in vitro conditions. Results obtained in the work are pointing out that deposited layer protects fully the stent against pitting corrosion growth. As the tests have shown that the passive - carbon layer increases resistance of stents on pitting corrosion twice - TABLE 1.

Positive results of these investigations induced the authors to carry out the tests in vitro also in conditions of variable loading cycles which simulate heart's work. The corrosion investigations for stents with passive and carbon layer after fatigue tests (refering to about 8 months of implants working) are showing only a slight differences in values describing corrosion resistance in comparing to implants not submitted to fatigue tests. It can be therefore stated that passive-carbon layers deposited on stents surface guarantee them good corrosion resistance also in conditions of variable loading cycles.

Acknowledgements

Financial support from Polish Committee for Scientific Research, nr 7 T08C 057 17, is gratefully acknowledged.

Piśmiennictwo

[1] Brzostek T.: Stenty w chorobie niedokrwiennej serca. Kardiologia Polska 1996, 45, 541-546.

[2] Sigwart U., Puel J.et al.: Intraluminal stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty. N. Engl J. Med 1987, 316, 701-706.

[3] McKenna Ch., Camrud A., Sangiorgi G., Kwon H., Edwards W., Holmes D.: Fibrin-film stenting in a porcine coronary injury model: Efficacy and safety compared with uncoated stents. Journal of American College of Cardiolgy, 1998, 31, 1434-1438.

[4] Bertrand O., Sipehia R., Mongrain R., Rodes J. et al.: Biocompatibility aspects of new stent technology. Journal of American College of Cardiolgy, 1998, 32, 562-571.

[5] Lahann J., Klee D. et al.: Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999, 10, 443-448.

[6] Gunn J., Cumberland D.: Stent coatings and local drug delivery. European heart Journal, 1999, 20, 1693-1700.

[7] Christensen K., Larsson R. et al.: Heparin coating of the stent graft - effects on plateles, coagulation and complement activation. Biomaterials, 2001, 22, 4, 349-355.

[8] Weber N., Wendel H., Ziemer G.: Hemocompatibility of heparincoated surfaces and the role of selective plasma protein adsorption. Biomaterials, 2002, 23, 429-439.

[9] Lauto A., Ohebshalom M., Esposito M., Mingin J., Felsen D.: Self-expandable chitosan stent: design and preparation. Biomaterials, 2001, 22, 1869-1874.

[10] Colombo A., Stankovic G., Moses J.: Selection of coronary stents. Journal of American College of Cardiolgy, 2002, 40, 1021-1033

[11] Cifre J., Polo M., Sanchez G. et al.: Diamond Related Materials, 1995, 4, 798-801.

[12] Lappalainen R., Antila A., Heinonen H.: Clinical Orthopaedics and Related Research, 1998, 352, 118-127.

[13] Schroeder A., Francz G., Bruinink A., Hauert R.: Biomaterials, 2000, 21, 449-456.

[14] Linder S., Pinkowski W., Aepfelbacher M.: Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamon-like carbon coated surface. Biomaterials, 2002, 23, 767-773.

[15] Mitura S., Niedzielski P., Marciniak J. et al.: Diamond Related Materials, 1996, 5, 486-491.

16] Mitura S., Marciniak J., Niedzielski P., Paszenda Z.: Warstwy diamentowe na implantach dla traumatologii. Inżynieria Biomateriałów, 1999, 7-8, 65-72

[17] Koczy B., Marciniak J.: Inżynieria Biomateriałów, 2000, 11, 23-30

[18] Kaczmarek M., Tyrlik-Held J., Paszenda Z., Marciniak J.: Acta of Bioengineering and Biomechanics, 2001, vol. 3, suppl.1, 121-128. [19] Marciniak J., Paszenda Z., Mitura S., Niedzielski P., Nawrat G.: Polish Patent No. 181251.

References

34... BADANIA KOMPOZYTÓW WĘGLOWO-**KRZEMOWYCH** W WARUNKACH IN VITRO

TERESA GUMUŁA, STANISŁAW BŁAŻEWICZ

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

Streszczenie

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań właściwości biologicznych kompozytów otrzymanych z prekursorów polimerowych, jako możliwych materiałów implantacyjnych. Próbki kompozytowe otrzymano z żywic polisiloksanowych i włókien węglowych. Próbki następnie sieciowano i obrabiano cieplnie w temperaturze 1000°C w atmosferze ochronnej argonu. Tak otrzymane próbki przetrzymywano w płynie Ringera i przez okres 6 tygodni badano zmiany pH, a po 28 tygodniach mierzono ilość uwalnianego krzemu do płynu Ringera. Próbki poddano testom biologicznym polegającym na pomiarze przeżywalność mysich makrofagów linii J 774 w obecności próbek kompozytowych. Kompozyt węgiel-węgiel stanowił próbke odniesienia. Wyniki pomiarów zmian pH dla kompozytów zawierających w osnowie związek z układu Si-O-C nie przekraczają zakresu norm ustalonych dla biomateriałów, a uzyskane wyniki przeżywalności mysich makrofagów są wyższe dla tych kompozytów, w porównaniu do kompozytu węgiel-węgiel.

Słowa kluczowe: polisiloksany, prekursory ceramiczne, kompozyty węglowo-ceramiczne, Si-O-C, badania in vitro

Jednym z nowszych materiałów stosowanych w ortope-

dii jest kompozyt węgiel-węgiel (C/C). Implanty wykonane

z kompozytu C/C mają konkurencyjne właściwości w po-

równaniu do innych materiałów implantacyjnych: niski cię-

żar właściwy, podobieństwo właściwości mechanicznych do

właściwości mechanicznych kości. Można także projekto-

wać ich mikrostrukturę tak, aby naśladowały mikrostruktu-

rę kości. Biozgodność różnych rodzajów materiałów węglo-

wych zależy od metody otrzymywania. Pozostaje niewyja-

śnione, czy kompozyty węgiel-węgiel są inertne czy bioak-

tywne po implantacji [1]. Prowadzono badania nad wytrzy-

małością granicy kość - implant po 3 miesiącach implanta-

cji do kości królika. Wyniki otrzymane dla układu kość - C/C

porównywano z wynikami uzyskanymi dla układów kość -

hydroksyapat i kość - stalą nierdzewna. Siła zmierzona w

teście push-out potrzebna do wypchnięcia implantu C/C była

znacznie wyższa od implantu ze stali nierdzewnej ale niż-

sza niż dla hydroksyapatytu [2]. Drugą grupą materiałów

implantacyjnych stosowanych w ortopedii jest ceramika bio-

aktywna, której przedstawicielem jest bioszkło [3, 4]. Tworzy

ono naturalne połączenie między kością i implantem, a szyb-

kość odtwarzania tkanki kostnej w obecności bioszkła, w

........

...

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 34-37]

Wstęp

IN VITRO STUDY **OF CARBON-SILICON** COMPOSITES

TERESA GUMUŁA, STANISŁAW BŁAŻEWICZ

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

Abstract

Preliminary results on biological properties of polymer - derived composite materials as possible materials for implants are presented. The composite samples were obtained from polysiloxane resin precursors. The samples were cured and heat treated up to 1000°C in an inert atmosphere of argon. The prepared in such a way samples were immersed in Ringer's solution, and pH changes were monitored within the period of 6 weeks, followed by measurement of Si amount released after 28 weeks. The composites were subject to biological tests. As references, the carbon - carbon composites were used. These tests involved viability of J 774 line mouse macrophages in presence of the prepared composites. The results indicate that the pH variations meet the standards concerning biomaterials, and viability of the mouse macrophages is higher in comparison to pure C/C composites.

Keywords: polysiloxanes, ceramic precursors, carbon-ceramic composites, Si-O-C, in vitro studies

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 34-37]

Introduction

The use of carbon-carbon composites as orthopaedic implants has gained widespread interest over the past decade. These materials are concurrence properties in comparison to the other implant materials. Their major advantages for developing implant materials are low specific weight and similar mechanical properties to bone. Moreover, their microstructure can be designed close to the microstructure of bone. The biocompatibility of various carbon materials depends on their preparation method. However, the unexplained still problem of carbon biomaterials is concerned to their biological behaviour; whether they are inert or bioactive in living body [1]. Investigations on the junction strength of bone - implant system in rabbit, after 3 months implantation were made. The junctions of three systems were analysed, namely bone - C/C, bone - hydroxyapatite and bone - steel [2]. The push- out test showed that the force for C/C composite was significant higher that that for stainless steel, but lower as compared to hydroxyapatite implant. Another group of implant materials for orthopaedy is bioglass - based bioactive ceramics [3, 4]. It creates the natural connection between the bone and implant, and the rate of regeneration of the osseous tissue in presence of bioglass, in comparison to other materials, is the most effective [3, 4, 5]. This can be attributed to the presence of Si-O in the structure of composite matrix.

Bioglasses are fabricated by melting of glass composition

porównaniu do innych materiałów, jest największa [3,4,5]. Związane jest to z obecnością wiązań Si-O.

Bioszkła otrzymuje się stapiając zestaw szklarski w temperaturze ok. 1450°C. Zastosowanie polimerowych prekursorów polisiloksanowych do otrzymania materiałów zawierających wiązania Si-O jest nowym sposobem. Kontrolowana obróbka cieplna takich polimerów pozwala na otrzymanie, w zależności od rodzaju użytego prekursora, warunków obróbki cieplnej - temperatury i szybkości ogrzewania, materiałów o zróżnicowanych właściwościach. Zmienia się ich skład chemiczny - po obróbce cieplnej usieciowanych żywic w temperaturze 1000°C powstają amorficzne materiały o różnych stosunkach ilościowych Si:O [6-9].

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań in vitro kompozytów otrzymanych z prekursorów polisiloksanowych jako możliwych, bioaktywnych materiałów implantacyjnych, przeznaczonych do rekonstrukcji tkanki kostnej. W celu zapewnienia specyficznych funkcji proponowanego materiału, kompozyt zbudowany był z dwóch składników - odpowiednie parametry mechaniczne nowego materiału kompozytowego powinny zapewniać włókna węglowe, a bioaktywność powinna wynikać z obecności wiązań Si-O w amorficznej osnowie kompozytu.

Materiały i metody

Do otrzymania kompozytów wykorzystano włókna weglowe T-300 (Torayca) oraz trzy rodzaje żywic polimetylofenylosiloksanowych L 150 X, L 901 i L 4102 produkcji czeskiej (Lucebni zavody, Kolin, Republika Czeska). Żywice stanowiły substraty do wytworzenia osnów kompozytów. Na podstawie wcześniej wykonanych badań XRD i FTIR stwierdzono, że produktami obróbki termicznej tych żywic w 1000°C są amorficzne materiały Si-O-C, różniace sie stosunkiem Si:O:C [6-9]. Kompozyty o jednokierunkowym wzmocnieniu (1D) otrzymywano metodą ciekłej impregnacji. Kompozyty sieciowano i poddawano obróbce cieplnej w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1000°C przez 210 minut (średnia szybkość grzania 5°C/min). Tak otrzymane kompozyty charakteryzowały się porowatościa otwartą rzędu 20-25%. Stosując takie same warunki jak dla kompozytów, obrabiano cieplnie czyste żywice L 901 i L 4102. Te próbki nie posiadały porowatości otwartej. Dodatkowo, otrzymano kompozyt węgiel-węgiel (C/C), którego prekursorem osnowy była żywica fenolowo-formaldehydowa. Kompozyt C/ C stanowił próbke odniesienia.

W celu przeprowadzenia badań w warunkach in vitro, próbki kompozytowe umieszczono w roztworze Ringera (stosunek masy próbki do objętości roztworu 1/100, temperatura przetrzymywania próbek w roztworze 37°C). Badano zmiany pH roztworów, w których przetrzymywano próbki kompozytowe, w ciągu 42 dni. Po upływie 28 tygodni mierzono ilość uwolnionego krzemu do roztworów Ringera z próbek kompozytowych i z próbek czystej żywicy po obróbce cieplnej (metoda ICP). Próbki poddano testom biologicznym - mierzono przeżywalność mysich makrofagów linii J 774 po 7 dniach.

Dyskusja wyników

Na RYS. 1 przedstawiono zmiany pH roztworów Ringera w funkcji czasu.

Wyniki pomiarów zmian pH dla kompozytów zawierających krzem nie przekraczają zakresu norm ustalonych dla biomateriałów (dane pomiarowe według normy powinny zawierać się w zakresie pH 4,0-7,0).

Na kolejnym RYS. 2 zestawiono ilości uwolnionego krze-

at about 1450°C. To obtain similar structures containing Si-O bonds in biomaterial new ways are developed. These methods depend on the use of polysiloxane precursors. Controlled heat-treatment of such polymers allows obtaining materials of diverse properties, depending on the kind of used precursor, conditions of heat-treatment - the temperature and the heating rate. Upon heat treatment their chemical composition changes; after heat-treatment of the cured resins to 1000°C the precursor is transformed into amorphous phase of different quantitative ratios of Si:O [6-9].

In this work preliminary results of in vitro study of polysiloxane - derived composite materials as possible, bioactive implant materials, designed to reconstruction of osseous tissue are shown. In order to assure specific biological and mechanical functions of the proposed biomaterial, the composites consisted of two constituents - suitable mechanical parameters of new composite materials should be assured by carbon fibres as reinforcement, whereas bioactivity should result from the presence of Si-O bonds in amorphous composite matrix.

Materials and methods

To prepare the unidirectionally reinforced composites the following components have been used:

- carbon fibres T -300 (Torayca Corp.)

three types of polysiloxane resins: L 150 X, L 901 and L 4102, producer - Lucebni zavody, Kolin, Czech Republic).
The resins were used as precursors of composite matrices.
phenol-formaldehyde resin for C/C matrix precursor

Our previous investigations on the structure of the polymeric residue during thermal treatment by means of XRD and FTIR have demonstrated that amorphous phases containing Si-O-C bonds are formed at 1000°C. Depending on the type of polysiloxane polymer the pyrolysed residues varied in the Si:O:C ratios [6-9]. In this work the composite samples were obtained using unidirectional (1D) prepreg tape technique and liquid impregnation of the resin. The prepreg were air dried to remove the solvent content. The sheets cut from the prepreg tape were unidirectionally stacked in a mold. The stacked layup was cured at 150°C for 210 minutes under pressure. The cured samples were then heat-treated to 1000°C in an argon atmosphere at an average rate of 5°C / min, followed by cooling to room temperature. As a reference material, C/C composites (without silicon) were prepared by similar method of preparation. Phenol - formaldehyde resin was applied to prepare the prepreg tape for C/C composites.

In vitro test was performed using Ringer's solution; the samples were placed in the solution (volume ratio of the sample to the solution was 1/100) and kept at 37°C for 42 days. Variations of pH with the time were registered. The amount of silicon released from the sample to the solution, measured by IPC method was determined after 28 days. This test was also performed for pure cured and heat treated resins (without carbon fibres). Biological test (viability of J 774 line mouse macrophages after 7 days) conformed essentially to the standard tests in vitro for biomaterials.

Discussion of results

The changes of the pH of Ringer's solution in function of time are shown in FIG. 1.

The pH variations of the silicon - contained composites do not exceed the range of standards relevant to biomaterials (the measuring values according to standard should contain in the range of pH from 4.0 to 7.0).





mu do roztworu Ringera z próbek kompozytowych i z próbek czystej żywicy po obróbce cieplnej, po upływie 28 tygodni.

Jak widać z zamieszczonych diagramów, w przypadku próbek czystej żywicy obrabianej cieplnie, krzem praktycznie nie jest uwalniany do roztworu Ringera. Może to świadczyć o trwałości tego materiału w badanym roztworze symulującym środowisko biologiczne. W przypadku próbek kompozytowych krzem jest uwalniany do roztworu w różnych ilościach w zależności od rodzaju prekursora polimerowego. Obecność krzemu w roztworze może świadczyć o możliwej reakcji chemicznej osnowy kompozytu z jonami zawartymi w płynie Ringera. Z drugiej strony, nie można tutaj wykluczyć przechodzenia drobin samej osnowy do roztworu, które nastepnie identyfikowane są metodą ICP jako jony krzemu. Ponieważ nie obserwuje się reakcji chemicznej krzemu z pozostałości po obróbce termicznej czystego polimeru, bardziej prawdopodobnym mechanizmem przechodzenia krzemu do roztworu jest wymywanie z kompozytu cząstek osnowy. Potwierdzają to dane dotyczące porowatości badanych kompozytów po obróbce termicznej. Jak to wynika z zamieszczonych parametrów mikrostrukturalnych udział porów otwartych w osnowie kompozytowej jest znaczny, w przeciwieństwie do czystej żywicy, która nie zwiera takich porów. Ponadto same próbki kompozytowe charakteryzowały się duża kruchością, co powodowało wykruszanie się drobin w trakcie preparatyki.

100 75 68 75 40 50 25 0 C/C C/L 150 X C/L 4102 C/L 901

Na RYSUNKU 3 przedstawiono przeżywalność makrofagów mysich w obecności próbek kompozytowych.

RYS. 3. Przeżywalność mysich makrofagów linii J 774 po 7 dniach (dokładność +/- 5%). FIG. 3. Viability of line J 774 mouse macrophage after 7 days (resolution +/- 5%).



RYS. 2. Ilość uwalnianego krzemu do roztworów Ringera z próbek:

a) w odniesieniu do objętość roztworu, b) w odniesieniu do masy początkowej próbki FIG. 2. Silicon concentration in Ringer's solution released from the samples:

a) referred to volume of solution, b) referred to initial weight of a sample

The amount of silicon released from the composite samples and from pure cured resin to Ringer's solution, after 28 weeks immersion are gathered in FIGURE 2. As it indicates from the diagram, in the case of pure resin - based samples Ringer's solution is practically free of silicon. This suggests that the materials studied are resistant in simulated biological environment solution. In the case of composite samples silicon is released to the solution in different quantities depending on kind of polymer precursor. The presence of silicon in solution can testify possible chemical reaction of composite matrix with the ions from Ringer's solution. On the other hand, the process of migration of small particles from brittle matrix into solution cannot be excluded. Such particles are identifying as silicon ions by means of ICP method. Based on these results more probable mechanism is detaching debris from porous matrix of composites into solution than typical chemical reaction of silicon - containing structure of heat treated composites with Ringer's solution. Such a mechanism is confirmed by the results of porosity of composite samples after thermal processing. Following the measurements of the microstructural parameters gathered above, the open pore fraction in the composite matrix is significant, contrary to pure resin that does not contain any open porosity. Moreover, only composite samples are characterized by high brittleness, which caused crumbling away the particles in the course of preparative treatment

The viability of the mouse macrophages in presence of the composite samples is shown in the figure 3. The obtained values of viability of the cells in presence of silicon contained composites are distinctly higher in comparison to carbon - carbon composite. Because C/C composite is known to be highly biocompatible, the higher values of cells Uzyskane wartości przeżywalności komórek dla kompozytów zawierających krzem są wyraźnie wyższe w porównaniu do kompozytu węgiel-węgiel. Ponieważ kompozyt C/C uznawany jest jako materiał o bardzo dobrej biozgodności, wyższe wyniki przeżywalności kompozytów otrzymanych z prekursorów polisiloksanowych mogą świadczyć o potencjalnie dobrej tolerancji biologicznej kompozytów wykonanych z prekursorów polisiloksanowych. Jednakże ich zastosowanie jako biomateriałów na implanty dla chirurgii kostnej wymaga dalszych prac nad uzyskaniem kompozytów bardziej zwartych, a także dalszych badań w warunkach in vitro i in vivo. Niezbędne jest zastosowanie innych metod wytwarzania kompozytów dla uzyskania mniejszej porowatości próbek w fazie wstępnego formowania, a także zastosowania techniki impregnacji porowatej matrycy po procesie obróbki cieplnej.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wstępna ocenę materiałów kompozytowych jako potencjalnych biomateriałów dla chirurgii kostnej. Przeprowadzono ocenę tych materiałów w środowisku płynu Ringera i ich wpływ na przeżywalność makrofagów mysich. Badania wykazały, że materiały te nie zmieniają zasadniczo pH płynu Ringera i spełniają wymogi normowe. Badana przeżywalność makrofagów linii J 779 po 7 dniach kształtowała się na poziomie od 68 do 82%, w zależności od rodzaju prekursora matrycy kompozytu. Była ona wyższa niż przeżywalność dla próbek referencyjnych kompozytu C/C, uznawanego jako biozgodny. Ujemną cechą badanych kompozytów był stosunkowo wysoki poziom stężenie krzemu wypłukiwanego z osnowy kompozytowej, co wskazuje na konieczność poprawienia metody ich wytwarzania.

Podziękowania

Praca finansowana z grantu PBZ/KBN/13/TO8/99.

viabilities obtained for polysiloxane - based composites can testify about potential for their good biological tolerance. However, their use as the biomaterials for bone surgery implants requires further investigations to improve their compactness and on further in vitro and in vivo behavior. Development of different methods of preparation of such composites regarding their low porosity during preliminary molding and the use of a method of impregnation of porous matrix after heat treatment process are also required.

Summary

Preliminary evaluation of composite materials as potential biomaterials for bone surgery was shown. These materials were tested in Ringer solution, and their influence on viability of mouse macrophages was assessed. Investigation has shown, that the materials do not it alter the pH of Ringer solution and fulfill the requirements for biomaterial standards. The studied viability of mouse macrophages of line J 774 after 7 days contact with the samples reached the level from 68 to 82 %, depending upon the kind of matrix precursor of the composites. This parameter was higher than viability determined for the reference sample of C/C composite being biocompatible. The undesirable effect of the studied composites was high concentration level of silicon rinsed-out form the matrix. This disadvantage should be improved by optimization of polymer infiltration and pyrolysis processing of porous matrix of composite.

Acknowledgements

This work was supported by Polish State Committee for Scientific research (project no. PBZ/KBN/13/TO8/99).

Piśmiennictwo

[1] Lewandowska-Szumieł M., Komenhłopek J.: Interaction Between Carbon Composites and Bone after Intrabone Implantation, J. Biomed Mater Res, 48 (1999) 289-296.

[2] Lewandowska-Szumieł M., Komender J., Gorecki A., Kowalski M.: Fixation of carbon reinforced carbon composite implanted into the bone, J Mater Sci Mater Med., 8 (1997), 485-488.

[3] Hench L.L.: Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, J. Biomed Mater Research, 41 (1998) 511-518.

[4] Oonishi H., Hench L.L., Wilson J., Sugihara F., Tsuji E., Kushitani S., Iwaki H.: Comparative bone growth behavior in granules of bioceramic materials of various sizes, J. of Biomat. Res, 44 (1999) 31-43.

[5] Błażewicz S., Stoch L.: Biomateriały, Tom VI edycji Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, Warszawa 2003.

References

[6] Brus J., Kolar F., Machovic V., Svitilova J.: Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly(methylsiloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors. Journal of Non-Crystalline Solids 289 (2001) 62-74.

[7] Kolar F., Svitilova J., Machovic V.: Transformation of polymethylphenylsiloxanes to silicon oxycarbide glasses, Acta Montana ser. B, 12-126 (2002) 27-34.

[8] Machovic V., Kolar F., Svitilova J., Matejka P., Mizera J., Maxiner J.: Structural characterization of the free carbon phase of silicon oxycarbides produced by polysiloxane pyrolysis, Acta Montana ser. B, 12-126 (2002) 35-46.

[9] Gumuła T., Paluszkiewicz C., Błażewicz M.: Structural characterization of polysiloxane - derived phases produced during heat treatment, J. Mol. Struct. (w druku).

BI MATERIAŁOW

UWALNIANIE

.37

Z NOWEGO KOPOLIMERU BLOKOWEGO – BADANIA IV VITRO

PIOTR PROWANS

KLINIKA CHIRURGII OGÓLNEJ I CHIRURGII REKI PAM W SZCZECINIE

Słowa kluczowe: kopolimer, wszczepy, uwalnianie leków.

[Inżynieria Biomateriałów 34, (2004), 38-41]

Wstęp

Jednym problemów związanym z wszczepianiem biomateriałów do tkanek człowieka jest ich zakażenie. Jako zabezpieczenie przed tym groźnym powikłaniem proponuje się między innymi połączenie tworzywa z antybiotykiem, który uwalniając się do tkanek istotnie zmniejsza ryzyko kolonizacji drobnoustrojami. Do profilaktyki wykorzystuje się antybiotyki o szerokim spektrum działania zabezpieczające przed możliwie dużą ilością drobnoustrojów [1]. W naszym doświadczeniu wykorzystano gentamycynę z uwagi na dobrze poznane właściwości fizykochemiczne i farmakokinetyczne, a także dostępny na rynku reagent do oznaczania stężenia gentamycyny w płynach. Celem pracy było oznaczenie krzywej uwalniania gentamycyny z nowego kopolimeru blokowego w środowisku zasadowym obojętnym i kwaśnym.

Materiał i metoda

Próbki multiblokowego poli(alifatyczno/aromatycznegoestru) (PED) [2] zawierającego 26% wag. tereftalanu butylenu oraz 74% wag. dimeryzowanego kwasu tłuszczowego w postaci pałeczek długości 10 mm i średnicy 2,5 mm umieszczano na 24 godziny w wodnym roztworze gentamycyny o stężeniu 40 mg w 1ml i temperaturze 37°C. Następnie próbki umieszczano pojedynczo w probówkach zawierających 5ml wodnego roztworu 0.9% NaCl buforowanego do pH 6,4, 7,4 i 9 o temperaturze 37°C. Probówki umieszczano w termostatowanej łaźni wodnej; clpan water bath shaker typ 357. Z poszczególnych próbek pobierano po 100 mikro-l. płynu po 15 min, 30, 45, 60 90, 120, 240, 720 oraz po 24 h i 48 h. Doświadczenie powtórzono 3 razy.

RYSUNKI 1-3 przedstawiają krzywe uwalniania w za-

leżności od wartości pH. Z wykonanych pomiarów wynika,

że już po 15 minutach dochodziło do szybkiego wzrostu

steżenia gentamycyny. Następnie w kolejnych minutach ob-

serwowano niewielki spadek a następnie wzrost stężenia,

który osiągał wartość maksymalną między 1 a 2 godziną

doświadczenia. Niewielki spadek stężenia gentamycyny w

środowisku zasadowym i obojętnym obserwowano po 24

godzinach, a następnie powrót do wcześniejszego stęże-

nia w 48 godzinie doświadczenia. W środowisku kwaśnym

niewielki spadek stężenia gentamycyny obserwowano po 12 godzinach a następnie powolny wzrost do wartości znacz-

Wyniki

BIOMATERIALOW

RELEASE OF GENTAMYCIN FROM NEW COPOLYMER – IN VITRO STUDY

PIOTR PROWANS

CLINIC OF GENERAL AND HAND SURGERY POMERANIA MEDICAL UNIVERSITY IN SZCZECIN

Key words: copolymer, implant, drug release.

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 38-41]

Introduction

Infection is one of the problems in implantation of biomaterials to the human tissues. As a protection to this dangerous complication, the idea of connection of the material with antibiotic, which diffuses to surrounding tissues is applied to decrease the risk of microorganisms' colonization. A board-spectrum of antibiotics is used in prophylaxis to protect possibly large number of bacteria [1]. In our research we used gentamycin due to well-known pharmacocinetic and physicochemical properties and also easy accessible on market reagent for titration of gentamycin in body liquids. The aim of the work was to evaluate the curve of gentamycin release from new block-copolymer in different pH.

Material and method

Samples of multi-block poly(aliphatic/aromatic-ester) [2] containing 26 wt% poly(butylene terephthalate) and 74 wt% dimer fatty acid in form of rods of 10 mm in length and 2,5 mm in diameter were placed for 24 hours in an aqueous gentamycin solution of concentration of 40mg in 1ml and temperature 37°C. Then, each single rod was placed in test tube containing 5ml of aqueous 0.9% NaCl solution buffered to pH 6.4, 7.4, and 9.0 in temperature 37°C. Tubes were placed in water bath shaker type 357. 100 microliter of liquid was taken from each tube after 15, 30, 45, 60 90, 120, 240, 720 minutes, as well as after 24h and 48 h. Experiments were repeated 3 times.

Results

FIGURES 1-3 show gentamycin release curve in different pH. It can be seen from executed measurements, that gentamycin reaches high concentration already after 15 minutes. Then, in next several minutes small decrease was observed and then an increase of concentration, achieving maximum value between 1st and 2nd hour of experiment. Small decrease of concentration in basic and neutral environment (pH 9 and pH 7.4) was observed after 24 hours, and then it increased to earlier concentration at 48 hour. In acidic environment (pH 6.4) small decrease of concentration was observed after 12 hours and then slow rise to considerably high value than in basic and neutral environment. (FIG. 1, 2, 3).



RYS. 1. Uwalnianie gentamycyny z kopolimeru blokowego przy pH 9,0. FIG. 1. Release of gentamycin from block





RYS. 2. Uwalnianie gentamycyny z kopolimeru blokowego przy pH 7,4. FIG. 2. Release of gentamycin from block copolymer at pH 7.4.

nie przekraczających uzyskane w środowisku zasadowym i obojętnym. (RYS. 1, 2, 3).

Dyskusja

Uwalnianie antybiotyku z wszczepianych do tkanek biomateriałów uzależnione jest od wielu czynników. Struktura materiału i budowa chemiczna wpływa na rodzaj wiązań z antybiotykiem oraz na trwałość połączenia. Na szybkość uwalniania antybiotyku wpływa także pH tkanek, działanie enzymów ustrojowych, przepływ płynu tkankowego [3, 4, 5, 6]. Do celów klinicznych najbardziej przydatne jest uwalnianie antybiotyku ze stałą prędkością zapewniającą przez długi czas stężenie przewyższające minimalne stężenia hamujące (MIC) w bezpośrednim sąsiedztwie wszczepu. Zapewnia to efektywną ochronę przed zakażeniem. Gwałtowne uwalnianie powodujące zbyt wysokie steżenia antybiotyków mogą powodować uszkadzanie tkanek, hamowanie funkcji komórek odpornościowych [1]. Analizując uzyskane wyniki można wnioskować, że gentamycyna uwalnia się z kopolimeru gwałtownie w pierwszych minutach. W przy-



RYS. 3. Uwalnianie gentamycyny z kopolimeru blokowego przy pH 6,4.

FIG. 3. Release of gentamycin from block copolymerat pH 6.4.

Discussion

Antibiotic release from grafted implant to tissues depends from many factors. Structure and chemical composition of biomaterial influences kind of bonds with antibiotic as well as durability of connection. Various factors influences speed of antibiotic release including pH of tissues, constitutional enzymes action or local liquid perfusion [3, 4, 5, 6]. For medical purposes, the most useful is release of antibiotic with constant rate assuring stable concentration exciding minimum inhibitory concentration (MIC) for a long time in direct surrounding of implant. It assures an effective protection against infection. Rapid release giving too high concentrations of antibiotics can cause damage of tissues, inhibition of immune cells [1]. Analyzing results it is possible to conclude, that gentamycin has violently rapid release in first minutes. In case pH 7.4 and 9.0 considerable decrease of concentration was observed after 24 hours, which maintained stable in next day. It is possible that decrease of concentration was caused by aminolysis of bonds in antibiotic-polymer complex. Such effect was not observed at pH 6.4 were gentamycin concentration constantly grew up. In acidic environment we can expect an autocatalytic reactions leading to increase of-COOH groups concentration of copolymer, which react with NH₂ groups of gentamycin creating stable amide bonds. Experiment demonstrates that low pH could increase release of gentamycin in final stage. In infected tissues pH drops, therefore an increase of gentamycin release from copolymer is very attractive property. It is necessary to keep in mind, that conditions in vitro give only guidance for in vivo research. Evaluation of gentamycin release from implanted copolymer to living tissues demands completing of separate tests on animals.

Acknowledgements

This work was financed in frame of KBN project No. 4T09B 10822.

padku pH 7,4 i 9 zaobserwowano znaczny spadek stężenia po 24 godzinach, który wyrównywał się w następnej dobie. Być może spadek stężenia był spowodowany aminolizą wiązań w antybiotyku. Efektu tego nie obserwowano dla pH 6,4 a stężenie uwolnionej gentamycyny stale wzrastało. W środowisku kwaśnym możemy spodziewać się autokatalitycznego wzrostu stężenia grup -COOH kopolimeru, które dobrze reagują z grupami NH2 gentamycyny tworząc stabilne ugrupowania amidowe. Z wykonanego doświadczenia wynika, że niskie pH może zwiększać uwalnianie gentamycyny w końcowej fazie. W tkankach objętych infekcją pH obniża się, więc zwiększenie uwalniania gentamycyny z kopolimeru jest jak najbardziej porządne. Należy pamiętać, że warunki in vitro dają tylko podstawy do określenia przebiegu badanych zjawisk w organizmie żywym. Ocena uwalniania gentamycyny z kopolimeru wszczepionego do tkanek wymaga przeprowadzenia oddzielnego doświadczenia na zwierzętach.

Podziękowania

40

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr 4T09B 10822.

References

 Bielawski J.: Miejscowa aplikacja antybiotyków w chirurgii urazowo-ortopedycznej. Materiały konferencji naukowo-szkoleniowej, Sosnówka Góra 12-13 kwietnia (1991), 15-102.

[2] El Fray M., Słonecki J.: Multiblock copolymers consisting of polyester and polyaliphatic blocks, Angew. Makromol. Chem, 234, (1996), 103-109.

[3] Grzybowski J., Antos-Bielska M., Ołdak E., Trafny E.: Release of antibiotics from collagen dressing. Polimers in Medicine, T 28, Nr 3-4, (1997), 3-9.

 [4] Kwok C.S., Wan C., Hendricks S., Bryers J.D., Horbett T.A., Ratner D.: Design of infection-resistant antibiotic-releasing polymers:
 I. Fabrication and formulation. Journal of Controlled Release, 62, (1999), 289-299.

[5] Radin S., Ducheyne P., Kamplain T., Tan B.H.: Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. I. Synthesis, characterization, and in vitro release. Journal of Biomedical Materials Research, 57, 2, (2001), 313-320.

BI MATERIAŁÓW

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 grafki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

- przeglądowego 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.

Pismiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w na- wiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skrótów 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 nadyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo - Hutnicza

Katedra Biomateriałów

30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3 fax. (48-12) 617-33-71 tel. (48-12) 617-22-39

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 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

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

Opłata

Cena jednego numeru - 15 PLN

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials" AGH University of Science and Technology Department of Biomaterials, Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland fax. (48-12) 617-33-71, tel. (48-12) 617-22-39 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 - 15.00 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. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

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

BIOACTIVE CARBON-CERAMIC COMPOSITES

Jan Chłopek

AGH, University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics

Department of Biomaterials

Cracow, Poland

Abstract

Bioactive carbon-ceramic composites may constitute a new group of materials that combine bioactivity of calcium phosphates (HAP, TCP) or bio-glass, and the mechanical properties of carbon-carbon composites, comparable to those of natural bone tissue. Both mechanical and biological properties of these composites are affected by the type and the way of introducing the bioactive particles. The presence of bioactive phases in the examined composites considerably enhances their ability of bonding with bone tissue, while their mechanical properties remain at the level typical for carbon-carbon composites. These observations create good prospects for development of multifunctional implants designated mainly for bone surgery.

[Engineering of Biomaterials, 34,(2004),3-5]

WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTU METODĄ PLD NA AZOTOWANYCH STOPACH TYTANU

Jerzy Robert Sobiecki*, Waldemar Mróz**, Tadeusz Wierzchoń*

*Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska ul.Wołoska 141, 02-507 Warszawa

**Instytut Optoelektroniki Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania dotyczące wytwarzania warstw kompozytowych typu azotowana warstwa dyfuzyjna na stopie tytanu i powłoka hydroksyapatytu wytworzona metodą ablacji laserowej. Stwierdzono, że temperatura procesu azotowania wpływa na topografię powierzchni wytworzonej dyfuzyjnej warstwy co może mieć wpływ na przyczepność powłoki hydroksyapatytu. Wygrzanie w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C powoduje radykalną zmianę topografii powierzchni naniesionej powłoki. Wzrasta udział fazy krystalicznej co jest korzystne w stosowaniu tych powłok w implantach kostnych. [Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004),6-8]

PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE COATINGS ON NITRIDED TITANIUM ALLOYS BY THE PLD METHOD

Jerzy Robert Sobiecki*, Waldemar Mróz**, Tadeusz Wierzchoń*

*The Faculty of Materials Science and Engineering Warsaw University of Technology Wołoska 141, 02-507 Warsaw

**The Institute of Optoelectronics Military Technical Academy, Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw.

Abstract

The paper presents the investigation relating to the production of composite layers of the type: nitrided diffusion layer on a titanium alloy and hydroxyapatite coating formed thereon by the laser ablation method. It has been found that the temperature of the nitriding process affects the topography of the diffusion layer produced, this having an effect on the adherence of the hydroxyapatite coating. A prolonged treatment at 600°C in air leads to a marked change in the topography of the surface of the coating produced. The proportion of the crystalline phase increases, this being favourable from the viewpoint of the application of these coatings in bone implants.

[Engineering of Biomaterials, 34,(2004),6-8]

ANALIZA STANU PRZEMIESZCZEŃ I ODKSZTAŁ CEŃ KOŚCI PISZCZELOWEJ DLA RÓŻNYCH MODELI MATERIAŁU TKANKI KOSTNEJ Krzysztof Ścigała, Tomasz Niciński Zakład Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej, Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej [Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004),9-13] ANALYSIS OF DISPLACEMENT AND STRAIN DISTRIBUTION OF TIBIA BONE FOR VARIOUS MATERIAL MODELS OF BONE TISSUE Krzysztof Ścigała, Tomasz Niciński Division of Biomedical Engineering and Experimental Mechanics, Institute of Machine Design and Operation Wrocław University of Technology [Engineering of Biomaterials, 34,(2004),9-13]

NOWE POLIESTROWE BIOMATERIAŁY ELASTOMEROWE Mirosława El Fray Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Szczecin [Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004),14-15] NOVEL POLYESTER ELASTOMERIC BIOMATERIALS Mirosława El Fray Technical University of Szczecin, Polymer Institute, Szczecin [Engineering of Biomaterials, 34,(2004),14-15]

WPŁYW WYPEŁNIACZY STOMATOLOGICZNYCH MATERIAŁÓW KOMPOZY-TOWYCH NA ICH NIE-PRZEPUSZCZALNOŚĆ DLA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO Joanna Karaś, Lidia Ciołek Instytut Szkła i Ceramiki [Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004),16-18] EFFECT OF COMPOSITE DENTAL FILLING MATERIALS on THEIR RADIOOPACITY TO X-RAY RADIATION PROPERTIES Joanna Karaś, Lidia Ciołek Institute of Glass and Ceramics (ISC), Warsaw [Engineering of Biomaterials, 34,(2004),16-18]

ZASTOSOWANIE TECH-NIK ANALIZY OBRAZU DO ILOŚCIOWEJ OCENY PRZEBIEGU DEGRADA-CJI POLIURETANÓW BIOMEDYCZNYCH Joanna Ryszkowska, Monika Bil Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS TECHNIQUES FOR QUANTIATIVE ESTIMATION OF DEGRADATION PROCESS OF POLYURETHANES Joanna Ryszkowska, Monika Bil Warsaw University of Technology, Faculty of Material Science and Engineering [Engineering of Biomaterials, 34,(2004),18-21]

ZASTOSOWANIE ŻELU BOGATOPŁYTKOWEGO JAKO BIOMATERIAŁU STYMULUJĄCEGO PROCESY REGENERACJI I REPARACJI TKANEK Tomasz Bielecki*, Tadeusz Szymon Gaździk*,

Agata Cieślik-Bielecka**, Tadeusz Cieślik**

*Katedra i Oddział Kliniczny Ortopedii,

Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

**I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej, Śląska Akademia Medyczna, Zabrze Słowa kluczowe: regeneracja tkanki kostnej, surowica bogatopłytkowa, PRP, koncentrat płytek krwi, ubytki kostne, żel

APPLICATION OF THE PLATELET RICH PLASMA AS BIOMATERIAL stimulating TISSUE REGENERATION AND REPARATION PROCESSES

Tomasz Bielecki*, Tadeusz Szymon Gaździk*,

Agata Cieślik-Bielecka**, Tadeusz Cieślik**

*Department and Clinic of Orthopaedics

Silesian Medical University, Sosnowiec

**I Department and Clinic of Maxillo-Facial Surgery, Silesian Medical University, Zabrze Key words: bone regeneration, platelet rich plasma, PRP, platelets concentrate, bone losses, gel

[Engineering of Biomaterials, 34,(2004)22-25]

BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STENTÓW WIEŃCOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM SPECYFIKI UKŁADU NACZYŃ WIEŃCOWYCH

Z. Paszenda*, J. Tyrlik-Held*, Z. Nawrat**,

J. Żak***, K. Wilczek****

*Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

**Pracownia Biocybernetyki, Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, ul. Wolności 345a , 41-800 Zabrze

***Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska,

ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice

****Śląskie Centrum Chorób Serca,

Śląska Akademia Medyczna, ul. Szpitalna 2, 41-800 Zabrze

Streszczenie

W pracy zbadano przydatność warstwy pasywno-węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo dla potrzeb kardiologii zabiegowej. W szczególności przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową w sposób uwzględniający technikę implantacji. Przydatność warstwy oceniano również w warunkach zmiennych cykli obciążeń. Dla potrzeb pracy wykonano stanowisko do badań zmęczeniowych stentów symulujące pracę serca. Badania zmęczeniowe prowadzono przez okres 3 miesięcy w środowisku płynu fizjologicznego Tyrode'a z częstotliwością 180 cykli na minutę. Po zakończeniu badań implanty poddano również ocenie odporności korozyjnej. Ponadto zbadano topografię warstwy węglowej stosując metodę mikroskopii sił atomowych. Uzyskane w pracy wyniki wskazują na przydatność wytworzonej warstwy pasywno-węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych.

Słowa kluczowe: stenty wieńcowe, warstwa pasywno-węglowa, stale Cr-Ni-Mo, badania korozyjne, badania zmęczeniowe, mikroskopia sił atomowych

[Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004)26-33]

CORROSION RESISTANCE INVESTIGATIONS OF CORONARY STENTS WITH REGARD TO SPECIFICITY OF CORONARY VESSELS SYSTEM

Z. Paszenda*, J. Tyrlik-Held*, Z. Nawrat**, J. Żak***, K. Wilczek**** *Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland **Biocybernetics Laboratory, Foundation of Cardiac Surgery Development,

ul. Wolności 345a, 41-800 Zabrze, Poland

***Department of Chemistry, Silesian University of Technology, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Poland

**** Silesian Centre for Cardiac Diseases, Silesian Medical Academy, ul. Szpitalna 2, 41-800 Zabrze, Poland

Abstract

In the work the usefulness of passive-carbon layer deposited on surface of coronary stents made from Cr-Ni-Mo steel has been investigated. Particularly, investigations of pitting corrosion resistance in conditions which are taking into consideration the technique of stents implantation have been carried out. Usefulness of the layer has also been evaluated in conditions of changing of cyclic loading. Special device for fatigue tests of the stents was made for better simulation of heart's work. Fatigue tests were carried out by 3 months in Tyrode's physiologic solution with frequency of 180 cycles per minute. After finishing that investigations the corrosion resistance tests of the implants have been additionally performed. Moreover, the topography of carbon layer by the use of atomic force microscopy method has been investigated. The obtained results have pointed out on the usefulness of passive-carbon layer for quality improvement of coronary stents surface.

Keywords: coronary stents, passive-carbon layer, Cr-Ni-Mo steel, corrosion investigations, fatigue tests, atomic force microscopy

[Engineering of Biomaterials, 34,(2004)26-33]

BADANIA KOMPOZYTÓW WĘGLOWO-KRZEMOWYCH W WARUNKACH IN VITRO

Teresa Gumuła, Stanisław Błażewicz

Akademia Górniczo-Hutnicza,

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Biomateriałów, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Streszczenie

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań właściwości biologicznych kompozytów otrzymanych z prekursorów polimerowych, jako możliwych materiałów implantacyjnych. Próbki kompozytowe otrzymano z żywic polisiloksanowych i włókien weglowych. Próbki następnie sieciowano i obrabiano cieplnie w temperaturze 1000oC w atmosferze ochronnej argonu. Tak otrzymane próbki przetrzymywano w płynie Ringera i przez okres 6 tygodni badano zmiany pH, a po 28 tygodniach mierzono ilość uwalnianego krzemu do płynu Ringera. Próbki poddano testom biologicznym polegającym na pomiarze przeżywalność mysich makrofagów linii J 774 w obecności próbek kompozytowych. Kompozyt wegiel-wegiel stanowił próbkę odniesienia. Wyniki pomiarów zmian pH dla kompozytów zawierających w osnowie związek z układu Si-O-C nie przekraczają zakresu norm ustalonych dla biomateriałów, a uzyskane wyniki przeżywalności mysich makrofagów sa wyższe dla tych kompozytów, w porównaniu do kompozytu wegiel-wegiel. Słowa kluczowe: polisiloksany, prekursory ceramiczne, kompozyty weglowo-ceramiczne, Si-O-C, badania in vitro [Inżynieria Biomateriałów, 34,(2004),34-37] IN VITRO STUDY OF CARBON -SILICON COMPOSITES

Teresa Gumuła, Stanisław Błażewicz

AGH-University of Science and Technology,

Faculty of Materials Science and Ceramics

Department of Biomaterials,

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland Abstract

Preliminary results on biological properties of polymer - derived composite materials as possible materials for implants are presented. The composite samples were obtained from polysiloxane resin precursors. The samples were cured and heat treated up to1000oC in an inert atmosphere of argon. The prepared in such a way samples were immersed in Ringer's solution, and pH changes were monitored within the period of 6 weeks, followed by measurement of Si amount released after 28 weeks. The composites were subject to biological tests. As references, the carbon - carbon composites were used. These tests involved viability of J 774 line mouse macrophages in presence of the prepared composites. The results indicate that the pH variations meet the standards concerning biomaterials, and viability of the mouse macrophages is higher in comparison to pure C/C composites.

Keywords: polysiloxanes, ceramic precursors, carbon-ceramic composites, Si-O-C, in vitro studies

[Engineering of Biomaterials, 34,(2004),34-37]