ENGINEERING OF BIOMATERIA SOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW WYDZIAŁU INŻYNIERII STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

Rok X DECEMBER 2007

GRUDZIEŃ 2007

ISSN 1429-7248

PUBLISHER: WYDAWCA:

Polish Society for Biomaterials in Cracow Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

EDITORIAL COMMITTEE: KOMITET REDAKCYJNY:

Editor-in-Chief Redaktor naczelny Jan Chłopek

Secretary of editorial Sekretarz redakcji Katarzyna Trała

Design Projekt Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF EDITORIAL OFFICE: ADRES REDAKCJI:

UST-AGH al. Mickiewicza 30/A3 30-059 Cracow, Poland Akademia Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków

Issue: 200 copies Nakład: 200 egz.

Scientific Publishing House AKAPIT Wydawnictwo Naukowe AKAPIT e-mail: wn@akapit.krakow.pl



INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

Iulian Antoniac University Politennica of Bucharest, Romania

LUCIE BACAKOVA Academy of Science of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

Romuald Będziński Politechnika Wrocławska / Wrocław University of Technology

Marta Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow

Stanisław Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow

Maria Borczuch-Łączka Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow

Tadeusz Cieślik Śląska Akademia Medyczna / Medical University of Silesia

Jan Ryszard Dąbrowski Politechnika Białostocka / Białystok Technical University

Andrzej Górecki Akademia Medyczna w Warszawie / Medical University of Warsaw

Robert Hurt Brown University, Providence, USA

James Kirkpatrick Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

Małgorzata Lewandowska-Szumieł Akademia Medyczna w Warszawie / Medical University of Warsaw

Jan Marciniak Politechnika Śląska / The Silesian University of Technology

Sergey Mikhalovsky University of Brighton, Great Britain

Stanisław Pielka Akademia Medyczna we Wrocławiu / Wrocław Medical University

Jacek Składzień Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Kraków/UJ, Collegium Medicum, Cracow

Anna Ślósarczyk Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology. Cracow

Tadeusz Trzaska AWF, Poznań / University School of Physical Education, Poznań

Dimitris Tsipas Aristotle University of Thessaloniki, Greece



BI MATERIALS

SPIS TREŚCI

INFLUENCE OF NANOPARTICLES ADDITIVIES ON MECHANICAL PROPERTIES OF FABRIC REINFORCED COMPOSITES T. Suchý, K. Balík, Z. Sucharda, M. Černy, M. Sochor	1	INFLUENCE OF NANOPARTICLES AD ON MECHANICAL PROPERTIES OF F REINFORCED COMPOSITES T. Suchý, K. Balík, Z. Sucharda, M. Čern
ANALYSIS OF A CONTACT STRESS DISTRIBUTION IN NEW SHAPE OF A HIP CUP J. Sykora, S. Konvickova, M. Daniel	2	ANALYSIS OF A CONTACT STRESS D IN NEW SHAPE OF A HIP CUP J. Sykora, S. Konvickova, M. Daniel
DEGRADABLE SCAFFOLD MATERIALS FOR CARTILAGE REGENERATION E. Pamuła, A. Polok, E. Menaszek	3	DEGRADABLE SCAFFOLD MATERIA FOR CARTILAGE REGENERATION E. PAMUŁA, A. POLOK, E. MENA
INJECTABLE CELL IMMOBILIZATION SYSTEMS FOR BONE REGENERATION P.L.GRANJA, M.B.EVANGELISTA, S.J.BIDARRA, S. GUERREIRO, C.C. BARRIAS, D.J. MOONEY, M.A. BARBOS	5 ^	INJECTABLE CELL IMMOBILIZATION FOR BONE REGENERATION P.L. GRANJA, M.B. EVANGELISTA, S.J. BIDA S. GUERREIRO, C.C. BARRIAS, D.J. MOONE
CHARACTERIZATION OF FERROMAGNETIC COMPOSITE MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS J. FEDOTOVA, M. WÓJCIK	6	CHARACTERIZATION OF FERROMAG COMPOSITE MATERIALS FOR BIOMS APPLICATIONS J. FEDOTOVA, M. WÓJCIK
BADANIE BIOZGODNOŚCI JEDNOŚCIENNYCH NANORUREK WĘGLOWYCH W WARUNKACH IN VITRO I IN VIVO A. Fraczek, E. Menaszek, B. Czajkowska, L. Bacakova, M. Błażewicz	8	IN VITRO AND IN VIVO BIOCOMPATIE OF SINGLE WALL CARBON NANOTU A. Fraczek, E. Menaszek, B. Czajkowska M. Błażewicz
WPŁYW TEMPERATURY PODŁOŻA NA WARSTWY HYDROKSYAPATYTU OSADZANE METODĄ IMPULSOWEJ ABLACJI LASEROWEJ W. Mróz, M. Jedyński, A. Prokopiuk, S. Burdyńska, T. Wierzchoń	12	INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPE ON HYDROXYAPATITE COATINGS DI BY PULSED LASER ABLATION METH W. Mróz, M. Jedyński, A. Prokopiuk, S. Burdyńska, T. Wierzchoń
ANALIZA WARSTW Z HYDROKSYAPATYTU I HYDROKSYAPATYTU DOMIESZKOWANEGO MAGNEZEM OSADZANYCH TECHNIKĄ ABLACJI LASEROWEJ PRZY UŻYCIU LASERA EKSCYMEROWEGO ARF W. Mróz, M. Jedyński, Z. Paszkiewicz, A. Prokopiuk, A. Ślósarczyk	15	CHARACTERIZATION OF HYDROXYA AND MG-DOPED HYDROXYAPATITE COATINGS DEPOSITED BY PULSED ABLATION TECHNIQUE USING ARF LASER W. Mróz, M. Jedyński, Z. Paszkiewicz, A. Prokopiuk, A. Ślósarczyk
ZASTOSOWANIA STOPU TI-6AI-4V W INŻYNIERII TKANKI KOSTNEJ R. Kucharski, Fr.W. Bach, St. Błażewicz, J. Chłopek, D. Bormann	18	APPLICATION OF TI-6AI-4V FOR TIS ENGINEERING R. Kucharski, Fr.W. Bach, St. Błażewic J. Chlopek, D. Bormann
CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE J. Mystkowska	сі 22	THE CHARASTERISTIC OF SELECTE PROPERTIES OF COMPOSITE MATE FOR DENTAL FILLINGS J. Mystkowska

. . CONTENTS

DITIVIES ABRIC 1 NY, M. SOCHOR **DISTRIBUTION** 2 LS 3 SYSTEMS 5 RRA, Y, M.A. BARBOSA GNETIC EDICAL 6 BILITY 8 BES A, L. BACAKOVA, RATURE EPOSITED 12 IOD PATITE LASER EXCIMER 15 SUE 18 Ζ, ED RIALS 22

WYDANIE DOFINANSOWANE PRZEZ MINISTRA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO Edition financed by the Minister of Science AND HIGHER EDUCATION



STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS Abstracted in Applied Mechanics Reviews

	WPŁYW PROCESU TARCIA NA STRUKTURĘ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE J. Mystkowska, J.R. Dąbrowski	26	THE INFLUENCE OF FRICTION PROCESS ON THE STRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS J. Mystkowska, J.R. Dąbrowski	26
	AREOLOGIA NIEKONWENCJONALNEGO AZOTOWANIA JARZENIOWEGO STALI AUSTENITYCZNYCH (304 I 316L) T. FRĄCZEK, Z. PASZENDA, Z. NITKIEWICZ, M. Gwoździk, M. BASIAGA	30	AREOLOGY OF UNCONVENTIONAL PLASMA NITRIDING OF AUSTENITIC STEELS (304 AND 316L) T. FRĄCZEK, Z. PASZENDA, Z. NITKIEWICZ, M. Gwoździk, M. BASIAGA	30
	KOPOLIMERYZACJA L-LAKTYDU Z TRIMETYLEN WĘGLANEM (TMC) INICJOWANA PRZYJAZNYMI DLA ORGANIZMU KOMPLEKSAMI CYNKU (II) M. Pastusiak, M. Bero, P. Dobrzyński	o- 33	COPOLYMERIZATION OF L-LACTIDE WITH TRIMETHYLENE CARBONATE INITIATED WITH FRIENDLY ZINC COMPLEXES(II) M. Pastusiak, M. Bero, P. Dobrzyński	33
	WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POWŁOK TIO ₂ WYTWARZANYCH METODĄ ZOL-ŻEL NA STOPACH PROTETYCZNYCH B. PIETRZYK, L. KLIMEK, E. TYBURSKA	36	MECHANICAL PROPERTIES OF TIO ₂ SOL-GEL COATINGS DEPOSITED ON PROSTHETIC ALLOYS B. PIETRZYK, L. KLIMEK, E. TYBURSKA	36
	WPŁYW WYSOKOENERGETYCZNEGO PROMIENIOWANIA NA BIOMATERIAŁY POLIMEROWE ZAWIERAJĄCE POLIIZOBUTYLEN G. Przybytniak, M. Walo, J.E. Puskas, M. Piątek, M. El-Fray	39	THE EFFECT OF HIGH ENERGY RADIATION ON POLYISOBUTYLENE-BASED BIOMATERIALS G. PRZYBYTNIAK, M. WALO, J.E. PUSKAS, M. PIĄTEK, M. EL-FRAY	39
	RADIACYJNA DEGRADACJA I SIECIOWANIE W BIOMATERIAŁACH – TEREFTALANOWE KOPOLIMERY MULTIBLOKOWE G. Przybytniak, M. Walo, M. Piątek, M. El-Fray	42	RADIATION DEGRADATION AND CROSSLINKING OF BIOMATERIALS-TEREPHTHALATE BLOCK COPOLYMERS G. Przybytniak, M. Walo, M. Piątek, M. El-Fray	42
	MODELOWANIE I SYMULACJA HIPOKINETYCZNYMI, PATOLOGICZNYMI, MINIMALNYMI DRŻENIAMI W CHOROBIE PARKINSONA (PD) J. TRĄBKA, M. WÓJCIK	45	MODELLING AND SIMULATION OF HYPOKINETICAL PATHOLOGICAL MINIMAL TREMOR IN PARKINSON'S DISEASE (PD) J. TRĄBKA, M. WÓJCIK	45
	NOWA METODA MODYFIKACJI HD PE ZA POMOCĄ POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO) J. Pielichowski, J. Polaczek, J. Pagacz	52	A NEW METHOD OF HD POLYETHYLENE MODYFICATION USING POLY(ASPATIC ACID) J. Pielichowski, J. Polaczek, J. Pagacz	52
	WYTRZYMAŁOŚĆ OSIOWA POŁĄCZENIA ŚRUBA TRANPDICULARNA–KOŚĆ C. Pezowicz, J. Filipiak, W. Szarek	55	AXIAL FIXATION STRENGTH OF TRANSEDICULAR SCREW - BONE C. Pezowicz, J. Filipiak, W. Szarek	55
	POWŁOKI APATYTOWE NA AZOTOWANYM I NIEAZOTOWANYM PODŁOŻU Ti6AI4V M. Rokita, A. Sitko, A. Brożek, T. Wierzchoń	58	APATITE LAYERS ON THE TI6AL4V AND NITRIDED TI6AI4V BASE M. Rokita, A. Sitko, A. Brożek, T. Wierzchoń	58
2	ZASTOSOWANIE METODY ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH (MES) DO WYBRANYCH Z AGADNIEŃ W PROJEKTOWANIU TYTANOWO- CERAMICZNYCH KORON PROTETYCZNYCH S. RYMKIEWICZ, Z. BEREZNOWSKI	62	FINITE ELEMENT METHOD (FEM) IMPLEMENTATION IN SOME CHOSEN AREAS IN DENTAL TYTANIUM-CERAMIC CROWN DESIGN S. Rymkiewicz, Z. Bereznowski	62
	WPŁYW SPOSOBU WPROWADZANIA NANOKRZEMIONKI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW CERAMICZNO – POLIMEROWYCH STOSOWANYCH NA WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE J. SIEJKA–KULCZYK, M. BIERNAT, M. LEWANDOWSKA	64	THE INFLUENCE OF NANOSILICA INTRODUCING METHOD ON SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC- POLYMER COMPOSITES INTENDED FOR DENTAL FILLINGS J. SIEJKA-KULCZYK, M. BIERNAT, M. LEWANDOWSKA	64

BI MATERING OF

....

BIOMATERIAŁY NA BAZIE KOLAGENU I HYDROLIZATÓW ELASTYNY MODYFIKOWANE PROMIENIOWANIEM UV J. Skopińska-Wiśniewska, A. Sionkowska, R. Joachimiak, A. Kaźnica, T. Drewa, K. Bajer, J. Dzwonkowski	67	THE MODIFICATION OF NEW COLLAGEN– ELASTIN HYDROLYSATES BIOMATERIALS BY ULTRAVIOLET IRRADIATION J. Skopińska-Wiśniewska, A. Sionkowska, R. Joachimiak, A. Każnica, T. Drewa, K. Bajer, J. Dzwonkowski
KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH A. Cwalińska, M. Szafran, G. Rokicki, M. Biernat	69	CERAMIC-POLYMER COMPOSITES FOR DENTAL APPLICATION A. Cwalińska, M. Szafran, G. Rokicki, M. Biernat
KOROZJA IMPLANTÓW W WARUNKACH ELEKTROSTYMULACJI ZROSTU KOSTNEGO J. Szewczenko, P. Właszczuk, J. Gałecka	73	IMPLANTS CORROSION IN CONDITIONS OF BONE UNION ELECTROSTIMULATION J. Szewczenko, P. Właszczuk, J. Gałecka
BADANIA ODDZIAŁYWANIA MATRYC ŻELATYNOWO-ALGINIANOWYCH NA SKLADNIKI MORFOTYCZNE I BIAŁKA KRWI M. Szymonowicz, S. Pielka, D. Haznar, J. Pluta	76	STUDIES OF REACTION OF GELATIN-ALGINATE MATRIXES ON MORPHOTIC ELEMENTS AND BLOOD PROTEINS M. Szymonowicz, S. Pielka, D. Haznar, J. Pluta
WPŁYW PENICYLINY I KWASU TANINOWEGO NA MORFOLOGIĘ OSIERDZIA WŁÓKNISTEGO A. Turek, B. Cwalina, J. Nożyński, Z. Dzierżewicz	82	INFLUENCE OF PENICILLIN AND TANNIC ACID ON FIBROUS PERICARDIUM MORPHOLOGY A. Turek, B. Cwalina, J. Nożyński, Z. Dzierżewicz
WPŁYW KWASU TANINOWEGO I PENICYLINY NA STABILNOŚĆ BIAŁEK OSIERDZIA A. Turek, B. Cwalina, L. Pawlus-Lachecka, Z. Dzierżewicz	84	INFLUENCE OF TANNIC ACID AND PENICILLIN ON PERICARDIUM PROTEINS STABILITY A. Turek, B. Cwalina, L. Pawlus-Lachecka, Z. Dzierżewicz
MIKROSKOPOWA OCENA PRZYLEGANIA BRZEŻNEGO WYPEŁNIEŃ W ZĘBACH STAŁYCH M. Walczak, A. Niewczas	86	MICROSCOPIC EVALUATION OF THE MARGINAL ADHESION OF THE FILLINGS IN PERMANENT TEETH M. Walczak, A. Niewczas
WPŁYW PROCESU STERYLIZACJI PARĄ WODNĄ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STALI Cr-Ni-Mo J. Marciniak, J. Tyrlik-Held, W. Walke, Z. Paszenda	90	INFLUENCE OF STEAM STERILIZATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Cr-Ni-Mo STEEL J. Marciniak, J. Tyrlik-Held, W. Walke, Z. Paszenda
STRUKTURALNO-BIOMECHANICZNA ZGODNOŚĆ W STREFIE POŁĄCZENIAKOŚĆ – POROWATY IMPLANT – NA PODSTAWIE DWUFAZOWEGO POROSPRĘŻYSTEGO MODELU BIOMECHANICZNEGO TKANKI KOSTNEJ R. Uklejewski, M. Winiecki, P. Rogala, J. Mielniczuk, A. Auguściński, W. Stryła	93	STRUCTURAL AND BIOMECHANICAL BIOCOMPATIBILITY IN BONE-POROUS IMPLANT FIXATION REGION – ON THE BASIS OF TWO- PHASE POROELASTIC BIOMECHANICAL MODEL OF BONE TISSUE R. UKLEJEWSKI, M. WINIECKI, P. ROGALA, J. MIELNICZUK, A. AUGUŚCIŃSKI, W. STRYŁA
OPTYMALIZACJA PROCESU WIĄZANIA AMIKACYNY DO ZMODYFIKOWANEGO HYDROKSYAPATYTU J. Zalewska, G. Ginalska, A. Belcarz, W. Brzana, A. Ślósarczyk	96	OPTIMIZATION OF AMIKACIN BINDING PROCESS TO MODIFIED HYDROXYAPATITE J. ZALEWSKA, G. GINALSKA, A. BELCARZ, W. BRZANA, A. ŚLÓSARCZYK
METODYKA OCENY PRZEPŁYWU CIEPŁA W ZABIEGACH PROTEZOPLASTYKI S. Ziemba, A. Jasik, M. Plaza	99	METHODOLOGY OF ESTIMATION OF THE HEAT FLOW DURING ENDOPROSTHESOPLASTY S. ZIEMBA, A. JASIK, M. PLAZA
GOJENIE UBYTKÓW KOSTNYCH ŻUCHWY ŚWINEK MORSKICH WYPEŁNIONYCH MIESZANINĄ ODBIALCZONEJ KOŚCI LUDZKIEJ Z FOSFORANEM TRÓJWAPNIOWYM (TCP) – BADANIA WSTĘPNE J. Nocoń, M. Cieślik, J. Rauch, A. Ślósarczyk, B. Rauch, T. Cieślik	101	HEALING OF MADIBLE OSSEOUS WOUNDS IN THE GUINEA PIGS FILLED WITH MIXTURE OF DEPROTEINIZED HUMAN BONE AND TRICALCIUM PHOSPHATE (TCP) – PRELIMINARY STUDY J. NOCOŃ, M. CIEŚLIK, J. RAUCH, A. ŚLÓSARCZYK, B. RAUCH, T. CIEŚLIK

MARGINAL LL C Z œ ш Z ш

•	WPŁYW MIESZANINY ODBIAŁCZONA KOŚĆ LUDZKA+BIOSZKŁO+FOSFORAN TRÓJWAPNIOWY (TCP) NA GOJENIE RAN KOSTNYCH ZWIERZĄT DOŚWIADCZALNYCH – BADANIA WSTĘPNE J. Nocoń, J. Rauch, M. Cieślik, M. Łączka, A. Ślósarczyk, B. Rauch, T. Cieślik	104	INFLUENCE OF MIXTURE DEPROTEINIZED HUMAN BONE + BIO-GLASS + TRICALCIUM PHOSPHATE (TCP) ON HEALING OF MADIBI OSSEOUS WOUNDS IN THE EXPERIMENTAL ANIMALS – PRELIMINARY STUDY J. Nocoń, J. Rauch, M. Cieślik, M. Łączka, A. Ślósarczyk, B. Rauch, T. Cieślik
	WSTĘPNE BADANIA NAD WYTWORZENIEM KOMPOZYTÓW GRADIENTOWYCH O STEROWANYM CZASIE RESORPCJI M. Ziąbka, E. Stodolak, K. Kilanowicz, J. Chłopek	106	FABRICATION AND PRELIMINARY STUDY OF GRADIENT COMPOSITES WITH CONTROLLED RESORPTION TIME M. ZIĄBKA, E. STODOLAK, K. KILANOWICZ, J. CHŁOPI
	WŁÓKNA RESORBOWALNE DLA ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH P. Zdebiak, M. Piątek, M. El Fray, B. Szaraniec, M. Ziabka, A. Chochol-Morawska, J. Chlopek	111	RESORBABLE FIBERS FOR MEDICAL APPLICATION P. Zdebiak, M. Piątek, M.El Fray, B. Szaraniec, M. Ziabka, A. Chochol-Morawska, J. Chlopek
	BADANIA DEGRADACJI HYDROLITYCZNEJ IN VITRO WŁÓKIEN RESORBOWALNYCH PRZEZNACZONYCH NA IMPLANTY MEDYCZNE B. Szaraniec, M. Ziąbka, A. Morawska-Chochół, J. Chłopek, P. Zdebiak, M. Piątek, M.El Fray	114	IN VITRO HYDROLYTIC DEGRADATION OF RESORBABLE FIBRES FOR MEDICAL IMPLANTS APPLICATIONS B. Szaraniec, M. Ziąbka, A. Morawska-Chochół, J. Chłopek, P. Zdebiak, M. Piątek, M. El Fray
	PROTEZY TWARZY – ASPEKTY MEDYCZNE I TECHNOLOGICZNE H. Matraszek, E. Stodolak, S. Błażewicz	118	MEDICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF FACIAL PROSTHESES H. Matraszek, E. Stodolak, S. Błażewicz
	BADANIA NAD DEGRADACJĄ CHEMICZNĄ I MECHANICZNĄ KOMPOZYTU PEEK/WŁÓKNO WĘGLOWE M. Dworak, M. Bloch, S. Błażewicz	121	CHEMICAL AND MECHANICAL STUDY OF PEEK/CARBON FIBERS COMPOSITE M. Dworak, M. Bloch, S. Błażewicz
	HYDROSTATIC PRESSURE (HP) STIMULATION OF HUMAN MESENCHYMAL STEM CELLS (hMSCs) SEEDED ON COLLAGEN-COATED TITANIUM SUBSTRATES AND POLYCAPROLACTONE (PCL) SCAFFOLDS T. DOUGLAS, K. MYERS, B. SCHULZ, A. HOFMANN, D. SCHARDIWERER, H. WORCH, D. HART	125	HYDROSTATIC PRESSURE (HP) STIMULATIC OF HUMAN MESENCHYMAL STEM CELLS (hMSCs) SEEDED ON COLLAGEN-COATED TITANIUM SUBSTRATES AND POLYCAPROLACTONE (PCL) SCAFFOLDS T. DOUGLAS, K. MYERS, B. SCHULZ, A. HOFMANN, D. SCHARNWEBER, H. WORCH, D. HART
	D. GONARNWEDER, H. WORCH, D. HARI		D. CONARTILLER, IT FORCE, D. DART

ш (/

шŀ Ш Z

IV

...

ш

HEALING OF MADIBLE N THE EXPERIMENTAL

104

RELIMINARY STUDY OSITES WITH 106 **RPTION TIME** K. KILANOWICZ, J. CHŁOPEK

S FOR MEDICAL 111 EL FRAY, B. SZARANIEC, MORAWSKA, J. CHLOPEK

C DEGRADATION **RES FOR MEDICAL** 114 ONS A. MORAWSKA-CHOCHÓŁ, M. PIĄTEK, M. EL FRAY

IOLOGICAL ASPECTS 118 SES LAK, S. BŁAŻEWICZ HANICAL STUDY

121 **BERS COMPOSITE** S. BŁAŻEWICZ

SURE (HP) STIMULATION **IYMAL STEM CELLS COLLAGEN-COATED** ES AND 125 E (PCL) SCAFFOLDS B. SCHULZ, A. HOFMANN, RCH, D. HART

INFLUENCE OF NANOPARTICLES ADDITIVIES ON MECHANICAL PROPERTIES OF FABRIC REINFORCED COMPOSITES

T. SUCHÝ¹, K. BALÍK², Z. SUCHARDA², M. ČERNY², M. SOCHOR¹

¹ Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, Laboratory of Biomechanics, Prague, Czech Republic ² Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Sciences, Department of Composites and Carbon Materials, Prague, Czech Republic *E-mail:suchyt@biomed.fsid.cvut.cz

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 1-2]

Introduction

For construction of artificial bone substitutes, several materials have been used. Each of these material types has its specific advantages and limitations. It is important to match their mechanical and other chemical and physical properties. From a wide range of studies performed on various materials it follows that the bone tissue formation is influenced by several factors; porosity, wettability, chemical composition, rigidity etc. [1,2]. This study objection is to present the influence of hydroxyapatite nanoparticles additives, commonly used to improve the bioactivity of implants, on mechanical properties (namely flexural strength and flexural modulus) of composite material potentially applicable in bone surgery [3,4].

Materials and methods

A composite material based on fabric reinforcement (Aramid balanced fabric, based on aromatic polyamide fibers HM 215, Hexcel, France) and polysiloxane matrix M130 (Lucebni zavody Kolin, Czech Republic) was prepared; see TABLE 1 and FIGURE 1.

	Aramid
Monofile diameter [µm]	12
density [g/cm ³]	1.44
Tensile strength [MPa]	3150
Young modulus [GPa]	110

TABLE 1. Monofile properties of fabric used.

Hydroxyapatite (HAp) powder, particle size avg. 20-70 nm, was added into the matrix before impregnation in the amount of 0, 2, 5, 10, 15, 20 and 25wgt% (HAp/matrix) (BABI-HAP-N20 AH, grains in ammonium hydroxyde suspension Berkeley Advanced Biomaterials Inc., San Leandro, CA, USA), see FIG.2.

For this purpose, the homogenizer DI 18 Basic (IKA Werke GMbH) was used. A weighted amount of HAp was gradually inserted into a weighted amount of polysiloxane matrix M130, so that uniform dispersion of the HAp filler in the matrix (running speed of the homogenizer 17 500 1/min, dispersion time 6 hours) was achieved.

After this procedure, the fabric was impregnated by the matrix/Hap blend and then, after 24 hours, cut into squared pieces with dimensions 118x118mm. 11 impregnated layers



FIG.1. 3D picture of aramid fabric 20796 (measured by MarSurf TS 50/4 optical equipment, Mahr, Germany).



FIG.2. TEM pictures of agglomerated needle-shaped nano HAp.

were placed into the curing form with respect to the axis of fibers (each layer has a same orientation of the warp, with ply direction (0°) and the fill, with ply direction (90°)). The green composite was heated in the form at the temperature 135° C for two hours and then cured under pressure 1.1MPa at the temperature 225° C in air atmosphere for 4.5 hours and finally hardened without applying the pressure at the temperature 250° C for 4 hours. This pressing cycle corresponds to an observed temperature viscosity rise of the matrix used. After curing, cured plates were cut with diamond saw to appropriate size according to further 4-point bending mechanical tests (see below).

Flexural strength (R_{fM}) and flexural modulus (E_r) in the direction of the fiber axis were determined by a four-point bending setup in an Inspekt 100HT material tester (Hagewald & Peschke, Germany) with respect to ISO 14125, 10 samples from each group were measured with dimensions 60x2.5x15mm (length x thickness x width), crosshead speed 0.5mm/min, load cell HT Beige 2kN, Maytec Germany.

Results

Seven kinds of composite samples differing by HAp volume were examined. The open porosity and apparent density of all composite samles were measured according to ASTM C-373 (TABLE 2).

The flexure strength (flexure modulus)/HAp volume faction relationship were determined - FIG.3). The presence of HAp in composite matrix has, in general, a negative influence on mechanical properties (possibly due to a lower cohesion between layers). This fact can be favourable when looking for a sufficient compromise between mechanical properties comparable with those of human cortical bone and sufficient osseoconductivity. Higher volumes of HAp matrix additives (20, 25%) possibly influence the structure

wgt% (HAp/matrix)	porosity [%]	bulk density [g/cm ³]
0	14.54	1.18
2	18.03	1.12
5	17.84	1.14
10	15.36	1.19
15	14.30	1.28
20	12.09	1.36
25	14.32	1.32

TABLE 2. The open porosity and apparent density of composite samples.



FIG.3. Flexure strength R_{fm} and flexure modulus E_{f} of composites with HAp nanopartricles.



FIG.4. Pictures of polished cross-section of composite with 5% HAp (left) and 20% HAp (right) illustrate multiple cracking in cured matrix with higher amount of HAp.

of cured matrix (FIG.4). In this case, the matrix seems to be prone to a brittle failure (becoming more ceramic), which could lead to a lower resistance to fatigue failure, which is one of limiting factors for applicability of implant materials.

Conclusions

We obtained flexure strength and flexure modulus of composites based on aramid fabric and polysiloxane resin with various amount of HAp nanoparticles additives. It is important to match the compromise between sufficient mechanical properties and amount of bioactive additives. It seems that higher amount of additives should have a negative influence on mechanical properties. As a further step it will be necessary to define an amount of additives more precisely (step 1-2%) and also to compare different size of particles (nano vs. micro).

Acknowledgements

This study was supported by the Czech Science Foundation under the project No. 106/06/1576 and by the Ministry of Education of Czech Republic project No. MSM 6840770012.

References

[1] Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E. Composite Science and Technology, 61, 2001. pp. 1189-1224.

[2] Nakamura et al. Journal of Biomedical Materials Research, 19, 1985, pp. 685-698.

[3] Suchy, T., Balík, K., Sochor, M., Černý, M., Hulejová, H. et al. In: Human Biomechanics 2006 [CD-ROM]. University of Technology, Brno, 2006, pp. 1-5.

[4] Balik, K., Sochor, M., Suchy, T.Cerny, M., Hulejova, H. In: Journal of Biomechanics, Abstracts of the 5th World Congress of Biomechanics, Munich, Germany, Berlin: Elsevier, 2006, p. S264.

ANALYSIS OF A CONTACT

.

STRESS DISTRIBUTION IN NEW SHAPE OF A HIP CUP

JAN SYKORA*, SVATAVA KONVICKOVA, MATEJ DANIEL

LABORATORY OF HUMAN BIOMECHANICS, DEPARTMENT OF MECHANICS, CTU IN PRAGUE, CZECH REPUBLIC LABORATORY OF HUMAN BIOMECHANICS, CTU IN PRAGUE, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF MECHANICS, TECHNICKA 4, 166 07, PRAGUE 6, CZECH REPUBLIC *E-MAIL: J.SYKORA@SH.CVUT.CZ

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 2-3]

Introduction

We develop a new design of an acetabular component for a total replacement of a hip joint. We indicate on the basis of the comparison our results of mathematical and finite element models of a contact stress distribution, that it is possible to use the finite element method for the modeling of the non-weigh bearing part of the total replacement of the hip joint. The point of this technical solution of the new hip cup is to design such a shape of the joint surface that will be symmetrical towards the hip joint stress. The shape is designed as the basic mathematical models of the distribution of the contact stress [1]. Three basic forms of this shape were designed. The cup with the hole was chose as the most suitable [2].

Materials and methods

We compared two various finite element models of the hip cup, cup with hole (A) and cup with hole and fillet edges (B). The models were loaded by five forces. We got contact stress distribution between the head and the modified hip cup. The each of those forces had different value and different direction of a loading. The forces matched values of a resultant hip joint force in hip joint in the course of different movement of a human body.

Results

The resultant contact stress distributions are on the FIG-URES 1-5. The resultant contact stress distributions for each model at loading of a first force are in FIGURE 1, for second force in FIGURE 2, for third force in FIGURE 3, for fourth force in FIGURE 4 and in FIGURE 5 for last force.



Discussion and conclusion

Decrease of the contact stress gradient by way of modification of the non-weigh bearing area was succeeded. The maximal value of the contact stress was increased by the hole in the non-weigh bearing area. This value was on the edge of the hole. We substituted this stress concentrator and a cup margin by fillet edge. We tried to decrease maximal value of the contact stress by this trim. We tried to decrease enhancement of the contact stress by fillet edge. The maximal value of the contact stress was decreased by this fillet. The resultant contact stress distribution was not negatively affected by this trim. The results are in the FIGURES 1-5. The fillet inside edge of the cup and edge of the hole in the non-weigh bearing area was acquired more homogenous contact stress distribution. The contact stress distribution and maximal value of the contact stress is influenced by the different geometry of a contact surface. This fillet decreased maximal value of one third. We found out from comparison of results of the distribution of the classic cup that fillet edge did not influence gradient of the resultant contact stress distribution. The change geometry influence maximal value of the contact stress distribution only.

Acknowledgement

The research is supported by the Ministry of Education project: Transdisciplinary research in Biomedical Engineering II., No. MSM 6840770012.

References

[1] Daniel M., Sýkora J., Goldman T., Konvičkova S., New design of the acetabular component for total hip replacement., Biomechanics of Man, Spicak, 2004.

[2] Daniel M., Sýkora J., Konvičkova S., Development of new design of the acetabular component for total hip replacement., Conference on Biomaterials in Medicine and Veterinary, Rytro, 2005.

......

DEGRADABLE SCAFFOLD MATERIALS FOR CARTILAGE REGENERATION

ELŻBIETA PAMUŁA^{1*}, ALEKSANDRA POLOK², ELŻBIETA MENASZEK³

¹AGH-UST, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, 30, MICKIEWICZA AL. 30-059 CRACOW, POLAND ² SILESIAN MEDICAL UNIVERSITY, DEPARTMENT OF OTOLARYNGOLOGY, 10, M. CURIE-SKŁODOWSKIEJ STR., 41-800 ZABRZE, POLAND ³ JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, FACULTY OF PHARMACY, DEPARTMENT OF CYTOBIOLOGY AND HISTOCHEMISTRY, 9, MEDYCZNA STR., 30-688 CRACOW, POLAND *E-MAIL: EPAMULA@AGH.EDU.PL

Abstract

Two scaffolding materials for cartilage regeneration were produced from poly(L-lactide-co-glycolide) (PLG) and PLG modified with sodium hyaluronate (PLG-Hyal). The scaffolds were characterized in terms of their microstructure and surface chemistry. Biological properties of the scaffolds were also evaluated by implantation of the scaffolds into auricular cartilage of the rabbits for 1 and 4 weeks. Histological and histochemical examinations show that both scaffolds promote regeneration of the cartilage, although the quickest regeneration was found after implantation of PLG-Hyal.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 3-5]

Introduction

Defects and diseases of cartilage (articular, nasal, aural) have been often treated surgically with the use of autografts, allografts or artificial biomaterials. For example in the treatment of auricular reconstruction silicone implants were the most frequently utilised, but they have gradually lost favour due to unacceptably high rates of infection and extrusion [1]. Recently porous polyethylene is the most widely used, because of its lower tissue reaction and better resistance to collapse [2]. It was shown that resorbable polymers such as polyglycolide and polylactide support chondrocyte adhesion and formation of cartilaginouslike tissue in dynamic conditions in vitro [3]. In order to better mimic the structure and composition of the cartilage extracellular matrix hyaluronic acid or hyaluronyan / polymeric scaffolds are also produced [4].

BI MATERING OF

The aim of this study was to develop scaffolds for cartilage regeneration to be used in reconstructive and plastic surgery. The porous scaffolds were produced from biocompatible and resorbable polymer – poly(L-lactide-co-glycolide) (PLG) acting as a supportive matrix. A thin layer of sodium hyaluronate (Hyal) was also deposited on the surface as well in the pore walls of PLG scaffolds in order to provide biologically active molecules promoting differentiation and regeneration of the tissue. Physical and chemical properties of the scaffolds were evaluated and the scaffolds were implanted in the rabbit auricular cartilage.

Materials and methods

Materials

A copolymer of L-lactide and glycolide (PLG), with the molar ratio of L-lactide to glycolide 85:15 (molecular masses: M_n =80kDa, M_w =152kDa), was synthesised in the Centre of Polymer and Carbon Materials (Polish Academy of Sciences, Zabrze, Poland) according to the method described previously [5].

The PLG scaffolds were produced by solvent casting/ particulate leaching technique. Sieved sodium chloride particles (POCh, Gliwice, Poland) of defined grain fraction: 250µm-320µm, were mixed with 10% (w/v) copolymer solution in methylene chloride (POCh, Gliwice, Poland) in such proportions that a salt volume fraction of 85% was obtained. The mixture was transferred into polypropylene vials (diameter 12mm, 5ml volume) and dried overnight in the air, followed by vacuum treatment at a reduced pressure for 48h. Next, the vials with the rigid salt/polymer mixture were cut into slices of the thickness of 2mm and placed into 100ml of ultra high purity water (UHQ-water, produced by Purelab UHQ-PS apparatus, Elga, UK). The water was exchanged several times until the conductivity of the water after washing was about 2µS/cm, which took 2-3 days. The samples were then dried in a vacuum oven at 35°C for 72h.

The PLG-Hyal scaffolds were produced according to the following procedure. UHQ-water was used to dissolve hyaluronic acid (Na salt powder, CPN Spol. s r.o., Czech Republic) to the concentration of 80µg/ml. Subsequently, each scaffold was put in 5ml of the solution in the glass vial and placed in a vacuum oven to apply a vacuum of 0.08MPa for 10min, in order to impregnate the whole scaffold with sodium hyaluronian solution. The scaffolds were then dried in air for 24h followed by drying under vacuum for 72h, and stored in a desiccator prior to use.

Materials characterization

The microstructure of the scaffolds was studied with the use of a scanning electron microscope (Nova NanoSEM 200, FEI, U.S.A.); accelerating voltage 5kV, magnification: 600x, vacuum 60 Pa, without any coating with a conductive layer.

Fourier transform infrared spectroscopy analysis (FTIR) was performed in the attenuated total reflection mode (ATR) with the use of Digilab FTS60 (BioRad).

Implantation

The experiment was performed according to the EU ISO 10993-6 guidelines and the study protocol was approved by the local bioethics committee in Katowice (No 17/2007, 21 Feb 2007). Before implantation the samples were sterilized with hydrogen peroxide plasma method (Sterrad 120, ASP, Johnson & Johnson). Four adult white New Zealand rabbits were used in the experiment. The animals were operated in general anaesthesia. Superichondrically 6 mm x 4 mm fragment of the auricular cartilage was removed and replaced

with the scaffold (6x4x1.5 mm). Each animal received two implants: PLG or PLG-Hyal scaffolds were implanted into the right and left ears. The tissues were sutured with poly-glycolide 3-0 Safil. After 1 and 4 weeks from the surgery the animals were painlessly euthanized by an overdose of Morbital (200 mg/kg body weight).

Histological and histochemical evaluation

Implants and surrounding tissues were excised, frozen in carbon dioxide ice and subsequently sectioned with a cryostat microtom into slices 10 µm thick. Obtained slices were stained by the May-Grünwald Giemsa (MGG) method to estimate the tissue morphology, number of inflammatory cells, and degradation process of the scaffolds. The relative number of inflammatory cells and the activity of hydrolytic enzyme acid phosphatase (AcP) revealed by Goldberg and Barka method [6] were used to assess the extent of inflammation in tissues around the implants.

Observations were made using an optical microscope (Olympus BH2, objectives 4x and 10x), and pictures were taken with a digital camera.

Results and discussion

The microstructure of the scaffolds observed under scanning electron microscope is presented in FIG.1 A, B. The pore walls of the PLG-Hyal scaffolds (FIG.1B) are much rough and textured than those of PLG (FIG.1A) because of the presence of hyaluronate layer on their surface.

Presence of hyaluronate was also proved by infrared spectroscopy (FTIR-ATR) (FIG. 2A, B). It can be seen that all peaks characteristic of poly(L-lactide-co-glycolide) at 1730 cm⁻¹ assigned to C=O and peaks in the range of 1000-1400 cm⁻¹ attributed to C-O and C-O-C stretching vibrations [7] appeared in both PLG and PLG-Hyal materials. However extra peaks: at 1530 cm⁻¹, at 2800 cm⁻¹ and at 3600 cm⁻¹ were observed in the spectra of PLG-Hyal scaffolds. These peaks attributed to amide II, C-H, and O-H stretching vibrations, respectively, are characteristic of hyaluronic acid and hyaluronates [8].







FIG.2. FTIR-ATR spectra of PLG (a) and PLG-Hyal scaffolds (b).



FIG.3. Histochemical pictures of PLG scaffolds (A) and PLG-Hyal (B) scaffolds 1 week after implantation; acid phosphatase (AcP) staining, optical microscope Olympus BH2, objective 10x; s – scaffold, arrows indicate macrophages stained in red.



FIG.4. Histological pictures of PLG scaffolds (A) and PLG-Hyal (B) scaffolds 4 weeks after implantation; MGG staining, optical microscope Olympus BH2, objective 4x; s - scaffold, g - granulation tissue, c - cartilage, nc - neo-cartilage regenerating towards scaffolds.

All animals survived the surgery. No wound healing complications were observed after the surgery and during the whole experiment.

For histological evaluation tissue slices containing implanted scaffolds were stained with May-Grünwald-Giemsa (MGG), an acid-sensitive histological stain enabling visualization of inflammatory cells and evaluation of degradation process of aliphatic polyesters [9]. Moreover, histochemical staining for the activity of acid phosphatase was made in order to evaluate the number of inflammatory cells and the extent of inflammation in tissues around the implants.

1 week after implantation both scaffolds were infiltrated mainly by neutrophils, e.g. cells predominant in acute inflammation. Inflammatory exudate in the implant site was observed. It was stronger in the case of PLG than in PLG-Hyal scaffolds. Macroscopically, bigger swelling was also seen around PLG implants. The activity of AcP was slightly higher in PLG-Hyal implants due to faster macrophage influx (FIG.3). It suggest, that more intense inflammation helped in tissue transformation, because it was clearly seen that PLG-Hyal scaffolds were better fixed in newly forming granulation tissue compared to PLG scaffolds. Both scaffolds were transparent and their microstructure was not changed.

4 weeks after implantation the exudate was not present and the scaffolds were well settled in granulation tissue (FIG.4). Inflammatory cells such as macrophages, mast cells, eosinophils, and numerous multinucleated foreign body giant cells (FBGC) were observed close to the implants. Slices stained for AcP showed similar activity of the enzyme in tissues with both implanted materials. Macroscopically, the ears were much thicker in the case of PLG than in the case of PLG-Hyal implants. The scaffolds changed colour to brown indicating early degradation process of PLG polymer. New cartilage tissue regenerating towards the scaffolds was clearly visible. In conclusion, both materials developed in this study seem to be good scaffolding materials promoting regeneration of auricular cartilage, although the quickest tissue regeneration was found after implantation of PLG-Hyal.

Acknowledgements

The authors thank Dr. P. Dobrzyński (PAN, Zabrze) for providing polymer samples, Dr. W. Ścierski (Silesian Medical University, Department of Otolaryngology) for help in implantation, M. Żołnierek (Coll Medicum UJ, Kraków) for help in biological studies, Dr. C. Paluszkiewicz (AGH-UST, Krakow) for help in FTIR measurements and B. Trybalska, (AGH-UST, Krakow) for SEM evaluation. This study was supported by AGH-UST (grant number: 10.10.160.253).9

References

[1] Ciorba A, Martini A, Tissue engineering and cartilage regeneration for auricular reconstruction, Int. J. Pediatric Otorinolaryngology 2006;70:1507-1515.

[2] Romo T, Fozao M, Sclafani A, Microtia reconstruction using a porous polyethylene framework, Facial Plast. Surg. 2000;126:538-547.

[3] Vunjak-Novakovic G, Martin I, Obradovic B, Treppo S, Grodzinsky AJ, Langer R, Bioreactor cultivation conditions modulate the composition and mechanical properties of tissue-engineered cartilage. J Orthop Res 1999;17(1):130-8.

[4] Lee C-T, Lee Y-D, Preparation of porous biodegradable poly(lactide-co-glycolide)/hyaluronic acid blend scaffolds: Characterization, in vitro cells culture and degradation behaviors J Mater Sci: Mater Med 2006;17:1411–1420.

[5] Dobrzyński P, Kasperczyk J, Janeczek H, Bero M, Synthesis of biodegradable copolymers with the use of low toxic zirconium compounds. 1. Copolymerization of glycolide with L-lactide initiated by Zr(Acac)₄. Macromolecules 2001;34: 5090-5103.

[6] Goldberg AF, Barka T, Acid phosphatase activity in human blood cells", Nature 1962;195:297.

[7] Pamuła E, Błażewicz M, Paluszkiewicz C, Dobrzyński P, FTIR study of degradation products of aliphatic polyesters-carbon fibres composites, J Mol Struct 2001;596:69-75.

[8] Wang W, A novel hydrogel crosslinked hyaluronan with glycol chitosan, J Mater Sci: Mater Med 2006;17:1259–1265.

[9] Schwach G, Vert M. In vitro and in vivo degradation of lactic acidbased interference screws used in cruciate ligament reconstruction. Int J Biol Macromol 1999;25:283–291.

•••••

INJECTABLE CELL IMMOBILIZATION SYSTEMS FOR BONE REGENERATION

P.L. GRANJA¹, M.B. EVANGELISTA^{1,2}, S.J. BIDARRA¹, S. GUERREIRO, C.C. BARRIAS¹, D.J. MOONEY², M.A. BARBOSA¹

¹ INEB – Instituto de Engenharia Biomédica, University of Porto, R. Campo Alegre, 823, 4450-180 Porto, Portugal ² Cell and Tissue Engineering Lab, Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, USA

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 5-6]

Abstract

Cell immobilization or encapsulation has been extensively investigated with the purpose of to providing immunoisolation but few attempts have been made to use this strategy for tissue regeneration.

Our research efforts are currently focused on the functionalization of natural polymers, namely polysaccharides, to promote their interaction with biological systems. Osteoprogenitor and stem cells were immobilized within alginate microspheres conjugated with oligopeptides including the Arg-Gly-Asp (RGD) sequence. Polymers were further modified to improve their biodegradability. After immobilization and under dynamic cell culture conditions, immobilized cells were viable, proliferated and differentiated. Immobilized cells further synthesized an extracellular matrix and expressed bone phenotypic markers, which indicates the capability of this approach to promote the regeneration of bone tissue. Current efforts are focused on promoting vascularization of bone tissue by using angiogenic factors as well as endothelial cells.

Acknowledgements

The authors are grateful to FCT - Fundação para a Cięncia e a Tecnologia and to FLAD - Luso-American Foundation, for financial support.

•••••

CHARACTERIZATION OF FERROMAGNETIC COMPOSITE MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

JULIA FEDOTOVA¹, MARIUSZ WÓJCIK²

 ¹ NC PHEP Belarusian State University, 220040 Minsk, Belarus,
 ² AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, 39, Mickiewicza Al., 30-059 Cracow, Poland e-mail: Julia@hep.by

Abstract

The great technological development in materials engineering together with quantum mechanical effect called giant magnetoresistance (GMR) observed in thin film structures composed of alternating ferromagnetic and nonmagnetic metal layers have evolved to the point where their synergistic combination have culminated in a new field of multidisciplinary research and in new applications.

Paper shows results of investigations of nanocomposites consisting of magnetic metallic (alloy) nanoparticles (MMNPs) embedded in a dielectric matrix (like SiO₂ or Al₂O₃). The studied ($Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10}$)x (Al_2O_3)_{100-x}(17<x<65at.%) films with thickness d of 3 to 5µm were manufactured using ion-beam sputtering of the compound target with argon onto the motionless water-cooled substrate. The films were deposited onto glass-ceramic substrates for electrical measurements and on thin aluminium foils. The composites have been investigated by means of Mössbauer spectroscopy, AC/DC measurements and magnetometry.

Incorporation of oxygen into the nanocomposite structure allows formation of soft ferromagnetic core (alloy)–shell (oxide) structure that is opening wide opportunities for tailoring of magnetic, electric and magnetotransport properties of nanocomposites.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 6-7]

Introduction

The quick advances in material sciences have provided a broad framework for implementing multifuncionality in materials. Multifunctional materials embedded in an adaptive composite system have presented an exceptional possibility in engineering consideration problems. It is believed that broadly discussed in literature [1-9] the ferromagnetic nanomaterials possessing giant magnetoresistivity (GM) and spin-dependent tunnelling (SDT) effects are very promising for applications in biomedical and bioengineering fields as they allow the elaboration and production of magnetic nanosensors. The elementary concept of sensors in biomedical application is to prepare multifuncionally highly integrated composite provided data on the structural environment to a processing and control computerised system which in turn signals can modify the structural properties. Particularly, core-shell nanocomposites contained soft magnetic Fe-based oxides have captured a dominant position due to their superior chemical and thermal stability, hardness, non-toxicity and biocompatibility [10].

In order to exploit the full potential of such materials a detailed understanding of nanostructure property correlation is needed. Present paper is aimed on the investigation of nanocomposites consisting of magnetic metallic (alloy) nanoparticles (MMNPs) embedded in a dielectric matrix (like SiO_2 or AI_2O_3). Incorporation of oxygen into the nanocomposite structure allows formation of soft ferromagnetic core (alloy)–shell (oxide) structure that is opening wide opportunities for tailoring of magnetic, electric and magnetotransport properties of nanocomposites.

Materials and methods



FIG.1. DC magnetoresistance (A) and magnetisation M at B=400mT (B) of the composite films of series 1 (pure Ar ambient) and 2 (mixed Ar+O ambient) vs composition X.

The studied (Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})x(Al₂O₃)_{100-x} (17<x<65 at.%) films with thickness d of 3 to 5µm were manufactured using ion-beam sputtering of the compound target with argon onto the motionless water-cooled substrate. The films were deposited onto glass-ceramic substrates for electrical measurements and on thin aluminium foils for Mössbauer investigations. Films were deposited either in pure argon (Ar) at a pressure of 8.0×10⁻⁴Pa (samples of series 1) or in argon-oxygen (Ar+O) gas mixture at the total pressure of 9.6×10⁻² Pa and partial pressure of oxygen of about 4.4×10⁻² Pa (samples of series 2).

The composites have been investigated by means of Mössbauer spectroscopy, AC/DC measurements and magnetometry. Mössbauer spectra have been recorded at room temperature in transmission geometry using ⁵⁷Co/Rh source (40mCi) and fitted MOSMOD program. The AC/DC conductance was measured in the temperature range of 77-350K using flow cryostat system. For DC conductivity o measurements the two probe method was used. The real Z' and imaginary Z'' parts of impedance in the frequencies f=102-106Hz were measured by a precise AC bridge HP- 4284A and PC-based control system. Magnetoresponse was performed by alternation grads magnetometer at 300K with applied B \leq 600mT.

Results and discussion

Magnetotransport and magnetic properties

The DC/AC measurements, at room temperature and for the samples of both series, have showed that the relative magnetoresistance (MR) $\Delta\rho(B)/\rho(0)$ or low-frequency $\Delta Z'(B)/Z'(0)$ of the studied nancomposite films was negative and obeying the relationship of MR ∞ - B^k as the magnetic induction B increased. Dependences of MR on composition at constant B displayed principally different behavior for the samples deposited in Ar than that in Ar-O mixture (FIG.1A). The negative sign of MR and the exponential factor k~2 confirmed the tunnel character of the carrier transport for the studied nanocomposites [11]. Note also that maximal sensitivity of ρ and low-frequency Z' to magnetic field was very closely to percolation thresholds Xc estimated previously from electrical measurements (45-47 at.% for series 1 and ~ 55 at. % for series 2) [12].

The dependency of the magnetization M as a function of X (FIG.2 B) showed that the tendency of sharp growth of M with the increase of metallic fraction ratio is exhibited only at X>X_c for the samples sputtered in Ar+O mixture at conservation of their low coercivity [13]. At the same time, for the films deposited in a pure argon the M(X) dependence of the films was characterized by a maximum at X close to X_c showing then fast decrease.

Mössbauer spectroscopy

FIG.2 shows Mössbauer spectra for the samples of various X fractions of metallic phase and for both series of samples. As evidenced from the FIG.2A, spectra of the series 1 revealed quite expected transition from nonmagnetic to magnetic state. For X<45-47at.% spectra were reasonably fitted with two Fe³⁺ doublets (D1:IS=0.13-0.14mm/s, QS=0.88-1.12mm/s; D2:IS=0.04-0.05mm/s, QS=0.49-0.52mm/s) while at X values higher than 47at.% - with two sextets and the hyperfine magnetic field values close to those of FeCo alloy [14]. Such transformation should be assigned to the structural change from non-interacting superparamagnetic FeCoZr nanoparticles (probably of two different mean sizes) to the ferromagnetic interacting net of these ones.

Contrary to the previous case, spectra of the samples deposited in Ar+O mixture (series 2) showed nonmagnetic state of nanocomposites independently on $Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.10}$ MMNPs fraction (FIG.2B). The best fitting of spectra at X≤55at.% was obtained with two Fe³⁺ doublets and one Fe²⁺ doublet.

The extracted hyperfine parameters assumed that Fe³⁺ doublets should be assigned to residual (non-oxidized)



sputtered in pure Ar (A) and Ar-O (B) ambient.

FeCoZr nanoparticles and oxidized FeCoZr nanoparticles (complex FeCo-based oxides) while Fe^{2+} doublet reflected the formation of hercynite phase ($FeAI_2O_4$) [13]. For X>55at.% only subspectra corresponding to $FeAI_2O_4$ and oxidized FeCoZr nanoparticles were detected indicating total oxidation of nanoparticles.

Conclusions

1. The presented work revealed that insertion of oxygen into argon gas in a sputtering chamber at deposition of nanocomposite films with CoFeZr nanoparticles embedded in amorphous alumina matrix have a very strong influences on structure, magnetic behaviour and magnetotransport of the samples.

2. The introduction of oxygen resulted in oxidation of metallic nanoparticles and formation of core (alloy)–shell (oxide) structure inside of dielectric matrix. The last caused doubling of magnetoresistive effect at conservation of low coercivity of the films that potentially allows using them as magnetosensitive devices working in AC regime.

Acknowledgements

The financial support of State Programm NANOTEX, project 3.07 is gratefully acknowledgements.

References

[1] Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials, L. L. Hinchey and D. L. Mills, Physical Review B, vol. 33, no. 5, pp 3329, March 1986.

[2] Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers, P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Physical Review Letters, vol. 57, no. 19, pp 2442, November, 1986.

[3] Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness, C. Carbone and S. F. Alvarado, Physical Review B, vol. 36, no. 4, pp 2433, August 1987.

[4] Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, g. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Physical Review Letters, vol. 61, no. 21, pp. 2472, November 1988.

[5] Theoretical and experimental investigation on giant magnetoresistive materials with amorphous ferromagnetic layer, Qi-ye Wen , Huai-wu Zhang, Yuan-qiang Song and Xiang-dong Jiang, Transactions of Nonferrous Metals Society of China,Volume 16, Supplement 1, June 2006, Pages s59-s62

[6] Theory of Giant Magnetoresistance Effects in Magnetic Layered Structures with Antiferromagnetic Coupling by R. E. Camley and J. Barnas, Physical Review Letters, 7 Aug. 1998, vol. 63, No. 6, pp. 664 to 667.

[7] Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers by B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri; 8073b Physical Review B: Condensed Matter 43(1991)1, Jan., No. 1, Part B, New York, US; vol. 43, No. 1; 1 Jan. 1991.

[8] Magnetoresistance in magnetic manganeses oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure by Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, and Yuzoo Kozono--Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 319-12, Japan; Appl. Phys. Lett. 63 (14); 4 Oct. 1993.

[9] Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike La2/3 Ba1/3 Ferromagnetic Films by R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer; Physical Review Letters, vol. 71, No. 14; 4 Oct. 1993; pp. 2331 to 2333.

[10] O Schneeweiss. Nanotechnology 17 (2006) 607.

[11] J. Inoe, S. Markava. Phys. Rev. B 53 (1996) R11927.

[12] A.M. Saad, et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 8 (1996) 34.

[13] J. Fedotova, A. Larkin, et al. In: physics, chemistry and application of nanostructures (2007) 62

[14] M.Sorescu, A.Grabias. Intermetallics 10 (2002) 317.

.......

BADANIE BIOZGODNOŚCI JEDNOŚCIENNYCH NANORUREK WĘGLOWYCH W WARUNKACH IN VITRO I IN VIVO

A. Fraczek¹, E. Menaszek², B. Czajkowska³, L. Bacakova⁴, M. Blazewicz¹

¹AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
² Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medium, Zakład Cytobiologii i Histochemii,
ul.Medyczna 9, 30-688 Kraków
³ Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medium,
Katedra Immunologii, ul. Czysta 18, 31-121 Krakow
⁴ Czeska Akademia Nauk, Instytut Fizjologii,
Videnska 10983, 142 20 Praga

> **Słowa kluczowe:** Jednościenne nanorurki węglowe, wolne rodniki, biozgodność, badania histologiczne i histochemiczne.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 8-11]

Wprowadzenie

Nanorurki węglowe uznawane są jako obiecujący materiał dla zastosowania, zarówno w technice jaki i w medycynie ze względu na unikatowe właściwości mechaniczne, elektryczne i chemiczne. W medycynie prowadzone są badania nad zastosowaniem nanoform węgla w inżynierii tkankowej, terapii genowej, nośnikach leków i w konstrukcji implantów [1].

Jednakże nowe technologie związane z zastosowaniem nanorurek węglowych dla celów biomedycznych muszą być bezpieczne. Tymczasem, mechanizm oddziaływania nanorurek węglowych ze środowiskiem biologicznym (in vitro i in vivo) jest stosunkowo słabo rozpoznany [2]. Liczne badania toksyczności nanorurek wskazują, iż jest to materiał toksyczny, podczas gdy szereg innych badań świadczy, iż CNT mogą być zastosowane jako doskonałe podłoże dla wzrostu komórek [3,4]. Na poziomie komórkowym większość nanocząstek jest w stanie przedostawać się do wnętrza komórki w wyniku procesu endocytozy [5,6]. Właściwości powierzchniowe oraz małe rozmiary nanorurek węglowych sprawiają iż mogą one brać udział w przyłączaniu oraz transporcie toksycznych substancji chemicznych, zanieczyszczeń, metali przejściowych, a także organicznych produktów spalania do wnętrza komórki wykorzystując mechanizm endocytozy. Duże rozwinięcie powierzchni nanoczastek może przyczyniać się do produkcji wolnych rodników, które mogą doprowadzić do zniszczenie komórki poprzez uszkodzenie jej DNA, białek a także błony komórkowej. Dodatkowo substancje obce takie jak metale przejściowe, zanieczyszczenia mogą powodować nasilenie reakcji toksycznej samego materiału, który normalnie uważany jest jako materiał nietoksyczny. Dlatego też konieczny jest rozwój nowoczesnych urządzeń i metod służących do lepszej oceny wpływu nanocząstek na organizm żywy.

Celem niniejszej pracy było badanie biozgodności jednościennych nanorurek węglowych w warunkach *in vitro* i *in vivo*.

IN VITRO AND *IN VIVO* BIOCOMPATIBILITY OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES

A. Fraczek¹, E. Menaszek², B. Czajkowska³, L. Bacakova⁴, M. Blazewicz¹

¹AGH – UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,
30, MICKIEWICZA AL., 30, 30-059 CRACOW, POLAND
² JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, DEPARTMENT OF CYTOBIOLOGY AND HISTOCHEMISTRY, MEDYCZNA, 9 30-688 CRACOW, POLAND
³ JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, DEPARTMENT OF IMMUNOLOGY,
18, CZYSTA STR., 31-121 CRACOW, POLAND
⁴ ACADEMY OF SCIENCES OF CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSIOLOGY,
VIDENSKA 10983, 142 20 PRAGUE, CZECH REPUBLIC

> **Keywords**: Single wall carbon nanotubes, free radicals, biocompatibility, histological and histochemical reaction

> [Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 8-11]

Introduction

Carbon nanotubes have been considered as a promising material both technical and medical application due to the unique mechanical, electrical and chemical properties. In medical area, it is considered the use of carbon nanotubes as a material for tissue engineering, gene therapy, drug carriers etc. [1].

However, new technologies involved with the use of carbon nanotubes for biomedical applications must be safety. While the toxicological mechanisms of in vitro and in vivo response of carbon nanoparticles are poor understood [2]. The number of studies for research on the toxicology indicate that carbon nanotubes can be cytotoxic, while others have shown nanotubes to be excellent substrates for cellular growth [3,4]. At the cellular level, most of nanoparticles are able to get inside the cell via endocytosis. Endocytotic pathways into cells can either lead to the endosomal and lysosomal compartments or else via cell-surface lipid raft associated domains know as caveolae [5,6]. The surface properties and very small size of nanoparticles and nanotubes provide surfaces that may bind and transmit toxic chemical pollutants, transition metals and organic chemical combustions products inside the cells via these pathways. The very large surface area of nanoparticles can generate of harmful free radicals which can cause cell damage by attacking DNA, proteins and membranes. Additionally, the foreign substances such as transition metals, pollutants could enhance the toxicity of some nanoparticles which normally would not induce toxic action. That is why it is required to develop new tools and methodologies for better assessment of nanoparticles impact on human health.

The aim of this study was *in vitro* and *in vivo* assessment of biocompatibility of single wall carbon nanotubes (SWNT).

Materiały i metody

Przedmiotem badań były jednościenne nanorurki węglowe (SWNT) (NanoCraft Inc.). Średnica nanorurek wynosiła od 2 do 3nm zaś długość zawarta była w granicach od 30 do 50nm. Rozwinięcie powierzchni wynosiło ok. 192,44m²/g.

Badania in vitro

Żywotność komórek (ludzka linia osteoblastyczna hFOB1.19) w kontakcie z nanorurkami oznaczana była po 7 dniach hodowli. Nanorurki węglowe zawieszone były w medium hodowlanym odpowiednio w ilości; 0,8mg/ml i 2mg/ ml. W 12 dołkowych płytkach hodowlanych umieszczono po 1ml roztworu nanorurek i dodano 2cm² zawiesiny komórek w medium hodowlanym. Hodowla prowadzona w inkubatorze w temperaturze 37°C w powietrzu zawierającym 5%CO₂. Chemiluminescencja mysich makrofagów w PMI z 15% surowicą bydlęcą oznaczana była za pomocą luminometru Lucy 1 (Athos, Salzburg, Austria) w celu określenia czy nanomateriał węglowy nie indukuje makrofagów do produkcji wolnych rodników.

Przeprowadzono również badanie nanorurek węglowych w kontakcie z ludzkimi osteoblastami z linii MG63 (European Collection of Cell Cultures, Salisbury, UK). Jednościenne nanorurki węglowe zawieszone były w buforze fosforanowym (PBS) odpowiednio w ilości 0,4mg/ml i 4mg/ml. Po 1ml roztworu nanorurek umieszczano w 24 dołkowych płytkach hodowlanych i zasiedlono komórkami. Każdy dołek hodowlany zawierał 1700 komórek/cm², inkubacja przeprowadzona została w 2ml medium Eagle (Sigma, USA) z dodatkiem 10% surowicy bydlęcej (Seback GmbH, Aldenbach, Germany) w inkubatorze, w atmosferze powietrza z dodatkiem 5%CO₂. Komórki hodowano odpowiednio przez 1, 3 i 7 dni, a następnie poddano trypsynizacji i zliczaniu w komorze Bürkera.

Badania in vivo

Nanorurki węglowe (4mg SWNT) implantowano do mięśnia szkieletowego szczura (4 zwierzęta w serii). Odpowiednio po 7, 30 i 90 dniach po implantacji, zwierzęta uśmiercano, a implantowany materiał wraz z otaczającą go tkanką pobierano do badań. Pobrane próbki mrożono i cięto za pomocą mikrotomu na kawałki o grubości 8µm. Na otrzymanych skrawkach przeprowadzono badania histologiczne i histochemiczne w celu oceny procesu regeneracji tkanki.

Wyniki

Badania biologiczne wykazały, iż żywotność osteoblastów z linii hFOB1.19 w kontakcie z SWNT zależy od stężenia nanocząstek w medium hodowlanym (RYS.1). Żywotność osteoblastów w kontakcie z większą ilością SWNT (2mg/ml) była niższa (ok. 62%) w porównaniu z żywotnością komórek w próbce kontrolnej (ok. 100%). Natomiast przeżywalność komórek w kontakcie z mniejszą ilością SWNT (0,8mg/ml) była porównywalna żywotnością komórek w próbce kontrolnej (ok.100%).

Ilość komórek MG63 po kontakcie z SWNT po 1,3 i 7 dniu hodowli była różna i zależała również od stężenia SWNT w medium hodowlanym (RYS.2). Najmniejszą ilość komórek MG63 zaobserwowano dla próbki zawierającej 4mg/ml SWNT (41099,8±2409,9 komórek/cm² po 7 dniach), podczas gdy dla próbki zawierającej 0,4mg/ml SWNT wartość ta była prawie dwa razy wyższa (80312,4±2731,6 komórek/cm²). Jednakże, ilość komórek zarówno po kontakcie

Materials and methods

Single wall carbon nanotubes (SWNT) examined in this study were received from NanoCraft, Inc. of Renton (USA). Nanotubes were 2 to 3nm in diameter and 30 to 50nm in length. The surface area of SWNT was about 192,44m²/g.

In vitro examination

The cellular viability was determined after 7 days seeding in order to get an initial evaluation of the biocompatibility of single wall carbon nanotubes. A human osteoblastic line of hFOB1.19 was used in this experiment. Single wall carbon nanotubes were suspended in a culture medium at concentration of 0,8mg/ml and 2mg/ml respectively. Solutions of SWNT (1ml) were placed in 12-well culture plates, and 2cm² of the cells suspension in culture medium were added to these samples. Cultures were grown in the incubator with 5% CO₂/95% air atmosphere at a temperature of 37°C.

The growth and proliferation of human osteoblast-like cells of the line MG63 (European Collection of Cell Cultures, Salisbury, UK) on carbon nanotubes were studied. Single wall carbon nanotubes were suspended in a PBS at concentration of 0,4mg/ml and 4mg/ml respectively. Solutions of carbon nanotubes (1ml) were inserted into polystyrene multidishes (24 wells) and seeded with osteoblast-like cells. Each dish contained 17000cells/cm² was incubated in 2ml of Dulbecco-modified Eagle Minimum Essential Medium (Sigma, USA) supplemented with 10%Fetal Bovine Serum (Seback GmbH, Aldenbach, Germany) in humidified air atmosphere containing 5% of CO₂. Cells were cultured for 1, 3 and 7 days and after these days the cells were harvested by trypsin and counted in a Bürker's chamber.

The chemiluminescence of mouse peritoneum macrophages in RPMI with 15% foetal bovine serum was examined using a luminometer Lucy 1 (Anthos, Salzburg, Austria), in order to check production of free radicals by macrophages in contact with single wall carbon nanotubes. $50\mu g$ of nanotubes and opsonized with the mouse serum-zymosan- were added to the cells (at a concentration of 5×10^5) and photon emission was measured over a period of 60min.

In vivo examination

Carbon nanotubes were implanted into the skeletal muscle of adult rats. Each animal received 4mg of SWNT placed into the gluteal muscle. At 7, 30, 90 day after implant surgery, 4 (at each time point) animals were sacrificed and tissue specimens containing the implanted material were excised. The samples were frozen in liquid nitrogen and next cut into 8µm thick slides in cryostat microtome. To estimate the processes of tissue regeneration histological and histochemical reactions were carried out on the obtained slides.

Results

The biological study indicated that the osteoblast-like cells (hFOB1.19) viability in contact with single wall carbon nanotubes depend on concentration of nanoparticles in culture medium (FIG.1). The osteoblast viability in contact with higher concentration (2mg/ml) of SWNT is lower (about 62%) as compared with control samples (about 100%). However, the osteoblast survivability in contact with lower concentration (0,8mg/ml) of SWNT was the same value as control sample (about 100%).

On day 1, 3 and 7 after seeding the number of osteoblast-like cells MG63 on examination samples were different



RYS.1. Żywotność osteoblastów (hFOB1.19) w kontakcie z SWNT. FIG.1. Osteoblast-like cells (hFOB1.19) viability in contact with SWNT.



RYS.3. Chemiluminescencja makrofagów stymulowanych zymosan oraz nanorurkaim węglowymi. FIG.3. Chemiluminescence of macrophages stimulated with zymosan and carbon nanotubes.

z próbkami zawierającymi 0,4mg/ml i 4mg/ml SWNT była niższa w porównaniu z próbką kontrolną (124138,3±1839,1 komórek/cm²).

Makrofagi pełnią bardzo znaczącą rolę w reakcji zapalnej, dlatego też badano oddziaływanie makrofagów z jednościennymi nanorurkami węglowymi w celu oceny ich cytotoksyczności. Metoda chemiluminescencyjna pozwala na sprawdzenie czy makrofagi ulegają pobudzeniu do produkcji wolnych rodników w kontakcie z materiałem. Uzyskane wyniki wskazują iż makrofagi nie indukują powstawania wolnych rodników w kontakcie z nanomateriałem (SWNT) (RYS.3).

W warunkach *in vivo* nanorurki (SWNT) były jednorodnie rozproszone w mięśniu szkieletowym szczura i dobrze fagocytowane przez makrofagi (RYS.4). Fagocytowane nanorurki wyprowadzane były przez makrofagi z miejsca implantacji i akumulowane w okolicznych węzłach chłonnych. W pobliżu implantowanego materiału zaobserwowano naczynia krwionośne oraz regenerujące włókna mięśniowe z na ogół prawidłowym poziomem enzymu OCC (oksydaza cytochromu C) (RYS.5).

Wnioski

Wyniki badań odpowiedzi biologicznej na nanomateriał w warunkach *in vivo* i *in vitro* nie są spójne i charakteryzują się zarówno wynikami świadczącymi o wysokiej biozgodności materiału jak i toksyczności.



RYS.2. Wzrost ilość komórek MG63 w kontakcie z różną koncentracją SWNT oraz PS po 1,3, I 7 dniu hodowli.

FIG.2. Number of MG63 cells grown for 1,3 and 7 days on PS and different concentration SWNT.



RYS.4. Przekrój przez mięsień zawierający SWNT. Barwienie histologiczne May-Grünwald-Giemsa (MGG).

FIG.4. The cross-section through the muscle with SWNT. Histological staining: May-Grünwald-Giemsa (MGG).

and depend on concentration of SWNT (FIG.2). The lowest number of MG63 cells was observed on the samples containing 4mg/ml SWNT (41099,8±2409,9cells/cm² after 7 day) for the samples containing 0,4mg/ml SWNT the number of cells was almost twice higher compare with samples containing 4mg/ml SWNT. However, the number of cells both the samples containing 0,4mg/ml SWNT and the samples containing 4mg/ml SWNT was considerably lower in comparison with control samples (PS – polystyrene).

Macrophages play a prominent role in regulation of inflammatory response, their interactions with single wall carbon nanotubes were determined for preliminary toxicological assessments of nanomaterials. The chemiluminescence method was used in order to check whether the macrophages might undergo activation and release free radicals in contact with single wall carbon nanotubes. The obtained results indicate that SWNT did not activate the macrophages to release free radicals, witch could be toxic for the surrounding cells and tissues (FIG.3).

In vivo condition SWNT were uniformly dispersed into the muscle tissue of rat and well phagocitosed by macrophages (FIG.4). The phagocitosed particles of SWNT were carried out by macrophages from the place of implantation and accumulation inside the nodes. Numerous regenerating mus-

BI MATERIAL



Badania w środowisku *in vitro* wykazały iż żywotność oraz proliferacja osteoblastów zależy od ilości jednościennych nanorurek węglowych. Jednocześnie, badania *in vitro* wykazały, że komórki w kontakcie z SWNT wykazują normalny wzrost i morfologię bez efektu cytotoksycznego. Dodatkowo zaobserwowano brak aktywacji makrofagów do produkcji wolnych rodników świadczącą o braku toksyczności nanorurek węglowych SWNT.

Odpowiedź tkanek w warunkach *in vivo* na implantowany nanomateriał węglowy jest złożona. Transport SWNT, przez makrofagi z miejsca implantacji do lokalnych węzłów chłonnych może świadczyć o niepożądanych efektach związanych z cytotoksycznością. Podczas gdy brak tkanki łącznej otaczającej implant oraz szybka regeneracja tkanki jest czynnikiem świadczącym o biozgodności materiału.

Nanomateriały wykazują szereg charakterystycznych właściwości takich jak duża ilość powierzchni w przeliczeniu na masę materiału oraz wysoka energia

powierzchniowa. Dlatego wydaje się, że kluczem do zrozumienia specyfiki reakcji nanomateriału z biologicznym środowiskiem jest analiza procesów zachodzących na powierzchni nanocząstek. Wysoka (najprawdopodobniej) absorpcja białek na powierzchni nanocząstek, zawartych w medium hodowlanym może zmieniać znacząco jego skład chemiczny co przypuszczalnie wpływa na wzrost komórek w warunkach *in vitro*. Natomiast odpowiedź biologiczna *in vivo*, jest o wiele trudniejsza do wytłumaczenia. Adsorpcja białek na powierzchniach nanorurek czyni je z jednej strony niewidzialnymi dla układu obronnego, jednocześnie obserwuje się intensywne wnikanie nanocząstek do wnętrza komórek i transport do węzłów chłonnych.

Podziękowania

Praca finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu 3763/T02/2006/31



RYS.5. Przekrój przez mięśnień zawierający SWNT. Reakcja histochemiczna na obecność. FIG.5. The cross-section through the muscle with SWNT implants. The reaction for the OCC activity. cle fibres with different activity of metabolic enzyme (OCC) and blood vessels were observed in contact with carbon nanotubes (FIG.5).

Conclusion

This preliminary in vitro study suggest that the viability and proliferation of the osteoblast like cells depends on the concentration of SWNT. S im ultaneously, in vitro studies found that human osteoblast – like cells response to carbon nanotubes demonstrated normal cellular growth and morphology, without

cytotoxicity effect. The lack of macrophages activation to produce free radicals in contact with SWNT indicate absence toxicity effect for surrounding cells.

In vivo analysis of tissue response to such nano-sized carbon forms led to ambiguous results. The presence of the translocation of SWNT from implant sites to lymph nodes may suggest undesirable effects related to cytotoxicity. Whereas the absence of connective tissue capsule around the implants and fast tissue and blood vessel regeneration are characteristic symptoms of biocompatible materials. Results of our *in vitro* and *in vivo* investigations encourage to further careful study in order to a better understanding of the interactions between cells, living body and carbon nanotubes.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education, grant no 3763/ T02/2006/31

Piśmiennictwo

[1] Harrison BS, Atala A. Carbon nanotube applications for tissue engineering. Biomaterials 2007; 28: 344–353.

[2] K. Soto, K.M. Garza, L.E. Murr, Cytotoxic effect of aggregated nanomaterials, Acta Biomaterialia 3 (2007) 351-358

[3] S. Fiorito, A.Serafino, F. Andreola, P. Bernier, Effect of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages, Carbon 44 (2006) 1100-1105

References

[4] V.E. Kagan, H. Bayir, A.A. Shvedova, Nanomedicine and nanotoxicology: two sides of the same coin, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 1 (2005) 313-316.

[5] M.N. Moore, Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?, Environment International 32 (2006) 967-976.

[6] L. Palkmans, A.Helenius, Endocytosis via caveolae, Traffic 2002; 3:311-20.

BI MATERIALS

WPŁYW TEMPERATURY PODŁOŻA NA WARSTWY HYDROKSYAPATYTU OSADZANE METODĄ IMPULSOWEJ ABLACJI LASEROWEJ

W. Mróz¹, M. Jedyński¹, A. Prokopiuk¹, S. Burdyńska¹, T. Wierzchoń²

¹ Instytut Optoelektroniki,
Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 01-489, ul. Kaliskiego 2., Polska
² Wydział Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Warszawska,
Warszawa 01-489, ul. Wołoska 141, Polska

Streszczenie

Warstwy hydroksyapatytu $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ zostały osadzone na podłożu z Ti6Al4V metodą laserowej ablacji (PLD), przy użyciu lasera ekscymerowego ArF. W celu ustalenia wpływu temperatury podłoża na strukturę osadzonych warstw, proces osadzania przeprowadzono dla zakresu temperatur podłoża od 150°C do 650°C. Analiza fazowa osadzonych warstw została przeprowadzona przy użyciu Fourierowskiej spektrometrii podczerwieni (FTIR). Topografia otrzymanych warstw charakteryzowana była metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Otrzymane wyniki wskazują na zależność struktury osadzonych warstw oraz ich morfologii od temperatury podłoża.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 12-15]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt (HA) jest polikrystalicznym składnikiem naturalnych kości. Syntetyczny HA charakteryzujący się chemicznymi i fizycznymi właściwościami zbliżonymi do naturalnych kości odgrywa istotną rolę w wielu zastosowaniach medycznych [1]. Spośród wielu technik osadzanie impulsem laserowym jest użyteczną metodą służącą do pokrywania powierzchni cienkimi warstwami o różnym składzie. Przyczyny, dla których rośnie zainteresowanie techniką PLD to: duża szybkość osadzania, możliwość precyzyjnego kontrolowania grubości wzrastających warstw oraz stopnia ich krystaliczności [2]. W pracy tej przedstawiony jest wpływ temperatury podłoża na zmiany strukturalne oraz morfologię powierzchni hydroksyapatytu osadzonego metodą PLD.

Eksperyment

Eksperyment przeprowadzono z użyciem lasera ekscymerowego ArF działającego na długości fail 193nm. Czas trwania impulsów wynosił 20ns a częstość repetycji 50Hz. Grubość osadzonych warstw wyniosła 3µm. Wartość fluencji wiązki impulsowej na powierzchni tarczy była około 7J/cm² przy energii impulsu 250mJ. Warstwy były osadzane na podłożu ze stopu Ti6Al4V utrzymywanej w stałej, podwyższonej temperaturze: 150±20°C, 350±20°C, 450±50°C lub 650±50°C. Podłoże zostało umieszczone w odległości 4 cm od tarczy. Podczas eksperymentu komora próżniowa wypełniona była parą wodną pod ciśnieniem 18Pa.

INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON HYDROXYAPATITE COATINGS DEPOSITED BY PULSED LASER ABLATION METHOD

W. Mróz¹, M. Jedyński¹, A. Prokopiuk¹, S. Burdyńska¹, T. Wierzchoń²

 ¹ Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, Warsaw 01-489, 2 Kaliski Str., Poland
 ² Materials Engineering Faculty, Warsaw University of Technology, Warsaw 02-507, Woloska 141, Poland

Abstract

Hydroxyapatite layers $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ were deposited on Ti6Al4V substrate by use of pulsed laser deposition (PLD) technique using ArF excimer laser. In order to determine the influence of substrate temperature on structure of deposited films the experiment was performed for substrate temperatures ranged from 150°C to 650°C. The chemical analysis of deposited hydroxyapatite coatings were performed by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The morphology of deposited layers were characterized by means of Atomic Force Microscopy (AFM) method. The results indicate dependance of apatite structure and surface morphology on the substrate temperature.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 12-15]

Introduction

Hydroxyapatite (HA) is a polycrystalline component of natural bone. Synthetic HA with its chemical and physical properties similar to natural bone plays an important role in many medical applications [1]. Among many techniques pulsed laser deposition is a growth technique that is a feasible means of covering different kind of materials. The reason that the interest in PLD technique increases is that it has high deposition rate, possibility of precise controlling of thickness of growing layer and its crystallinity [2]. In this paper we report on the influence of the substrate temperature on structural changes and surface morphology of prepared by PLD method HA films.

Experimental details

The excimer ArF laser operating at 193nm with 20ns of pulse width and repetition rate of 50 Hz was used for deposition of HA films. Thickness of obtained layers was more than 3µm. The fluence of laser spot was 7J/cm² with pulse energy of 250mJ. HA layers were deposited on Ti6Al4V titanium alloy substrates maintained at raised temperatures of 150±20°C, 350±2°C, 450±50°C and 650±50°C. The substrate was situated at 4 cm in front of a target. The PLD process was carried out in water vapour atmosphere which pressure was 18Pa. The analysis of obtained layers was performed by FTIR spectroscopy and AFM technique.



RYS.1. Wwidma absorpcyjne warstw hydroksyapatytu osadzonych przy różnych temperaturach podłoża: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

FIG.1. Fourier spectra of deposited hydroxyapatite layers for different substrate temperatures: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

Wyniki eksperymentu

RYS.1 przedstawia widma absorpcyjne warstw hydroksyapatytu osadzonych przy różnych temperaturach podłoża. W widmie warstwy HA osadzonej w temperaturze 150°C widoczny jest pik w okolicy 610cm⁻¹ reprezentujący drganie zginające v₄ grupy PO₄. Pik ten poszerzony jest od strony mniejszych energii. Pik przy 480cm⁻¹ odpowiada drganiom v₂ zginającym grupy PO₄. Pojawia się on przy temperaturze 350°C i jest obecny w widmie warstwy osadzonej w 450°C. Poszerzenie piku przy 610cm-1 obserwowane w widmie warstwy osadzonej w 350°C wskazuje na częściową zmianę struktury fazowej warstwy. Pojawienie się piku przy 480cm-1 sugeruje zmiany struktury fazowej osadzonego HA wraz ze zwiększaniem temperatury podłoża. Ponieważ przy temperaturach niższych niż około 400°C osadzane warstwy mają strukturę amorficzną [1] przejście fazowe w temperaturze powyżej 350°C dotyczy zwiększenia stopnia krystaliczności otrzymanych warstw. Można więc przyjąć, że zakres temperatur 350-450°C jest najlepszy dla wzrastania warstw polikrystalicznych hydroksyapatytu.

RYSUNEK 2 przedstawia dwu i trójwymiarowe obrazy topografii obszaru 1x1µm wraz z mapami fazowymi warstw hydroksyapatytu osadzonego w różnych temperaturach podłoża. Warstwa hydroksyapatytu osadzona w temperaturze 150°C ukazuje strukturę wyraźnie różniącą się od struktury warstwy osadzonej w temperaturze pokojowej [3]. Powierzchnia tej warstwy wykazuje obecność konglometatów o rozmiarze 2–3µm, które składają się z krystalitów o wielkości 100nm. Krystality te charakteryzują się jednorodnym rozmieszczeniem na powierzchni warstwy. Mapa fazowa wskazuje, że osadzona warstwa zdominowana jest przez jedną fazę, może być to OCP - Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄•5H₂O. Obecność pasm grupy CO₃ w widmie FTIR (1400cm⁻¹, 1470cm⁻¹) wskazuje, że drugą fazą jest biologiczny apatyt - Ca_{8·3}(PO₄)_{4.3}(CO₃-HPO₄)_{1.7}(OH)_{0.3}.

Results

FIG.1 depicts FTIR absorption spectra of HA coatings deposited at different substrate temperatures. In the spectra of HA coating deposited at 150°C the peak at wave number value of 610 cm⁻¹ representing v_4 bending mode of PO₄ group is visible. This peak is broadened toward lower energy. The peak at 480 cm⁻¹ corresponding to v_2 bending mode of PO₄ group appears at substrate temperature of 350°C and is still present in spectrum obtained for temperature of 450°C. The broadening of peak at 610cm⁻¹ observed in 350°C probably indicates partial changing of spatial distribution of stresses in deposited layers which can be influenced by changes of phase structure of layers. Emerging of peak at 480cm⁻¹ indicates changes of phase structures of deposited HA when the substrate temperature increases. Because at lower than 400°C temperature the deposited layer is characterized by amorphous structure [1] the observed phase change at 350°C refer to increasing of polycrystalline structure of layer. One can conclude that the range of substrate temperature between 350°C and 450°C is most appropriate for growth of polycrystalline hydroxyapatite coatings.

FIGURE 2 presents two and three dimensional topography of 1x1µm area of HA layers deposited at different substrate temperatures together with corresponding phase maps. The hydroxyapatite coating obtained at 150°C shows structure which is clearly different from structure characteristic for layers deposited at room temperature [3]. This coating consists of conglomerates of the size about 2–3µm which are built of crystallites which size is of the order of 100nm. This crystallites are characterized by homogeneous arrangement on the surface. Phase map indicates that in this case deposited layer is dominated by only one phosphate phase (OCP $-Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4$ •5H₂O. The FTIR spectrum of this coating indicates that the second phase present in this layer is biological apatite $Ca_{8\cdot3}(PO_4)_{4\cdot3}(CO_3-HPO_4)_{1.7}(OH)_{0.3}$.



1 um

FIG.2. Topografia 2D i 3D obszarów 1x1µm warstw hydroksyapatytu (obrazy po lewej i w centrum) wraz z odpowiadającymi im mapami fazowymi (obrazy po prawej) dla różnych temperatur podłoża: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

FIG.2. 2D and 3D topography of 1x1 µm area of hydroxyapatite layers (left and central pictures) along with corresponding phase maps (right pictures) registered at substrate temperatures: a) 150°C, b) 350°C, c) 450°C, d) 650°C.

Podsumowanie

ATERIALS

Udział fazy OCP w osadzanych warstwach maleje a udział biologicznego apatytu rośnie wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Optymalna temperatura dla uzyskania warstw hydroksyapatytu o przeważającym udziale formy polikrystalicznej zawiera się w przedziale 350-450°C.

Summary

The contribution of OCP phase in depostited layers decreases and contribution of biological apatite increases when substrate temperature is raised. The optimal temperature for growth of layer with maximal content of HA and proper size of crystallites for developing osteoblasts ranged from 350 °C to 450°C.

Podziękowania

Praca była częściowo finansowana z MNil T00 C 004 29 oraz PBZ-KBN-100/T08/2003.

Piśmiennictwo

[1] R. Eason (eds), Pulsed laser deposition of thin films, New Jersey, 2007.

[2] W. Mróz, Physics of deposition of hydroxyapatite layers by pulsed laser deposition methods: Functional properties of nanostructured materials. Edited by Kassing R. Springer 2006; NATO Science Series II Mathematics, Physics and Chemistry, 223: 183-196.

ANALIZA WARSTW Z HYDROKSYAPATYTU I HYDROKSYAPATYTU DOMIESZKOWANEGO MAGNEZEM OSADZANYCH TECHNIKĄ ABLACJI LASEROWEJ PRZY UŻYCIU LASERA EKSCYMEROWEGO ARF

W. Mróz¹, M. Jedyński¹, Z. Paszkiewicz², A. Prokopiuk¹, A. Ślósarczyk²

 ¹ INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, 01-489 WARSZAWA, KALISKIEGO 2, POLSKA
 ² AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30, Polska

Streszczenie

Warstwy z hydroksyapatytu osadzane były na podłożu ze stopu Ti6Al4V z warstwą buforową TiN metodą laserowej ablacji. Dwie tabletki składające się ze sprasowanego hydroksyapatytu (HA – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) i domieszkowanego magnezem hydroksyapatytu ((Ca,Mg)₃(PO₄)₂, 4% of Mg) zostały poddane ablacji laserem ekscymerowym ArF (λ=193nm). Użycie materiałów o różnym składzie umożliwiło ustalenie wpływu składu chemicznego tarczy na strukturę osadzanej warstwy. Uzyskane warstwy były analizowane za pomocą metody dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Wyniki analizy XRD pokazują, że osadzona warstwa z hydroksyapatytu domieszkowanego magnezem posiada strukturę polikrystaliczną w przeciwieństwie do struktury warstwy osadzonej z czystego hydroksyapatytu, która była amorficzna.

Słowa kluczowe: Osadzanie impulsem laserowym, hydroksyapatyt.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 15-17]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt jest podstawowym mineralnym składnikiem zarówno ludzkich kości, jak i zębów. Dlatego materiały oparte o hydroksyapatyt są używane jako implanty, bądź

Acknowledgements

Financial partial support for this study by MNil T00 C 004 29 and PBZ-KBN-100/T08/2003 is acknowledged.

References

[3] W. Mróz, A. Prokopiuk, B. Major, K. Hajerko, J. R. Sobiecki, T. Wierzchoń, Hydroxyapatite deposition on Nitrided Ti-6AI-4V substrates by means of the ArF laser, Annals of Transplantation, 9 No. 1A (Suppl.), (2004), 35.

CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE AND MG-DOPED HYDROXYAPATITE COATINGS DEPOSITED BY PULSED LASER ABLATION TECHNIQUE USING ARF EXCIMER LASER

W. Mróz¹, M. Jedyński¹, Z. Paszkiewicz², A. Prokopiuk¹, A. Ślósarczyk²

¹ Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, Warsaw 01-489, Kaliskiego 2, Poland ²AGH-UST, Faculty of Material Science and Ceramics, 30-059 Krakow, Al. Mickiewicza 30, Poland

Abstract

Hydroxyapatite layers were deposited on Ti6Al4V substrates with TiN buffer layers by use of pulsed laser deposition method. With this technique two pressed pellets consisted of hydroxyapatite (HA – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) and hydroxyapatite doped with magnesium ((Ca,Mg)_3(PO_4)_2, 4% of Mg) were ablated using ArF excimer laser (λ =193 nm). The use of different targets enabled to determine the influence of target composition on the nature of deposited layers. The obtained deposits were characterized by means of X-ray diffraction method (XRD). The analysis from XRD showed that Mg-doped HA layer had crystalline structure and composition of layer deposited from pure HA material is characterized by amorphous nature.

Keywords: Pulsed laser deposition, hydroxyapatite, XRD.

[Engineering of biomaterials, 69-72, (2007), 15-17]

Introduction

Hydroxyapatite is the main mineral component of human bone and teeth. Therefore the HA materials on the basis of natural and synthetic apatites are used as implants in orthopaedia and dentistry. The major applications of hydroxyapatite are coatings of metallic implants because they can form real chemical bonds with surrounding bone tissue [1].

16

pokrycia implantów w ortopedii oraz stomatologii. Podstawowym zastosowaniem materiałów hydroksyapatytowych są pokrycia cienkowarstwowe na implantach ze stopów metali ze względu na ich zdolność do tworzenia chemicznych wiązań z otaczającą je tkanką kostną [1]. Hydroksyapatyt może być domieszkowany magnezem w celu zwiększenia stopnia krystalizacji osadzanej warstwy a przez to zwiększenia jej trwałości oraz biokompatybilności [2].

Spośród wielu technik nanoszenia warstw, osadzanie impulsem laserowym jest techniką często stosowaną przy osadzaniu hydroksyapatytowych warstw [3]. Metoda ta cechuje się dużą prędkością osadzania, jak również możliwością precyzyjnej kontroli grubości oraz struktury wzrastających warstw. Fizyczne i chemiczne właściwości osadzanej warstwy mogą być kontrolowane poprzez zmianę warunków osadzania takich jak: obecność i ciśnienie gazu reaktywnego, fluencja impulsu lasera, temperatura podłoża, długość fali oraz częstotliwość pracy lasera [4,5].

Celem pracy było ustalenie wpływu obecności domieszki magnezu w hydroksyapatycie na process krystalizacji oraz składu fazowego osadzanych warstw.

Eksperyment

Dwa materiały oparte o hydroksyapatyt zostały osadzone impulsem laserowym przy użyciu ekscymerowego lasera impulsowego ArF, działającego na długości fail 193nm z częstością pracy 50Hz. Czas trwania impulsu laserowego wynosił 20ns, energia impulsu była równa 250 mJ dając fluencję na poziomie 7J/cm². Każda warstwa osadzana była przez 35min. Grubość osadzonych warstw wynosiła około 3µm co zapewniało brak efektu przenikania materiału warstwy buforowej do osadzonych warstw. Jako tarcze użyto dwóch tabletek składających się z hydroksyapatytu oraz domieszkowanego hydroksyapatytu. Obie próbki były otrzymane jako sprasowany proszek uzyskany mokrą metodą dokładnie opisaną w [6]. Tarcze umieszczano w centralnej części komory próżniowej. Impuls lasera był ogniskowany na tarczy pod kątem 40° względem normalnej do powierzchni tarczy. Aby uzyskać jednorodną ablację materiału, podczas osadzania tarcza była przesuwana w kierunku pionowym. Hydroxyapatite materials can be combined with magnesium in order to improve crystallization of phosphate deposits and therefore improve its persistence and biocompatibility [2].

Among many techniques pulsed laser deposition is commonly used for producing hydroxyapatite coatings [3]. This method is characterized by high deposition rate as well as possibility of precise controlling of thickness and composition of a growing layer and its composition.

The physical and chemical properties of deposited layers can be controlled by changing conditions of PLD process such as pressure of ambient gas, laser fluence, substrate temperature, wavelength and repetition of laser pulses [4,5].

The aim of this paper was to determine the influence of presence of magnesium in target on process of crystallization and phase composition of deposited layer.

Experiment

Two hydroxyapatite based materials were deposited by means of pulsed excimer ArF laser operating at 193nm with pulse repetition of 50Hz. The laser pulse width was 20ns, the laser fluence was 7J/cm² with pulse energy of 250mJ. The deposition time was 35min. The thickness of obtained films was approximately 3µm what prevented the influence of substrate material on deposited layers.

As a targets two hydroxyapatite pellets were used i.e. pure hydroxyapatite and hydroxyapatite doped with magnesium. All targets were made by pressing powders obtained by the wet method described in [6].

The targets were placed in central part of vacuum chamber. The laser beam was focused of 40° out of the normal surface of the target. During the PLD process targets were shifted vertically in order to obtain uniform ablation. All layers were deposited on Ti6Al4V titanium alloy substrate with TiN buffer layer. Substrates were maintained at elevated temperature of 600±50°C. The distance between target and substrate was 4cm. The deposition process was carried out in air atmosphere which pressure was 35Pa.



Warstwy osadzane były na podłożu ze stopu Ti6Al4V z naniesioną warstwą buforową TiN. W trakcie procesu osadzania podłoże było utrzymywane w stałej, podwyższonej temperaturze 600±50°C a ciśnienie powietrza w komorze było na poziomie 35Pa. Odległość między tarczą a podłożem wynosiła 4cm.

RYS.1. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw osadzonych z: a) hydroksyapatytu, b) domieszkowanego magnezem hydroksyapatytu ("s" oznacza materiał podłoża).

FIG.1. X-ray diffraction patterns of coatings obtained from: a) Ha, b) Mg-doped HA targets ("s" denotes titanium alloy substrate).

Wyniki eksperymentu

Analiza dyfrakcyjna wykazała wyraźny wpływ składu tarczy na strukturę polikrystaliczną osadzonych warstw (RYS.1). W przypadku warstwy otrzymanej z czystego hydroksyapatytu, w okolicy 30° został zarejestrowany szeroki pik o dużym natężeniu. Pik ten wskazuje przewagę fazy hydroksyapatytu w warstwie, natomiast jego duże poszerzenie dowodzi amorficzną strukturę osadzonego materiału. Wzór dyfrakcyjny otrzymany dla warstwy osadzonej z domieszkowanego magnezem hydroksyapatytu wykazuje, że warstwa składa się prawie wyłącznie z fazy polikrystalicznej. W tym przypadku piki odpowiadające hydroksyapatytowi są bardzo wąskie.

Podsumowanie

W eksperymencie użyto dwóch materiałów do osadzenia różnych warstw. Porównano hydroksyapatyt oraz domieszkowany magnezem hydroksyapatyt aby ustalić wpływ domieszki magnezu na strukturę polikrystaliczną osadzonej warstwy. Wykonane badania rentgenograficzne wykazały, że warstwa osadzona z czystego hydroksyapatytu zawiera dużo fazy amorficznej, w przeciwieństwie do warstwy zawierającej magnez, która wykazała skład polikrystaliczny. Przeprowadzone badania wykazały, że domieszka magnezu sprzyja tworzeniu się fazy polikrystalicznej w osadzanych warstwach hydroksyapatytu.

Podziękowania

Badania finansowane były z grantu PBZ-KBN-100/ T08/2003.

Results

X-ray diffraction analysis have shown clear influence of target composition on polycrystallinity of deposited layers (FIG.1). In the case of the coating obtained from pure HA target the broad and intensive peak around 30° was registered. This peak indicates the presence of HA in this coating. The broadening of this peak is due to amorphous nature of deposited material. The X-ray diffraction pattern of the coating obtained using Mg-doped HA target exhibits only crystalline phase of material. In this case the visible peaks attributed to HA are very narrow.

Summary

Two hydroxyapatite materials were used as a targets to deposit different coatings. HA and Mg-doped HA were used in order to determine influence of chemical structure of material on deposited layer. X-ray diffraction patterns revealed that obtained HA layer revealed more amorphous character than Mg-doped HA layer. Mg-doped HA layer had polycrystalline structure. The experiment reveal that the addition of magnesium into hydroxyapatite material improve crystallinity of deposited layer.

Acknowledgments

This research was financed by the PBZ-KBN-100/ T08/2003 project.

Piśmiennictwo

[1] V. Nelea, I. N. Mihailescu, M. Jelinek, "Biomaterials: New issues and breakthroughs for biomedical applications" in "Pulsed laser deposition of thin films" eds. R. Eason, Wiley, 2007.

[2] M. Okazaki, "Crystallographic bahaviour of fluoridated hydroxyapatite containing Mg2+ and CO32- ions", Biomaterials, 12, 831-835, 1991.

[3] L. Cleries, E. Martinez, J. M. Fernandez, G. Sardin, J. Esteve, J. L. Morenza, "Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation", Biomaterials 21, 967-971, 2000.

[4] W. Mróz, "Physics of deposition of hydroxyapatite layers by pulse laser deposition method", in "Functional Properties of Nanostructured Materials", ed. by R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov, NATO Science Series II Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 223, 2006.

References

[5] M. Jelinek, V. Olsan, L. Jastrabik, V. Studnicka, V. Hnatowicz, J. Kvitek, V. Havranek, T. Dostalova, I. Zergioti, A. Petrakis, E. Hontzopoulos, C. Fotakis, "Effect of processing parameters on the properties of hydroxyalapatite films grown by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, 257, 125-129, 1995.

[6] A. Ślósarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki, "Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium:phosphorus molar ratios", J. Am. Ceram. Soc. 79(10), 2539-2544, 1996.



18

ZASTOSOWANIA STOPU Ti-6AI-4V W INŻYNIERII TKANKI KOSTNEJ

R. Kucharski¹, Fr.-W. Bach¹, S. Blazewicz², J. Chlopek², D. Bormann¹

¹ UNIWERSYTET IM. LEIBNIZA W HANOWERZE, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
AN DER UNIVERSITAET 2, D-30823 GARBSEN, NIEMCY
² AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA
E-MAIL: KUCHARSKI@IW.UNI-HANNOVER.DE

Streszczenie

Główną wadą implantów na bazie stopów tytanu przeznaczonych dla chirurgii kostnej, wymagających długoczasowej stabilności, jest niedopasowanie struktury powierzchni implantu do otaczającej tkanki. Przy implantach stawu biodrowego może to prowadzić do aseptycznego obluzowania się endoprotezy. Funkcjonalne dopasowanie implantu jako otwartoporowatej struktury, która obejmuje cały implant lub tylko powierzchnię, może sprzyjać procesowi wzrostu tkanki kostnej w pory implantu lub prowadzić do jego mechanicznego zakotwiczenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad spiekaniem proszków Ti-6AI-4V o wielkości ziarn 35µm. Proces spiekania prowadzono w gradiencie temperatury w atmosferze gazu obojętnego. Metoda ta pozwalała otrzymywać mikrostruktury o otwartych porach, które mogą być wykorzystane do konstrukcji implantów ze stopów tytanu o podwyższonej trwałości i zdolności do fiksacji z tkanką kostną.

Słowa kluczowe: stopy tytanu, implanty kostne, inżynieria tkanek, otwarte struktury metalicznie, proces spiekania.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 18-22]

Wprowadzenie

W Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu w Hanowerze prowadzi się badania nad otrzymywaniem metalicznych gąbek z mikrostrukturą otwartych porów. Mają one m.in. na celu rozszerzenie zastosowań grupy metali lekkich takich jak stopy tytanu w szeroko rozumianej inżynierii biomedycznej. Tym samym zapoczątkowano badania nad materiałami nieresorbowalnymi dla osteosyntezy. Otrzymywanie otwartoporowatych struktur tytanu może bazować na znanej technologii, która była zastosowana do otrzymywania otwartoporowatych struktur, ale z materiałów resorbowalnych np. stopów magnezu lub też nowej technologii opartej o różnotemperaturowe spiekanie w kąpieli gazu ochronnego.

Podstawą technologii pierwszej jest metoda infiltracji z zastosowaniem wypełniacza ceramicznego [1-3] z tą różnicą, że temperatura topnienia wypełniacza leży w przypadku nieresorbowalnego stopu tytanu nieznacznie powyżej temperatury liquidus metalu. Jako wypełniacz dla otwartoporowatej struktury tytanowej stosuje się fosforek wapnia lub tlenek aluminium. Ten ostatni charakteryzuje się znacznie wyższą temperaturą topnienia niż metaliczna matryca, a w zakresie 6-9 pH jest nieaktywny, co może wywołać problemy w procesie jego chemicznego płukania. Metoda druga wykorzystuje aktywacje energii termicznej podczas

APPLICATION OF TI-6AI-4V FOR TISSUE ENGINEERING

R. Kucharski¹, Fr.-W. Bach¹, S. Blazewicz², J. Chlopek², D. Bormann¹

 ¹ Leibniz University of Hanover, Institute of Materials Science,
 An der Universität 2, D-30823 Garbsen, Germany
 ² AGH-UST, Faculty of Materials Science and Ceramics,
 AL. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow, Poland
 E-MAIL: KUCHARSKI@IW.UNI-HANNOVER.DE

Abstract

The main reasons for the failure of titanium based alloy bone implants requiring long term stability is the incompatibility of the implant's surface structure and the growth rate of natural bone tissue. In the case of a hip joint endoprosthesis, this leads to an aseptic loosening of the endoprosthesis.

Functional adaptation of the implant as an open pored structure, which either extends over the whole implant or exists only on its surface, presents the possibility for the bone tissue to grow into the implant in and provide mechanical anchorage for the implant in the bone. In the present work, the results of investigations and the sintering process using 35µm size powder grains of the alloy Ti-6AI-4V are presented. A sintering process was chosen as a manufacturing method using a selected temperature gradient and an inert scavenging gas. This method of manufacture produced open pored structures whose properties can be transferred to a larger group of applications of metallic long term implants for osteosynthesis.

Keywords: titanium alloys, bone implants, tissue engineering, open pored metallic structures, sintering process

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 18-22] Introduction

At the Institute for Materials Science (IW) Leibniz University of Hanover, open pored metallic sponges have been developed and investigated. The investigations so far were based on the application of materials manufactured for biomedical technology and were expanded to include a new group of light metals; the titanium alloys. For this reason, the investigations on non-reabsorbing materials for osteosynthesis were started at the IW.

The manufacture of open pored titanium structures is based on known technology that was used in the production on resorbable open pored metallic structures. According to this infiltration method, a ceramic spacer was used [1-3], the difference being that the melting temperature of the ceramic spacer for the non-resorbable titanium alloys is slightly higher than the metal's liquidus temperature. Calcium phosphate and aluminium oxide are available as ceramic spacers for the open pored structure. Since aluminium oxide, which possesses a considerably higher melting point than the metallic matrix, is chemically inactive within the pH-interval from 6 to 9, it can however present problems during the spacer's chemical washing procedure.

In order to bind the spherical particles of the experimental alloy together, a sintering process with an inert scavenging gas was selected. Specific properties of the titanium alloy (TABLE 1), in particular the formation of a titanium oxide

Własności mechaniczne / Mechanical Property	Pure-Mg	AZ91	Steel 316L	<u>Ti-6Al-4V</u>
Moduł Younga w 20°C / Young's modulus at 20°C [GPa]	43.4	44.3	193	113.8
Twardość wg.Brinella / Brinell hardness HB	260	70	217	334
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength [MPa]	90	275	485	950
Gęstość / Density [kg/dm ³]	1.74	1.8	7.9	4.5
Temperatura topnienia / Melting temperature [°C]/	650	595	1390 - 1440	1604 - 1660

TABELA 1. Własności mechaniczne czystego magnezu, stopu AZ 91, stali chirurgicznej 316L i stopu Ti-6AI-4V. TABLE 1. Comparison of the properties of pure magnesium, AZ91, steel 316L and Ti-6AI-4V.

procesu spiekania z wykorzystaniem gradientu temperatury w procesie spiekania w kąpieli gazu ochronnego. Trudnością okazały się jednakże właściwości stopów tytanu przedstawione w TABELI 1, a ściślej pasywująca warstwa tlenku tytanu uniemożliwiająca bezpośrednie metaliczne połączenie przed jej redukcją. Redukowania powierzchniowej warstwy tlenku na stopie Ti-6AI-4V można dokonać metodą chemiczną: w kwasie siarkowym albo w mocnej zasadzie, lub też metodą fizyczną wykorzystując zmiany objętości metalu w gradiencie temperatury. W przedstawionej pracy wybrano drugą metodę z zachowaniem gradientu temperatury podczas procesu spiekania co miało spowodować naruszenie jednolitej, kulistej powierzchni tlenku metalu w procesie spiekania tytanu. Własności mechaniczne dla stopu Ti-6Al-4V o składzie: 90% tytanu, 6% aluminium oraz 4% wanadu w porównaniu do stali chirurgicznej 316L, czystego magnezu, oraz jego stopu AZ 91 z zawartościa 9% AI i 1% Zn przedstawiono w TABELI 1.

Materiały i metody

Jako materiał wyjściowy wybrano stop Ti-6AI-4V. Postać fizyczna stopu to proszek o kulistej postaci i wielkości uziarnienia 35µm (RYS.1a). Materiał został wykonany w Firmie Nuclear Metals, INC. U.S.A. passive layer, prevent direct metallurgical bonding of the particles. The Ti-6Al-4V titanium alloy's surface oxide layer can be reduced either chemically, using sulphuric acid or a strong leaching solution, or physically by exploiting the volume change during heating and cooling. The second method depends on the characteristics of the temperature gradient and was utilised in this work.

The mechanical properties of Ti-6AI-4V are compared to those of medical stainless steel, pure magnesium and to the technical magnesium alloy AZ91 in TABLE 1.

Material and procedures

Ti-6Al-4V was chosen as the source material. Manufactured by Nuclear Metals, Inc. USA, the material was supplied as a powder with roughly spherical particles of grain size $35\mu m$ (FIG.1a).

The Ti-6AI-4V powder contained in a silica glass boat (FIG.1b) was inserted into a heating apparatus with an inert gas atmosphere (FIG.1c). Following this, the specimen was then placed in a silica glass furnace with an inert scavenging gas. Argon, with a purity of 99.8%, was used as the inert gas. During the experiment, the position of the specimen was changed several times. In order to reduce the temperature of the sintering material, the specimen was occasionally translated towards the furnace door and then returned to



RYS.1a. Postać wyjściowa materiału TiAl6V4 użytego w czasie eksperymentu. FIG.1a. Initial form of the TiAl6V4 alloy used in the experiment. RYS.1b. Forma, w której umieszczono badany materiał. FIG.1b. Mould, in which the exami-

ned material has been placed.

RYS.1c . Schemat komory pieca użytego do przygotowania próbek.

FIG.1c. Scheme of the heating apparatus used for preparing the samples.

Numer	Temperatura wyjściowa	Temperatura spiekania	Kąpiel gazowa	Czas spiekania Sintering
eksperymentu	Initial temperature	Sintering temperature	Gas scavenging	time
Test run	[°C]	[°C]	rate [l/min]	[min]
1	22	600	3	30
2	22	900	3	30
3	22	1200	3	30

TABELA 2. Parametry eksperymentu.TABLE 2. Parameters of the test runs.

Wykonano trzy próby według schematu przedstawionego w TABELI 2. Proszek z Ti-6AI-4V umieszczono w formie ze szkła kwarcowego (RYS.1b) i wprowadzono do pieca z atmosferą ochronną (RYS.1c). Próbę umieszczono w piecu kwarcowym ze stałą temperaturą i atmosferą gazu ochronnego. Jako gazu ochronnego użyto argonu. W trakcie eksperymentu kilkakrotnie zmieniano położenie formy przesuwając ją w kierunku otworu wyjściowego pieca a tym samym obniżając temperaturę spieku próbki, by następnie skierować ją w miejsce zapoczątkowania eksperymentu. Na RYS.1c zaznaczono kręgi przedstawiające elementy grzewcze. Próbkę wyjęto przy temperaturze spieku około 200 °C.

Wyniki i dyskusja

Na ogół spiekanie metali przeprowadza się w temperaturze o wartości około 3/4 temperatury topnienia stopu, aktywując termicznie ruch wiązań pomiędzy atomami [4,5]. W przypadku przeprowadzonego doświadczenia celem szczegółowego poznania mechanizmów aktywujących wiązanie metaliczne pomiędzy poszczególnymi strukturami kulistymi przeprowadzono porównawczo dwie próby z temperaturami znacznie niższymi. Wyniki w postaci zdjęć z mikroskopu skaningowego LEO 1455 VP wraz ze spektrum analizy chemicznej wykonanym mikrosondą JEOL JXA-8900R przedstawiono dla próby numer 2 na RYS.2a-f oraz dla próby numer 3 na RYS.3 a-c. Dla próby numer 1 nie wykazano wiązania metalicznego i nie przeprowadzono badań.

Istotą doświadczenia było wykazanie możliwości wytworzenia struktury otwartoporowatej na bazie stopu tytanu Ti-6AI-4V używanego w medycynie i transporcie lotniczym. Wykazano możliwość wytworzenia wiązania metalicznego pomiędzy poszczególnymi strukturami kulistymi. Jak wynika ze zdjęć mikroskopowych możliwe jest otrzymanie struktury porowatej już w temp. 900°C.

Obok ważnych czynników takich jak temperatura oraz atmosfera gazu ochronnego istotnym parametrem jest zmiana temperatury próbki w trakcie doświadczenia. Przesuwając próbkę wewnątrz pieca z centrum grzewczego w kierunku wyjścia, przy gradiencie temperatury ∆T=(40÷60)°C, można w sposób fizyczny oddziaływać na powierzchnię spiekanej kuli, którą otacza ściśle przylegający tlenek tytanu. Powoduje to pekniecie skorupy tlenku wskutek działania gradientu temperatury, co obrazuje RYS.2e.

its original position. In FIGURE 1, the heating elements are represented as spirals. The specimen was removed from the furnace at a temperature of approximately 200°C. TABLE 2 depicts the parameters of the three test runs.

Results and discussion

In general, metals are sintered at temperatures whose value is about three quarters of the alloy's melting point [4-5], since the atomic bonding is thermally activated at this temperature. In order to become acquainted with the process of the metallic bonding's activation between the individual spherical structures, two of the described tests were carried out at significantly lower temperatures. The test results are depicted in the following figures and were investigated using both a scanning electron microscope of the type LEO 1455 VP SEM and a chemical analysis by means of a micro probe of the type JEOL JXA-8900R. The FIGs.2a-e and 3a-c show the results of the tests 2 and 3 respectively. Since no metallic bonding between the grains in test 1 could be verified, this result is not given here.

The intention of this experiment consists of identifying ways of manufacturing open pored structures of Ti-6AI-4V which can be used in the medical and also in the aerospace industries. One possibility of establishing metallic bonding between spherical structures has been shown. It can be discerned from the figures that it is also possible to manufacture such open pored structures at temperatures of 900°C. Apart from the relevant parameters such as heating temperature and inert scavenging gas, it transpired that the temperature change effected by translating the specimen towards the furnace door during the test, is also an important factor. This gave rise to a change in temperature of $\Delta T = (40 \div 60)^{\circ}C$, which was clearly sufficient to physically influence the thick layer of titanium oxide covering the surface of the sintered spheres. FIG.2e shows a crack in the oxide layer which was brought about by the temperature gradient.

Closing remarks

The applied method enabled the metal surface to be reduced by physically breaking down the oxide layer such that metallic bonding can take place and thus improve the mechanical properties of the implant material. In addition to the conventional chemical procedure for removing the titanium oxide layer, this work has introduced a physical method that can lead to the discovery of new solutions in the area of long term implants made from materials containing titanium.



RYS.2a. Analiza obra- RYS.2b. Analiza obra- RYS.2c. Analiza spek- RYS.2d. Analiza obra- RYS.2e. Obraz pękmer 2. the sample no.2been sample no.2. placed.

zu SEM, powiększenie zu SEM, powiększe- trum EDX , próby nu- zu SEM, powiększe- nięcia powłoki tlen-200x100µm próby nu- nie 1.00x10µm próby numer 2. FIG.2a. SEM – ana- FIG.2b. SEM – analy- chemical analysis for FIG.2d. SEM –analy- spieku. lysis 200x100µm for sis 1.00x10µm for the the sample no.3, point sis 50x100µm for the FIG.2e. Image of a

mer 2, punktu P1. FIG.2c.Spectrum of numer 2. P1.

sample no.2.

nie 50x100µm próby kowej na powierzchni sferycznej cząstki

> crack of the oxide layer on the surface of the spherical sinter particle.



większenie 50x100µm próby numer nej próby numer 3, punktu P3. 3, punktów P3 i P4. FIG.3a. SEM - analysis 50x100µm for sis for the sample no.3, point P3. the sample no.3, point P3 and P4.

RYS.3a. Analiza obrazu SEM, po- RYS.3b. Spektrum analizy chemicz- RYS.3c. Spektrum analizy chemicz-FIG.3b. Spectrum of chemical analy-

nej próby numer 3, punktu P4 FIG.3c. Spectrum of chemical analysis for the sample no.3, point P4.

Wnioski

Zastosowana metoda pozwala na fizyczną redukcję powierzchni tlenku poprzez doprowadzenie do pęknięcia skorupy tlenku. Obok znanych i używanych chemicznych metod redukcji tlenków tytanu, umożliwiających metaliczne połączenia, a tym samym wzrost właściwości mechanicznych pomiędzy łączonymi materiałami, przedstawiona w pracy metoda może się przyczynić do nowych rozwiązań z dziedziny łączeń trwałych materiałów zawierających tytan.

Różnego rodzaju formy takich otwartoporowatych struktur mogą być wykorzystane w różnych dziedzinach medycyny. Przykładowe formy i miejsca implantacji przedstawiono na RYS.4 a-d.

Examples of potential applications of open pored structures, which are manufactured by sintering spherical titanium particles, are depicted in FIGURES 4a and 4b. The overall geometry of the structure formed from the spheres is dependent on the silica glass boat, with which one can form the final geometry (FIGURE 4c and 4d).

Acknowledgements

Many thanks for hers team work for Mr. Bronislaw Rajca and for Mr. Martin Türk.

Podziękowania

Serdeczne podziękowania dla Pana Rajcy Bronislawa oraz Pana Martin Türk.



czaszki. structure for skull bone structure for long bone structure. Sintering tempe- 1200°C. treatment

wania struktury otwartopo- wania struktury otwartopo- sowania struktury otwar- sowania struktury otrowatej w leczeniu kości rowatej w leczeniu kości toporowatej. Temperatura wartoporowatej. Analiza długich.

treatment

spiekania 1200°C.

rature 1200°C.

RYS.4a. Przykład zastoso- RYS.4b. Przykład zastoso- RYS.4c. Przykład zasto- RYS.4d. Przykład zastoobrazu SEM, powiększenie FIG.4a. Example of appli- FIG.4b. Example of appli- FIG.4c. Example of appli- 20x1mm proby numer 3. cation of the open pored cation of the open pored cation of the open pored Temperatura spiekania

> FIG.4d. Example of application of the open pored structure. SEM - analysis no.3. Sintering temperature



Piśmiennictwo

References

[1] Bach Fr.-W.; Bormann D.; Kucharski R.;. Jendras M.; Windhagen H.; Hackenbroich Ch.; Krause A.; Meyer-Lindenberg A. " Resorbing, metallic bone implants" Orthopedic Quarterly Nummer 2-2006 ISSN 1230-1043

[2] Bach Fr.-W.; Kucharski R.; Bormann D. "Magnesium compound structures for the treatment of bone defects" "Engineering of Biomaterials" Nummer 56-57 2006 ISSN 1429-7248

[3] Kucharski R.; Cholewa-Kowalska K.; Chlopek J.; Bach. Fr.-W.; Bormann D. "Resorbable Composite Based on Magnesium and Bioglass for Treating the Osseous Tissue" Vienna 2006 ISBN-13: 987-3-200-00823-6 [4] Carrion, J.G.: A study of low temperature diffusion bonding processing of Ti6Al4V alloy for reducing costs in SPF/DB Structures. Mitteilung des INTA – Materials and structures division, Madrid (Spanien), (2003).

[5] Enjo, T.; Ikeuchi, K.; Akikawa, N.: Einfluss des Oxidfilms auf die Anfangsphase beim Diffusionsschweißen– Untersuchung d. Anfangsphase beim Diffusionsschweißen durch Messung d. elektr. Widerstandes. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst., Band 10, Heft2, Seite 45-53.

.

THE CHARASTERISTIC OF SELECTED PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA MYSTKOWSKA

BIALYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING 45C, WIEJSKA STR., 15-351 BIALYSTOK, E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Abstract

This work presents results of research of the influence two filler powders on fluorine release from composite materials for dental fillings. The influence of fluoride strontium and nanosilica on fluorine release was investigated. Fluorine release was measured using direct potentiometry method with fluoride electrode. The surface roughness and microhardness were also analyzed.

Keywords: composites, fluoride release, nanosilica

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 22-25]

Introduction

Among many desirable requirements of materials for dental fillings, fluorine release is of significant quality. Fluoride ions play key role in dental and enamel remineralisation [1]. Numerous researches show that fluoride can also be an inhibitor of cariogenic effect of microorganisms. It decreases the risk of caries that form in tissues directly adjacent to the filling material. Numerous investigations are made with the aim to obtain a material, which performs those tasks and has high mechanical, physicochemical and tribological characteristics at the same time [2]. The best possibility for developing such a material is combining it with composite materials for dental fillings. Dental composites are composed of different organic (system of monomers, polymerization initiators, stabilizers, pigments, accelerators etc.) and inorganic components (powder and fiber fillers) [3]. Inorganic powder and organic polymer are connected using silane coupling agent, which plays a key role in enhancing the adhesion of the interface between these two phases [4].

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA MYSTKOWSKA

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45c, 15-351 Białystok, E-mail: joasia@pb.białystok.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu napełniaczy proszkowych na procesy uwalniania fluoru z kompozytowych materiałów na stałe wypełnienia stomatologiczne. Oceniano wpływ fluorku strontu oraz nanokrzemionki na ilość uwalnianego fluoru. Emisję jonów fluorkowych analizowano przy pomocy metody potencjometrii bezpośredniej z zastosowaniem fluorkowej elektrody jonoselektywnej. Badano także chropowatość powierzchni oraz mikrotwardość analizowanych kompozytów.

Słowa kluczowe: *kompozyty, uwalnianie fluoru, nanokrzemionka*

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 22-25]

Wprowadzenie

MATERIALS ш

Uwalnianie fluoru zajmuje znaczące miejsce wśród wielu wymagań stawianym materiałom na stałe wypełnienia stomatologiczne. Jony fluorkowe ogrywają kluczową rolę w procesach remineralizacji szkliwa i zębiny [1]. Liczne badania wskazują, że fluor może być również inhibitorem kariogennego działania drobnoustrojów. Ogranicza on ryzyko powstawania próchnicy na tkankach bezpośrednio przylegających do materiału wypełniającego. Prowadzi się liczne badania zmierzające do otrzymania materiału spełniającego powyższe wymagania i cechującego się jednocześnie odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, fizykochemicznymi i tribologicznymi [2]. Duże nadzieje wiąże się z kompozytowymi materiałami na stałe wypełnienia stomatologiczne z uwagi na ich liczne korzystne właściwości. W ich skład wchodzą różne organiczne składniki (system monomerów, przyspieszacze i inicjatory polimeryzacji, stabilizatory, pigmenty) i nieorganiczne składniki (napełniacze proszkowe i w postaci włókien) [3]. Nieorganiczny proszek i organiczna matryca połączone są ze sobą przy pomocy silanowego środka wiążącego, odgrywającego kluczową rolę przy wzmacnianiu adhezji pomiędzy obiema fazami [4].

Przeprowadzane badania *in vitro* wskazują, że ilość uwalnianego fluoru zależy głównie od rodzaju i zawartości stosowanego źródła fluoru oraz środowiska kontaktowego [5-7]. Fluor zazwyczaj jest wprowadzany do materiałów kompozytowych w postaci fluorowanego szkła lub czystych związków, takich jak: YbF₃, YF₃, SrF₂. Proces uwalniania fluoru może wpływać na zmiany struktury analizowanego materiału. Prowadzi się więc liczne badania właściwości mechanicznych i fizykochemicznych materiałów kompozytowych [8].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu fluorku strontu oraz nanokrzemionki na procesy uwalniania fluoru.

Materiały i metody badań

W niniejszej pracy przebadano trzy kompozyty ceramiczno-polimerowe. Składały się one w 40%obj. z osnowy polimerowej oraz w 60%obj. z nieorganicznych napełniaczy proszkowych. Napełniacze nieorganiczne stanowiły silanizowane szkło o następującym symbolu i składzie tlenków: J-20 (SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-BaO-SrO-Na₂O-F-), fluorek strontu SrF₂ oraz nanokrzemionka. Na powierzchnię wszystkich napełniaczy proszkowych naniesiono silanowy środek wiążący. Skład materiałów kompozytowych jest przedstawiony w TABELI 1. Wszystkie organiczne i nieorganiczne składniki odważono do porcelanowego moździerza i dokładnie mieszano do uzyskania homogenicznej mieszaniny w czasie 10 minut. Przygotowane materiały umieszczono w płytkach z PTFE (średnica próbki: 11mm; grubość próbki: 1mm) i utwardzano przez 40 sekund przy wykorzystaniu lampy halogenowej o długości fali równej 420nm. Otrzymane powierzchnie próbek wyszlifowano i wypolerowano. Próbki kompozytów umieszczono w pojemnikach z buforem fosforanowym (o pH śliny równym 6,8) i pozostawiono do badań uwalniania fluoru. Badania uwalniania fluoru wykonano dla trzech materiałów: kompozytu A zawierającego 60%obj. szkła J-20, kompozytu B z dodatkiem szkła J-20 i fluorku strontu oraz kompozytu C, w skład którego obok obu źródeł fluoru weszła nanokrzemionka. Do oznaczania zawartości jonów fluorkowych uwalnianych z badanych materiałów użyto metodę potencjometrii bezpośredniej z kombinowaną elektrodą fluorkową firmy ORION. Badania przeprowadzono po 1, 4, 7, 14, 30 i 60 dniach przetrzymywania próbek w roztworze kontaktowym. Każdorazowo do badań wykorzystywano po 3 roztwory z próbkami danego materiału. W dalszych badaniach oceniano wpływ procesu uwalniania fluoru na mikrotwardość HV_{0.1} oraz chropowatość powierzchni badanych materiałów. Mikrotwardość kompozytów oceniano za pomocą mikroskopu metalograficznego z przystawką Hanemann'a. Chropowatość powierzchni próbek oceniano przy użyciu urządzenia Talysurf 10 firmy Taylor Hobson.

Wyniki badań

Pierwszy etap badań polegał na określeniu ilości fluoru uwalnianego z materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. RYS.1 prezentuje, iż najwięcej fluoru uwalnia kompozyt A na bazie fluorowanego szkła J-20. Ilość uwalnianego fluoru rośnie do około 7 dnia badania, po czym stabilizuje się i pozostaje na poziomie ok. 1,4µg z 1mm² powierzchni materiału. Można więc uznać to szkło za główne źródło jonów fluorkowych. Najmniejsza emisja tych Numerous researches *in vitro* of composite materials show that the quickness of fluorine release depends on many factors, e.g. the kind and volume of utilized fluorine source and the environment into which it is released [5-7]. Fluorine is provided for a dental composite material in the form of fluoridated glass or pure compounds, such as YbF₃, YF₃, SrF₂ [8]. The fluorine release may change the material structure. Thus, tribological, mechanical, physicochemical properties and analysis of material surface are described [8].

The main aim of this work was to determine the influence of the fluoride strontium and nanosilica on fluorine release.

Symbol materiału Composite	Szkło ceramiczne Glass ceramic [J-20, vol.%]	Fluorek strontu Strontium fluoride [vol.%]	Nanokrzemionka Nanosilica [vol.%]
А	60	-	
В	50	10	-
С	40	10	10

TABELA 1. Skład kompozytów. TABLE 1. Composition of composites.

Materials and methods

In this work three ceramic-polymer composites were tested. All the materials used in this study consist of 40 vol.% of organic matrix and 60 vol.% of inorganic powder fillers. The inorganic fillers consisted of silanized glass with the following symbols and oxide composition: J-20 (SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-BaO-SrO-Na₂O-F-), strontium fluoride and nanosilica. The surface treatment of all inorganic fillers was treated with functional silane agent. The composition of all materials is shown in TABLE 1. All organic and inorganic constituents were weighed to porcelain mortar and precisely mixed within 10 minutes until uniform polymer paste was obtained. The paste was placed on PTFE plates (sample diameter: 11mm; sample length: 1mm), and it was cured for 40 seconds using a Vivadent light-curing system at a wavelength of 420nm. The restored surface was finished by wet-grinding with silicon carbide paper. Composite samples were placed into containers with buffer solution (saliva pH; 6,8) and were keeping until fluorine analyzes. Examinations of fluorine release were performed for three materials: composite A with 60vol.% glass J-20 content, composite B with addition of glass J-20 and strontium fluoride, and composite C consisting of two fluoride sources and nanosilica. For the purpose of determination of the content of fluoride ions released from the examined materials, method of direct potentiometry with combined fluoride electrode, manufactured by Orion, was used. The tests were performed after 1, 4, 7, 14, 30, and 60 days of keeping the samples in agent solution. Each time 3 solutions with samples of given material were used. Next tests were connecting with estimate the fluoride release on microhardness HV_{0.1} and surface roughness of prepared composites. The composite microhardness was analyzed using metalography microscope with Haneman's attachement. Surface roughness of the samples was examined using Talysurf 10 appliance, manufactured by Taylor Hobson.

24

jonów występuje w przypadku kompozytu C z dodatkiem fluorku strontu i nanokrzemionki. Jednak w tym przypadku widoczny jest ciągły wzrost emisji jonów fluoru do roztworu kontaktowego. Może to wynikać z mniejszej sumarycznej zawartości fluoru w strukturze kompozytu. Dodatkowo nanokrzemionka, jako wypełniacz o małych rozmiarach ziaren (średnica ok.10nm) zajmuje



RYS.1. Ilość fluoru uwalnianego z badanych kompozytów.

FIG.1. Amount of fluorine released from composites A, B and C.

wolne miejsca pomiędzy cząstkami fluorowanego szkła i fluorku strontu (wielkość ziaren w granicach 1-3µm), blokując jednocześnie potencjalne drogi dyfuzji fluoru do środowiska kontaktowego.

Zarówno przed, jak i po procesie uwalniania fluoru zbadano chropowatość i mikrotwardość analizowanych kompozytów. Chropowatość powierzchni rośnie po badaniach uwalniania fluoru. Może to wynikać z procesu emisji jonów fluorkowych do roztworu kontaktowego, prowadzącego do powstawania licznych mikroszczelin w strukturze materiału. Wyniki chropowatości powierzchni wykazują pewne różnice pomiędzy materiałami (RYS.2a). Najwyższy wzrost chropowatości po badaniach uwalniania fluoru następuje w przypadku kompozytu A zawierającego czyste fluorowane szkło. Przed badaniem parametr ten wynosił ok.0,12µm, po uwalnianiu fluoru przez 60 dni wzrósł do ok. 0,21µm. Najmniejsze różnice widoczne są w przypadku kompozytu C z dodatkiem nanokrzemionki. Może to wynikać z bardziej równomiernego rozłożenia cząstek nanokrzemionki w stosunku do mikrocząstek szkła czy fluorku strontu w strukturze materiału kompozytowego.

Wyniki badań mikrotwardości kompozytów przedstawione na RYS.2b pokazują, że mikrotwardość HV_{0,1} wszystkich materiałów rośnie w czasie. Wynika to z procesu wiązania materiału kompozytowego. Najwyższe wartości tego parametru osiąga kompozyt C z dodatkiem 10%obj. nanokrzemionki. Natomiast, największy jego wzrost obserwuje się w ciągu pierwszych 30 dni badania. Pomiędzy 30 a 60 dniem uwalniania fluoru nie widać znaczących różnic mikrotwardości dla tego kompozytu.

Results

The first stage of the work consisted in determining the fluoride release from composite materials for dental fillings. FIG.1 presents that the highest fluoride ions emission occurred in case of composites A with fluoridated glass. An increase in the amount of fluoride ions released to solution from this composite begins in the 1th day and lasts till the 7th day, then stabilize and remains at a level about 1,4µg from 1 mm² materials' surface. Thus, the fluoridated glass filler can be a main source of fluoride ions. The lowest fluoride ions emissions by analyzed materials occurred in case of composite C with addition of strontium fluoride and nanosilica. However, in this case a continuous increase of fluoride ions release to agent solution is observed. It could be a result of lower sum-

mary content of fluorine in composite structure. Additionally, nanosilica as a filler with little grain dimensions (average diameter - 10nm) take up free places through larger filler particles of fluoridated glass and strontium fluoride fillers (with average grain dimensions 1-3µm), and block potential paths of fluorine diffusion to contact agent solution. The roughness surface and microhardness of tested composites were analyzed before and after fluorine release. The roughness surface increases after fluorine release process. It can be a result of fluoride ions emission to agent solution, lead to form numerous microcracks in materials' structure. Roughness tests of composite samples after fluorine release reveal some significant differences between materials (FIG.2a). The highest increases of roughness after fluorine release is observed in case composite A contains only fluoridated glass filler. Before test, this parameter was about 0,12µm, after fluorine release by 60 days increases to 0,21µm. The lowest differences are observed in case of composite C with nanosilica addition. This can result from the fact of achieving, for this content of nanosilica, a uniform distribution of particles in a composite's structure and forming of more homogenous structure in relation to microparticles of fluoridated glass or strontium fluoride fillers.

The microhardness results present on FIG.2b show that analyzed parameter of all materials increases in time. It can be a result of composite materials bonding process. The greatest microhardness values are observed for composite C with addition of 10%vol. nanosilica. Through the first 30 days of analyzes there is the highest increase. There is no considerable differences between 30 a 60 days of fluorine release from C composite material.



RYS.2. Chropowatość (a) i mikrotwardość HV_{0,1} (b) badanych kompozytów. FIG.2. Surface roughness (a) and microhardness HV_{0,1} (b) of analyzed composites.

Podsumowanie

W pracy określono wpływ nanokrzemionki oraz źródeł fluoru w postaci fluorowanego szkła i fluorku strontu na ilość uwalnianego fluoru z materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Znacząca emisja jonów fluorkowych z badanych kompozytów rozpoczyna się już od 1 dnia badania i trwa przez cały okres analizy. Najwięcej fluoru po 60 dniach badania uwalnia kompozyt na bazie czystego fluorowanego szkła, a jego poziom wynosi około 1,4µg z 1 mm² powierzchni próbki.

2. Chropowatość powierzchni rośnie wraz z czasem uwalniania fluoru, a jej zmiana jest najmniejsza w przypadku kompozytu z udziałem nanokrzemionki.

3. Mikrotwardość materiałów rośnie w czasie w trakcie uwalniania fluoru. Dodatek nanokrzemionki do materiału kompozytowego zwiększa analizowany parametr.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2008 jako projekt badawczy. Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Szkła w Warszawie za przygotowanie szkła J-20 do zaprezentowanych badań.

Summary

In the work, the influence of nanosilica and fluorine sources in form of fluoridated glass and strontium fluoride on fluoride ions release from composite materials for dental fillings was investigated. On the basis of the performed examinations, the following conclusions have been formed:

1. Significant emission of fluoride ions from the analyzed composites begins after 1st day of examinations and last for whole analysis period time. The highest amount of fluorine release after 60 days of analysis is observed for composite with only fluoridated glad filler, and the level is about $1,4\mu$ g F - from 1mm² sample.

2. Surface roughness increases with time of fluorine release and its change is the lowest in case of composite with nanosilica.

3. The microhardness of all materials grow up in time during fluorine release. Nanosilica addition increases the composite microhardness.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Sciences as a research project, Poland.

The authors are grateful to the Glass and Ceramic Institute from Warsaw for preparation of the J-20 glass for presented researches.

Piśmiennictwo

[1] Ankem S.,1. Forsten L.: Uwalnianie fluoru z glass-ionomerów, Stomatologia Współczesna, Vol.2, 3, 1995, 219-225.

[2] Glasspoole E.A., Erickson R.L., Davidson C.L.: A fluoride-releasing composite for dental applications, Dental Materials, 17, 2001, 127-133.

[3] Klapdohr S., Moszner N.: New Inorganic Components for Dental Filling Composites, Monatshefte fur Chemie, 136, 2005, 21-45.

References

[4] Luo J., Seghi R., Lanutti J.: Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites, Mat. Sc. and Eng. C, 5, 1997, 15-22.

[5] Itota T., Al-Naimi O., Carrick T.E., Yoshiyama M., McCabe J.F.: Fluoride release from aged resin composites containing fluoridated glass filler, Dental Materials, 21 2005, 1033-1038

[6] Xu X., Burgess J.: Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials, Biomaterials, 24, 2003, 2451-2461

31 MATERIALS

WPŁYW PROCESU TARCIA NA STRUKTURĘ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA MYSTKOWSKA*, JAN RYSZARD DĄBROWSKI

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45c, 15-351 Białystok, *E-mail: joasia@pb.białystok.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu procesu tarcia na strukturę materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Badane kompozyty zawierały fluorowane szkło oraz różne modyfikatory tarcia. Procesy tarcia przeprowadzono w specjalnie skonstruowanym symulatorze tarcia. Obserwowano wpływ wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami napełniaczy a żywicą organiczną na właściwości tribologiczne otrzymanych próbek materiałów. Powierzchnię tarcia z widocznymi cząstkami zużycia analizowano przy wykorzystania programu do analizy obrazu.

Słowa kluczowe: tarcie, modyfikatory tarcia, kompozyty stomatologiczne

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 26-29]

Wprowadzenie

Zużycie materiałów stomatologicznych jest jednym z głównych problemów dotyczących niemalże każdego rodzaju wypełnienia [1]. Docelowym zadaniem badań obejmujących nowoczesne materiały stomatologiczne jest otrzymanie takiego materiału, który mógłby być używany do wszystkich rodzajów ubytków i podobnie jak amalgamat, wykazywać optymalną odporność na zużycie. Ostatnio, sporo uwagi poświęca się badaniom nad materiałami zastępującymi amalgamaty. Największe nadzieje związane z otrzymaniem takiego materiału pokładane są w kompozytowych materiałach na stałe wypełnienia stomatologiczne [2]. Prowadzi się więc liczne próby otrzymania kompozytów cechujących się niskim współczynnikiem tarcia i małym zużyciem.

W celu obniżenia zużycia i współczynnika tarcia materiałów stomatologicznych, intensywnie modyfikuje się skład stosowanych napełniaczy. Znaczna poprawa ich właściwości tribologicznych może być uzyskana wskutek zastosowania odpowiedniego napełniacza, zwanego modyfikatorem tarcia. Mówi się, że właściwości kompozytów głównie zależą od typu, rozmiaru, rozmieszczenia i zawartości stosowanego napełniacza [3]. Skład matrycy organicznej również odgrywa ważną funkcję przy formowaniu końcowych właściwości materiału. W przypadku nieorganicznych napełniaczy zużycie jest prawdopodobnie związane z ilością naniesionego na ich powierzchnię silanowego środka wiążącego [4]. Kompozyty z największą zawartością środka wiążącego cechuje największa prędkość zużywania [5].

Celem niniejszej pracy było porównanie właściwości materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne po procesach tarcia z zastosowaniem dwóch organicznych i dwóch nieorganicznych napełniaczy proszkowych.

THE INFLUENCE OF FRICTION PROCESS ON THE STRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA MYSTKOWSKA*, JAN RYSZARD DĄBROWSKI

BIALYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING 45C, WIEJSKA STR., 15-351 BIALYSTOK, *E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Abstract

The paper presents results of research of the influence of friction process on the structure of composite materials for dental fillings. The investigated composites contain a fluoridated filler and different powder fillers. Wear tests were carried out by means of special tribotester. The interaction between the filler particles and organic matrix and its influence on the tribological behavior of prepared specimens were observed. The friction surface with the wear particles was observed by means of SEM and the pictures were analyzed by a computer image editing software.

Keywords: Friction, friction modifiers, dental composites.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 26-29]

Introduction

The wear of dental materials is one of the major problems concerning almost every kind of dental filling [1]. The ultimate goal of advanced dental material research is to produce a material that can be used in all circumstances as an amalgam replacement material which revealed an optimal wear resistance. In recent years, a lot of effort is focused on the development of amalgam replacement materials. The best way of developing such a material is connecting with composite materials for dental fillings [2]. Thus, a big interest in composite materials for dental fillings, in which low friction and low wear must be provided, is very significant.

In order to reduce the wear and coefficient friction of analyzed materials, the composition of applied filler is extremaly modified. Evident improvement of the tribological properties of a material can be obtained by using suitable filler, called friction modifier. It is said that the properties of composites are mainly dependent on the type, size, spacing and volume fraction of the utility filler [3]. The constitution of organic matrix also plays an important function in forming the final properties of material. In the case of inorganic fillers the wear of material is probably connected with the amount of damage caused to silane coupling agent [4]. The composites with the highest degree of coupling show the highest wear rate [5].

The aim of this study was to compare the properties of composite materials for dental fillings consisting of two organic fillers with those obtained with an inorganic friction modifier.

Materials and methods

In this work five ceramic-polymer microfilled composites containing friction modifiers were tribologically tested.

Materiały i metody

W niniejszej pracy badaniom tribologicznym poddano pięć kompozytów ceramiczno-polimerowych zawierających modyfikatory tarcia. Składały się one w 40%obj. z osnowy polimerowej oraz w 60%obj. z napełniaczy proszkowych. Napełniacze nieorganiczne stanowiły silanizowane szkło o następującym symbolu i składzie tlenków: J-20 (SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-BaO-SrO-Na₂O-F-) oraz modyfikatory tarcia: azotek krzemu (Si₃N₄), azotek boru (BN), polietylen (PE) i politetrafluoroetylen (PTFE). Jakościowy i ilościowy skład fluorowanego szkła J-20 cechuje dodatkowo różna wielkość cząstek (1-3µm z nanocząstkami). Cząstki modyfikatorów tarcia również mają różne wielkości. Badane kompozyty oznaczono symbolami A-E, a ich skład przedstawiono w TABELI 1.

Na powierzchnię cząstek wszystkich napełniaczy nieorganicznych naniesiono silanowy środek wiażacy. Celem procesu silanizacji przeprowadzanego w wyparce próżniowej jest absorpcja aktywnych grup silanowych na powierzchnię cząstek. Po procesie silanizacji reaktywne grupy silanowe łączą się z cząstkami nieorganicznego napełniacza, które to następnie mogą wiązać się z organiczną matrycą polimerową. Wszystkie organiczne składniki odważono do porcelanowego moździerza i dokładnie mieszano do uzyskania homogenicznego roztworu. Cząstki szkła J-20 (57%obj.) i modyfikatorów tarcia (3%obj.) dodawano do przygotowanej matrycy organicznej. Otrzymane organicznonieorganiczne mieszaniny homogenizowano dalej w moździerzu porcelanowym przez 10 minut. Każdą 2-milimetrową warstwe przygotowanych kompozytów polimeryzowano w aluminiowych formach o kształcie cylindrycznym. Następnie odkryto próbkę kompozytu o grubości 2 mm poprzez mechaniczne usunięcie części aluminiowej. Powierzchnię materiału kontaktującą się z przeciwpróbką wyszlifowano i wypolerowano.

Średnia chropowatość powierzchni próbek kompozytów wynosiła około R_a 0,1µm. Płytka ze stali nierdzewnej o twardości 64HRC i powierzchniowej chropowatości około 0,1µm została użyta jako przeciwpróbka z uwagi na wyższą twardość w porównaniu do analizowanych materiałów. Do badań tarciowych zastosowano obciążenia: 1, 5, 10MPa. Proces tarcia przeprowadzono przy częstotliwości 1,5Hz. Czas tarcia wynosił 3 godziny, a droga tarcia - 2,5mm. Badania tarciowe przeprowadzono przy użyciu specjalnie skonstruowanego testera tribologicznego w obecności buforu fosforanowego (o pH naturalnej śliny równym 6,8) jako środka smarującego. Badania chropowatości powierzchni próbek i przeciwpróbki wykonano przed i po procesie tarcia przy wykorzystaniu urządzenia Talysurf 10 firmy Taylor Hobson. W celu dokładnej analizy procesów tarcia, obserwowano powierzchnie zużycia przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S 3000N z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej. Warstewka zużycia na przeciwpróbce była również analizowana w celu określenia obecności różnych pierwiastków pochodzących z napełniacza proszkowego. Zdjęcia powierzchni zużycia kompozytów wraz z cząstkami zużycia były analizowane przy wykorzystaniu programu do obróbki obrazu. Metoda ta pozwoliła na porównanie widocznych na powierzchni materiałów, rozmiarów cząstek napełniacza przed i po procesie tarcia.

Wyniki

RYS.1 przedstawia zdjęcia próbek kompozytów po procesach tarcia pokazujące rodzaj zachodzącego tarcia. Zdjęcia pokazują destrukcję struktury i jednocześnie znaczną powierzchniową delaminację wszystkich badanych kompozytów.

Symbol materiału Materials' symbol	Szkło ceramiczne [J-20, %obj.] Glass ceramic [J-20, vol.%]	Modyfikator tarcia [%obj.] Friction modifier [vol.%]
A	60	-
В	57	3% PE
С	57	3% PTFE
D	57	3% Si ₃ N ₄
E	57	3% BN

TABELA 1. Skład kompozytów.TABLE 1. Composites' constitution.

The composite materials used in these tests were prepared from the organic matrix and powder fillers glass form. 60vol.% of composite contains filler, which is a fluoridated glass $(SiO_2-P_2O_5-Al_2O_3-BaO-SrO-Na_2O-F-)$ - and friction modifiers, as silicon nitride (Si_3N_4) , boron nitride (BN), polyethylene (PE), polytetrafluoroethylene (PTFE). Qualitative and quantitative oxides built-up of J-20 glass ceramic is characterized by various particle sizes (1-3µm with nanoparticles). Friction modifiers also have irregular particle dimensions.

The surface treatment of all inorganic fillers was treated with functional silane. The aim of silanization process is to absorb the active silane groups on powder surface at vacuum evaporator. After silanisation process reactive silane is combined with inorganic filler and can copolymerize with the polymer network. Composites were prepared as shown in TABLE 1. All organic constituents were weighed to porcelain mortar and precisely mixed until uniform polymer paste was obtained. J-20 glass particles (57vol.%) and friction modifiers (3 vol.%) were added to an organic matrix, which was prepared in advance. These organic-inorganic mixtures were then homogenized in a porcelain mortar for 10 minutes. The paste was placed into cylindrical aluminium molds. In order to uncover the analyzed material, the 2-millimetre of aluminium envelope was removed. The restored surface was finished by wet-grinding.

The samples had an average surface roughness R_a of about 0,1µm. Hardening stainless-steel plate with a hardness of 64 HRC and surface roughness about 0,1µm was used as the counterface material due to its relatively high hardness as compared with the analyzed materials. The normal loads were: 1, 5, 10 MPa. That wear cycle was estimated at a frequency 1,5 Hz. The wear time was 3 hours with sliding wear track – 2,5mm. Wear tests were conducted by means of special tribotester in the presence of phosphate buffer (pH of natural saliva-6,8) as a lubricant.

The surface roughness researches of specimens and counterfaces before and after testing were directly measured with a profilometry device Talysurf 10 appliance, manufactured by Taylor Hobson. In order to obtain a fundamental basis for the contact wear processes, studies of worn surfaces were preformed using a scanning electron microscope Hitachi S 3000N with an attachment for X-ray microanalysis. The wear layer on the counterface was examined in the SEM in the back-scattered image mode to asses a possible presence of various chemicals from filler particles.

The pictures of friction surfaces with the wear particles were analyzed by an image editing software. That method was carried out to compare the dimensions and quantities of filler particles present on surfaces before and after friction process.



RYS.1. Zdjęcia SEM badanych kompozytów w następującej kolejności: A (a), B (b), C (c), D (d), E(e). FIG.1. SEM pictures of investigated composites in next order: A (a), B (b), C (c), D (d), E(e).



Radical	W[%]	A[%]
С	14,31	31,31
0	19,72	32,39
F	2,00	2,17
Na	0,43	0,49
AI	7,26	7,07
Si	0,58	0,54
Р	1,50	1,27
CI	0,38	0,28
K	0,20	0,13
Са	0,34	0,23
Cr	7,84	3,79
Mn	0,36	0,17
Fe	45,09	20,16
Sum	100,00	100,00

RYS.2. Zdjęcie SEM warstewki na przeciwpróbce z drogą tarcia w kontakcie z kompozytem C (a) i skład tej warstewki (b).

FIG.2. SEM picture of layer on counterface with wear track of composite C (a) and its constituent (b).

Zdjęcie (a) pokazuje jednolitą delaminację powierzchni kompozytu A. Wskazuje jednocześnie na typowe zużycie zmęczeniowe z licznymi mikropęknięciami i postępującą delaminacją powierzchni materiału. Kompozyt B (zdjęcie b) i kompozyty C (zdjęcie c) posiadają podobną strukturę powierzchni. Widoczne liczne mikropęknięcia w strukturze wynikają z połączenia pomiędzy cząstkami napełniacza a matrycą organiczną. W przypadku kompozytów zawierających jedynie nieorganiczne napełniacze, widać postępującą delaminacje materiału z elementami zużycia ściernego. Wieksza destrukcja materiału występuje w przypadku materiałów D i E. Drogi tarcia tych kompozytów pokryte są cienką warstwą produktów zużycia. W niektórych miejscach materiał został usunięty, powodując powstanie powierzchniowych ubytków w strukturze kompozytu. Może to być wynikiem niedostatecznej adhezji organicznej matrycy do nieorganicznych cząstek napełniaczy

Chropowatość powierzchni próbek wszystkich kompozytów przed badaniem tarcia wynosiła około 0,1µm. Po

Results

Scanning microscopic observations (FIG.1) of samples after the friction process were used for determining the kind of material wear. The pictures show a destructive structure of all investigated composites and at the same time they present a lot of surface delaminations.

The picture (a) shows the surface of composite A with uniform delamination on it. It is evident that typical fatigue wear with numerous microcracks and progressive delamination of the material's surface occurred. Composite B (picture b) and composite C (picture c) have similar surface structure. Numerous microcracks are seen in the surface, which are associated with the interfaces between the filler particles and the resin matrix. For composites containing only inorganic fillers, progressive delamination of the material's surface with elements of attrition is visible. For materials D and E higher material's destruction was observed. The wear tracks of that composites are covered with thin layer of substance. In some locations, materials have been removed, forming shallow pits. It could be the result of insufficient adhesion of organic matrix to inorganic powder fillers.

Surface roughness values were about 0,1 μ m for each kind of composite before friction process. After that process this parameter was higher for composites with inorganic fillers (0,35 μ m) in comparison to composites with organic fillers (0,2 μ m). There were no evident relationship between the value of used load and a roughness value.

SEM picture of counterface presented on FIG. 2 (a) show that alongside of abrasive wear there is also adhesive wear. The wear track of composite C is covered with a thin film-like substance. The wear layer on the counterface was examined in the SEM in back-scattered electrons for the purpose of analyzing the presence of chemicals absorbed from the investigated composites. X-ray microanalysis of composite C shows the presence of organic (C,O) and inorganic particles (F, Na, AI, Si) from investigated composite.

In order to estimate the grit size change of fillers after friction by using a load of 10MPa, the picture analysis with the use of a computer program was carried out. At the first stage pictures of the surface before friction were taken, and then after that process by means of a scanning microscope. In the next stage the obtained pictures were analyzed in a special program APHELION. The results are shown on FIG.3.



RYS.3. Zdjęcia SEM badanego kompozytu C: przed tarciem (a), po tarciu (b). FIG.3. SEM pictures of investigate composite C: (a) before friction, (b) after friction.

procesie parametr ten przyjmował wyższe wartości dla kompozytów z nieorganicznymi napełniaczami (0,35µm) w porównaniu do kompozytów z organicznymi napełniaczami (0,2µm). Nie obserwowano zależności pomiędzy wartością zastosowanego obciążenia na próbkę a wartością chropowatości materiału po procesie tarcia.

Zdjęcie SEM przeciwpróbki widoczne na RYS.2a wskazuje na występowanie obok zużycia ściernego, również zużycia adhezyjnego. Droga zużycia kompozytu C pokryta jest cienkim filmem produktów zużycia. Badano tą warstwę w celu analizy obecności cząstek pochodzących z badanych materiałów. Mikroanaliza rentgenowska kompozytu C (RYS.2b) wskazuje na obecność cząstek organicznych (C,O) i nieorganicznych (F, Na, AI, Si) pochodzących z badanego kompozytu.

W celu określenia zmian wielkości ziaren napełniaczy po tarciu przy użyciu obciążenia równego 10 MPa, wykonano analizę obrazu powierzchni materiału. Zdjęcia SEM wykonano przed i po procesie tarcia. Następnie otrzymane zdjęcia były analizowane w programie APHELION. Wyniki przedstawiono na RYS.3.

Otrzymane wyniki analizy zdjęcia C (TABELA2) wskazują na redukcję rozmiarów cząstek napełniacza zachodzącą podczas procesu tarcia. Przed tarciem na powierzchni materiału C widać było 77,7% cząstek o średnicy 0,1µm. Po procesie tarcia ilość ta wzrosła do 93,9%.

Podsumowanie

1. Typowe zużycie ścierne i zmęczeniowe z licznymi mikropęknięciami i postępującą delaminacją powierzchni materiału zachodzi podczas tarcia kompozytu.

2. Chropowatość powierzchni jest wyższa w przypadku kompozytów z nieorganicznymi cząstkami napełniacza.

3. Proces tarcia powoduje na redukcję rozmiarów cząstek we wszystkich analizowanych kompozytach.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2008 jako projekt badawczy. Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Szkła w Warszawie za przygotowanie szkła J-20 do zaprezentowanych badań.

	Rodzaj cząstek		
	Particles quantity		
Średnica cząstek	Przed tarciem	Po tarciu	
Particle dimensions	Before friction	After friction	
[µm]	[%}	[%]	
0-1	77,4	93,9	
1-2	13,9	5	
2-3	3,8	0,4	
3-4	1,0	0,2	
4-5	1,4	-	
5-6	1,0	0,2	
Others	1,5	0,3	

TABELA 2. Rozmiar i ilość cząstek obserwowanych na powierzchni kompozytu C, p=10MPa. TABLE 2. Particles quantity observed on composite C surface, p=10MPa.

Obtained results of composite C picture analysis (TABLE 2) show the evident size reduction of the filler particles during the friction process. Before friction there were about 77,7% of particles with dimension $0,1\mu$ m. After this process that amount increase to 93,9%.

Summary

1. During the friction process, a typical fatigue wear with numerous microcracks and progressive delamination of the materials' surface with visible elements of attrition is observed.

2. The composite surface roughness value is higher for materials with inorganic filler particles.

3. In the friction process, there is an evident size reduction of filler particles in all analyzed composites.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Sciences as a research project. The authors are grateful to the Glass and Ceramic Institute (Warsaw, POLAND) for the preparation of the J-20 glass for presented research.

Piśmiennictwo

 Nagarajan V., Jahanmir S., Thompson V.: In vitro contact wear of dental composites, Dental Materials, 20, 2004, p. 63-71
 Vale Antunes P., Ramalho A.: Study of abrasive resistance of

composites for dental restoration by ball-cratering, Wear, 255, 2003, p. 990-998

3. Lim B-S, Ferracane J.L., Condon J.R., Adey J.D.: Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites, Dental Materials, 18, 2002, 1-11

References

4. Wilson K.S., Zhang K., Antonucci J.M.: Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites, Biomaterials, 26, 2005, 5095-5103

5. Luo J., Seghi R., Lanutti J.: Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites, Mat. Sc. and Eng. C, 5, 1997, 15-22

.

AREOLOGIA NIEKONWENCJONALNEGO AZOTOWANIA JARZENIOWEGO STALI AUSTENITYCZNYCH (304 I 316L)

Tadeusz Frączek^{1*}, Zbigniew Paszenda², Zygmunt Nitkiewicz¹, Monika Gwoździk¹, Marcin Basiaga²

 ¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej,
 ² Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczno-Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
 *E-mail: fraczek@mim.pcz.czest.pl

Streszczenie

W pracy dokonano oceny wpływu azotowania jarzeniowego na własności warstwy wierzchniej stali austenitycznej gatunku 304 i 316L. Proces azotowania jarzeniowego przeprowadzono w urządzeniu do azotowania typu JON-600. Azotowanie przeprowadzono w temperaturze 733 K (460°C), przy ciśnieniu p=150Pa i w czasie t=64,8ks (18 h). Do realizacji procesu azotowania zastosowano atmosferę reaktywną składającą się z mieszaniny 25% azotu, 75% wodoru (natężenie przepływu 250ml/min N₂+750ml/minH₂).

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 30-32]

Wstęp

Areologia jest obszarem wiedzy podstawowej i stosowanej, którego głównym zadaniem jest badanie zjawisk zachodzących na powierzchni ciał stałych, w celu zwiększenia trwałości eksploatacyjnych warstw powierzchniowych wyrobów [1].

Materiały konstrukcyjne stosowane w medycynie oraz w budowie elementów maszyn, aparatów i armatury dla przemysłu spożywczego, spełniać muszą bardzo wysokie wymagania sanitarno – higieniczne przy jednoczesnym spełnieniu wysokich wymogów wytrzymałościowych i fizycznych [2].

Stosowane najczęściej w tych dziedzinach grupy stali austenitycznych: 18-8 oraz 17-14-2L, posiadają zbliżone własności wytrzymałościowe, natomiast odporność korozyjna stali 17-14-2L jest wyższa, ze względu na większą zawartość niklu oraz 2% dodatek molibdenu [2]. Mankamentem stosowania stali z grupy 17-14-2L jest jednakże to, że elementy z niej wykonane są znacznie droższe od stali typu 18-8.

Alternatywnym rozwiązaniem może być modyfikacja warstw wierzchnich relatywnie tanich stali austenitycznych z grupy 18-8, powodująca zwiększenie trwałości eksploatacyjnej tych stali.

Coraz większe wymagania stawiane technologom i konstruktorom odnośnie uszlachetniania materiałów sprawiły, że preferowane są te z metod obróbki cieplnej i powierzchniowej, które oprócz poprawy trwałości eksploatacyjnej i małych kosztów eksploatacyjnych są metodami o niskiej energochłonności i dużej "czystości" z ekologicznego punktu widzenia [3,4]. Jedną z metod polepszenia własności warstw wierzchnich materiałów jest azotowanie.

AREOLOGY OF UNCONVENTIONAL PLASMA NITRIDING OF AUSTENITIC STEELS (304 AND 316L)

Tadeusz Frączek^{1*}, Zbigniew Paszenda², Zygmunt Nitkiewicz¹, Monika Gwoździk¹, Marcin Basiaga

¹ Czestochowa University of Technology, Faculty of Process and Material Engineering and Applied Physics, Institute of Material Engineering, ² Silesian University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Engineering Materials and Biomaterials *E-mail: fraczek@mim.pcz.czest.pl

Abstract

The influence of plasma nitriding on properties of surface layer of 304 and 316L austenitic steels was evaluated in this paper. The process of plasma nitriding was carried out in a JON-600 nitriding installation. The nitriding was performed at 733 K (460°C) at pressure p=150Pa and during 64.8ks (18 h). A reactive atmosphere consisting of a mixture of 25% of nitrogen and 75% of hydrogen (rate of flow 250ml/min N₂+750ml/min H₂) was used to carry out the nitriding.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 30-32]

Introduction

Areology is the area of basic and applied science, which main task consists of studying phenomena occurring on solids surface, to increase operational life of products surface layers [1].

Construction materials used in medicine and in construction of components of machines, instruments and fittings for the food industry must meet very strict sanitary – hygienic requirements parallel to meeting high strength requirements [2].

Groups of 18-8 and 17-14-2L austenitic steels used most often in those areas have similar mechanical properties, while the corrosion resistance of 17-14-2L steel is higher due to higher nickel content and 2% addition of molybdenum [2]. However, the drawback of using steels from 17-14-2L group is the fact that components made of them are much more expensive than of 18-8 type steel.

Modification of surface layers of relatively cheap austenitic steels from group 18-8, causing increased operational life of those steels may be an alternative solution.

Increasingly high requirements set to process and design engineers in relation to materials refinement made that such thermal and surface treatment methods are preferred, which apart from improvement in operational life and low operational costs are methods of low energy consumption and high "cleanness" from environmental point of view [3,4]. Nitriding is one of methods used to improve properties of materials surface layers.

Nitriding of high-chromium steels is a frequently used treatment aimed at increasing those steels wear resistance. However, this process encounters numerous difficulties due to the existence of a tight layer of chromium oxides on their surface, which make the diffusion of nitrogen more difficult. In practice this difficulty is eliminated through surface pre-
Azotowanie stali wysokochromowych, jest często stosowanym zabiegiem mającym na celu podniesienie odporności na zużycie tych stali. Proces ten napotyka jednak wiele trudności ze względu na istnienie na ich powierzchni szczelnej warstewki tlenków chromu, które utrudniają dyfuzję azotu. W praktyce trudność ta jest eliminowana na drodze wstępnej obróbki powierzchniowej takiej jak trawienie i fosforanowanie, bądź przez wprowadzenie do komory reakcyjnej dodatków takich jak chlorek amonu lub HCI, czy w końcu przez stosowanie takich kosztownych obróbek jak obróbki jarzeniowe czy plazmowe [5].

Azotowanie gazowe stali austenitycznych jest ważną obróbką powierzchniową podnoszącą twardość i odporność na ścieranie, co znacznie rozszerza jej zastosowanie jako materiału konstrukcyjnego. Niestety obróbka ta przeprowadzana w temperaturze powyżej 500°C powoduje wytworzenie azotków chromu i/lub żelaza co wpływa na pogorszenie odporności korozyjnej [6].

W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej podjęto próbę modyfikacji powierzchni stali austenitycznych poprzez azotowanie jarzeniowe w celu poprawy odporności na zużycie i korozję. Niniejsze opracowanie dotyczy badań warstw wierzchnich uzyskiwanych na wytypowanych do badań stalach austenitycznych.

Materiał i metodyka badań

Procesom azotowania jarzeniowego poddano wytypowane do badań z grupy stali austenitycznych 18-8 i 17-14-2L stale 304 i 316L wg. ASTM.

Proces azotowania przeprowadzono w urządzeniu do obróbek jarzeniowych z chłodzoną anodą typu JON-600, stosując cztery warianty azotowania:

1. wariant I - próbki umieszczono na katodzie,

2. wariant II - próbki umieszczono na powierzchni odizolowanej przy pomocy labiryntu ceramicznego zarówno od katody jak i anody, czyli w tzw. "potencjale plazmy",

3. wariant III - próbki umieszczone na katodzie zostały przykryte ekranem wspomagającym, wykonanym z perforowanej blachy tytanowej,

4. wariant IV - próbki umieszczone w potencjale plazmy zostały przykryte ekranem wspomagającym jak w przypadku wariantu powyżej.

W pierwszym przypadku powierzchnia próbek bombardowana jest jonami o energiach wynikających z wartości spadku katodowego (około 800V) natomiast do podłoży odizolowanych od katody i anody docierające jony mają niewielką energię, ponieważ posiadają ujemną polaryzację względem plazmy rzędu 20V, tak więc nie występuje w tym przypadku efekt rozpylania [7,8]. W dwóch pozostałych wariantach następuje zintensyfikowanie procesów powierzchniowych w wyniku powstawania na perforowanych ekranach katod wnękowych, co powoduje wzrost temperatury azotowanych próbek.

Pomiary twardości powierzchniowej oraz rozkłady mikrotwardości warstw azotowanych wykonano metodą Knoppa na mikrotwardościomierzu firmy Future Tech. Corporation FM7 przy obciążeniu 100G (980,7mN).

Badania trybologiczne w warunkach tarcia suchego przeprowadzono na testerze typu T-05 o układzie par trących rolka – klocek.

Wyniki badań

Azotowanie jarzeniowe dla każdego z zastosowanych wariantów powoduje, przy przyjętych parametrach procesu, wzrost twardości powierzchniowej w przypadku wytypowanych do badań stali austenitycznych. Najmniejszy blisko treatments such as etching and phosphatising, or through introduction to the reactive chamber of such additions as ammonium chloride or HCl, or finally by the use of such costly treatments like ion or plasma treatments [5].

The ammonia nitriding of austenitic steels is an important surface treatment, increasing the hardness and abrasion resistance, what substantially expands their application as a construction material. Unfortunately this treatment carried out above 500°C causes creation of chromium and/or iron nitrides, resulting in deterioration of corrosion resistance [6].

At the Institute of Material Engineering of Czestochowa University of Technology an attempt was made to modify the surface of austenitic steels via plasma nitriding to improve the wear and corrosion resistance. This paper refers to surface layers obtained on austenitic steels selected for tests.

Material and methodology of tests

304 and 316L steels, acc. to ASTM, selected for tests from the group of 18-8 and 17-14-2L austenitic steels, were subject to plasma nitriding.

The process of nitriding was carried out in a water-cooled JON-600 installation for ion treatments, using four nitriding variants:

1. variant I - specimens were located on the cathode,

2. variant II – specimens were located on a surface insulated, by means of ceramic maze, both from the cathode and anode, i.e. at so-called "plasma potential",

3. variant III – specimens located on the cathode were covered with an assisting screen, made of perforated titanium sheet,

 variant IV – specimens placed at plasma potential were covered with an assisting screen, like in the above variant.

In the first case the surface of specimens is bombarded with ions of energies resulting from the cathode fall (approx. 800 V), while ions reaching substrates insulated from the cathode and anode have a low energy, because they have negative bias of around 20V against plasma, so in this case the effect of sputtering does not occur [7,8]. In the other two variants the surface processes are intensified as a result of hollow cathodes originating on perforated screens, what results in increase of nitrided specimens temperature.

Measurements of surface hardness as well as of distributions of nitrided layers microhardness were performed using the Knopp method on an FM7 Future Tech. Corporation microhardness tester at the load of 100G (980.7mN).

Tribological tests in conditions of dry friction were carried out on a T-05 tester with an arrangement of roller – block rubbing pairs.

Results of examinations

For all the variants the plasma nitriding results in, at assumed process parameters, an increase in the surface hardness in the case of austenitic steels selected for tests. The lowest, nearly 3-times, hardness increase occurred in the case of nitriding at so-called "plasma potential" of d.c. glow discharge. The highest (around 7-times) increase in the surface hardness occurred in the case of nitriding acc. to variant III; slightly lower values of surface hardness were obtained in the case of conventional plasma nitriding on the cathode. It should be mentioned that nitriding at so-called "plasma potential" using an assisting screen causes also a high, because around 6-times, increase in the surface hardness (FIG.1). 3-krotny wzrost twardości wystąpił w przypadku azotowania w tzw. "potencjale plazmy" wyładowania jarzeniowego prądu stałego. Największy (około 7-krotny) wzrost twardości powierzchniowej wystąpił w przypadku azotowania według wariantu III, Nieco niższe wartości twardości powierzchniowej uzyskano w przypadku konwencjonalnego azotowania jarzeniowego na katodzie. Nadmienić należy, że azotowanie w tzw. "potencjale plazmy" z zastosowaniem ekranu wspomagającego powoduje również wysoki bo około 6-krotny wzrost twardości powierzchniowej (RYS.1).

Azotowanie jarzeniowe badanych stali powoduje wzrost odporności na zużycie ścierne w stosunku do stanu wyjściowego. Największy, około 20-krotny wzrost na zużycie ścierne wystąpił w przypadku azotowania na katodzie z zastosowaniem ekranu wspomagającego, jest to spowodowane prawdopodobnie obecnością w warstwie wierzchniej badanej stali azotków, a zwłaszcza azotków wysokochromowych typu Cr₂N, jak również grubszą strefą azotków (RYS.2).

Podsumowanie

Procesy azotowania jarzeniowego spowodowały znaczny wzrost twardości powierzchniowej wytypowanych do badań stali austenitycznych gatunku 304 i 316L. Największy wzrost twardości powierzchniowej wystąpił dla wariantów z zastosowanymi dodatkowo ekranami wspomagającymi proces azotowania jak również w przypadku azotowania katodowego.

Podobne zależności wystąpiły w przypadku badań odporności na zużycie ścierne naazotowanych jarzeniowo stali austenitycznych z zastosowaniem ekranów wspomagających.

Analizując, uzyskane wartości twardości powierzchniowej oraz odporności na zużycie ścierne w odniesieniu do badanych gatunków stali austenitycznych tj. 304 i 316L, należy stwierdzić, że dla poszczególnych wariantów azotowania są one porównywalne, co jest wydaje się być korzystnym z ekonomicznego punktu widzenia.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego PW-004/ITE/02/2005.

Piśmiennictwo

[1] Burakowski T.: Możliwości areologii. Inżynieria Materiałowa, 2006, Nr 5, s. 890-897.

[2] Pałka K., Weroński A.; Chromowanie dyfuzyjne stali austenitycznych w budowie maszyn spożywczych. Inżynieria Materiałowa, 2003, Nr 6, s. 537-538.

[3] Burakowski T., Sala A.: Racjonalizacja zużycia energii w obróbce cieplnej metali. Wydawnictwo IMP. Warszawa. 1980

[4] Sala A.: Zmniejszenie energochłonności. Wydawnictwo MC-NEMT. 1993



RYS.1. Twardość powierzchniowa azotowanych jarzeniowo stali austenitycznych; P – plazma, P+E – plazma + ekran wspomagający, K – katoda, K+E – katoda + ekran.

FIG.1. Surface hardness of plasma nitrided austenitic steels; P – plasma, P+E – plasma + assisting screen, K – cathode, K+E – cathode + assisting screen.



RYS.2. Wyniki badań odporności na zużycie stali austenitycznych po azotowaniu jarzeniowym. FIG.2. Results of tests on resistance to wear of plasma nitrided austenitic steels.

Plasma nitriding of tested steel results in an increase in resistance to abrasive wear as against the initial state. The highest, around 20-times increase in resistance to abrasive wear occurred in the case of nitriding on the cathode using an assisting screen, what was probably caused by the existence on the surface layer of tested steel of nitrides, in particular high-chromium Cr₂N type nitrides, as well as by a thicker nitrides layer (FIG.2).

Summary

Plasma nitriding processes caused a substantial increase in the surface hardness of 304 and 316L austenitic steels chosen for testing. The highest increase in surface hardness occurred for variants with additionally applied screens assisting the nitriding as well as in the case of cathode nitriding.

Similar relationships occurred in the case of tests on resistance to abrasive wear

of plasma nitrided austenitic steels with the use of assisting screens.

While analysing the obtained values of surface hardness and of resistance to abrasive wear with regard to tested austenitic steel grades, i.e. 304 and 316L, it should be stated that individual nitriding variants are comparable, what seems favourable from economic point of view.

Acknowledgements

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego PW-004/ITE/02/2005.

References

[5] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M.; Azotowanie stali wysokochromowych. Inżynieria Materiałowa, 1999, Nr 5, s. 279-281. Inżynieria Materiałowa, 2005, Nr 5, s. 448-451.

[6] Baranowska J.; Mikrostruktura warstw azotowanych na stali austenitycznej.

[7] Michalski J.: Journal of Materials Science Letters, 19, (2000), 1411-1414.

[8] Frączek T, Michalski J.: Rola potencjału plazmy w warunkach wyładowania jarzeniowego prądu stałego w procesie azotowania stali EJ96, Inżynieria Materiałowa, (2002), (Nr 5), 299-301.

KOPOLIMERYZACJA L-LAKTYDU Z TRIMETYLENOWĘGLANEM (TMC) INICJOWANA PRZYJAZNYMI DLA ORGANIZMU KOMPLEKSAMI CYNKU (II)

MAŁGORZATA PASTUSIAK, MACIEJ BERO, PIOTR DOBRZYŃSKI

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN UL. CURIE-SKŁODOWSKIEJ 34, 41-819 ZABRZE

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki kopolimeryzacji L-laktydu z cyklicznym 1,3 trimetylenowęglanem (TMC). Proces kopolimeryzacji prowadzono w stopie z użyciem kilku różnych związków cynku jako inicjatorów, Otrzymano z dużą wydajnością, w relatywnie krótkim czasie wysokocząsteczkowe kopolimery o założonych składach. Podobnie jak i w kopolimeryzacjach prowadzonych z innymi inicjatorami, konwersja trimetylenowęglanu przebiegała znacznie wolniej od konwersji laktydu. Zaobserwowno relatywnie niską intensywność transestryfikacji międzycząsteczkowej. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się multiblokową strukturą łańcucha.

Słowa kluczowe: kopolimeryzacja, laktyd, trimetylowęglan, polimery bioresorbowalne

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 33-35]

Wstęp

W ciągu ostatnich lat można zaobserwować rosnące zainteresowanie biodegradowalnymi i biokompatybilnymi polimerami z powodu możliwości różnorakiego ich zastosowania w medycynie i farmacji. Najczęściej stosowanymi polimerami tego typu są alifatyczne poliestry, otrzymywane w reakcji polimeryzacji laktydów i laktonów. Interesującym materiałem, szczególnie w formowaniu nośników leków czy komórek w technikach inżynierii tkankowej, są poliestrowęglany - najczęściej kopolimery laktydów i cyklicznych węglanów. Obecnie obserwowany dalszy rozwój prowadzonych badań zmierza do polepszenia właściwości fizyko–chemicznych otrzymywanych polimerów i modelowania ich własności poprzez zmiany mikrostruktury łańcucha, co związane jest z metodą prowadzenia procesu ich kopolimeryzacji.

Bardzo ważną cechą materiałów wykonanych z tych kopolimerów, podczas stosowania in vivo w zastosowaniach biomedycznych, jest ich biozgodność. Ponieważ całkowita eliminacja resztek inicjatora stosowanego w procesie kopolimeryzacji jest praktycznie niemożliwa, ważnym staje się więc odpowiedni wybór tego związku. Idealny inicjator powinien zapewniać dużą efektywność procesu polimeryzacji, pozwalać otrzymać polimery o wysokich masach cząsteczkowych i być jednocześnie związkiem nietoksycznym. Nasze badania prowadzono z szeregiem inicjatorów będących związkami cynku (II) - metalu należącego do biopierwiastków, a więc bioracym udział w procesach metabolicznych człowieka. We wcześniejszych badaniach [1] wykazaliśmy iż dwuwodny acetylacetonian cynku (II) jest bardzo dobrym inicjatorem homopolimeryzacji TMC. Prowadzony proces polimeryzacji przebiegał bardzo szybko i z dużą wydajnością. Wyniki te skłoniły nas do podjęcia badań kopolimeryzacji węglanów z udziałem kompleksów cynku.

COPOLYMERIZATION OF L-LACTIDE WITH TRIMETHYLENE CARBONATE INITIATED WITH FRIENDLY ZINC COMPLEXES(II)

MAŁGORZATA PASTUSIAK, MACIEJ BERO, PIOTR DOBRZYŃSKI

CENTRE OF MATERIALS POLYMERIC AND CARBON, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, UL. CURIE-SKŁODOWSKIEJ 34, 41-819 ZABRZE, POLAND

Abstract

The article presents the results of copolymerization of L-lactide with cyclic 1,3-trimethylene carbonate (TMC). The ring opening copolymerization was conducting in bulk with the use of several different zinc compounds as initiators. As a result, high molecular mass copolymers with the expected composition were obtained with high yield and in relatively short time. Likewise the copolymerizations carried out with the other initiators, conversion of trimethylene carbonate proceeded much slower than conversion of lactide. Relatively low intensity of intermolecular transesterification was observed. The obtained copolymers characterized multiblock microstructure.

Keywords: copolymerization, lactide, trimethylene carbonate, bioresorbable polymers.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 33-35]

Introduction

In the last few years, growing interest in biodegradable and biocompatible polymers may be observed, mainly caused by the diversity of possibilities of their applications in medicine and pharmacy. Interesting group of materials for forming drug carriers or cell carriers in tissue engineering are copolymers of lactides and cyclic carbonates.

Nowadays, the observed further development aims the improvement of physico-chemical features of the obtained polymers as well as their modeling by adjusting the chain microstructure, which is related to the method of copolymerization process.

Very important feature of materials obtained from these kind of copolymers, for biomedical application in vivo environment is their biocompatibility. The complete elimination of initiator used in copolymerization process is impossible, which makes selecting of this compound so significant issue. The perfect initiator should provide high yield of the polymerization process, obtaining high molecular mass polymers and at the same time belong to the biocompatible compounds. Our study was carried out with the use of several zinc compounds (II) as initiators, metal regarding as bioelement present in human metbolic processes. In the previous studies [1] we indicated that dihydrate zinc acetylacetonate (II) was very good initiator of TMC homopolymerization. The conducted polymerization process proceeded very fast, with a high yield. These results induced us to study copolymerization of carbonate initiated by zinc complexes.

Monomery i inicjatory

Stosowany cykliczny 1,3–trimetylowęglan (TMC) był komercyjnym produktem firmy Boehringer (Ingelheim, Niemcy). Był oczyszczany poprzez rekrystalizacje z suchego octanu etylu, podobnie jak drugi monomer L-laktyd produkowany przez firmę Purac (Holandia). Acetylacetonian cynku (II) produkcji firmy Aldrich, stosowano bez dodatkowego oczyszczania. Etyloalkoholany cynku (II) syntetyzowane były w naszym laboratorium. Związki te otrzymano w reakcji roztworu ZnEt₂ (Fluka) z etanolem lub izopropanolem (Aldrich), prowadzonej w temperaturze 60°C.

Przebieg kopolimeryzacji

Proces kopolimeryzacji prowadzono w stopie, w atmosferze argonu. Monomery TMC i L-laktydu z odpowiednią ilością wcześniej przygotowanego inicjatora umieszczono w suchych szklanych ampułach, które następnie szczelnie zamknięto. Ampuły ogrzewano w łaźni olejowej, wstrząsając okresowo ich zawartość, w temperaturze 120°C i 180°C. Po określonym czasie reakcji ampuły chłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany kopolimer po opróżnieniu ampuł, oczyszczano z resztek monomerów i poddawano dalszym badaniom.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki polimeryzacji 1,3- trimetylenoweglanu (TMC) oraz kopolimeryzacji tego monomeru z L-laktydem z udziałem inicjatorów cynkowych przedstawiono w TABELI 1. Homopolimeryzacja TMC w obecności tych inicjatorów przebiegała błyskawicznie. Uzyskaliśmy całkowitą konwersję tego monomeru; po 8 minutach w przypadku Zn(acac)₂ i po 0,5 h w przypadku alkoholanów (TABL. poz. 1, 7 i 9). Otrzymane polimery cechowały się wysokimi ciężarami cząsteczkowymi zbliżonymi do zakładanych. Jednak już przy małej zawartości L-laktydu w kopolimerze (stosunek 85 TMC : 15 LA) zaobserwowano znaczny spadek szybkości prowadzonego procesu (RYS.1). W przypadku stosowania jako inicjatora acetylacetonianu cynku (II) zaobserwowano również wyraźne obniżenie ciężaru cząsteczkowego otrzymanych kopolimerów. Jak wynika z przeprowadzonych badań, po ok. 10 godz. prowadzenia reakcji, większość laktydu została wbudowana w kopolimer, a dalszy przebieg procesu był praktycznie homopolimeryzacją TMC. Nie zaobserwowano jednak związanej z tym zjawiskiem zauważalnej zmiany szybkości reakcji (RYS.1). Zjawisko to sugeruje zmiany charakteru centrów wzrostu łańcucha polimerowych pod wpływem początkowego udziału laktydu w procesie kopolimeryzacji. We wszystkich przypadkach obserwuje się większą reaktywność laktydu w stosunku do TMC (RYS.2)

Nie było możliwe osiągnięcie stopnia konwersji sięgającej 100% w przypadku kopolimeryzacji, co sugeruje istnienie równowagi pomiędzy rosnącym łańcuchem kopolimeru, a komonomerami.

Rodzaj stosowanego przez nas inicjatora cynkowego nieznacznie tylko wpływa na reaktywność komonomerów (RYS.2). Szybkość reakcji i ciężar cząsteczkowy otrzymanych kopolimerów zależą od zastosowanego inicjatora cynkowego. W przypadku etyloalkoholanów cynku uzyskuje się dużą szybkość reakcji (RYS.1) jak również wysoki ciężar cząsteczkowy kopolimerów (TABELA 1).

Nie obserwuje się istotnego wpływu podstawnika alkoholanowego na wyniki polimeryzacji. W oparciu o pomiary NMR, stosując metodologię opisaną we wcześniejszej pracy [2] wyliczono średnie długości bloków laktydylowych i węglanowych.

Experimental part

Monomers and initiators

The used cyclic 1,3–trimethylene carbonate (TMC) was obtained from Boehringer (Ingelheim, Niemcy). It was purified by recrystallization from dried ethyl acetate, like the second momomer L-lactide (Purac, Holland). Zinc acetylacetonate (II) (Aldrich) was used as an initiator as received without further purification. Zinc ethylalcoholate (II) were synthesized in our laboratory. These compounds were obtained after reaction of $ZnEt_2$ (Fluka) solution with ethanol or isopropanol (Aldrich), carried out at 60°C.

Copolymerization procedure

The copolymerization process was conducted in bulk, in argon atmosphere. TMC and L-lactide monomers with the appropriate amount of initiator (initiator/ monomers ratio as 1:800) were charged into dried glass ampoules, which then were sealed. The ampoules were conditioned in an oil bath equipped with a periodically working shaker at 120°C and 180°C. After the selected reaction time, the ampoules were quickly quenched to room temperature. The obtained copolymer were discharged, purified to eliminate monomer remains to undergo the further studies.

Results and discussion

The obtained results of polymerization of 1,3-trimethylene carbonate (TMC) and its copolymerization with L-lactide with the use of zinc initiators are presented in TABLE 1. Homopolymerization of TMC in presence of the used initiators proceeded rapidly. We obtained complete conversion of this monomer; after 8 minutes in case of Zn(acac)₂ and after 30 minutes in case of alcoholates (TABLE. entries 1, 7 i 9). The received polymers characterized high molecular masses, close to the claimed ones. However, at low L-lactide content in copolymer (in the molar ratio of 85 TMC to 15 of LA), the significant decrease of process rate was noticed (FIG.1). In case of using zinc acatylacetonate (II) as initiator, the obtained copolymers had significantly lower molecular masses. As the conducted research revealed, much of lactide was built into copolymer until 10 hours of reaction time and the following process was practically only TMC homopolymerization. There was not any visible rate change related to this occurrence. This phenomenon suggests that changes of specificity centers of polymeric chain elongation are under the influence of the initial contribution of lactide in copolymerization process. In all the cases bigger lactide reactivity with relation to TMC was observed (FIG.2).

It was impossible to reach conversion degree of 100% in the event of copolymerization, which suggests that the balance exists between growing copolymer chain and comonomers.

The kind of the used zinc initiator insignificantly influences comonomer reactivity (FIG.2). Reaction rate and molecular mass of the obtained copolymers depend on the applied zinc initiator. In case of ethyl alcoholate, high reaction rate was obtained (FIG.1) as well as high molecular mass of the copolymers (TABLE 1).

It wasn't noticed any significant influence of alcoholate substituent on polymerization results. In order to characterize the received copolymers and their chain structure, the parameters for determining microblock length were introduced. Based on NMR spectra and methodology described in the previous work [2], the average length of the lactidyl and carbonate blocks were calculated. They are longer than blocks of the analogous copolymers obtained with the use of zirconium initiator [2]. The chains randomization



od czasu kopolimeryzacji i rodzaju inicjatora. FIG.1. The rate of conversion as a function of copolymerization time and kind of used initiator.

Są one większe od długości bloków występujących w analogicznych kopolimerach otrzymanych z inicjatorem cyrkonowym [2]. Wyznaczone współczynniki bezładności łańcucha R=I_R/I_e (gdzie: I_R to średnia długość bloków w łańcuchu kompletnie zrandomizowanym zgodnie z statystyką Bernoulie'go a I_e to średnia długość tego bloku w badanym polimerze [3]) Otrzymana wartość R ok. 0,3, wskazuje na małą bezładność łańcucha i jego budowę mikroblokową. Zwiększenie temperatury środowiska reakcji do ok. 180°C, na wskutek intensyfikacji procesów transestryfikacji międzycząsteczkowej prowadzi do zwiększenia bezładności łańcucha, natomiast nie prowadzi do obniżenia ciężarów cząsteczkowych.

Temperatura zeszklenia zsyntetyzowanych kopolimerów zależy od składu kopolimerów, rośnie wraz z udziałem laktydu w łańcuchu kopolimeru.



RYS.2. Zależność stopnia konwersji poszczególnych komonomerów od stopnia konwersji procesu i rodzaju inicjatora. FIG.2. Dependence of the conversion ratio of

comonomers on the total copolymerization conversion and kind of initiator.

ratio R was determined as $R=I_R/I_e$ (where; I_R stands for the average length of the blocks in completely randomized chain according to the Bernoulian statistic; and I_e stands for the average length of the block in the copolymer [3]). The obtained R value of about 0.3, indicates low randomness and block structure. The increase of temperature to about 180°C, leads to growing of chain randomness as a result of intensification of transesterification processes, but it doesn't cause decrease of molecular masses.

The glass temperature of synthesized copolymers depends on copolymer content and increases along with growing of lactide content in copolymer chain.

Lp.	Initiator	TMCº [mol %]	Temperature [°C]/ Time [h]	Conversion [%]	Хтмс	X _{LA}	TMC ^ℕ [mol %]	inherent viscosity [dL/g]	Mn [kDa]	D	L _{LL}	L _T	R	T _g [°C]
1		100	120/ 0,13	100	-	-	100	-	100	2,0				
2		85	120/ 72	95	94	100	84	0,72	-	-	1,8	7,9		
3	Zn(acac),	70	120/ 48	96	98	96	70	0,62	-	-	3,9	9		3,9
4	2.1(0.000)2	50	120/ 72	92	89	95	48	0,49	-	-	6,3	4,2	0,34	23,8
5		40	120/ 72	96	97	96	40	0,73	44	1,5	6,4	4,3	0,29	31,9
6		40	180/ 1,5	97	96	97	40	0,79	45	1,8	4,5	3	0,4	
7	ZnEtOiDr	100	120/ 0,5	100	-	-	100	1,66	84	2,0				
8	ZHEIOIFI	40	120/ 6	93	87	97	37	1,31	88	1,9	6,5	4,3	0,31	
9	ZnEtOEt	100	120/ 0,5	100	-	-	100	2,32	128	2,1	-	-	-	
10		40	120/ 10	95	93	97	39	-	95	1,8	6,2	3,6	0,3	

gdzie: TMC^o– zawartość węglanu w mieszaninie reakcyjnej, X_{TMC}X_{LA}– konwersja węglanu, laktydu, TMC^N– zawartośc weglanu w kopolimerze, Mn – średnia liczbowa masa cząsteczkowa, D – dyspersja mas cząsteczkowych, L_{LL} L_{TMC}– średnia długość bloków laktydylowego, węglanowego, R – współczynnik rabdomizacji łańcucha (bezładność łańcucha), T_g – temperatura zeszklenia.

Where: TMC⁰ – contents of carbonate in reaction mixture, X_{TMC} X_{LA} – carbonate, lactide conversion, TMC^N – contents of carbonate in obtained copolymer, Mn –number average molecular mass. D – molecular mass dispersion, L_{LL} L_{TMC} – average length of lactidyl, carbonate microblocs, R – degree of chain randomness, T_g – glass - transition temperature

TABELA 1. Wyniki prowadzonych homopolimeryzacji TMC i kopolimeryzacji tego monomeru z L-laktydem. TABLE 1. Results of TMC homopolymerization and TMC copolymerization with L-lactide.

Piśmiennictwo

 Dobrzyński P., Pastusiak M., Bero M., J., J. Polymer Sci. Part A: Polym Chem, 2005, 43, 1913-1922
 Dobrzyński P., Kasperczyk J., J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem, 2006, 44, 3184-3201. [3] Kasperczyk J., Bero M., Macromol. Chem. 1993, 194, 913-925.

BI MATERING OF

References

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POWŁOK TIO₂ WYTWARZANYCH METODĄ ZOL-ŻEL NA STOPACH PROTETYCZNYCH

BOŻENA PIETRZYK^{1*}, LESZEK KLIMEK¹, EMILIA TYBURSKA²

 ¹ Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej,
 90-924 Łódz, ul. Stefanowskiego 1/15;
 ² prywatna praktyka
 *e-mail: bozena.pietrzyk@p.lodz.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 36-38]

Wstęp

W protetyce stomatologicznej najczęściej stosowane są stale i stopy metali na bazie niklu i kobaltu. Ze stosowaniem uzupełnień protetycznych wiążą się pewne skutki uboczne takie jak: drażnienie mechaniczne błony śluzowej, zwiększenie retencji resztek pokarmowych lub płytki bakteryjnej, itp. Jednak niektóre uciążliwości związane z noszeniem protez wynikają także z niewystarczającej tolerancji biologicznej stopów metali, z których wykonywane są elementy uzupełnień. Wynika to z niedostatecznej odporności korozyjnej stosowanych stopów, a więc uwalniania produktów korozji i jonów metali, które powodują alergie, są także cytotoksyczne i mutagenne [1,2]. Stale medyczne, stopy Ni-Cr i Co-Cr są jednak powszechnie stosowane gdyż są niedrogie, w porównaniu ze stopami o lepszej tolerancji biologicznej, oraz nie sprawiają trudności technologicznych w odlewaniu i obróbce. W celu poprawienia własności stopów, można pokrywać je różnego rodzaju warstwami ochronnymi. Warstwy te powinny poprawiać odporność korozyjną, podłoża, na które sa naniesione czyli hamować uwalnianie jonów a jednocześnie same nie mogą ulegać korozji i uwalniać jej produktów. Warstwę wierzchnią powinna także cechować twardość, wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna i dobra adhezja do podłoża, jak najmniejszy stopień adhezji grzybów i bakterii, tolerancja biologiczna i odpowiednia grubość. Poza odpowiednimi cechami charakterystycznymi samej warstwy od metody wytwarzania również wymaga się takich zalet jak: prostota, niskie koszty i szybkość procesu nakładania warstwy.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań niektórych właściwości mechanicznych i morfologii warstw TiO₂ nakładanych metodą zol-żel na stopach protetycznych. Dwutlenek tytanu jest stabilny w środowisku kwaśnym jak również alkalicznym, bezpieczny dla ludzi, jest znikomo rozpuszczalny oraz dobrze chroni przed korozją. Także metoda wytwarzania powłoki posiada wiele zalet jak niska temperatura procesu, czystość i powtarzalność substratów, powtarzalność wytworzonej struktury, niskie koszty, nieskomplikowana aparatura [3].

Materiały i metody

Jako podłoża do nakładania powłok użyto handlowych stopów protetycznych, których nazwy i składy chemiczne przedstawiono w TABELI 1. Powierzchnie próbek przeznaczone do badań szlifowano i polerowano. Zol tlenku tytanu przygotowano przez rozpuszczenie tetrabutanolanu tytanu w etanolu i dodanie odpowiednich ilości wody i kwasu octowego. Powłoki wytwarzano metodą zol-żel poprzez wyciąganie próbek z zolu ze stałą szybkością. Następnie próbki

MECHANICAL PROPERTIES OF TiO₂ SOL-GEL COATINGS DEPOSITED ON PROSTHETIC ALLOYS

BOŻENA PIETRZYK^{1*}, LESZEK KLIMEK¹, EMILIA TYBURSKA²

¹Technical University of Lodz , Institute of Materials Science and Engineering, 90-924 Lodz, ul. Stefanowskiego 1/15; ² private practice *e-mail: bozena.pietrzyk@p.lodz.pl

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 36-38]

Introduction

The most common prosthetic alloys used in dental practices are steels and Ni-base and Co-base alloys. There are many disadvantages observed connected with using dentures, for example: mechanical irritation of an oral mucous membranes, faster accumulation of dental plague etc. However some problems arise from biological intolerance of dental alloys. Products of corrosion and released metal ions, following insufficient corrosion resistance of those metal alloys, are the cause of this intolerance. Those products can cause allergy, they are also cytotoxic and cancerogenous [1,2]. In spite of these problems medical steels, Ni-Cr and Co-Cr alloys are still widely used in dental prosthetics because of their very low price, in comparison with betted tolerated alloys, and good technological casting properties.

In order to improvement in properties of dental alloys different kinds of coatings may be used. The layers should improve corrosion resistance of alloys and stop releasing metal ions from the substrate and shouldn't release ions and products of corrosion on its own. The requirements for protective layers are also hardness, mechanical endurance, chemical resistance, good adhesion to the substrate, low adhesion of bacteria and fungies, high biotolerance and proper thickness. The technology of the deposition of protective coatings should be cheap, not complicated and as fast as possible.

The paper presents results of the investigation of some mechanical properties and morphology of TiO_2 coatings deposited by sol-gel method on prosthetic alloys. The titanium dioxide is stable for acids and alkali, safe for people, reveals very weak solubility and high protection properties. The sol-gel method of deposition is characterized by a lot of advantages as low temperature of process, low costs, not complicated tools, a very good repeatability of a structure [3].

Materials and methods

Commercial prosthetic alloys were used as substrates. Names and chemical compositions of the alloys are presented in TABLE 1. Before deposition process samples were grinding and polishing.

Titania sol was prepared using solution of titanium (IV) butoxide in ethanol by mixing with suitable quantities of water and acetic acid. Specimens were coated using the dip–coating method by removing from the sol with the constant rate. In the next step samples were dried at ambient conditions and annealed at the temperature of 500°C for 15 minutes. The process of deposition was repeated three times for each sample. The prepared samples were put to the test

Nr próbki / Sample no	Nazwa stopu / Alloy	Skład chemiczny / Chemical composition	
1	Magnum AN	Fe 42%, Ni 28%, Cr 22%, Si 4%, Mo 3%, inne <1%	
2	Wironit extrahard	Cr 30% , Mo 5%, (Si, Mn, C)<2%, Co-reszta	

TABELA 1. Skład chemiczny podłoży. TABLE 1. Chemical composition of substrates.



RYS.1. Obraz mikroskopowy (SEM) i analiza EDS powłoki TiO₂ nałożonej na próbkę 2. FIG.1. SEM image and EDS analysis of TiO₂ coating on the sample 2.

suszono na powietrzu i wygrzewano w temperaturze 500°C przez 15 minut. Proces nakładania powtarzano trzykrotnie dla każdego podłoża.

Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono badania morfologii i składu chemicznego za pomocą mikroskopu skaningowego z detektorem EDS (Hitachi S-3000N) oraz badania właściwości mechanicznych używając Nano Indentera G200 z diamentowym penetratorem Berkovicha. Wartości twardości i zredukowanego modułu (dla badanych

materiałów jest on zbliżony do modułu Younga) określano zgodnie z modelem Olivera i Pharra [4] metodą CMS (Continuous Stiffness Method) pozwalającą na wyznaczanie tych wartości w sposób ciągły w pełnym zakresie obciążenia próbki. Dla każdej z próbek pomiary wykonano 9 razy.

Wyniki badań

Ocena makroskopowa otrzymanych powłok pozwala stwierdzić, że są one jednorodne, estetyczne, wykazują bardzo dobrą adhezję do podłoża. W wyniku badań mikroskopowych stwierdzono, że wytworzone powłoki są gładkie, ciągłe, odzwierciedlają strukturę podłoża. Mikroanaliza chemiczna potwierdza obecność pierwiastków tworzących powłokę na powierzchni próbki. of morphology and chemical composition using Scanning Electron Microscope with EDS detector (Hitachi S-3000N). Mechanical properties were investigated using nanomechanical tool Nano Indenter G200 with Berkovich type diamond tip. Hardness and reduced modulus (for investigated material close to Young's modulus) were determined in accordance with Oliver and Pharr model [4] by Continuous Stiffness Method. In this method values for hardness and modulus were obtained for each data point of the measure-



RYS.2. Krzywe pomiarowe obciążenia (a), oraz wykresy twardości (b) i zredukowanego modułu (c) względem zagłębienia w powierzchnię dla próbki 1.

FIG.2. Measurement curves of loading (a) and plots of hardness and reduced modulus vs displacement into surface of sample 1

ments. Measurements were carried out 9 times for each sample.

Results

As a result of macroscopic test it was found that deposited coatings were homogeneous, esthetical and revealed very good adhesion. Microscopic examination showed that TiO_2 coatings were smooth, continuous and reflecting the structure of metallic substrate. Chemical microanalysis EDS confirmed the presence of elements of coatings on the surface.

	Próbka 1/ Sample 1	Próbka 2/ Sample 2
Twardość / Hardness [GPa]	20±6	17±3
Moduł zredukowany / Reduced Modulus [GPa]	270±30	270±15

TABELA2. Średnie wartości twardości i zredukowanego modułu obliczane dla zakresu wciskania wgłębnika 40-60 nm. TABLE 2. Values of hardness and reduced modulus averaging between 40 and 60 nm of displacement. Wyniki badań właściwości mechanicznych za pomocą nano-indentera przedstawiono na RYS.2 i w TABELI 2. Wskazują one na znaczne podwyższenie twardości i zredukowanego modułu na powierzchni badanych próbek w porównaniu z właściwościami podłoża. Otrzymane wyniki są zbliżone dla powłok wytworzonych na obu podłożach oraz podobne lub wyższe niż dla powłok dwutlenku tytanu wytwarzanych innymi metodami [5,6]. Moduł Younga otrzymanych powłok jest porównywalny z modułem litego TiO₂ (270 GPa), zaś twardość jest zbliżona do twardości powłok otrzymywanych metodami aerozol-żel i napylania plazmowego [5].

Wnioski

Metoda zol-żel pozwala na wytwarzanie dobrej jakości powłok TiO₂ na badanych stopach protetycznych. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki jak również wcześniejsze badania [7] można sądzić, że otrzymane powłoki poprawią ich odporność korozyjną. Powłoki TiO₂ pozwalają także na znaczne podwyższenie właściwości mechanicznych pokrytych powierzchni.

The results of measurements of mechanical properties using nano-indenter are presented in FIG.2. and TABLE 2. The considerably increase of hardness and reduced modulus on the surface of investigated samples in comparison with substrate properties was observed. The received results were similar for both tested samples and similar or higher than for titanium dioxides layers obtained by others methods [5,6]. Young's modulus of the coatings was comparable with modulus of bulk TiO₂ (270 GPa), and hardness was comparable with hardness of titania coatings obtained by aerosol-gel and r.f. plasma sputtering methods [5].

Conclusions

The sol-gel method let obtain TiO_2 coatings of high quality on prosthetic alloys. Taking into account results of carried out examinations and also previous results [7] it can be supposed that deposited coatings improve the corrosion resistance of alloys. TiO_2 coatings also considerably improved mechanical properties of coated surfaces.

Piśmiennictwo

[1] Kansu G., Aydin A.: Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part I – Toxic potentials. Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent. 1996, 4, 3, 129–136.

[2] Hensten–Pettersen A.: Casting alloys: side–effects. Adv. Dent. Res. 1992, 6, 38–43

[3] Głuszek J.: Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel. Wrocław 1998.

[4] Oliver W.C., Pharr G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Maret Res. 1992,7,1564-1583

References

[5] Manso M., Ogueta S., Garcia P., Perez-Rigueiro J., Jimenez C., Martinez-Duart J.M., Langlet M., Mechanical and in vitro testing of aerosol-gel deposited titania coatings for biocompatible applications, Biomaterials 2002, 23, 349-356.

[6] Santos E., Kuromoto N.K., Soares G.A., Mechanical properties of titania films used as biomaterials, Materials Chemistry and Physics, 2007, 102, 92-97

[7] Pietrzyk B., Miszczak S., Gawroński Z., Chęcmanowski J., The influence of deposition conditions of TiO2 sol-gel coatings on properties of Co-Cr-Mo alloy, Inżynieria Materiałowa, 2004, 3, 140, 284-287

• • • • • • • • • • • • • • • • •

WPŁYW WYSOKOENERGETYCZNEGO PROMIENIOWANIA NA BIOMATERIAŁY POLIMEROWE ZAWIERAJĄCE POLIIZOBUTYLEN

G. Przybytniak^{1*}, M. Walo¹, J.E. Puskas², M. Piątek³, M. El-Fray³

 ¹ INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ, DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLSKA
 ² THE UNIVERSITY OF AKRON, FACULTY OF POLYMER ENGINEERING, AKRON, OH, USA
 ³ POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW, ZAKŁAD BIOMATERIAŁÓW I TECHNOLOGII MIKROBIOLOGICZNYCH, UL. PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN, POLSKA
 *E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Heterogeniczność kopolimerów typu PS-PIB-PS spowodowana brakiem termodynamicznej kompatybilności pomiędzy składnikami prowadzi do separacji faz [1]. Stwierdzono, że promieniowanie jonizujące inicjuje w obu blokach procesy radiacyjne niezależnie i równolegle, chociaż, jeśli w jednym z nich uwalniany jest atom wodoru, może on zostać przyłączony do grup znacznie odległych od miejsca jego powstania. Takie zjawisko stwierdzono w PS-PIB-PS, w którym to kopolimerze wodór powstający w wyniku abstrakcji zachodzącej w segmencie PIB przyłącza się do grupy fenylowej PS.

Po ekspozycji na promieniowanie jonizujące degradacja drugiego z segmentów (PIB) jest bardzo intensywna i nie towarzyszy jej sieciowanie. Zatem, chociaż jeden segment jest wrażliwy na promieniowanie (PIB), a drugi wykazuje dużą odporność (PS), to w efekcie końcowym degradacja przewyższa stabilizację osiągniętą dzięki obecności pierścieni aromatycznych. Zaobserwowano powstawanie podwójnych wiązań w sztywnych blokach PS.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 39-41]

Wstęp

Polimerowe biomateriały muszą spełniać wiele wymagań dotyczących nie tylko biokompatybilności, lecz również specyficznych właściwości mechanicznych. Dlatego ostatnio są one coraz częściej wytwarzane w formie kopolimerów zbudowanych z domen o różnej charakterystyce. Otrzymany w ten sposób materiał może być modyfikowany lub sterylizowany za pomocą promieniowania jonizującego.

Powszechnie sądzi się, że z punktu widzenia chemii radiacyjnej polimery dzieli się na dwie klasy związków, w których dominuje albo radiacyjne sieciowanie albo radiacyjna degradacja. Abstrakcja wodoru jest związana przede wszystkim ze zjawiskiem sieciowania, które zwiększa stabilność radiacyjną. Jednak w przypadku polistyrenu (PS) wpływ promieniowania jonizującego należy rozpatrywać w innym kontekście. PS jest jednym z najbardziej odpornych radiacyjnie polimerów, dlatego do indukowania zauważalnych zmian makroskopowych materiału konieczna jest znaczna energia radiacyjna. Wewnętrzny efekt ochronny wynika z obecności wielu pierścieni benzenowych, które efektywnie rozpraszają zaabsorbowaną energię.

THE EFFECT OF HIGH ENERGY RADIATION ON POLYISOBUTYLENE-BASED BIOMATERIALS

G. Przybytniak^{1*}, M. Walo¹, J.E. Puskas², M. Piątek³, M. El-Fray³

¹ INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
16, DORODNA STR., 03-195 WARSAW, POLAND
² THE UNIVERSITY OF AKRON, DEPARTMENT OF POLYMER SCIENCE,
44325-3909 AKRON, OH, USA
³ SZCZECIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLYMER INSTITUTE,
DIVISION OF BIOMATERIALS AND MICROBIOLOGICAL TECHNOLOGIES,
10, PULASKIEGO STR., 70-322 SZCZECIN, POLAND
*E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

The heterogenity of PS-PIB-PS block copolymers leads to the separation of phases due to thermodynamic incompatibility of the components [1]. We found that high energy radiation effects the blocks independently, however if hydrogen atoms are released from one of the domains, they can migrate to other distant domains. Such a tendency was confirmed for PS-PIB-PS when hydrogen released from the PIB phase was attached to the phenyl group of the PS phase.

Upon exposure to ionising radiation, PIB degradation is very efficient, but is not accompanied by crosslinking. Although PS is resistant to the irradiation used in this study, in the PS-PIB-PS blocks degradation prevailed over stabilization. Upon irradiation the formation of double bonds was confirmed in the PS blocks.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 39-41]

Introduction

Polymeric biomaterials have to fulfill many requirements; biocompatibility as well as specific mechanical properties. Therefore, they often are prepared in a form of copolymers constructed from blocks of various characteristics. Biomaterials might be exposed to ionising radiation in order to improve their properties or to carry out sterilization that may also contribute to changes in the macroscopic features.

It is generally accepted that, from a radiation chemistry point of view, polymers fall into two classes: in one class crosslinking, while in the other degradation of the macromolecular compounds occur. Hydrogen loss is associated with the crosslinking phenomenon and the greater stability achieved upon irradiation. However, the response of polystyrene (PS) to ionising radiation exposure has to be considered from a different perspective. PS is found to be one of the most resistant polymers towards irradiation and high energy is required to produce any noticeable change. The benzene rings exert an internal protective effect, resulting from their ability to dissipate the absorbed energy efficiently.

On the other hand, almost 50 years ago Charlesby [2] has already confirmed that the presence of quaternary carbon atoms facilitates chain destruction. Therefore in radiolysis polyisobutylene (PIB) has a tendency to undergo chain scission. In this case a stable tertiary radical is formed, allowing structural rearrangement of the intermediate, leading to fragmentation.

Z drugiej strony, Charlesby [2] już prawie 50 lat temu stwierdził, że obecność czwartorzędowych atomów węgla w polimerze ułatwia pękanie łańcucha głównego. Dlatego w poliizobutylenie (PIB) łańcuch główny polimeru ulega łatwo zerwaniu podczas radiolizy. Utworzony w takim przypadku trzeciorzędowy rodnik charakteryzuje się dużą stabilnością, a po przegrupowaniu strukturalnym fragmentu makrocząsteczki pęknięcie ulega utrwaleniu.

Interesującym materiałem dla badania tych obu przeciwstawnych tendencji jest kopolimer zbudowany z dwóch bloków – sztywnych domen polistyrenu odpornych radiacyjnie i giętkich sekwencji poliizobutylenu ulegającego degradacji. Przeprowadzono również badania porównawcze z wykorzystaniem kopolimeru polistyren-polibutadien-polistyren (PS-PB-PS).

Materiały i metody

Próbki kopolimerów przygotowane w formie pasków folii o szerokości 3mm został napromieniowane w akceleratorze Elektronika (strumień elektronów o energii 10MeV), a następnie umieszczone w kwarcowej rurce EPR. Pomiary metodą spektroskopii EPR wykonano przy użyciu spektrometru Bruker ESP 300 w paśmie X przy mocy mikrofalowej równej 1mW. Napromienienie w warunkach kriogenicznych przeprowadzono w źródle ⁶⁰Co o mocy dawki 1,2kGy/h.

Wyniki i ich dyskusja

Podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące poliizobutylen ulega degradacji [2]. Na podstawie badań przeprowadzonych metodą NMR Hill i in. stwierdzili, że dominującymi produktami trwałymi są P1 i P2 powstające wg poniższego mechanizmu [3]:

СН, СН, СН,-С	сн, -с-сн; сн,	сн, + *с-сн,- сн,	сн, —— -сн,-с + сн, Р1	сн, сн,-с- сн, Р2
SCHEMAT 1				

Rodnikowe produkty przejściowe powstające wg SCHE-MATU 1 są nietrwałe w temperaturze otoczenia, dlatego w warunkach w których prowadzono eksperymenty, ich widm EPR nie obserwowano. Zgodnie z przedstawionym mechanizmem pęknięciom łańcucha głównego nie towarzyszy uwolnienie atomów wodoru. Jednakże w makrocząsteczkach węglowodorów promieniowanie inicjuje równocześnie homogeniczną dysocjację wiązania C-H, w wyniku której odszczepiony atom wodoru tworzy produkt cząsteczkowy, np. H₂, lub przyłącza się do podwójnych wiązań. W kopolimerze PS-PIB-PS powstający w ten sposób wodór może przyłączyć się do grupy fenylowej w pozycji orto lub para [4]. Dowód na przebieg takiej reakcji można znaleźć na RYS.1. Małej intensywności sygnał obserwowany bezpośrednio po napromieniowaniu po obu stronach dubletu należy prawdopodobnie do rodnika cykloheksadienylowego postulowanego przez Salih'a i in. [4].

Dominujący w widmie eksperymentalnym dublet składa się z dwóch linii o rozszczepieniu nadsubtelnym 1,2mT. Aby zidentyfikować powyższy sygnał obecny w widmie PS-PIB-PS, uzyskane wyniki EPR porównano z absorpcją jaką wykazuje napromieniowany PS-PB-PS. W tym przypadku widmo rodnika składa się z kwartetu o rozszczepieniu zbliżonym do obserwowanego dla PS-PIB-PS, t.j. 1,2mT, A copolymer constructed from two blocks – hard block (domains) of PS resistant to ionising radiation and soft sequences of radiation degradable PIB - served as an interesting object for studying these contradictory tendencies. For comparison, polystyrene-polybutadiene-polystyrene (PS-PB-PS) was also investigated.



Experimental

Block copolymer samples were prepared in film form, subsequently were cut into 3mm wide slices, irradiated with an Elektronika accelerator (with 10MeV electron beam of energy) and inserted into quartz tubes. EPR measurements were performed on a Bruker X band ESP 300 spectrometer. Microwave power was set at 1mW. Irradiation under cryogenic conditions was carried out in a ⁶⁰Co source with a dose rate of 1.2kGy/h.

Results and discussion

Polyisobutylene undergoes degradation during exposure to high energy radiation [2]. On the basis of NMR experiments, Hill et al. suggested that P1 and P2 are the most abundant stable products forming via the following mechanism [3]:

The intermediate radicals shown in SCHEME 1 are unstable at ambient temperature therefore their EPR spectra were not detected under the experimental conditions. According to this mechanism main chain scission does not lead to the production of hydrogen atoms. However, in hydrocarbon macromolecules irradiation induces homogeneous dissociation of C-H bonds and abstraction of hydrogen that subsequently can form either molecular products, e.g. H₂, or attack unsaturated moieties. In PS-PIB-PS the released hydrogen atoms might be attached to the phenyl groups of the PS block at para or ortho positions [4]. An EPR evidence of such a process is demonstrated in FIG.1. The low intensity absorptions detected directly upon irradiation to the left and right of the dominant doublet might be attributed to cyclohexadienyltype radicals postulated earlier by Salih et al. [4].

The dominant doublet is composed of two broad lines of hyperfine splitting near 1.2mT. In order to interpret the doublet observed in the PS-PIB-PS spectra, the signal was compared with the absorption of irradiated PS-PB-PS. In the latter case a quartet of the same hfs, i.e. 1.2mT, was recorded, as shown in FIG.2. At 77K unresolved signals of other radicals are revealed in the form of a wide singlet (see FIG.2D).

The dominant spectra of both copolymers might be assigned to the same type of radicals as their shape does not change with the elapse of time and absorption dose. We suggest that in both copolymers, PS-PIB-PS and PS-PB-PS, the main radicals created by irradiation at ambient temperature have the same structure and are located in the PS domains. Our proposal is based on the following arguments: (i) radicals situated in PIB and PB are unstable at RT, (ii) the spectral range of the dominant signals in both cases remains comparable (although the lines detected RYS.2. W 77K pojawia się również nierozszczepiony sygnał w postaci szerokiego singletu wskazującego na obecność innych rodników, RYS.2D.

W obu kopolimerach dominujące widma należą do jednego indywiduum paramagnetycznego, gdyż ich kształt nie ulega zmianie wraz z upływem czasu i zmieniającą się dawką promieniowania. Wydaje się, że w obu kopolimerach, PS-PIB-PS i PS-PB-PS, główny produkt radiolizy prowadzonej w temperaturze otoczenia ma te sama strukture i jest usytuowany w blokach PS. Powyższy wniosek oparty jest na następujących przesłankach: 1) rodniki polimerów PIB i PB są nietrwałe w temperaturze pokojowej, 2) zakres głównych widm zarejestrowanych dla obu kopolimerów jest porównywalny (chociaż linie w sygnale PS-PB-PS są znacznie weższe niż w dublecie PS-PIB-PS), 3) rozszczepienie nadsubtelne obu centralnych linii jest takie samo, i 4) podobne widmo otrzymano dla kopolimeru blokowego PS-PEG-PS. Szeroki dublet obserwowany dla PS-PIB-PS może zatem kryć małej intensywności linie boczne widma.

Odległości pomiędzy liniami są zbliżone do tych otrzymanych w widmie rodnika allilowego powstającego w polietylenie [np. 5]. Dlatego należy przypuszczać, że kwartet znaleziony w PS-PB-PS oraz dublet zarejestrowany dla PS-PIB-PS, który ze względu na dużą szerokość połówkowa zasłania dwie zewnętrzne linie, wskazują na obecność rodników PS typu allilowego -C•(Ph)-CH=C(Ph)-CH2-. Powyższe wyniki EPR świadczą o powstawaniu podwójnych wiązań w segmentach sztywnych kopolimeru oraz o pekaniu łańcucha głównego w segmentach giętkich.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu DWM/18/ POL/2005.

Piśmiennictwo

References

[1] J.E.Puskas, P. Antony, M. El Fray, V. Altstädt: Eur. Polym. J. 39, 2041-2049 (2003)

[2] A. Charlesby, In: Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press Limited, England, 1960.

[3] D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, M.C.S. Perera, P.J. Pomery, "Determination of new chain-end groups in irradiated polyisobutylene by NMR spectroscopy" In: "Irradiation of Polymers", Ed. R. L. Clough, S.W. Shalaby, ACS, Washington, DC 1996.

[4] M.A. Salih, A. Buttafava, U. Ravasio, M. Mariani, A. Faucitano, Radiat. Phys. Chem. 76, 1360-1366 (2007).

[5] M.S. Jahan, K.S. Kinney, Nulc. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 151, 207-212 (1999).



PIB-PS napromieniowanego w temperaturze otoczenia dawką 28kGy. (A) bezpośrednio po napromieniowaniu; absorpcję wskazana strzałkami można przypisać rodnikom cykloheksadienylowym. (B) 7 dni po napromieniowaniu i (C) 36 dni po napromieniowaniu.

FIG.1. EPR spectra of PS-PIB-PS irradiated at RT to a dose of 28kGy. (A) immediately after irradiation; at 77K. absorption indicated with arrows might be attributed to cyclohexadienyl radicals, (B) 7 days after irradiation and (C) 36 days after irradiation

RYS.1. Widma EPR PS- RYS.2. Widma EPR kopolimeru PS-PB-PS. (A) po napromieniowaniu dawka 30kGy, (B) jak (A), po 3 dniach, (C) po napromieniowaniu dawka 120kGy i (D) po napromieniowaniu dawką 6kGy w 77K.

> FIG.2. EPR spectra of PS-PB-PS (A) upon irradiation to a dose of 30kGy, (B) as (A) after 3 days, (C) upon irradiation to a dose of 120kGy and (D) upon irradiation to a dose of 6kGy

at RT for PS-PB-PS are much narrower than those in the doublet detected for PS-PIB-PS), (iii) the hyperfine splitting of both central signals is the same, and (iv) similar signals were observed in PS-PEG-PS block copolymers. Widening of the PS-PIB-PS doublet might indicate that the lines overlap low intensity external absorptions.

The distance between the lines is comparable to that found for allyl radicals in polyethylene [e.g. 5]. Therefore we tentatively suggest that the quartet found for PS-PB-PS and the doublet observed in the PS-PIB-PS spectrum which covers two external lines due to significant line width might be attributed to -C•(Ph)-CH=C(Ph)-CH₂- allyl radicals. Thus, in the PS-PIB-PS, in addition to chain breakage in the soft blocks, unsaturated bonds were produced in the hard PS sequences

Acknowledgements

This work has been financed from the research project DWM/18/POL/2005.

RADIACYJNA DEGRADACJA I SIECIOWANIE W BIOMATE-RIAŁACH - TEREFTALANOWE KOPOLIMERY MULTIBLOKOWE

G. PRZYBYTNIAK^{1*}, M. WALO¹, M. PIĄTEK², M. EL FRAY²

 ¹ INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ, DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLSKA
 ² POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW, ZAKŁAD BIOMATERIAŁÓW I TECHNOLOGII MIKROBIOLOGICZNYCH, UL. PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN, POLSKA
 *E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Badano wpływ promieniowania jonizującego na fizykochemiczne właściwości dwóch kopolimerów zbudowanych z segmentów giętkich dimeru kwasu linoleinowego (DLA) i sztywnych segmentów tereftalanowych (PBT albo PET). Obydwa elastomery termoplastyczne otrzymane w wyniku polikondensacji metodą stopową mogą być w przyszłości, po modyfikacji promieniowaniem jonizującym, zastosowane jako biomateriały polimerowe. Stwierdzono przebieg dwóch konkurencyjnych reakcji rodników alkilowych – degradację oksydacyjną i sieciowanie. Drugi z procesów zachodzi wydajniej w PBT-DLA, natomiast zużycie tlenu jest większe w PET-DLA.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 42-44]

Wstęp

Procesy rodnikowe inicjowane promieniowaniem jonizującym zmieniają zarówno właściwości chemiczne, jak i fizyczne polimerów. Reakcje te mogą prowadzić do wzrostu funkcjonalności polimeru poprawiając jego właściwości mechaniczne w wyniku sieciowania radiacyjnego. Takiego korzystnego efektu można oczekiwać w przypadku napromieniania aromatycznych poliestrów, gdyż obecność pierścieni aromatycznych indukuje efekt ochronny zapobiegający degradacji. Ukazało się wiele publikacji poświęconych wpływom promieniowania na właściwości powszechnie stosowanych termoplastycznych poliestrów poli(tereftalanu etylenu) PET i poli(tereftalanu butylenu) PBT. Stwierdzono, że liczba grup alifatycznych pomiędzy aromatycznymi pierścieniami determinuje efektywność procesów rodnikowych. W przypadku dłuższych łańcuchów emisja wodoru staje się bardziej intensywna [1].

Charakter produktów przejściowych napromieniowanych tereftalanów zależny jest od rodzaju fazy. W obszarach amorficznych rodniki generowane w 77K dają widma w postaci singletu usytuowanego wokół wartości g wolnego elektronu, które Orlov i in. przypisali jonowym produktom paramagnetycznym fazy amorficznej [2].

Obecnie przedstawiamy wyniki prac dotyczących radiacyjnej modyfikacji dwóch multiblokowych kopolimerów zbudowanych z dwóch rodzajów segmentów. Interesującym wydaje się porównanie wydajności i charakteru procesów rodnikowych dla kopolimerów zawierających segmenty sztywne pochodzące od estrów aromatycznych, PBT albo PET, oraz segmenty giętkie zawierające sekwencje kwasu dilinoleinowego (DLA). Należy oczekiwać, że w takim materiale dominuje faza nieuporządkowana z niewielkim udziałem krystalitów.

RADIATION DEGRADATION AND CROSSLINKING OF BIOMATERIALS – TEREPHTHALATE BLOCK COPOLYMERS

G. PRZYBYTNIAK^{1*}, M. WALO¹, M. PIĄTEK², M. EL FRAY²

¹ INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 16, DORODNA STR., 03-195 WARSAW, POLAND ² Szczecin University of Technology, Polymer Institute, Division of Biomaterials and Microbiological Technologies, 10, Pulaskiego str., 70-322 Szczecin, Poland *E-mail: Przybyt@ichtj.waw.pl

Abstract

The effect of ionising radiation on physicochemical characteristic of two copolymers constructed from soft segments of dilinoleic acids (DLA) and hard segments of terephthalates (PBT or PET) was investigated. These thermoplastic elastomers prepared by melt polycondensation can be, upon radiation modification, potentially used as polymeric biomaterials. Two competitive reactions of alkyl radicals were confirmed – oxidative degradation and crosslinking. The later process is more efficient in PBT-DLA, whereas uptake of oxygen is higher in PET-DLA.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 42-44]

Introduction

Radical processes initiated by ionising radiation change both physical and chemical properties. Such reactions might functionalize polymers improving their mechanical properties due to crosslinking. The beneficial effect is expected if aromatic polyesters are irradiated as presence of aromatic rings in main chains induces protective effect against degradation. There is a number of papers concerning influence of irradiation on the most widely used thermoplastic polyesters poly(ethylene terephthalate) PET as well as poly(1,4 butylene terephthalate) PBT. It has been shown that a number of aliphatic groups between aromatic rings determines efficiency of radical processes. Longer aliphatic chain is related with more effective emission of hydrogen [1].

The character of intermediates in irradiated terephthalates is determined by phases. In amorphous regions radicals generated at 77 K show EPR spectra in form of central asymmetric singlet positioned near free electron g value that earlier was attributed by Orlov et al. to charged paramagnetric products situated in amorphous regions [1].

In this paper we present studies on radiation modification of two block copolymers. It is interesting to compare yield and tendency of radical reactions when aromatic esters are components of block copolymers constructed from hard segments of PET or PBT and soft sequences of dilinoleic acid (DLA). For such materials one can expect predominantly disordered phases in both domains with small contribution of crystalline form.

Experimental

Block copolymers, PBT-DLA and PET-DLA, were prepared by polycondesation [2]. For both materials weight ratio between hard and soft segment is 26:74. Materiały i metody



Multiblokowe kopolimery PBT-DLA i PET-DLA otrzymano metodą polikondensacji ze stopu [2]. W obydwu materiałach, udział wagowy segmentów sztywnych (tworzących fazę twardą) do segmentów giętkich (tworzących fazę miękką) wynosił 26:74.

Próbki były napromieniowane w temperaturze otoczenia strumieniem wysokoenergetycznych elektronów generowanych w liniowym akceleratorze elektronów Elektronika 10/10 do wskazanych dawek. Kopolimer badany metodą EPR poddano ekspozycji na działanie promieniowania gamma w źródle 60Co o mocy dawki 1,2kGy/h.

Widma EPR mierzono z wykorzystaniem spektrometru Bruker ESP 300 z wnęką prostokątną TE 102.

Lepkość pozorną wyznaczano w wiskozymetrze Brookfield'a CAP 2000+H w temperaturach podanych na rysunkach.

Wydajność radiacyjna wodoru G(H₂) oraz zużycie tlenu z przestrzeni wypełniającej naczyńko z próbką G(-O2) oznaczono stosując chromatograf gazowy Shimadzu-14B. Detekcje gazów przeprowadzono metodą termokonduktometryczną.

Wyniki i dyskusja

Struktura PBT-DLA i PET-DLA determinuje przebieg procesów rodnikowych indukowanych promieniowaniem jonizującym. Udział pierścieni aromatycznych w PBT-DLA jest mniejszy niż w homopolimerze PBT, zatem rozpraszanie

Próbka Sample	G(-H₂) [µmol/J]	G(-O₂) [mmol/J]
PET-DLA 26%/74%	0,066	0,109
PBT-DLA 26%/74%	0,074	0,101

TABELA 1. Wydajność radiacyjna emisji wodoru i zużycia tlenu.

TABLE 1. Radiation yield of hydrogen emission and oxygen uptake.



H-{[-O-(CH₂)₂-O-C C]_{DP}-O-(CH₂)₂-O-C-(CH₂)₃₄-C-}_nOH 0 0 0 0 Soft segments Hard segments DP. - degree of polycondensation of hard segments

PET-DLA

Samples of copolymers were irradiated at ambient temperature with a high energy electron beam generated in a linear electron accelerator Elektronika 10/10 to indicated doses. The copolymer studied by EPR method was irradiated by gamma rays in 60Co source Issledovatel (dose rate 1.2kGy/h).

EPR spectra were recorded using a Bruker ESP 300 spectrometer with rectangular cavity TE 102.

Apparent viscosity was measured with a CAP 2000+H Brookfield viscometer at temperatures indicated in the figures.

The radiation yields of hydrogen G(H₂) abstracted from polymers together with consumption of oxygen from the space above samples G(-O₂) were determined with a gas chromatograph Shimadzu - 14B. The thermoconductivity method was used for detection of the gases.

Results and discussion

Structure of PBT-DLA and PET-DLA determine the character of radical processes induced by ionising radiation. Contribution of aromatic rings in PBT-DLA is smaller than in PBT homopolymer analogue therefore dissipation of radiation energy should be in this case less effective. Additionally, longer aliphatic sequences might be responsible for more efficient release of hydrogen. Indeed, radiation yield of hydrogen is slightly higher for PBT-DLA than for PET-DLA, TABLE 1. The results imply that at least 10% of dehydrogenation proceeds in -(CH₂)₄- linkages. It is generally accepted that the carbon centered radicals formed upon abstraction of hydrogen easily attach molecular oxygen. However, in spite of the fact that concentration of alkyl radicals formed upon release of hydrogen is larger in PBT-DLA than in PET-DLA, a consumption of oxygen for the first material is smaller. It seems that the oxidative processes are more effective for shorter chains bonding terephthalate groups.

Simultaneously with oxidation that subsequently leads to oxidative degradation, creation of bonds between two carbon centered radicals situated in two different chains, i.e. crosslinking, is possible. The phenomenon might be con-

120

135 150

165

RYS.1. Lepkość pozorna PBT-DLA i PET-DLA przed i po napromieniowaniu w funkcji czasu ścinania, szybkość ścinania 200s⁻¹, (A) PBT-DLA, (B) PET-DLA.

FIG.1. Apparent viscosity of PBT-DLA and PET-DLA before and after irradiation in function of time of shearing, shear rate 200s⁻¹. (A) PBT-DLA, (B) PET-DLA.

44

energii radiacyjnej powinno być w tym przypadku również mniejsze. Ponadto dłuższa sekwencja grup metylenowych w kopolimerze PBT-DLA może powodować zwiększoną abstrakcję wodoru w porównaniu do kopolimeru PET-DLA. Istotnie, wydajność radiacyjna wodoru jest nieco większa w PBT-DLA niż w PET-DLA, TABELA 1. Wyniki wskazują, że co najmniej 10% odwodornienia zachodzi w łącznikach alkilowych –(CH₂)₄-. Uważa się, że rodniki z centrum zlokalizowanym na węglu łatwo przyłączają tlen cząsteczkowy. Pomimo, że stężenie rodników alkilowych utworzonych w wyniku abstrakcji wodoru jest większe w PBT-DLA niż w PET-DLA, konsumpcja tlenu pierwszego z wymienionych materiałów jest mniejsza. Wydaje się, że procesy utleniania są bardziej wydajne w krótkim, dwuczłonowym łączniku alkilowym łączącym grupy tereftalanowe.

Równocześnie z utlenianiem prowadzacym do degradacji oksydacyjnej możliwe jest tworzenie wiązań pomiędzy rodnikami węglowymi usytuowanymi w dwóch różnych łańcuchach. Powyższe zjawisko znajduje potwierdzenie w pomiarach lepkości wykonanych w stanie stopionym. Taka metoda może być zastosowana do oszacowania efektywności sieciowania, gdyż obydwa badane kopolimery są elastomerami termoplastycznymi. RYSUNEK 1 przedstawia zależność lepkości pozornej od czasu ścinania. W obu próbkach lepkość po napromieniowaniu rośnie. Dla PET-DLA w 120°C lepkość pozorna wzrasta z 8 do 12Pa*s dla dawki 84kGy, podczas gdy dla PBT-DLA z 22 do ok. 50Pa*s po napromieniowaniu dawką 54kGy. Ten znaczący wzrost lepkości dla PBT-DLA wynika z usieciowania. Wydajność procesu jest znacznie większa w PBT-DLA niż w PET-DLA, w którym równocześnie zachodzi proces destrukcji. Uważa się, że degradacja PET przebiega na skutek β-fragmentacji rodnika alkilowego powstającego w łączniku alkilowym usytuowanym pomiędzy pierścieniami aromatycznymi [3]. Boczne grupy estrowe sekwencji -(CH₂)₂- wspomagają powyższy proces. Taki kierunek reakcji zmniejsza możliwość usieciowania ograniczając prawdopodobieństwo rekombinacji dwóch rodników węglowych.

Wzrost lepkości wynikający z usieciowania jest wynikiem procesów rodnikowych, które mogą być monitorowane za pomocą spektroskopii EPR, RYS.2. Widmo PBT-DLA otrzymane w 77K ma postać wąskiego singletu i wskazuje na obecność rodników z centrum zlokalizowanym na heteroatomie utworzonych w wyniku pęknięć łańcucha głównego. Sygnał ten można obserwować nawet w 150K, a zatem nie powstaje on w wyniku absorpcji nietrwałych jonowych produktów rodnikowych zanikających zwykle w niższych temperaturach. Stąd można wnioskować, że wiązania pomiędzy łańcuchami powstają albo już podczas napromieniowania, lub są związane z produktami następczymi rodników obserwowanych metodą EPR. Widmo uzyskane po ogrzaniu próbki do 180K wykazuje charakterystyczny kształt sygnału rodnika nadtlenowego powstającego w trakcie konkurencyjnego procesu utleniania.

Podziękowania

Praca sfinansowana w ramach projektu DWM/18/ POL/2005.

Piśmiennictwo

References

 A.Y. Orlov, V.I. Feldman, Polymer, 38, 3927-3930 (1997).
 M. El Fray, J. Słonecki, Die Andewandte Makromolekulare Chemie, 234, 103-117 (1996).

[3] R.A. Jonson, W. Punyodom, I.M. Ward, A.F. Johnson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 185, 163-168 (2001).





firmed by measuring melt viscosity. Such a method might be applied in order to determine PBT-DLA and PET-DLA degree of crosslinking as the studied copolymers are thermoplastic elastomers. FIGURE 1 presents apparent viscosity versus time of shearing. For both species viscosity increases upon irradiation. For PET-DLA, at 120°C apparent viscosity rises from 8 to 12Pa*s for a dose of 84kGy whereas for PBT-DLA from 22 to about 50 Pa*s for the dose of 56kGy. The significant enhancement of viscosity for PBT-DLA has to result from efficient crosslinking. Yield of the process is more effective in PBT-DLA than in PET-DLA which simultaneously undergoes destruction. The degradation of PET is believed to result predominantly from β-scission of radicals situated between aromatic rings at alkyl linkages [3]. Ester groups at both sides of -(CH₂)₂- sequences facilitate the process. Such a tendency reduces the ability to crosslinking thus limiting combination of carbon centered radicals.

An increase in viscosity resulting from crosslinking is a consequence of radical processes that might be monitored by EPR technique, FIG.2. The spectrum of PBT-DLA detected at 77K in a shape of sharp singlet demonstrates presence of heteroatom centered radicals that are produced upon chain scission. The signal is observed even at 150K thus it can not be attributed to unstable ionic radicals that decay usually at lower temperatures. Thus, formation of interchain bonding system proceeds either just during irradiation or is related to successors of the radicals observed by EPR. The spectrum recorded at 180K shows characteristic features of peroxyl radical signal what indicates that oxidation is a competitive pathway of radical processes.

Acknowledgements

This work has been financed from the research project DWM/18/POL/2005.

MODELOWANIE I SYMULACJA HIPOKINETYCZNYMI, PATOLOGICZNYMI, MINIMALNYMI DRŻENIAMI W CHOROBIE PARKINSONA (PD)

JAN TRĄBKA¹, MARIUSZ WÓJCIK^{2*}

 ¹ UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, COLLEGIUM MEDICUM, ZAKŁAD BIOINFORMATYKI I TELEMEDYCYNY, UL. KOPERNIKA 17, 31-501 KRAKÓW
 ² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
 E-MAIL: WOJMAR@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Problematyka patofizjologii chorób neurologicznych, do których zaliczamy chorobę Alzheimera (AD), Parkinsona (PD), apopleksję, epilepsję stanowi ciągle aktualne wyzwanie dla badaczy, ponieważ mimo ogromnego postępu w rozwoju szeroko rozumianej medycyny i wyposażenia jej w nowoczesne narzędzia diagnostyczne choroby istnieją i zbierają swoje żniwa. Nadal nie znaleziono skutecznej formy walki z nimi. Istnieje uzasadniony pogląd, że choroby występują najczęściej samoistnie lub nie mają znanych przyczyn, co prowadzi do podejmowania badań w różnych kierunkach. Znając jednak objawy choroby podejmowane są próby leczenia farmakologicznego jak i operacyjnego.

W pracy przede wszystkim skupiono się na problematyce choroby Parkinsona. We wstępie przedstawiono bardzo istotny teleologiczny pogląd naturalności ruchu ujawniający w pełni problematykę ruchu zarówno u osób zdrowych jak i chorych. Analiza ruchów dowolnych u ludzi zdrowych i chorych pozwala prześledzić różnice występujące w czynnościach zespołu hipokinetycznego, efektem czego może być inne podejście do patologii choroby i propozycja nowego rozwiązania praktycznego, pozwalającego choremu uzyskać lepszy komfort życia z przypadłościami choroby występującymi podczas wykonywania ruchów dowolnych. Analiza literaturowa prezentowanych wyników badań kinematycznych i dynamicznych ruchów dowolnych na wyselekcjonowanych różnych grupach z populacji zarówno pacjentów o różnym stopniu zaawansowania choroby jak i osób zdrowych w różnym wieku ujawniła charakterystyczne trajektorie ruchu kończyn górnych, który można opisać za pomocą różnych modeli matematycznych.

W pracy zaprezentowano oryginalne, teoretyczne podejście do zagadnienia, które polega na analizie matematycznej układu mechanicznego składającego się z elementu sprężystego i tłumiącego jak również praktyczny sposób oparty na pomyśle konstrukcji urządzenia wspomagającego ruchy dowolne poprzez wytłumienie lub też eliminację charakterystycznego drżenia kończyn oraz dodatkowego elementu przyspieszającego zapoczątkowanie ruchu dowolnego. Urządzenie składać się będzie z pewnej konstrukcji antropogenicznej wykonanej z lekkich i wytrzymałych kompozytów polimerowych o konstrukcji panelowej, zawierających włókna węglowe o właściwościach magnetycznych i przewodzących. Konstrukcja panelowa pozwoli na wypełnienie jej przestrzeni aktywnym, ruchomym medium (również kontinuum) sterowanym

MODELLING AND SIMULATION OF HYPOKINETICAL PATHOLOGICAL MINIMAL TREMOR IN PARKINSON'S DISEASE (PD)

JAN TRĄBKA¹, MARIUSZ WÓJCIK^{2*}

¹ UJ Collegium Medicum, Department of Bioinformatics and Telemedicine 17 Kopernika str., 31-501 Cracow, Poland ² AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, 30, Mickiewicza AL., 30-059 Cracow, Poland, *E-Mail:Wojmar@agh.edu.pl

Abstract

Pathophysiology of neurological diseases (ND): Alzheimer's disease (AD), Parkinson's disease (PD), stroke, epilepsy still constitute an actual challenge for medicine researches because despite of the great progress of technical facilities in medicine and diagnostic development diseases exist and toll of human life. Still did not find an effective form in struggle with these ND. It is reasonable notion that ND is usually generated autonomously i.e. unknown reasons. It leads to undertaking of the various investigations. Pharmacological as well as surgery treatments are undertaken knowing symptoms of ND.

The problem of PD was basically discussed and teleological view of the nature of movement was presented. Analysis of the voluntary movements of healthy as well as sick peoples permits to investigate the differences existing in the hypokinetic syndrome resulting in the proposition of the practical solution of the problem. Analysis of results of kinematics and dynamic voluntary movements on the selective group of patients with different stage of the disease advanced as well as healthy peoples reveal the characteristic movements trajectories of upper limbs that were described with the aim of the elaborated mathematical model.

A new approach has been proposed and was shown in this paper for solution of the problem. There is a construction of the new device helping in voluntary movements by restrain or elimination of the characteristic tremor of the upper limbs typical ion PD. Usage of an additional elements can optionally accelerates for helping the first star of the kinetic tremor. Device is consisted from antropogenic panel construction made from light and tough carbon fibres with magnetic and conductive properties inserted into matrix base polymer composites. Panel construction permits to fill space by active motion medium. The springy-elastic systems were used for steering purposes. Construction allows for minimising or even elimination of pathological movement of the PD.

Keywords: Parkinson disease, tremor PD, mathematical model of PD

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 45-52]

Introduction - teleological problem of a natural voluntary movement

Prior to consideration about pathological problems of PD we have to reflect in detail about the essence of the movement i.e. from where it come and for which purpose

za pomocą sprężysto-elastycznych układów, pozwalających zminimalizować lub wyeliminować patologiczne ruchy choroby Parkinsona.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 45-52]

Wstęp – teleologiczne zagadnienie naturalnego, swobodnego ruchu

Zanim rozpatrzymy problematykę patologii ruchu PD, musimy bliżej zastanowić się nad istotą samego ruchu czyli skąd się wziął i jakiemu celowi ma służyć.

Dla neurofizjologa najbardziej istotnym momentem będzie ruch mięśnia, ale tu nie chodzi tylko o translację z jednego punktu do drugiego czy ruchu na przykład fragmentu lub całej ręki. Ruch musi mieć w sobie zawarte cechy przewidywania jego pełni, bo neurofizjolog musi wiedzieć jakie przewidywania wiążą się z wykonaniem pełnego ruchu. Te przewidywania musza być wpisane w skurcz mięśnia czy w impuls nerwowy go wywołujący. One biorą się z wielu źródeł, z których najważniejsze jest źródło genetyczne. Każdy bowiem obwód nerwowy ma genetycznie wpisany cel i genetycznie wpisane dążenie do określonego rezultatu. Istota rzeczy polega na przeżyciu, następnie na stworzeniu planu, aby jak najskuteczniej i jak najpewniej oraz w sposób najbardziej niezawodny i przystosowany zachował się obiekt, dlatego ruch sam w sobie musi zawierać więc te elementy odnoszące się do przyszłości (futurystyki). Dlatego mózg, a nawet każde włókno mięśniowe, nerwowe, nie mogą być traktowane tylko jako zasobnik energetyczny który warunkuje przesuwanie przestrzenne elementów. Nieograniczona zmienność ruchów zabezpiecza same włókna. Każde włókno mięśniowe i każdy nerw funkcjonują jako skład rożnych wzorców motorycznych.

Dla neurofizjologa znakomitym przykład perfekcji wzorców demonstruje skrzypek. Okazuje się bowiem, że możliwość wykonania ruchu poprzez naciśnięcie przez niego struny jednym palcem jest ograniczona do liczby częstości 7±2, czyli nawet najbardziej znakomity wirtuoz nie potrafi nacisnąć struny więcej jak 9 razy. Ważne jest jednak w tej czynności to, że za każdym razem kiedy skrzypek strunę naciska, to palcem steruje cały mózg wzbogacony poprzez całą ewolucje czyli cały okres uczenia się. Efekt wcale nie polega wyłącznie na wielkości nacisku, ale na automatycznym, poza świadomościowym wykorzystaniem magazynu wzorców, który w sobie ma każdy obwód nerwowy, każde włókno mięśniowe, aby skrzypek przewidując mógł manipulować owym magazynem wybierając najwłaściwszy, najbardziej odpowiedzialny wzorzec do danej sytuacji. A możliwości wyboru wzorca są ogromne, ponieważ naukowcy oszacowali je na liczbę rzędu 1018, ale nie może to być wyłącznie kombinatoryka ani reflektoryczność, ale semantyczne, kontekstualne sterowanie. Skrzypek musi przewidywać, który wzorzec z tego gotowego magazynu będzie najodpowiedniejszy, najwłaściwszy, nawet nie dla danej chwili czy dla danego emocjonalnego nastawienia, ale najwłaściwszy dla tego, co się będzie działo w przyszłości. Stąd nazywamy to siłą przewidywania. On musi przewidzieć, że wybrać musi wzorzec nie dowolny, ale najbardziej atrakcyjny. W każdej niemal sytuacji motorycznej mamy do czynienia z synergia. Synergizm czyli współdziałanie wielu mięśni musi uwzględnić wszystkie cechy futurystyczne czyli tak przycisnąć strunę, żeby zabezpieczyć pewne optimum i antropologicznie wyczuwanego piękna. Synergie mają to na celu, żeby fizycznie zmniejszyć liczbę partycypujących mięśni i jak najbardziej ekonomicznie zredukować nacisk. Działa tu "brzytwa" Okchama czyli im mniej zużyje wysiłku tym lepszy muzyk. Istnieje także dążenie do redukowania ruchów. Do naturalnej tendencji należy redukcja energii i it must serve.

The most fundamental moment for neurophysiologist will be a muscle movement but that is beside the question whether it is a translation from the point to point or the movement of the part as well as the whole limb. The movement have got to have in composed attributes of it anticipation at the full because neurophysiologist have to know which kind of expectations are connected with realisation of the full movement. These expectations have to be composed in the muscle cramp or in the neuronal impulse provoking that cramp. They are generated from many sources but genetic one belongs to most important. Each nervous circuit has genetically inscribed purpose and genetically inscribed aspiration for particular realisation. The sense of the matter is to survive and the point is that being gone out own life as most effectively, as like enough, in the most unfailing way. The movement itself and inside is important but it has got in composed futuristic elements. Brain, each muscle fibre or nervous fibre is not only an energy container and device for space moving of the elements. Movement variability has to refer also futuristic elements and they are included in these fibres. Each muscle fibres, each nerve is at the same time as the container of different movements patterns but the possibility of the movement realisation are not so colossal.

The violinist is an excellent example of the perfection of such patterns for neurophysiologist. It was shown that the possibility of movement realisation by stopping violin string by violinist using one his finger is limited to the frequency of 7±2. It means, that most brilliant virtuoso is not able to stopped string more than 9 times with the same force. The most important during playing is that for each time when he stopped string the finger is governed from the brain by the whole evolution that is to say whole age of learning. And at all it is not rely exclusively on the stopping but it rely on that if he can foresee by finger manipulation and choose from this container of the patterns (each nervous circuit has it) the most adequate, the most responsible one for the given situation. There is much possibility of selection of the pattern and the number is in the range of 1018 as scientists were estimated but it can not be a combinatory calculation. Violinist have to anticipate which pattern will be most adequate, most suitable event not for the given moment or for the emotional disposition but most responsible for that what will be realised in the future. From here we call it the anticipation potency. He has to anticipate that is a need to choose some pattern or other but not whichever. Here we have a synergie i.e. co-operation of several muscles an he have to paste it in such way that he have to stopped string to provide some optimum. The purpose of synergie is to diminish and to mostly reduce the manual stopping. Violinist is something better as he use less stimulus from that seven or nine stoppings. He is more economic by this because he uses fewer stoppings and renders the essence of the matter (music). This is something like tendency for movement reduction and in natural reductionism uses less energy and less movement to play a composition.

Let's precisely get busy with movement itself that is basic in its being. We pay an attention on the movement but the lack of movement is also a natural element. Music for instance is composed not only from sounds but also music is compose from pause i.e. intervals between particular tones. These all together create impression of inconstancy. So, it is better to say about inconstancy or variability instead of the movement. Anaksagoras was the first who say about movement in ancient. He creates the conception about movement and chaos. But here that is beside the question whether it is an efficiency but only paying the attention that the lack of movement is also important in the nature. Thereliczba ruchów, aby zagrać utwór mistrzowsko.

Zajmijmy się bliżej samym ruchem. My zwracamy uwagę na ruch, ale brak ruchu stanowi także element natury wyrazu. Muzyka nie tylko składa się z dźwięków, ale muzykę tworzą przerwy, interwały między poszczególnymi dźwiękami. To dopiero razem tworzy pełne wrażenie zmienności. Zamiast ruchu bardziej wypada powiedzieć o zmienności. Pierwszy, który mówił o ruchu, jeszcze w starożytności, był Anaksagoras. Był twórcą pojęcia ruchu jak i chaosu, ale tu nie chodzi o efektywność tylko zwrócenie uwagi na brak ruchu, na twórczo wypełnioną lukę będącą ważnym elementem w naturze. To zjawisko musi być pod kontrolą wykonywaną w oparciu o dzieje ewolucyjne, bardzo odległe doświadczenia. Oprócz ruchów regulacyjnych istnieją ruchy balistyczne dzięki działaniu sprzężenia podającego do przodu "feed forward". Myślimy, że początkiem ruchu był big bang (wielki wybuch), ale równocześnie musimy przyjąć, że ewolucja przebiegała też w kierunku odwrotnym czyli że był to big cramp (wielki skurcz). Dopiero te dwa elementy, które ze sobą współdziałają zapewniają równowagę świata. O tym się mało mówi, a to powinno być integralną częścią każdego myślenia, bowiem w przeciwnym razie, świat najprawdopodobniej dawno by się już skończył. Wiadomo, że jedne obiekty (gwiazdozbiory) się kurczą, a drugie rozszerzają czyli że podlegają pulsowaniu. Puls musi być regulowany po to, aby to działanie miało sens, jakbyśmy to górnolotnie powiedzieli i najprawdopodobniej świadomość narodziła się nie w stanie wielkiego wybuchu, ale z konieczność jej powołania wiąże się z wielkim skurczem. Świadomość nie narodziła się znikąd. Pochodzi z uwewnętrznienia motoryki czyli, że zadziałał pewien wektor skierowany do wnętrza, a nie na zewnątrz. Świadomość narodziła się z ruchu po to, aby sterować i kontrolować cel. Gdy ruch prowadzi do celu mamy operację świadomą, która narodziła się w obrębie muskulatury, a szerzej w obrębie motoryki. My mamy tendencje do parcelowania zjawisk naturalnych na różne kierunki: out, in, forward, backward czyli nadawaniem im różnych wektorów. To jest specjalnością człowieka, a natura jest jedna, jest monolitem i każde zjawisko musi w sobie zawierać organizację i strukturę. To, że my istniejemy, myślimy, mamy sumienie, mamy osąd sprawy, musimy wymierzyć sprawiedliwość, niekiedy intencjonalnie zaburzyć to co odziedziczyliśmy po przodkach, to się znajduje w mądrości uniwersalnej, a raczej multiwersalnej. Bo właściwie wszystko już było. Człowiek obecnie tylko grzebie w zgliszczach. Można powiedzieć, że są to nie tylko popioły, ale całe architektoniczne budowle. Mamy tendencje widzenia płaszczyznowego, wektorowego, a w naturze wszystko musi być scalone, w jednym. Wtedy będziemy bohaterami, kiedy przy pomocy techniki nie bedziemy tylko naśladować częstotliwości; nie będziemy mierzyć, ale będziemy starać się odkryć tajemnicę kontroli, zagadkę, którą niesie ze sobą świadomość, sumienie. Sumienie to wewnętrzny sędzia, który wydaje osąd arbitralnie. Niemniej arbitraż nie powstaje znikąd, ale z mądrości dziejów, świata; mądrości, która idzie z gwiazd wszechświata oraz wielu rzeczy zdeterminowanych przez genetykę. Ewolucja zabezpieczyła się z natury, ponieważ jeśli coś dobrego wynalazła, to zmagazynowała to w postaci genów i nie pozwoliła na zniszczenie.

To, co w literaturze opisywano jako chorobę Parkinsona, budzi wątpliwości. Wszystkie wzorce ruchu utrwalone, są zmagazynowane w ruchach, a wszystkie odruchy, mądrości są zmagazynowane w neuronach. Jeśli nastąpi defekt nazwijmy go generalny, dotyczący motoryki, to mamy chorobę Parkinsona. A jeśli dotyczy umysłowości to mamy chorobę Alzheimera. Ale na podobnym defekcie bazują objawy. Istnieje pogląd, że natura wybrała wektoralne ustanowienie początku i końca bytu istoty żywej. Odwłok służy do wydalania odpadów materii czyli tego co już nie jest potrzebne, a fore the control has to be done over this phenomenon. The control has to done basing on the historical, here far away, evolution experiments. Nature learnt itself definite quantity of time and have selected the movement. We think that big bang was a beginning of movement but simultaneously we have to agree that was something-reverse i.e. big cramp (contraction). Only these both elements mutually co-operated ensure the equilibrium of the world. We talk not enough about this but it should be an integral part of our thinking. The world probably would come to the end in the past if would not be created the reverse tendency. As it is known, ones objects (constellations) undergoes of the shrinkage but others expand i.e. they undergoes pulsation. Pulse have to be regulated if that activity would have any sense, saying bombastically, and consciousness probably have borne not during big bang but with the necessity of appointment the big contraction. The consciousness does not born from anywhere. It comes from the internal that is to say the vector in directed into the interior but not external. The movement is created by consciousness exclusively and determines the interior direction of external phenomena. The consciousness has born from the movement. There is a need to steering and controlling the purpose. Therefore the movement is directed into the purpose. When the movement lead into the purpose we have consciousness activity. It was born within musculature or saying broadly within motorial. We have the tendency for parcellation of the natural phenomena into various directions: out, in, forward, backward that is to say to fitting various vectors. It is human specialisation but the nature is one, as monolith and each phenomenon have to include all these elements. Everything depends on that if the consciousness must lead the purpose but then it is controlled and proportional consciousness. That we exist, think, have conscience, have judgement, have to dispense justice, sometimes intentionally disorder what we inherit after ancestor, that is existed inside universal and wisdom intellect. Everything had been gone. At present humans only rummage inside smouldering ruins or we can say that it is not only ashes but also whole architectonic buildings.

We have the tendency to planar or vectorial vision but everything have to be unite in one, in the nature. Then human will be heroes when they will not imitate the frequency, will not measured something by the aim of technical devices but they will try to discover the enigma of the supervising (control) which bear consciousness, conscience. The conscience is that interior judge that gives one's verdict arbitrary. It is an arbitration that is not generated from anywhere. It is an intellect coming from the history, an intellect of the history of world, an intellect extended from stars and universe as well as from those determined by genetics. However en evolution secure itself from the nature because if discover something good then store it in the form of genes and did not allow do its destruction.

That what is broadly described in the literature as Parkinson decease (PD) arises some doubts. All fixed movements patterns are stored up in movements but reflexes, intellects are stored up in neurones. If there is the general defect concerning motorial it is PD but if it concerns the intellect it is Alzheimer's decease (AD). The basic reason is the same. There is an opinion that the nature creates the vectorial order of the end of the existence of life being. Moreover the nature creates also the vectorial order to excrete of wasted matters that is to say what is not necessary. The nature does not foresee of the existence catastrophe on both poles of these life vectors simultaneously. It is a nature and we bring it in genes. The purpose of the existence is a maximal adaptation. The purpose is a live as long as possible and everything have to be subordinated for that. It is the basic purpose of the existence.

BI MATERING OF

w odcinku przednim głowowym realizuje się encefalizacja. I to utrwaliło się w genach. Celem istnienia jest maksymalna adaptacja i przeżywanie na podstawie dalekosiężnego przewidywania.

Istnieje tremor autogenny, którego nikt nie jest w stanie wytworzyć tylko sama natura. Każdy motoneuron czyli jednostka neuromotoryczna zaopatruje grupę włókien mięśniowych i dlatego także musi być nastawiony na przewidywalność. To, co wcześniej już powiedzieliśmy, musi być wmontowane w jeden neuron i w jedno jedyne włókno mięśniowe. Jeśli tak założymy, to widzimy, że świadomość rodzi się bardzo wcześnie, wewnątrz muskulatury. Ruch, który obserwujemy i widzimy na zewnątrz to tylko fenomenologia czyli coś co my obserwujemy i na podstawie tego wnioskujemy o pewnych ontologicznych, semantycznych, kontekstualnych sprawach, czyli o sprawach, które dotyczą bytu i istoty życia. I właśnie to jest obligatoryjne dla każdego elementu, od najprostszego kwarku czy superstruny, aż skończywszy na galaktyce. Człowiek, dawno już przeniósł się w swoich działaniach na naśladownictwo, efektem którego jest najdoskonalsze dzieło człowieka czyli komputer. Ale inżynier nie da rady naśladować tego czego nie ma. Mózg natomiast musi to umieć i z fantazji napełnić świat intencjami i futurystyka.

Choroba Parkinsona (PD)

Choroby neurologiczne mają szerokie spektrum. Z perspektywy opieki zdrowotnej problem ten pochłania rocznie miliardy dolarów na całym świecie, natomiast dla pacjenta pozostaje tylko beznadziejna diagnoza [1]. Główne choroby neurologiczne pozostają nadal słabo rozumiane, pomimo zaawansowanych technologii obrazowania anatomicznego i fizjologicznego oraz analizy molekularnej. Przede wszystkim napotykamy tu na kompleksowość zagadnienia związanego ze słabo rozpoznanymi funkcjami mózgu w normalnych warunkach, a dodatkowo komplikowanymi przez proces chorobowy dajacy różnego stopnia dysfunkcje. Główne choroby neurologiczne typu Alzheimera, Parkinsona, apopleksji czy epilepsji są zróżnicowane symptomatologicznie. Kompleksowe staje się też podejście do problematyki tych chorób, ponieważ przy jakichkolwiek pracach proponowanych dla wyjaśnienia utraty funkcjonalności mózgu muszą być brane pod uwagę wielorakie poziomy organizacyjne od badań molekularnych do zachowawczych (globalnych). Choroba Alzheimera nie może być rozumiana poza kontekstem modelu połączenia pamięci i magazynu, natomiast parkinsonizm wymaga zrozumienia jak pozapiramidalny system kontroluje motorykę. Wydaje się, że zrozumienie patomechanizmu choroby może więcej znaczyć dla nauki niż obleczenia ilości neuronów i modelowanie. Skupimy się poniżej głównie na rozważaniach o chorobie Parkinsona ale prawdopodobnie pochodzenia chorób Alzheimera i Parkinsona nie różnią się poza ich lokalizacją.

Choroba Alzheimera polega na zaburzeniu ubytkowym pracy mózgu dotyka milionów ludzi świecie. Charakteryzują ją zdegenerowane neurony, nienormalna akumulacja białka amyloidowego w tzw. starczych tarczkach i wewnątrz w cytoplazmie włókien neuronowych. Aby zrozumieć istotę tej choroby trzeba by sporządzić zestawienie, z jednej strony to co jest znane od strony patologii biochemii komórki, a z drugiej, to co dotyczy nienormalnych zachowań charakterystycznych dla tej choroby. Jak patologia tej choroby prowadzi do symptomów zależy od odpowiedzi na fundamentalne pytania dotyczące mechanizmów funkcji normalnego poznawania. Badania klinicznopatologiczne pokazały, że wiele różnych obszarów mózgu musi być nienaruszone jeśli mózg ma funkcjonować prawidłowo czyli z powodzeniem naby-

The autogenous tremor exists that nobody is able to create only the nature. Each motoneuron in each motoneuron unit where neurone provided the set of muscle fibres has to be disposed into the anticipation. Everything what we have above discussed must be assembled into the one neurone and into the one muscle fibre. If we will make such an assumption we will see that the consciousness is created very early inside of the musculature. The movement observed on an exterior it is only phenomenology that is to say what we see and basing on that we conclude about ontological problems concerning the existence of life. It is obligatory for each even simplest element and finishing on galactic. Human have transferred own activity into an imitation long ago and the most sophisticated and perfected his work was a computer. Engineer can not manage something what does not exist because he has to got something for changing something. However the brain have to know how to do that.

Parkinson neurological disease (PD)

The spectrum of neurological diseases is wide and ravaging. From a public health perspective, it represents a multi-billion dollar a year problem, and from the patient's perspective it usually represents a diagnosis without much hope [1]. Despite advances in anatomical imaging and molecular analysis, the major neurological diseases remain poorly understood. First, there is the complexity of the problem: brain function, which is poorly understood under normal conditions, is further complicated in situations of dysfunction. The major neurological diseases: Alzheimer's disease (AD), Parkinsonism (PD), stroke and epilepsy are multifarious in their expression and protean in their manifestations. There is also the complexity of the solution: any framework proposed for explaining functional loss must take account of processes at multiple levels of organisation from the molecular to the behavioural.

In some sense, the function of the brain is computation, thus the underlying computational processes must be uncovered to understand the basis of disease. Alzheimer's disease cannot be understood outside of the context of a model of memory consolidation and storage, and Parkinsonism requires an understanding of how the extrapyramidal system controls voluntary movement. Finally, disease may do more for computational neuroscience than modelling does for disease. We will focus mainly on PD but probably there is the same origin of both AD and PD.

Alzheimer's disease (AD) is a degenerative brain disorder that affects millions peoples all the worlds. Pathologically, AD is characterised by degenerating neurites, abnormal accumulations of amyloid protein in so-called "senile plagues", and intracytoplasmic "neurofibrillary tangles". To understand Alzheimer's disease is to be able to map what is known about biochemical and cellular pathology to the abnormal behaviours characteristic of the disease. How the pathology of AD leads to its symptoms depends on answering fundamental questions related to the mechanisms of normal cognitive function. Human clinicopathological studies have demonstrated that many different brain regions must be intact for successful acquisition and consolidation of episodic memories. These regions include entorhinal cortex, hippocampus, amygdala, nucleus basalis, and dorsal medial nucleus of the thalamus, mamillary bodies, mid-dorsolateral frontal cortex, and ventromedial frontal cortex [2]

Parkinson's disease is a degenerative neurological disease characterized by resting tremor, rigidity, bradykinesia (slowing of movements), akinesia (difficulty initiating movements), and poor balance [3]. In his original mono-

wać i połączyć pamięci epizodyczne. Są to między innymi kora mózgowa, hypokamp, migdałek, jądro podstawowe, zewnętrzne jądro wzgórka, ciałka sutkowe i inne [2].

Chorobą Parkinsona nazywamy zwyrodnienie charakteryzujące się tzw. drżeniem spoczynkowym, sztywnością, akinezją czyli trudnością w zapoczątkowaniu ruchu i bradykinezją czyli powolnością ruchu oraz słabością równowagi neurologiczne [3]. Choroba również dotyka porównywalną z chorobą Alzheimera ilość ludzi na świecie. W swojej oryginalnej monografii "An Essay on the Shaking Palsy" (1817), James Parkinson nazwał wtedy charakterystyczne drżenie spoczynkowe "paralysis agitans" bezwładem (porażeniem) ruchu" [4]. Opisał to zaburzenie jako "bezwiedny, odruchowy objaw z częściowym osłabieniem siły mięśniowej w bezruchu". W literaturze from A Manual of Diseases opisanych jest wiele typów drżenia ogólnie nazywanego parkinsonowym. Typowo 1886 [4]. jednak spotyka sie drżenie spoczynkowe

(rest tremor RT), drżenie postaciowe (postural tremor PT) i drżenie zasadnicze (essential tremor ET), które, za literatura, pokazano na RYSUNKU 1. Z biochemicznego punktu widzenia choroba Parkinsona charakteryzuje się utrata dopaminergicznych neuronów zawartych w substancji czarnei. Odkrycie deficytu dopaminy w substancii czarnei ułatwiło działania lecznicze przez podawanie pacjentom L-DOPA, która poprawiała ich stan chorobowy. Obok chemioterapii, chorobę próbowane leczyć operacyjnie usuwając uszkodzone miejsca podwzgórza lub gałki bladej. Ostatnio operacyjne leczenie tej choroby poddano lepszej kontroli uszkodzonego miejsca w mózgu. Czynione są też próby transplantacji komórek płodowych do mózgu pobieranych z rdzenia nadnercza.

Ważne jest znać charakterystykę częstotliwościową drżenia spoczynkowego, która mieści się w granicach od 4 do 6 Hz, i uznawana jest za typową dla drżenia parkinsonowego. Rytmiczne, bezwiedne, ruchy oscylacyjne kończyn klasyfikuje się ogólnie jako drzenie spoczynkowego, postaciowepozycyjne dla postaci, kinetyczne zależne od celu i intencji ruchu oraz izometryczne siłowe [5].

W literaturze podaje się różne opisy metod pozwalające zapisać ruchy parkinsonowe, a następnie przeprowadzić analizy stosując różne kryteria. Standardowymi są pomiary amplitudy i czestotliwości drżenia pozwalające oszacować postęp choroby. Zazwyczaj zapisy pokazuje się w postaci spiral podobnych do spirali Archimedesa uzyskanych w trakcie specjalistycznych badań za pomocą odpowiednio skonstruowanej aparatury [6,7,8]. Przestrzenne rejestracje trajektorii ruchów górnych kończyn umożliwiają obliczyć charakterystyczne parametry częstotliwościowe w różnych płaszczyznach niezbędne do dalszych analiz medycznych. Zaprezentowane rysunki pokazuja charakterystyczne trajektorie ruchu osób dotkniętych ta chorobą (FIG.2,3, i 4).

W diagnostyce choroby Parkinsona inną pomocną techniką badawczą może być także elektromiografia [9], której głównym zadaniem jest badanie czynności elektrycznej mięśni. Pozwala ona na pomiar i ocenę ilościową poszczególnych parametrów jednostki motorycznej, co jest istotne w diagnostyce chorób nerwowo-mięśniowych. Pozwala odróżnić mięsień zdrowy od zmienionego procesem chorobowym, określić pierwotną przyczynę uszkodzenia mięśnia jako neurogenną lub miogenną. Daje ona możliwości wyznaczenia kierunku zmian i monitorowania procesu rehabilitacji pacjenta. Badając za pomocą tej techniki szybkości przewodzenia włókien nerwowych i czuciowych



Parkinsona zaprezentowa- ny trajektorii ruchu ręki na przez Lorda Williama pacjenta z chorobą Richarda Gower'a w arty- Parkinsona [8]. kule A Manual of Diseases FIG.2. Space recording of power, in parts, not of the Nervous System in the trajectory of patient in action" and "that 1886 [4].

FIG.1. Illustration of the [8]. Parkinson disease by Sir William Richard Gower of the Nervous System in

RYS.1. Ilustracja choroby RYS.2. Zapis przestrzen-

with upper limb tremor agitation continues

graph "An Essay on the Shaking Palsy" (1817), James Parkinson described resting tremor being the characteristic tremor of the disorder, which he termed 'paralysis agitans' [4]. He describes this tremor as "involuntary tremulous motion, with lessened voluntary muscular in full force whilst the limb is at rest and unemployed; and even is sometimes diminished by calling the muscles into employment". There

are several tremors differentiated in PD as the typical rest tremor (RT) of PD and the postural tremor (PT) of essential tremor (ET) (FIG.1).

The pathological hallmark of Parkinson's disease (PD) is loss of the dopaminergic neurons in the substantia nigra that project to the putamen. The discovery that dopamine was deficient in the substantia nigra led to efforts to treat PD with L-DOPA, a precursor of dopamine (dopamine itself does not cross the blood brain barrier). Over 80% of patients with PD obtain substantial benefit with L-DOPA. Before L-DOPA therapy, stereotactic surgery with ablative lesions in the thalamus or globus pallidus was commonly performed. In recent years, interest in stereotactic surgery has revived, with newer surgical methods yielding more control over the size and site of the lesions. Efforts have been made to treat PD with transplantation into the brain of fetal cells from the adrenal medulla or from the fetal nigra.

It is currently generally accepted that all behavioural types of tremor can occur in PD and, indeed, that several different types of tremor can coexist, complicating differential diagnosis. What in important to know that rest tremor (4-6Hz) is still accepted as being the typical parkinsonian tremor, but many patients also exhibit a tremor during activity that is more prominent and disabling than classic rest tremor.

Tremor is usually defined as rhythmical, involuntary oscillatory movement of a body part. Rest and action tremors are generally considered in classification. Action tremor is divided on postural (position-independent and positionspecific), kinetic (simple non-goal-directed movements and intention goal-directed movements) and force tremors (isometric) [5]. The activity of the postural tremor symptoms are basically changed after starting of the voluntary movement and making following movements.

There are several methods allowing recording movements and investigating them using various criteria. The amplitude and frequency of tremor are the standards for evaluation of the disease progress. Usually they are recorded in the form of Archimedes spirals during patients' investigations according to known literature procedures [6,7,8]. Using recordings of the trajectories of upper limbs in the space it can be possible to calculate terms and frequency characteristics of tremor in selected planes. Examples of the characteristic trajectories for PD patient were shown of FIGURE 2, 3 and 4.

Also electromyography can be use as other helping diagnostic technique in PD. The main task is electrical inmożna uzyskać dane dla wyznaczenia prędkości przewodzenia nerwu określając czas latencji czyli opóźnienia sygnału płynącego z odpowiedzi mięśniowej. Elektromiografia jako nieinwazyjne narzędzie do pomiaru ilościowego zjawisk elektrycznych związanych z motoryką człowieka jest przydatna do oceny siły skurczu mięśnia w funkcji czasu, ponieważ w przypadku fizjologicznym gradacja wyładowań elektrycznych jest proporcjonalna do siły rozwijanej przez mięsień. Dla osób dotkniętych chorobą Parkinsona ta technika może być też pomocna przy projektowaniu przedmiotów użytku codziennego z uwzględnieniem czynnika łatwości i wygody obsługi.

Model matematyczny

Przeanalizujmy układ zapewniający drgającemu ośrodkowi warunek stabilizacji. Rozważmy układ elementów: harmoniczny dla $-k \cdot x$ siły oraz lepki . αx

Osłabimy "uderzenia" w element harmoniczny lepkim modęratorem, połączonym szeregowo, działając siłą - $kx + \alpha x$ Dostaniemy wiec równanie dynamiczne postaci:

$$m_i x_i + \alpha_i x_i - k_i x_i = A_i \sin \omega_i t$$
, $i = 1,2,3$ (1)

gdzie: F jest siłą wymuszającą drgania o pewnej losowości (losowość ta wymaga zarówno analiz neurologicznych jak i eksperymentalnych).

Załóżmy na podstawie literatury postać drgań wymuszonych postaci $A_i \sin \, {\mathscr D}_i t$

gdzie amplituda A i prędkość kołowa ⁽ⁱ⁾ jest parametrem wyznaczanym eksperymentalnie (często analizowanym w literaturze i tam też podawanym).

Dostaliśmy więc równanie różniczkowe liniowe zwyczajne, nieiednorodne druaiego rzędu, postaci:

$$m_i x_i + \alpha_i x_i - k_i x_i = A_i \sin \omega_i t \tag{2}$$

czvli, po ustaleniu iednei tvlko zmięnnei:

$$x + \beta x - kx = B \sin \omega t, \quad \beta = \frac{\alpha}{m}, \quad \gamma = \frac{\kappa}{m}, \quad B = \frac{A}{m}$$
 (3)

Masa m i amplituda A są ustalonymi elementami eksperymentu (związanymi z badanym pacjentem). Wartości α i k musimy zorganizować w sposób korzystny dla efektu poprawy sytuacji chorego. Dobrać musimy zatem stałe harmoniczne oraz lepkości.

Przystąpmy do rozwiązania problemu. Zwróćmy uwagę, że rezygnacja z elementu lepkiego daje nam rozwiązanie (podane przez Kamke) [11] postaci:

$$x = \frac{x_o(t) - \frac{\sin \omega t}{\varpi^2 - 1}}{x_o(t) \pm \frac{1}{2}t \cos t, \, \varpi = \pm 1}$$

$$x_o = C_1 \cos t + C_2 \sin t$$
(4)

Zrezygnujmy z tak zbudowanego elementu ponieważ stanowi zbyt rygorystyczne dynamicznie narzędzie mogące wywierać zbyt duże ciśnienia. Pozostańmy wyłącznie przy elemencie lepkim. Czyli równaniu:

$$x + \beta x = B \sin \omega t \tag{5}$$

Równanie to jest równaniem pierwszego rzędu i ma rozwiązania dla transformowanej postaci. x = y DIa dostajemy równanie:

 $y + ay = B \sin \omega t$ (6)

Metoda rozwiązania jest znana. Rozwiązujemy wcześniej równanie jednorodne a następnie uzmienniamy stałą rozwiązanie. W efekcie takiego postępowania otrzymujemy



obtained from patients obtained from patients with essential tremor [5]. with kinetic tremor [6].

vestigation of the activity o muscles. It allows distinguishing health muscle from ill and describing the beginning reason of muscle damage as neurogeneous or myogennous. This technique is useful for PD patients during construction of the objects of daily use including facility and service comfort.

Mathematical model

We should analysis a system provided stabilisation conditions for vibrating medium. Let's consider set of elements: harmonic for a force $-k \cdot x$ and viscous αx . We reduce an impact into harmonic element by the aim of viscous moderator arrange in series. We will affect with the following force: $-kx + \alpha x$. We obtain the following dynamic equation:

$$m_i x_i + \alpha_i x_i - k_i x_i = A_i \sin \omega_i t$$
, i=1,2,3 (1)

where: F is the constrain force with some lot.

The lot requires neurological as well as experimental analysis. Basing on the literature we assume the following form for affected vibration: $A_i \sin \varphi_i t$

where: A is an amplitude, ${}^{(0)}$ is a rotary velocity both calculated experimentally.

We obtain second-order nonhomogeneous linear differential equation in the form:

$$m_i x_i + \alpha_i x_i - k_i x_i = A_i \sin \omega_i t \tag{2}$$

After determining only one variable for instance i=1 we obtain:

$$x + \beta x - kx = B \sin \alpha t, \quad \beta = \frac{\alpha}{m}, \quad \gamma = \frac{k}{m}, \quad B = \frac{A}{m}$$
 (3)

where: m is a mass and A is an amplitude and they both data are given established elements from an experiment connected with investigated patient. Values α and k should be calculated taking into the consideration the improvement effect of the ill patient. We have to fit the harmonic as well as viscous constants.

Let's solve the problem. First of all when we resign from viscous element we have got the following solution [11]:

$$x = \begin{cases} x_o(t) - \frac{\sin \alpha t}{\varpi^2 - 1}, & \varpi^2 \neq 1 \\ x_o(t) \pm \frac{1}{2}t \cos t, & \varpi = \pm 1 \\ x_o = C_1 \cos t + C_2 \sin t \end{cases}$$
(4)

We resign from such constructive element because it makes too strong dynamic device causing too high pressure on the ill limb of the patient. The simplified equation has now a form:

$$x + \beta x = B \sin \omega t \tag{5}$$

rozwiązanie w postaci:

$$x(t) = \frac{\beta^2}{(\alpha^2 + \omega^2)\omega} [\alpha \cos \omega t - \omega \sin \omega t]$$
(7)

Można drogą zerowania pochodnej znaleźć te wartości t dla których drgania są największe, tak by nie przekroczyły one pewnej żądanej wartości maksymalnej.

Jest i inny powód eliminacja czynnika harmonicznego. Możemy, dokonując optymalizacji znaleźć te parametry, które nie naciskając na organy pacjenta najsilniej zmniejszają drgania chorobowe. Możemy szukać moderatora lepkiego o zmiennej lepkości, np. programowanej. Są ciecze magnetyczne przy pomocy których możemy zaprogramować odpowiedni masaż członków chorego, tak by w efekcie silnie zmniejszały drgania losowe.

Przejdziemy na koniec naszych rozważań do rozwiazania pełnego równania drgań łącznie z czynnikiem harmonicznym.

Rozwiązania podaje Kamke, dla:

$$x(t) = \frac{2}{\lambda} \int_{c}^{t} [B\sin \alpha t] e^{\frac{1}{2}\rho(u-t)} sh\frac{\lambda}{2}(t-u)du$$
(8)

$$II \qquad \lambda^2 = -4\gamma - \beta^2 > 0 x(t) = \int_{0}^{t} [B\sin \alpha t](t-u)e^{\frac{1}{2}\beta(u-t)} du$$
 (9)

Ш

$$x(t) = \int_{c}^{t} [B\sin \omega t](t-u)e^{\frac{1}{2}p(u-t)}du$$
(10)

Otrzymaliśmy w ten sposób pełne rozwiązanie problemu stabilizatora drgań losowych dla chorego. Funkcja ta zawiera pewne stałe, które z jednej stron sa zależne wyłacznie od stanu chorobowego pacjenta (B, ω), i dane te można uzyskać z pomiarów obserwacyjnych, natomiast parametr β jest parametrem sterowniczym tłumienia lepkiego brany na jednostkę masy urządzenia konstrukcyjnego (m). Jest on dobieramy w zależności od wielkości parametru (B, ω).

Pozostaje kwestia aplikacyjna. Zespół posiada urządzenie analizujące parametry charakterystyczne dla drżenia. Problem optymalnej pomocy złagodzenia dolegliwości chorobowych pacjenta polegać będzie na użyciu elementów harmonicznych i lepkich opisanych równaniem (1).

Wnioski

1. Zaproponowany model pozwala przede wszystkim dobrać parametry dla konstrukcji urządzenia wspomagającego złagodzenie niedyspozycyjności drzenia w chorobie Parkinsona.

2. Zarządzanie systemem czynności sterowania i kontroli będzie realizowane poprze optymalizację doboru parametrów elementów mechanicznych zapewniających komfort ruchów chorego pacjenta.

Acknowledgement

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego i Edukacji w ramach projektu badawczego nr: 3T08D03428.

It is the seconds-order homogeneous linear differential equation, which has a solution:

$$x(t) = \frac{\beta^2}{(\alpha^2 + \omega^2)\omega} [\alpha \cos \omega t - \omega \sin \omega t]$$
for transformation of $x = y$
(6)

for transformation of

The solution method is known, first we solve homogeneous linear differential equation, then modify the constant of the equation and we obtain:

$$y + ay = B\sin at \tag{7}$$

Optimising above solution we can find parameters that strongest decrease tremor of the patient without unnecessary pressing on the patient limb. Also scoring zero of the derivative we can find values of the time t where the vibrations are highest but they should not exceed the maximal ones.

This is also other reason of the elimination of the harmonic factor. We can find viscous moderator characterising with different viscosity for instance programmed one. We can use suitable magnetic liquids that can make the programmed massage effecting in decrease of the tremor.

Finally we show the full solution of the equation together with harmonic factor according to Kamke procedure:

$$x(t) = \frac{2}{\lambda} \int_{c}^{t} [B\sin \alpha t] e^{\frac{1}{2}\rho(u-t)} sh\frac{\lambda}{2}(t-u)du$$
(8)

 o^2 . o

$$x(t) = \int_{0}^{t} [B\sin \alpha t](t-u)e^{\frac{1}{2}\beta(u-t)}du$$
(9)

Ш

-12

$$\frac{111}{x(t)} = \int_{0}^{t} [B\sin \alpha t](t-u)e^{\frac{1}{2}\rho(u-t)}du$$
(10)

Thus we obtain full solution of the problem of stabiliser of the patient lot tremor. Equation contains the constants (B, ω) that depend on the patient conditions exclusively. Needed data can be collected from observation measurements. Parameter ß belongs to steering parameters of the viscous damping that is calculating on the mass unit of device (m) and is selected depending on the values of the parameter B and ω .

Considering the application guestion of the problem, authors have the apparatus analysing the characteristic parameters of the tremor. The optimal help for the mitigation of the diseases patient indisposition will allow on the usage harmonic as well as viscous elements described by an equation (1).

Conclusions

1. Proposed model first of all allows the selection of parameters for the construction of the device helping for the mitigation of the diseases patient indisposition of the PD tremor.

2. Managing system including steering and controlling activities will be realised by the optimal selection of the parameters of mechanical elements ensuring comfort for life movement of the ill patient.

Acknowledgement

Polish Ministry of Science and Higher Education supported this work in the frame of the project no: 3T08D03428.

Piśmiennictwo

References

[1] H.Crystal, L.H.Finkel, Computational Approaches to Neurological Disease, The Whitaker Foundation, Office of Naval Research N00014-93-10861, (1997), [232.

[2] Petrides, M. inHandbook of Neuropsychology, Vol 3; , eds.
 Boller F, Grafman J (Elsevier Science Publishers, Amsterdam,)
 p. 75, (1975)

[3] Adams RA and Victor M. Principles of Neurology. NY; McGraw Hill, (1993).

[4] J.Parkinson, Am Essay on the Shaking Palsy, Whittingham and Rowland, London, (1817).

[5] G. Deuschl, J. Raethjen, R. Baron, M. Lindemann, H. Wilms, P. Krack, The pathophysiology of parkinsonian tremor: a review., J. Neurol., 247 [Suppl 5]: V33-V48, (2002)

[6] P. G. Bain, The Managemment of Tremor, J. Neurol. Neurosurg Psychiatry, No.72 [Suppl I): i3-i9, (2002) [7] P.H.Kraus, M.R.Lemke, H.Reichmann, Kinetic tremor in Parkinson's disease – an underrated symptom, J. Neural Trans., 113, 845-853, (2006)

[8] A. Izworski, M. Michałek, M. Rudzińska, Innovative ways od measurement and analysis of pathologicaal tremor of upper limbs, Bio-algoritms and med.-systems, J. Edit. By Medical College –Ja-gielonian University, V.1, No.1/2, pp.297-300, (2005)

[9] A. Machowska-Majchrzak, K. Pierzchała, S. Pietraszek, Analysis od selcted parameters of tremors recorded by a biaxial accelerometer in patients with parkinsonian tremor, essential tremor and cerebellar tremor, Neurologia i Neurochirurgia Polska, nr 41, 3, pp.241-250, (2007)

[10] P.Augustyniak, Przetwarzanie sygnałów elektrodiagnostycznych. UWN-D AGH, Kraków, 2001.

[11] E.Kamke, Differentialgleichungen, losung methoden und losungen, Leipzig, (1959)

.

NOWA METODA MODYFIKACJI HD PE ZA POMOCĄ POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO)

J. PIELICHOWSKI*, JOLANTA POLACZEK, J. PAGACZ

Politechnika Krakowska, Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, ul. Warszawska 24, 31–155 Kraków, Polska *E-mail: Pielich@usk.pk.edu.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań polietylenu wysokiej gęstości (HD PE), modyfikowanego przy użyciu poli(kwasu asparaginowego) (PAA). Analizie poddano wpływ modyfikatora na właściwości fizyko-mechaniczne HD PE. Zbadano również zmianę tych właściwości po degradacji w roztworze soli fizjologicznej.

Słowa kluczowe: poli(kwas asparaginowy), polietylen wysokiej gęstości, właściwości fizyko–mechaniczne.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 52-54]

Wprowadzenie

Najpowszechniej stosowanym materiałem na implanty twarde, a szczególnie endoprotezy stawu biodrowego jest polietylen wysokiej gęstości (HD PE). Materiały stosowane do produkcji implantów ortopedycznych, głównie panewek stawowych są poddawane dużym obciążeniom, dlatego też powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością mechaniczną.

Wśród zalet HD PE można wyróżnić wysoką trwałość mechaniczną, dobrą biozgodność, odporność na biodegradację oraz niską cenę [1,2]. Niestety posiada także kilka wad, które ujawniają się po dłuższym czasie eksploatacji w ciele ludzkim, takich jak mała odporność na ścieranie, złuszczanie, rozwarstwianie sztucznych endoprotez i szkodliwy wpływ produktów tribologicznych (mikrocząsteczek PE) na

A NEW METHOD OF HD POLYETHYLENE MODYFICATION USING POLY(ASPATIC ACID)

J. PIELICHOWSKI*, JOLANTA POLACZEK, J. PAGACZ

CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS, 24, WARSZAWSKA STR., 31–155 CRACOW, POLAND *E-MAIL: PIELICH@USK.PK.EDU.PL

Abstract

This paper presents the results of studies on the high density polyethylene HDPE, modified using poly(aspartic acid). The influence of modifier on the HDPE physico - mechanical properties was investigated. These properties were also analyzed after degradation in physiological sodium chloride solution.

Keywords: poly(aspartic acid), high density polyethylene, physico-mechanical properties.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 52-54]

Introduction

The most commonly used material to produce orthopedic implants, especially endoprothesis of hip-joint is high density polyethylene HDPE. Materials used for production of orthopedic implants, mainly pelvic joints, are exposed to high loud, so they must be characterized by high mechanical resistance.

Its advantage is high mechanical durability, good biological toleration, biodegradability resistance and low price [1,2]. Unfortunately, there are also some disadvantages which appear after long time exploitation in a human body, such as excessively fast wearing of an element, flaking off, separating of artificial endoprothesis and harmful influence of tribologic products (microparticles of PE) on a human body. Despite wide research a material indicating better mechanical and biological properties has not been found yet and HD PE is still used as a main element of an artificial endoprothesis [3]. organizm ludzki. Mimo intensywnych badań nie znaleziono jednak materiału wykazującego lepsze biologiczne i mechaniczne właściwości, a HD PE jest nadal używany jako główny element sztucznych endoprotez [3].

Obecnie badania skupione są na otrzymaniu biokompozytów, złożonych z dwóch części – inertnej i bioaktywnej. Część bioaktywna umożliwia stabilizację i przyjęcie sztucznej tkanki po zaimplantowaniu. Oczekuje się, że homoi kopolimery kwasu asparaginowego mogą być użyte jako część bioaktywna. Poli(kwas asparaginowy) ugruntował sobie znaczną pozycję w dziedzinie inżynierii medycznej, dzięki swojej nietoksyczności i biodegradowalności do aminokwasów [4].

Materiały i metody

W badaniach użyto polietylenu wysokiej gęstości (HD PE 6000B, Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. (TVK Nyrt.) Tiszaújváros, Węgry) oraz poli(kwasu asparaginowego) (PAA, otrzymanego metodą opracowaną przez autorów, w warunkach promieniowania mikrofalowego). Przeprowadzono modyfikację HD PE, stosując w tym celu PAA w ilościach 2 i 4%. PAA naniesiono na HD PE metodą "pudrowania" w młynie kulowym (Łódzkie Zakłady Budowy Maszyn P.T. moc silnika 0,4 kW), a następnie składniki poddano przetwarzaniu metodą formowania wtryskowego (wtryskarka POMAR, Żywiec, typ Wh-30Ap, ciśnienie wtrysku 40 MPA, temperatura procesu 215-248°C).

Właściwości fizyko-mechaniczne zmodyfikowanego HD PE zostały określone przy użyciu następujących aparatów:

Twardość (metoda Rockwella), zgodnie z polską norma PN

– 93/C – 89030/02 – twardościomierz Zwick 3106

 Ścieralność, zgodnie z polską normą PN – 69/C – 89081 – aparat Shoppera Typ APGi

• Badanie wytrzymałości przy statycznym obciążeniu, zgodnie z polską normą PN – 81/C – 89034 – Zwick 1445

Udarność, w oparciu o polską normę PN – 68/C-89028 – aparat typu Dynstat.

Wyniki i dyskusja

Wyniki analizy właściwości fizyko-mechanicznych są przedstawione w TABELI 1.

Badania wskazują, że wszystkie otrzymane próbki charakteryzowały się wzrostem twardości i odporności na ścieranie oraz niewielkim obniżeniem wytrzymałości i udarności, w porównaniu do czystego polietylenu.

Degradacja zmodyfikowanego polietylenu

Ze względu na dużą biodegradowalność poli(kwasu asparaginowego), przeprowadzono degradację próbek modyfikowanego polietylenu. Próbki utrzymywano w roztworze soli fizjologicznej NaCl w temperaturze 70°C przez 37 dni. Następnie dokonano oceny zmiany właściwości fizyko – mechanicznych i stopnia degradacji, za pomocą pomiaru pH roztworu soli fizjologicznej NaCl w czasie trwania inkubacji (zgodnie z PN-89/C-04963) oraz pomiaru ubytku masy. Currently the research focuses on obtaining biocomposites, made of two parts- inert and bioactive. The bioactive part enables stabilization and acceptation of an artificial tissue after implantation and contributes to the treatment. It is expected that homo- and copolymers of aspartic acid could be used as the bioactive part. Owing to its toxicity and biodegradability to amino acids, poly(aspartic acid) has already established its position in the field of medical engineering [4].

Materials and methods

High density polyethylene (HD PE 6000B, Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. (TVK Nyrt.) Tiszaújváros, Hungary) and poly(aspartic acid) (PAA, synthesized by own authors' method under microwave irradiation [5]) have been used in experiments. Modifications of HD PE using PAA in amount of 2 and 4 mass% were carried out. PAA was combined with granulated polyethylene by "powder" method in ball mill (Łódzkie Zakłady Budowy maszyn P.T., motor power 0,4 kW), and then the components were processed by injection method (injection machine POMAR, Żywiec, type Wh-30Ap, pressure 40 MPA, temperature process 215-248°C).

Physico – mechanical properties of modified HD PE were evaluated using following apparatus:

• Hardness (method of Rocquell), according to Polish Standard PN – 93/C – 89030/02 –Hardness Tester Zwick 3106

Abrasion resistance according to Polish Standard PN
 – 69/C – 89081 – Shopper Type APGi

 Static tensile tests, according to Polish Standard PN – 81/C – 89034 – Zwick 1445

• Notched Impact Strenght, according to Polish Standard PN – 68/C-89028 – apparatus type Dynstat.

Results and discussions

The results of physico – mechanical analyses are shown in TABLE 1.

The experiments have indicated that all samples were characterised by increase of hardness and abrasion resistance and a small decrease of durability and impact strenght comparing to pure polyethylene.

Degradation of modified polyethylene

As poly(aspartic acid) degrades easily, analyses of modified polyethylene samples under degradations condition were carried out. The samples were kept to physiological NaCl solution at 70°C for 37 days. Then, the physico-mechanical analyses were performed, also the degradation degree with using pH measurements of physiological NaCl solution during the incubation (according to PN-89/C-04963) and the mass loss were considered. The results are shown in TABLE 2 and FIGURE 1.

In spite of that after 37 days of incubation abrasion resistance of analyzed samples has decreased by it value was still higher than those of polyethylene without modifications. Durability of material has increased, what may be caused by specific structure of modifier, containing imide rings.

Próbka/Sample		Twardość/ Hardness [MPa] Udarność/ Notched Im- pact Strenght [kJ/m²]		Ścieralność/ Abrasion Resistance [mm³/m]	Wytrzymałość na rozciąganie/ Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga/ Young Module [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at Break [%]
Α	HD PE	37,01	6,46	0,207	21,74	14,50	43,87
В	PE + 2% PAA	38,48	6,04	0,097	25,92	13,90	38,50
С	PE + 4% PAA	38,18	5,82	0,127	25,53	12,45	30,10

TABELA 1. Właściwości fizyko–mechaniczne HD PE modyfikowanego PAA. TABLE 1. Physico–mechanical properties of HD PE modified PAA. BI MATERIALS

Próbka/Sample		Twardość/ Hardness [MPa]	Udarność/ Notched Im- pact Strenght [kJ/m²]	Ścieralność/ Abrasion Resistance [mm³/m]	Wytrzymałość na rozciąganie/ Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga/ Young Module [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at Break [%]
Α	HD PE	40,04	6,42	0,187	22,04	14,50	33,74
В	PE + 2% PAA	40,71	6,09	0,056	25,53	13,14	38,25
C	PE + 4% PAA	40,36	5,72	0,074	25,23	13,51	29,87

TABELA 2. Właściwości fizyko – mechaniczne HD PE modyfikowanego PAA po 37 dniach degradacji. TABLE 2. Physico – mechanical properties of HD PE modified PAA after 37 days of incubation.

Wyniki zaprezentowane są w TABELI 2 i na RYSUNKU 1.

Po 37 dniach degradacji odporność na ścieranie badanych próbek uległa obniżeniu, ale nadal wartość ta była wyższa niż dla czystego polietylenu. Wzrosła natomiast twardość materiału, co spowodowane jest specyficzną budowa modyfikatora zawierającego pierścienie pięcioczłonowe. Udarność z karbem zarówno czystego, jak i modyfikowanego HD PE pozostały praktycznie niezmienne. Duży dodatek modyfikatora powoduje pojawienie się defektów w strukturze polimeru oraz pogorszenie stabilności termicznej.

Pomiar pH roztworu soli fizjologicznej wskazuje, że po 48 godzinach inkubacji wartość pH zmienia się z około 7 do 3. W tym czasie liczne produkty degradacji, prawdopodobnie oligomery, przechodzą do roztworu soli fizjologicznej. Później, w czasie następnych 35 dni wartość pH zmniejsza się znacznie wolniej.

Po 37 dniach testów *in vitro* zaobserwowano ubytek masy wszystkich próbek. Jest to wynikiem migracji środka modyfikującego (PAA) lub przejścia do roztworu produktów jego rozkładu. Największy ubytek masy wykazała próbka zawierająca 4% PAA.

Produkty degradacji zostały scharakteryzowane metodami FTIR i ¹H NMR, które to wykazały, że cykliczny poliimid uległ w czasie inkubacji hydrolizie do liniowego poli(kwasu asparaginowego) i oligomerów.

Wnioski

Polietylen modyfikowany PAA charakteryzuje się poprawą właściwości fizyko – mechanicznych w porównaniu do czystego polietylenu, a zwłaszcza twardości i odporności na ścieranie. Największy wzrost twardości wykazuje polietylen zawierający 2% PAA. Wytrzymałość zmniejsza się (analiza wytrzymałości przy statycznym obciążeniu) lub wzrasta nieznacznie (moduły Younga) po inkubacji w roztworze soli fizjologicznej.

W warunkach *in vitro* zaobserwowano degradację środka modyfikującego i migrację produktów jego rozkładu w głąb roztworu soli fizjologicznej. Badania FTIR i ¹H NMR wykazały, że cykliczny poliimid uległ w czasie inkubacji hydrolizie do liniowych oligomerów.

Z przeprowadzonych badań wynika, że największe nadzieje na potencjalne zastosowanie w dziedzinie implantologii rokuje polietylen z dodatkiem 2% PAA. Można oczekiwać, że poli(kwas asparaginowy) znajdzie praktyczne zastosowanie ze względu na zdolność obniżania ścieralności oraz biokompatybilność (nie zachodzą szkodliwe reakcje w zewnętrznej warstwie endoprotezy).



[2] Jagur-Grudziński J.: React. Funct. Polym. 39, 99-138, 1999.
[3] Van de Velde K., Kiekens P.: Polym. Test. 21, 433-442, 2002.
[4] Thombre, Sunita M., Sarwade, Bhimrao, D.: J. Macromol. Sci. Pure 42, 1299-1315, 2005.



RYS.1. Ubytek masy próbek po 37 dniach inkubacji w 0,9% NaCl. FIG.1. Mass loss of samples after 37 days incubation into 0,9% NaCl. Notched impact strenght was practically invaraible for pure and modified HD PE after incubation. High addition of modifier caused appearing of defects in the polymer structure and worsening of thermal properties.

The pH measurements of physiological NaCl solution have indicated that after 48 hours of incubation the value of pH change from about 7 to 3. During this time the most abundant degradation products, probably oligomers, were passed through into solution.

Later, in the next 35 days the value of pH decreased much slower.

After 37 days in vitro tests mass loss of all samples was observed. It was a result of mowing into solution of some decomposition products or migration of a modifying agent (PAA). The highest mass loss were observed in case of sample containing 4% of PAA.

The products of degradation were characterized by FTIR and ¹H NMR analyses, which have shown that cyclic polyimide undergo hydrolysis to form linear poly(aspartic acid) and oligomers in the time of incubation.

Conclusions

Polyethylene modified of PAA characterised by increase of physico – mechanical properties, especially hardness and abrasion resistance comparing to pure polyethylene. The highest values of hardness and abrasion resistance displays polyethylene containing 2% of PAA. Durability decreases (static tensile tests) or increases insignificantly (Young Modulus) after incubation.

Under in vitro conditions degradation of modification agent and migration of its products into physiological NaCl solution was observed. The FTIR and ¹H NMR analyses have been showed that cyclic polyimide is hydrolyzed to form linears oligomers in the time of incubation.

For the research performed it can be calculated that, the best prognosis for potential material of implantation purposes shows polyethylene with 2% of PAA. It can be expected, that poly(aspartic acid) may find application in treatments by lowering both abrasion and, due its biocompatibility, harmful bioreactions at the endoprotesis outer layer did not no occure.

References

[5] Polaczek J., Pielichowski J., Pielichowski K., Tylek E., Dziki E.: Polimery-W 50, nr.11-12, 812-820, 2005.
[6] Pielichowski J., Polaczek J.: Eng. Biomat. Nr 23, 2003.
[7] Pielichowski J., Polaczek J., Dziki E., Wąs M.: Eng. Biomas. Nr 38-42, 99-102, 2004.

WYTRZYMAŁOŚĆ OSIOWA POŁĄCZENIA ŚRUBA TRANPDICULARNA – KOŚĆ

CELINA PEZOWICZ¹, JAROSŁAW FILIPIAK¹, WALDEMAR SZAREK²

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Zakład Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej ² Akademia Medyczna we Wrocławiu, Katedra Neurochirurgii e-mail: celina.pezowicz@pwr.wroc.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 55-57]

Wstęp

Stabilizacja śrubami transpedikularnymi jest powszechnie stosowana w leczeniu zmian chorobowych oraz urazów kręgosłupa. Systemy stabilizacji transpedikularnej podlegają modyfikacją zmierzającym do uzyskania optymalnych warunków ich współpracy z leczonym odcinkiem kregosłupa. Pomimo wieloletniego doświadczenia i wiedzy zespołów chirurgicznych, wprowadzenie implantów do kręgosłupa inicjuje wiele problemów natury klinicznej oraz biomechanicznej [1,2,3,4]. Powikłania, jakie mogą powstawać w trakcie eksploatacji stabilizatorów to między innymi: zgięcie lub złamanie śruby, wyrwanie śruby z kręgu, złamanie pedikulum, obluzowanie śruby w nasadzie łuku oraz "płużenie" końca śruby w trzonie czesto połaczone z obluzowaniem w nasadzie łuku [5]. Zmiany takie prowadzą do pojawienia się wtórnej destabilizacji i utraty korekcji kręgosłupa. Mimo wielu problemów stabilizacja metodą transpedikularną ma przewagę nad innymi technikami stabilizacji. Spowodowane jest to o wiele korzystniejszymi warunkami biomechanicznymi zakotwiczenia wkrętów niż na przykład haków, przez co osiąga się krótszą (nawet dwusegmentową) i pewniejszą stabilizację. Dodatkowo, nie bez znaczenia dla wczesnej rehabilitacji, jest ograniczony do minimum czas unieruchomienia pacjenta w łóżku (od 3-5 dni od wykonanego zabiegu) [6].

Określenie zależności pomiędzy geometrią śruby a pedikulum kręgu, mogłoby stanowić cenne "narzędzie" do szybkiego i poprawnego doboru śruby do kręgu w trakcie planowania i realizowania zabiegu przy zastosowaniu stabilizacji transpedikularnej.

Celem prezentowanej pracy było określenie zależności pomiędzy wybranymi cechami geometrycznymi śrub transpedikularnych, pedikulum kręgu a wartością siły wyrywającej śrubę z kręgu.

Materiał i metoda

Badaniom poddano 7 konstrukcji śrub transpedikularnych różniących się geometrią oraz materiałem, z którego zostały wykonane (RYS.1). W pracy analizowano wpływ następujących parametrów związanych z geometrią śrub transpedikularnych na wartość siły wyrywającej: (i) długość części gwintowanej śruby transpedikularnej L, (ii) kształt rdzenia śruby (walcowy, stożkowy), (iii) stosunek średnicy śruby do średnicy pedikulum ds/dp.

Badania wykonano na preparatach sekcyjnych kręgów kręgosłupa ludzkiego. Analizę przeprowadzono na 20 kręgach w tym 11 kręgów pochodziło z odcinka piersiowego kręgosłupa a 9 kręgów z odcinka lędźwiowego. Do wypreparowanych kręgów zaimplantowano badane śruby transpedikularne (RYS.2a). Implantacji dokonywał lekarz specjalista zgodnie z procedurami obowiązującymi dla danych śrub.

AXIAL FIXATION SRENGTH OF TRANSEDICULAR SCREW - BONE

CELINA PEZOWICZ¹, JAROSŁAW FILIPIAK¹, WALDEMAR SZAREK²

¹ WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, MECHANICAL FACULTY, DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND EXPERIMENTAL MECHANICS, POLAND ² WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY, DEPARTMENT OF NEUROSURGERY, POLAND E-MAIL: CELINA.PEZOWICZ@PWR.WROC.PL

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 55-57]

Introduction

Transpedicular screws stabilisation is commonly used in the treatment of pathological changes and injuries of spine. Systems of transpedicular stabilisation undergo modifications aiming at obtaining optimum conditions of co-operation between them and the treated part of the spine. Regardless of many years of experience and the knowledge of surgeon teams, the insertion of implants to the spine initiates numerous problems of clinical and biomechanical nature [1,2,3,4]. The complications may arise during the implantation (vessel and neurological damages, wrong screw settling, insufficient correction and stabilisation), or in the post operation period. Complications which emerge during the exploitation of stabilisers comprises among others the following: bending or breaking screws, pulling out a screw out of the vertebra, breaking the pediculum, loosening screws at the vertebral pedicle and "ploughing-in" of the screw end in the shaft often accompanied by loosening at the vertebral pedicle [5]. Such changes lead to secondary destabilisation and losing spine correction. Although problems connected with transpendicular stabilisation are numerous, this method still has advantage over other stabilisation techniques. This is the effect of much more beneficial biomechanical conditions of screw anchoring than in the case of hooks, due to this the achieved stabilisation is shorter (even two-segmental) and more reliable. Additionally the time when a patient is immobile in bed is limited to minimum (3-5 days after the operation) which is very important in early rehabilitation [6].

Defining the correlation between screw geometry and vertebra pediculum could make a valuable "tool" for fast and appropriate screw selection when planning and performing the operation in which transpedicular stabilisation is applied.

The aim of this experimental research was conducted, the purpose of the research was defining the dependence between selected geometric characteristics of transpedicular screws, vertebra pediculum and the value of force pull-out a screw from a vertebra.

Material and method

The research was conducted on 7 types of transpedicular screws differing in geometry and material they were made of. The presented work analyse the influence of the following parameters on connected with transpedicular screws geometry on the value of pull out force: (i) length of the threaded part of transpedicular screw L (40mm, 30mm, 20mm), (ii) shape of screw crew (cylindrical, conic), (iii) screw diameter to pediculum diameter ratio ds/dp.

The research was conducted on vertebrae section preparation of human spine vertebrae. The analysis was carried out on 20 vertebrae, where 11 vertebrae came from

Screw designation	L [mm]	d _s [mm]	Screw type	Material
W1	40	6,6	cylindrical	316L
W2	30	4,8	cylindrical	316L
W3	20	4,8	cylindrical	316L
W4	20	6,6	cylindrical	316L
W5	40	6,6	cylindrical	Ti6Al4V
S1	40	7,6/4,5	conical	Ti6Al4V
S2	30	5,5/4,0	conical	Ti6Al4V

RYS.1. Przykład analizowanych śrub i parametry geometryczne. FIG.1. Picture of analysed transpedicular screws and analysed parameters.

Dla wszystkich kręgów przeprowadzono analize rentgenowska (zdjęcia Rtg) zarówno przed wprowadzeniem śrub transpedikularnych jak i po ich zamocowaniu. Na podstawie zdjęć Rtg wyznaczano również stosunek średnicy śruby do średnicy pedikulum (d_s/d_n) -RYS.2b. Kręgi wraz z zaimplantowanymi śrubami transpedikularnymi mocowano w specjalnie do tego celu zaprojektowanym uchwycie. Konstruk-



RYS.2. Zdjęcie kręgu z wprowadzonymi śrubami transpedikularnymi (a), schemat osadzenia śruby oraz analizowane parametry geometryczne (b), schemat układu mocującego do wyrywania śrub transpedikularnych z kręgu (c).

FIG.2. Picture of vertebra with transpedicular screw (a), schema of inserting screw in vertebra and geometrical parameters (b), schema of set up extraction of transpedicular screw (c).

cja uchwytu zaopatrzonego w przegub kulowy zapewniała zgodność kierunku zadanego obciążenia z kierunkiem osi śruby transpedikularnej. Badania prowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS MiniBionix 858. Test na wyrywanie polegał na obciążeniu zaimpantowanej śruby transpedikularnej siłą działającą w kierunku pokrywającym się z osią śruby. Prędkość obciążania wynosiła 50 N/s. We wszystkich przypadkach próba prowadzona była do momentu wyrwania śruby z kręgu.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych testów dla każdej z badanych śrub otrzymano przebieg zmiany siły działającej na śrubę w funkcji jej przemieszczenia. Siłę wyrywającą P_w thoracic part of the spine, and 9 vertebrae came from the lumbar part. Transpedicular screws were implanted in prepared vertebrae (RYS.2a). The implantation was carried out by a physician – a specialist – in accordance with procedures binding for particular screw types.

Roentgenographic analysis was conducted for all vertebrae (Rtg pictures) both before the insertion of transpedicular screws (to eliminate degeneration and pathological changes) and after the screws settlement (to determine implant insertion correctness). On the basis of Rtg pictures the screw diameter ratio to pediculum diameter was determined (d_s/d_o)–FIG.2b.

Vertebrae with implanted transpedicular screws were settled in a set up specially designed for this purpose. The set up construction, with cup-and-ball joint, assured the consistency of the direction of the

determined load with the direction of tarnspedicular screw axis. The research was performed using testing machine (MTS MiniBionix 858). Pull-out test consisted in loading the implanted transpedicular screw with force acting in the direction consistent with the screw axis. Load velocity made 50N/s. In all cases the test was continued until the screw was pulled out of the vertebra.

Results and discussion

On the basis of the conducted tests, force change course of the force acting on a screw in the function of its displacement was obtained for each of the tested screws. The pulling out force P_w was defined as maximum force value registered during the test. FIG.3 presents average

Screw designation	n	P _w [N] (SD [N])	d _S /d _P (SD)	1800
W1	6	1218 (192,3)	0,78 (0,11)	
W2	6	944 (228,8)	0,71 (0,15)	1200
W3	6	619 (146,8)	0,69 (0,04)	
W4	5	762 (233,6)	0,76 (0,08)	
W5	6	1487 (128,9)	0,80 (0,03	
S1	5	1565 (181,3)	0,79 (0,06)	
S2	6	1365 (230,4)	0,76 (0,09)	0 +

RYS.3. Zestawienie średnich wartości siły wyrywającej P_w dla badanych śrub transpedikularnych. FIG.3. Average value of pull-out force for investigated screws. zdefiniowano jako maksymalną wartość siły zarejestrowaną podczas testu. Na RYS.3 przedstawiono średnie wartości siły wyrywającej dla badanych śrub transpedikularnych oraz ich graficzną ilustrację. Przeprowadzone badania wykazały, że długość części gwintowanej śruby pozwala na uzyskanie znaczącego wzrostu wartości siły wyrywającej. Porównując na przykład średnie wartości sił dla śrub W1 i W4 można stwierdzić, że zwiększenie długości części gwintowanej o 1/2 generuje wzrost średniej wartości siły P_w o 37,4%. Średnica nominalna gwintu d_s jest kolejnym parametrem, który stwarza możliwość uzyskania wyższych wartości siły PW. Porównując wyniki uzyskane dla śrub W3 i W4, można stwierdzić, że zwiększając średnicę z d_s=4,8mm (W3) do wartości d_s=6,6mm (W4) uzyskuje się wzrost wartości średniej siły wyrywającej P_w o 18,8%.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że parametry charakteryzujące geometrię śruby transpedikularnej, tj. długość części gwintowanej, średnica nominalna gwintu oraz kształt rdzenia śruby w sposób istotny wpływają na wartość siły potrzebnej do ich wyrwania śruby z kręgu. Określenie trwałości połączenia śruby transpedikularnej z kręgiem stwarza możliwość odpowiedniego doboru parametrów mechanicznych (w szczególności sztywności) pozostałych elementów tworzących konstrukcję stabilizatora transpedikularnego. Uwzględniając dane dotyczące wartości siły, jaka powoduje wyrwanie śruby konstruktor może tak dobrać sztywności innych elementów konstrukcyjnych stabilizatora, aby w warunkach eksploatacyjnych, tj. wykonywania codziennych czynności nie doszło do przekroczenia tych sił.

pulling out force values for the tested transpedicular screws. The conducted research showed that the length of the • threaded part of the screw allows to obtain material growth in pulling out force value.

For example, comparing average force values for screws W1 and W4 differing in the length of the threaded part, we can claim that the increase of this parameter by 1/2 generates the increase of average force value P_w by 37,4%. The value of the nominal diameter of the thread is connected with another parameter which was also analysed during the research. Comparing the nominal diameter of the thread values for screws W3 and W4, we can observed that increasing the diameter from d_s=4,8mm (W3) to value d_s=6,6mm we obtained grow average value of pulling out force by 18,8%.

Conclusions

The conducted research indicate that the parameters characterising transpedicular screw geometry, i.e. threaded part length, nominal diameter of the screw thread and the shape of screw thread have very essential influence on the value of the force pulling srews out of vertebrae. Defining the durability of transpedicular screw connection with a vertebra makes it possible to select appropriate mechanical parameters (rigidity in particular) and other elements which create the construction of transpedicular stabiliser. Taking into consideration the values of force which cause pull out of the screw, the constructor may select the rigidity of other construction elements of the stabiliser in such a way so as not to exceed these forces in exploitation conditions, i.e. everyday activity.

Piśmiennictwo

 Skinner R., Maybee J., Transfeldt E., Venter R., Chalmers W.: Experimental pullout testing and comparison of variables in transpedicular screw fixation. Spine 1990, 15(3), 195-201.
 Hackenberg L., Link T., Liljenqvist U.: Axial and tangential fixation strength of pedicle screws Versus Hooks in the thoracic spine in relation to bone mineral density. Spine 2002, 27(9), 937-942.
 Okuyama K., Sato K., Abe E., Inaba H., Shimada Y., Murai H.: Stability of transpedicle screwing for the osteoporotic spine. Spine 1993, 18(15), 2240-2245.

References

[4] Defino H.L.A., Vendrame J.R.B.: Role of Cortical and Cancellous Bone of the Vertebral Pedicle in Implant Fixation. European Spine Journal, Published online: 6 February 2001

[5] McKinley T.O., McLain RF., Yerby S.A., Sharkey N.A., Sarigul-Klijn N., Smith TS.: Characteristics of pedicle screw loading. Spine 1999, 24(1), 18-25.

[6] Harris B.M., Hilibrand A.S., Nien Y., Nachwalter R., Vaccaro A., Todd J.A., Sigler S.: A Comparison of Three Screw Types for Unicortical Fixation in the Lateral Mass of the Cervical Spine. Spine 2001, 26(22), 2427-2431.



58

POWŁOKI APATYTOWE NA AZOTOWANYM I NIEAZOTOWANYM PODŁOŻU TI6AL4V

M. ROKITA^{1*}, A. SITKO¹, A. BROŻEK¹, T. WIERZCHOŃ²

 ¹ Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
 ² Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Narbuta 85, 02-524 Warszawa
 *E-mail: rokita@agh.edu.pl

Streszczenie

Podłoża ze stopu Ti6Al4V azotowane i nieazotowane zostały pokryte podpowłoką krzemianowo-tytanową metodą zol-żel, a następnie powłoką hydroksyapatytową metodą elektroforezy. Gotowe próbki poddano termostatowaniu w sztucznym osoczu.

Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR), rentgenowskich, z zastosowaniem stałego, niskiego kąta padania (GID) oraz skaningowej mikroskopii elektronową (SEM) skorelowanej z mikroanalizą rentgenowską (EDS) porównano powłoki pod kątem ich krystaliczności oraz składu fazowego. Badania przed i po termostatowaniu w SBF umożliwiły wytypowanie powłok o potencjalnych najkorzystniejszych właściwościach bioaktywnych.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 58-61]

Wstęp

Najczęściej stosowanymi biomateriałami implantacyjnymi są polimery, materiały ceramiczne, węglowe oraz metaliczne. Projektowanie swoistych biokompozytów, wykorzystujące połączenie zalet poszczególnych grup materiałów, przy równoczesnej minimalizacji ich wad stanowi wyzwanie dla nowoczesnej inżynierii materiałowej. Materiały metaliczne znalazły zastosowanie w implantologii ze względu na swą wytrzymałość, odporność na ścieranie, odpowiednie właściwości elektryczne oraz łatwość formowania. W połączeniu z biotolerancją i bardzo dobrą biozgodnością z tkanką kostną bioceramiki, pozwalają stworzyć kompozyty o cennych właściwościach.

Materiały ceramiczne w zależności od formy występowania, mogą posiadać zdolność tworzenia naturalnego połączenia z żywą tkanką i przerastania nią (ceramika porowata) lub tworzenia międzyfazowego połączenia wszczepu z tkanką kostną poprzez formowania biologicznie aktywnego hydroksyapatytu na powierzchni. Oba powyższe zjawiska są pożądane i możliwe w przypadku implantów metalicznych, pokrytych warstwą ceramiczną. Nakładanie powłok ceramicznych jest możliwe m.in. metodami niskotemperaturowymi takimi jak zol-żel lub elektroforeza. Powierzchnie, na których w wyniku termostatowania w sztucznym osoczu narasta apatyt, można traktować jako potencjalnie bioaktywne.

Część doświadczalna

Podłoże metaliczne wszystkich próbek stanowił stop tytanu Ti6Al4V lub ten sam stop poddany wcześniej azoto-

APATITE LAYERS ON THE TI6AL4V AND NITRIDED TI6AL4V BASE

M. ROKITA^{1*}, A. SITKO¹, A. BROŻEK¹, T. WIERZCHOŃ²

¹AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, 30, Mickiewicza Al., 30-059 Cracow, Poland ² Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, 85, Narbutta str., 02-524 Warsaw, Poland *E-mail: Rokita@agh.edu.pl

Abstract

The Ti6Al4V and nitrided Ti6Al4V bases have been covered by titanium-silica underlayer, using sol-gel method and by hydroxyapatite layer using electrophoresis method. The obtained samples have been soaked in simulated body fluid (SBF).

On the ground of infrared spectroscopy, X-ray (GID technique) and scanning electron microscopy (SEM) with X-ray microanalysis (EDS) measurements analysis the layers have been compared from the point of view of crystallinity and phase composition. The analysis of results before and after SBF soaking made it possible to select the layers of the most advisable potential bioactive properties.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 58-61]

Introduction

Polymers, ceramic materials, carbon and metals are the most frequent used implant materials. Specific biocomposite planning, using the compilation of different materials groups quality, taking into account failings minimization, is the big challenge for the present-day materials engineering. Metallic materials are applied in implantology considering their strength, resistance, proper electric properties and formation ease. Together with biotolerance and very good bioagreement with bone tissue of bioceramics they make chance to project the composites of very valuable properties. Ceramics materials, according to their form of existence, can have abilities to produce the natural combination with the alive tissue (porous materials) or to form biological active hydroxyapatite on their surface. Both processes are advisable and possible in case of metallic implants covered by ceramics layer. Covering of the ceramics layer can be realised using low-temperature way such as electrophoresis or sol-gel method. The surface, where the growth of apatite during SBF soaking is observed, can be treated as potentially bioactive one.

Experimental

Titanium alloy Ti6Al4V as well as the same alloy after nitrification process was the base of all samples. The part of alloy was initially annealed during 2h at 700°C and subsequently nitride under a glow discharge during 4h at 850-900°C in nitrogen atmosphere with a pressure of 3-4hPa [1]. The thickness of the nitride layer, composed of TiN+Ti₂N+ α Ti(N), varied between 130-200µm.

The modified nitride layer is a barrier preventing the migration of alloy elements from the base to the biological

		4					
Próbka /	Onia / Recognition						
Sample							
Ne	próbka o podłożu nieazotkowanym, powłoka HAp (elektroforeza) / sample on the Ti6Al4V base, HAp layer (electrophoresis)	Í					
Npe	próbka o podłożu nieazotkowanym, podpowłoka Si-Ti, powłoka HAp (elektroforeza)/ sample on the Ti6Al4V base, Si-Ti underlayer, HAp layer (electrophoresis)						
Ae	próbka o podłożu azotkowanym, powłoka HAp (elektroforeza) / sample on the nitrided base, HAp layer (electrophoresis)						
Ape	próbka o podłożu azotkowanym, podpowłoka Si-Ti, powłoka HAp (elektroforeza) / sample on the nitrided base, Si-Ti underlayer, HAp layer (electrophoresis)	1					
tNe	próbka Ne po termostatowaniu w SBF / sample Ne after SBF soaking	1					
tNpe	próbka Npe po termostatowaniu w SBF / sample Npe after SBF soaking	1					
tAe	próbka Ae po termostatowaniu w SBF / sample Ae after SBF soaking	ĺ					
tApe	próbka Ape po termostatowaniu w SBF / sample Ape after SBF soaking	j					

TABELA 1. Zestawienie typów próbek z powłoką apatytową. TABLE 1. Types of samples with apatite layer.

waniu. Azotowaniu próbek przeprowadzono w warunkach wyładowania jarzeniowego [1], po uprzednim ich wyżarzeniu w temperaturze 700°C w ciągu 2 godzin. Proces został przeprowadzony w czasie 4 godzin w atmosferze czystego azotu, przy ciśnieniach z przedziału 3-4hPa, w temperaturach 850°C i 900°C. Grubość wytworzonej warstwy azotkowej, o złożonej mikrostrukturze, TiN+Ti₂N+áTi(N) zawiera się pomiędzy 130-200µm.

Zmodyfikowana powierzchnia zapobiega możliwości przechodzenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża do otaczającego środowiska biologicznego. Ponadto uzyskana zostaje poprawa odporności stopu Ti-6AI-4V na zużycie poprzez tarcie [2].

Nakładanie podpowłok poprzedzono odtłuszczaniem w acetonie, a następnie w alkoholu etylowym absolutnym i trawieniem w HF. Podpowłoki krzemianowo-tytanowe nakładano metodą zol-żel z zolu, przygotowanego z al-koholowego roztworu (SiOC₂H₅)₄ oraz Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄. W wyniku przeprowadzonych prób za optymalne warunki nakładania podpowłoki przyjęto dwukrotne wynurzanie z międzyoperacyjnym suszeniem, a następnie wygrzewanie w atmosferze argonu w temperaturze 500°C.

Powłoki apatytowe nanoszono metodą elektroforezy z zawiesiny alkoholowej hydroksyapatytu (firmy Aldrich) stosując napięcia z przedziału 10-30V w czasie 10-30s. Po wysuszeniu próbki wygrzewano w temperach 500-750°C.

Termostatowanie próbek prowadzono w syntetycznym osoczu przez 30 dni w stałej temperaturze wynoszącej 37°C, wymieniając co 7 dni roztwór SBF.

Przygotowane typy próbek zestawiono w TABELI 1.

Wszystkie próbki poddano badaniom spektroskopowym w podczerwieni (spektrometr fourierowski BioRad: MIR-FTS60v,), rentgenowskim (dyfraktometr rentgenowski X'Pert firmy Philips; promieniowanie monochromatyczne CuKα, z wykorzystaniem zespołu optyki wiązki równoległej (GID), w skład którego wchodzą szczeliny Sollera oraz monochromator na wiązce ugiętej) i mikroanalizie rentgenowskiej, połączonej z mikroskopowymi obserwacjami morfologii powierzchni (mikroskop skaningowy JSM–5400 JEOL z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy LINK ISIS seria 300).

Dyskusja wyników

Analiza dyfraktogramów otrzymanych techniką GID, dzięki wydłużeniu drogi wiązki X w powłoce, pozwala na stwierdzenie obecności warstwy apatytowej na wysoko-krystalicznym podłożu metalicznym. Porównanie intensywności refleksów charakterystycznych dla apatytu hydroksylowego wskazuje, że osadzony apatyt jest fazą drobnokrystaliczną lub prawie amorficzną. Ilość osadzonego apatytu jest wyraźnie wyższa w przypadku wszystkich próbek z podpowłoką. Porównanie dyfraktogramów analogicznych próbek przed i po termostatowaniu wskazuje na wzrost grubości warstwy HAp po termostatowaniu (RYS.1 i 2) – na rentgenogramach surroundings. It significantly improves a wear resistance of titanium alloy [2].

Before underlayer depositing all the samples were treated by acetone, ethyl absolute alcohol and HF to remove the fat. Titanium-silica underlayers were deposited, using solgel method. The sol was prepared using alcohol solution of SiOC₂H₅)₄ and Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄. The best conditions of underlayer depositing, results from the series of experiments, were fixed as: double dipping (separated by drying in air) and heating in argon at 500°C.

Apatite layers were deposited using electrophoresis method from ethanol hydroxyapatite (Aldrich co.) suspension with 10-30V tension in 10–30s time. After drying in air the samples were heated in argon in the range of 500-750°C.

The samples were soaked in simulated body fluid during 30 days in constant temperature (37°C) The SBF solution was changed every 7 days.

The types of obtained samples are shown in TABLE 1.

The infrared spectroscopic measurements (fourier transform BioRad: MIR-FTS60v spectrometer), X-ray diffraction measurements (X-ray X'Pert Philips diffractometer with CuKαmonochromatic radiation, GID technique with special Soller slit and diffracted beam monochromator) and scanning microscope measurements (FEI/Philips JSM–5400 JEOL with EDX-EDAX scanning microscope with X-ray LINK ISIS 300 microanalyse detector) were performed for all the samples before and after SBF soaking.

Results and discussion

The extension of the beam way in the layer in the GID technique, enabled to detect the apatite layer on the high crystalline metal base. The analyse of hydroxyapatite peaks intensities showed that this phase is almost amorphous or very low crystalline. The amount of deposited apatite is surely higher for all samples with Ti-Si underlayer. The comparison of X-ray patterns of samples before and after SBF soaking indicated the growth of HAp layer thickness after the SBF soaking process (FIG.1 and 2). The ratio of metal base peaks intensity to apatite peaks intensity for the samples after SBF soaking is lower - the base is screened by HAp layer. The apatite origin from SBF soaking is more amorphous than the one from electrophoresis. The comparison of layers on the Ti6Al4V and nitrided Ti6Al4V bases showed the higher crystallinity of layer on nitride base but the layer after SBF soaking is probably thinner (the presence of peaks characteristic for titanic and nitride phase as well as apatite phase).

The analysis of IR spectroscopic spectra (FIG. 3) confirms the results of X-ray measurements. Effective depositing of apatite during electrophoresis is observed for all samples with Ti-Si underlayer. The bands characteristic for the P-O bond vibrations in apatite are more intensive in case of samples after SBF soaking, what confirm the growth of HAp



RYS.1. Dyfraktogram próbki o podłożu nieazotkowanym przed termostatowaniem (Npe). FIG.1. The X-ray pattern of Npe sample before SBF soaking

próbek po termostatowaniu intensywność refleksów związanych z podłożem w stosunku do intensywności refleksów charakterystycznych dla apatytu jest wyraźnie niższa, co świadczy o ekranowaniu podłoża przez warstwę HAp. Apatyt powstały w trakcie termostatowania jest bardziej amorficzny niż nałożony elektroforetycznie. Porównanie powłok na podłożach azotowanych i nieazotowanych wskazuje na wyższą krystaliczność tych pierwszych, przy czym warstwa narosła na podłożach azotowanych w trakcie termostatowania jest najprawdopodobniej cieńsza (na rentgenogramach obecne są wyraźne refleksy związane z podłożem –fazą tytanową i azotkową oraz charakterystyczne dla apatytu).

Analiza widm spektroskopowych w podczerwieni (RYS. 3) potwierdza wyniki badań rentgenograficznych. W procesie elektroforezy apatyt osadza się dobrze na wszystkich próbkach z podpowłoką Si-Ti. Pasma związane z drganiami P-O w apatycie są wyraźnie intensywniejsze dla próbek po termostatowaniu, co potwierdza przyrost apatytu

ш



RYS.2. Dyfraktogram próbki o podłożu nieazotkowanym po termostatowaniu (tNpe). FIG.2. The X-ray pattern of tNpe sample after SBF soaking.



RYS.3. Widma próbek z podpowłoką Si-Ti oraz powłoką osadzaną elektroforetycznie (HAp w etanolu) na azotkowanych i nieazotkowaych podłożach przed i po termostatowaniu.

FIG.3. FTIR spectra of samples with apatite layer (electrophoresis)before and after SBF soaking.



RYS.4. Mikroanaliza rentgenowska próbek przed i po termostatowaniu (Npe i tNpe). FIG.4. EDS microanalysis of Npe and tNpe samples before and after SBF soaking. w środowisku SBF. Charakterystyczna jest obecność na widmach pasm w zakresie 1400-1470cm⁻¹, wskazująca na obecność w osadzonym apatycie (zwłaszcza po termostatowaniu) pod-stawień węglanowych [3].

Przykładowe wyniki mikroanalizy rentgenowskiej przedstawiono na RYS.4. Intensywność pasm związanych z obecnością wapnia i fosforu jest znaczna dla wszystkich próbek z podpowłoką, a dominująca w przypadku próbek po termostatowaniu

(zwłaszcza na podłożu nieazotowanym). Należy zwrócić uwagę na obecność pików charakterystycznych dla Ti i Si, przy braku pików charakterystycznych dla Al, co świadczy o dość szczelnym pokryciu podłoża podpowłoką [4]. Mikroanaliza potwierdza również obecność węgla (jak wykazały badania FTIR - w postaci grup węglanowych). Obserwacja morfologii powierzchni z apatytem nałożonym elektroforetycznie wskazuje na powstawanie klasterów apatytowych, dosyć równomiernie rozmieszczonych na całej powierzchni próbki, natomiast apatyt węglanowy w trakcie termostatowania wydziela się w postaci kalafiorowatych wydzieleń, obfitych zwłaszcza dla próbek na nieazotowanym podłożu (RYS.5).

Wnioski

1. Osadzanie powłok fosforanowych wprost na podłożu Ti6Al4V jest mało efektywne. Efektywność procesu elektroforezy w znakomity sposób poprawia zastosowanie pośredniej, łączącej warstwy zolu - podpowłoki krzemianowo-tytanowej.

2. Porównanie wyników badań dla powłok otrzymanych w wyniku elektroforezy z zawiesiny HAP w etanolu, na podłożu azotowanym i nieazotowanym przed procesem termostatowania w SBF wskazuje, że powłoki na podłożu azotowanym są grubsze i najprawdopodobniej wykazują wyższą krystaliczność.

3. W wyniku termostatowania na powłokach otrzymanych w procesie elektroforezy z zawiesiny HAP w etanolu w sposób wyraźny następuje narastanie hydroksyapatytu, przy czym na stopie nieazotowanym warstwy narosłego apatytu wydają się być bardziej amorficzne i bardziej szczelne.

4. Apatyt osadzający się w procesie termostatowania jest apatytem hydroksylowo-węglanowym.

5. Azotowanie podłoża stopowego nie poprawia, ale też w znaczący sposób nie pogarsza osadzania HAP w trakcie termostatowania w SBF. Ze względu na poprawę właściwości mechanicznych i antykorozyjnych azotowanie stopu Ti6Al4V wydaje się być korzystnym sposobem modyfikowania powierzchni potencjalnych implantów.

Podziękowania

Praca jest finansowana z grantu KBN nr 3 T08C 054 30.

Piśmiennictwo

 A. Czyrska-Filemonowicz, T. Wierzchoń, et al. Inżynieria Biomateriałów 38-42 (2004) 42,

[2] S. Piscanec, L. Colombi Ciacchi et al., Acta Materialia 52 (2004) 1237



RYS.5. Morfologia powierzchni próbek Npe i tNpe. FIG.5. Morphology of Npe and tNpe sample layers. during this process. The presence of bands in the region of 1400-1470cm⁻¹ is very interesting – it indicate that the deposited apatite (especially the one deposited during SBF soaking) have carbonate substitutions [3].

The exemplary results of X-ray microanalysis are shown on the FIG.4. The intensity of peaks con-

nected with calcium and phosphorus are considerable for all samples with Si-Ti underlayer, and even dominant in case of samples after SBF soaking (especially for the samples without nitride layer).

It should be emphasis that the presence of peaks characteristic for Ti and Si and the absence of peaks characteristic for Al in the same time testifies rather hermetic depositing of metal base by Ti-Si underlayer [4]. X-ray microanalysis confirms the presence of carbon (in form of carbonate group – as was shown after FTIR results analyse) too. On the layer with the apatite deposited during electrophoresis process the apatite, rather regularly placed, can be observed on the SEM morphology image. The carbonate apatite is deposited in form of cauliflower area, plentiful for the samples without nitride layer (RYS.5).

Conclusion

1. Depositing of phosphate layers directly on the Ti6Al4V isn't very effective. The effectiveness of HAp depositing in electrophoresis process is higher when the Ti-Si sol underlayer is applied.

2. The comparison of the results obtained for the Ti6Al4V and nitrided Ti6Al4V bases saples with the Ti-Si underlayer and electrophoresis apatite layers before SBF soaking shows that the layers on nitride base are thicker and have higher crystallinity.

3. After the SBF soaking the growth of apatite layer is observed – for the nitride base samples the layer is not so hermetic but has higher crystallinity.

4. The apatite deposited during SBF soaking is a carbonate hydroxyapatite.

5. The nitrification of alloy titanium base don't improve but don't make worst the depositing of SBF during SBF soaking. Considering the improvement of mechanical and chemical properties the Ti6Al4V nitrification is a very good way of potentially bioactive implants surface modification.

Acknowledgements

This work is supported by Polish Committee for Scientific Research under grant no. 3 T08C 054 30.

References

[3] M. Rokita, M. Handke, A. Brożek, A. Adamczyk, W. Jastrzębski, Inżynieria Biomateriałów 47-53 (2005) 54,
[4] M. Rokita, A. Brożek M. Handke, J. Mol. Struct. 744-747 (2005) 589.

61

ZASTOSOWANIE METODY ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH (MES) DO WYBRANYCH ZAGADNIEŃ W PROJEKTOWANIU TYTANOWO-CERAMICZNYCH KORON PROTETYCZNYCH

STANISŁAW RYMKIEWICZ^{1*}, ZDZISŁAW BEREZNOWSKI²

 ¹ Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk,
 ² Akademia Medyczna w Gdańsku, Zakład Implantoprotetyki Stomatologicznej ul. Marii Skłodowskiej-Curie 3a, 80-210 Gdańsk,
 *E-mail: srymkiew@pg.gda.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 62-64]

Wprowadzenie

Zagadnienie wytwarzania koron protetycznych jest jedną z dynamicznie rozwijających się dziedzin we współczesnej stomatologii [1,2,3,4]. Dla uzyskania wysokiej jakości współczesnych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych włączono najnowsze osiągnięcia nauki z zastosowaniem numerycznych metod włącznie, między innymi metody elementów skończonych MES [1,5,6,7]. Rezultatem są niebywałe osiągnięcia technologii uzupełnień pełnoceramicznych wprowadzonej w ostatnich latach do praktyki stomatologicznej [8,9,10,11]. Próby wykorzystania metod numerycznych do oceny jakości konstrukcji dentystycznych trwają i ich rozwój jest ciągły.

Współcześnie, dynamicznie rozwijającym się działem protetyki stały się korony i protezy oparte na podbudowie ze złota galwanicznego, zapewniające wystarczającą wytrzymałość przy jednoczesnych wyjątkowo korzystnych cechach biozgodności i oddziaływaniu antybakteryjnym. Alternatywa dla stopów szlachetnych o wysokiej zawartości złota staje się tytan. Właściwości tytanu sprawiają, że on sam czy też w postaci stopów może być stosowany w protetyce. Problemy związane z technologią wytwarzania tytanowych konstrukcji protetycznych i napalaniem porcelany na tytan i jego stopy znalazły pozytywne rozwiązania [3,12,13], aczkolwiek wiele doniesień wskazuje na występowanie istotnie niższej adhezji porcelany do powierzchni stopów tytanu w porównaniu ze stopami złota czy złotem galwanicznym [14,15] Trwają badania w celu uzyskania wystarczająco silnych połączeń adhezyjnych pomiędzy tytanem i ceramiką [16].

Przeprowadzono symulacyjne badania komputerowe zachowania koron protetycznych tytanowo-ceramicznych w warunkach obciążeń zewnętrznych których celem była analiza naprężeń w materiale ceramicznym.

Numeryczne badania tytanowoceramicznych koron dentystycznych

Opracowano dwu wymiarowy model korony stomatologicznej zamocowanej na kikucie zęba, w którym określono obszary występowania poszczególnych materiałów. Geometria modelu korony stomatologicznej uwzględniała charakterystyczne karby strukturalne na siecznej, zakończeniach przyszyjkowych i wewnętrznej części czapeczki, modelując je poprzez promienie krzywizny. Tak określony model rozszerzono do geometrii 3D determinując grubość

FINITE ELEMENT METHOD (FEM) IMPLEMENTATION IN SOME CHOSEN AREAS IN DENTAL TYTANIUM-CERAMIC CROWN DESIGN

STANISŁAW RYMKIEWICZ^{1*}, ZDZISŁAW BEREZNOWSKI²

 ¹ Gdansk University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Science and Engineering, 11/12, G. Narutowicza Street, 80-952 Gdansk, Poland
 ² Medical University of Gdansk, Institute of Prosthetic Dentistry, 15, Tuwima Street, 80-210 Gdańsk, Poland
 *E-mail: srymkiew@pg.gda.pl

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 62-64]

Introduction

The issue of manufacturing dental crowns is one of dynamically developing areas of modern dentistry [1,2,3,4]. This dramatic development proves the importance of the subject to the health of human population. The most modern scientific achievements including numerical methods, including FEM finite elements method, have been applied in achieving present solutions [1,5,6,7]. The result includes great achievements in fully ceramic technology introduced in the dental practice in recent years [8,9,10,11]. Attempts to use numerical methods to assess the quality of the dental structures are in progress and their development continues.

Currently, a dynamically developed branch of dentistry concerns crowns and dentures based on galvanic gold basis, ensuring sufficient reliability/resistance with exquisitely beneficial biocompatibility features and antibacterial functioning within human organism. The properties of titanium make it possible that titanium itself or in the form of alloys may be applied in prosthodontia as an alternative for alloys with high gold content. Problems connected with the technology of manufacturing dental titanium structures and covering titanium and its alloys with porcelain have been positively solved [3,12,13], although there are many reports that indicate the danger of lower adhesion of porcelain to the surface of titanium alloys in comparison with gold and ceramics connections [14,15]. Research to find sufficiently strong adhesive connections of titanium and ceramics is in progress [16].

The author has conducted computer simulations of how dental titanium-ceramic crowns behave in external stress conditions.

Titanium-ceramic dental crowns numerical investigations

A two-dimensional model of a dental crown has been produced fixed on a tooth stump, where the areas of specific materials have been determined. The geometry of a dental crown model included the characteristic structural notches on a secant, cervix endings and internal part of the cap, modelling them with curvature radii. The model determined in this manner has been extended to 3D geometry by determining the depth of 5mm of the crown model. The surface weight applied on the blade of the tooth secant in order to

Materiał Material	Moduł Younga / Young module E[GPa]	Współczynnik Poissona / Poisson index v
1 – zębina / dentine	20	0,31
2 – tytanowa czapeczka korony / titanium crown cap	100	0,36
3 - porcelana przyszyjkowa / porcelain cervix zone	60	0,31
4 - porcelana siecznej / porcelain secant zone	60	0,31

TABELA 1. Własności materiałowe przyjęte do obliczeń MES. TABLE 1. The material values adopted for numeric computing.



RYS.1. Naprężenia rozciągające w części przyszyjkowej korony stomatologicznej: a) przy braku podparcia tytanowej czapeczki na kikucie opracowanego zęba, b) przy podparciu tytanowej czapeczki na kikucie opracowanego zęba.

FIG.1. Tensile stresses in the cervix endings of the dental crown: a) with the titanium cap not supported on the stump of the tooth in question, b) with the titanium cap supported on the stump of the tooth in question.

5 mm modelu korony. Zastosowano obciążenie powierzchniowe na ostrzu siecznej zęba, tak by symulowany nacisk dawał wypadkową siłę pod kątem 45° do osi głównej zęba. Przyjęte do obliczeń numerycznych wartości modułu Younga i współczynniki Poissona podano w TABELI 1.

Symulacje te pozwoliły na określenie przyczyn możliwych zniszczeń ceramiki w strefie przyszyjkowej (RYS.1a) oraz wskazanie działań, których efektem było by wyeliminowanie niebezpieczeństwa powstawania ubytków ceramiki.

Jednym za sposobów jest zmiana sposobu podparcia korony, tak by również czapeczka tytanowa uczestniczyła w przenoszeniu obciążeń na zębinę (RYS.1b).

Pierwotny, bardzo niekorzystny rozkład naprężeń w części przyszyjkowej ceramiki (RYS.1a) uległ znaczącej poprawie (RYS.1b) po zmianie sposobu podparcia czapeczki.

Wnioski

Analiza rozkładu naprężeń wykazała, że szczególnie duże spiętrzenia naprężeń powstają w częściach przyszyjkowych tytanowo-ceramicznej korony stomatologicznej. W przyszyjkowej części modelu występują największe naprężenia rozciągające, szczególnie niebezpieczne dla ceramiki nieodpornej na tego typu obciążenia. Mogą one stanowić przyczynę spękania i odprysków w części przyszyjkowej korony.

Wyniki symulacji komputerowej metodą MES wskazują, że niebezpieczeństwo powstania zniszczeń w ceramice przyszyjkowej można zmniejszyć poprzez zmianę sposobu podparcia korony, tak by opierała się ona na opracowanym zębie również tytanową czapeczką. simulate the stress has given the resultant force at the angle of 45° to the main axis of the tooth.

The values of Young module and Poisson index adopted for numeric computing have been shown in TABLE 1.

Those simulations have enabled to determine the possible causes of damage to ceramics in the cervix zone (FIG.1a) and to indicate those activities that would result in the elimination of the danger of disintegration/decrement of porcelain.

One of the ways includes the change of supporting the crown so that the titanium cap also participates in carrying loads applied to dentine (FIG.1b).

The original, very unfavourable distribution of loads in the cervix area of the ceramics (FIG.1a) has been improved significantly (FIG.1b) following the method of supporting the cap.

Conclusions

The analysis of stress distribution has shown that a particularly large concentration of stresses takes place in the cervix part of dental titanium-porcelain crown. The largest tensile stresses, particularly dangerous for ceramics not resistant to such stresses, take place in the cervix part of the model. They may constitute the cause of cracks and chipping in the cervix part of the crown.

The results of the computer simulation in accordance with the FEM method indicate that the danger of damages in the cervix part of ceramics may be decreased by the change in the way of supporting the crown to make it rest on the tooth in question also in the titanium cap part.

•••• Piśmiennictwo

References

[1] Kenneth J. Anusavice: Phillips' science of dental materials. Elsevier Science (USA) 2003.

[2] Craig R., Powers J., Wataha J.: Materiały stomatologiczne. Wrocław: Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner 2000.

[3] Gołębiewska M.: Materiałoznawstwo protetyczne – skrypt dla studentów Oddziału Stomatologii Wydziału Lekarskiego AMB. Praca zbiorowa: Akademia Medyczna w Białymstoku 2003.

[4] Spiechowicz E.: Protetyka stomatologiczna – podręcznik dla studentów stomatologii. Warszawa: PZWL 2000.

[5] Kierklo A.: Koncepcje analizy wytrzymałości tkanek zęba i wypełnień w wybranych przypadkach klinicznych metodami numerycznymi. Rozprawa habilitacyjna. Akademia Medyczna w Białymstoku, Zakład Stomatologii Zachowawczej, Białystok, 2002.

[6] Łodygowski T., Kąkol W.: Metoda elementów skończonych w wybranych zagadnieniach mechaniki konstrukcji inżynierskich. Skrypt Politechniki Poznańskiej, Nr 1779, Poznań, 1994 [http://www.ikb. poznan.pl/zaklady/komp /dydaktyka/materialy/skrypt.html].

[7] Dobosz A., Panek H., Dobosz K.: Zastosowanie metody elementów skończonych do analizy naprężeń w twardych tkankach zębów. Dental and Medical Problems, nr 42, 4, 2005 [http://www. stom.am.wroc.pl/dmp/].

[8] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

.

[9] Szczyrek P., Okoński P.: Systemy ceramiczne bez podbudowy metalowej. Protetyka Stomatologiczn, tom LI, nr 6, listopad – grudzień 2001.

[10] Kamińska A., Karasiński A., Kurkowska J.: Ocena kliniczna koron Procera® All-Ceram – obserwacje dwuletnie. Protetyka Stomatologiczna, tom LIV, nr 1, styczeń- luty 2004.

[11] Szczyrek P.: Struktura i właściwości mechaniczne materiałów ceramicznych w aspekcie wykonawstwa stałych jednolicie ceramicznych uzupełnień protetycznych. Protetyka Stomatologiczna, tom LII, nr 5, wrzesień- październik 2002.

[12] Raszewski Z.: Stopy Metali. Technika Dentystyczna, nr 2/06, 2006.

[13] Protetyka Stomatologiczna: Korony i Mosty. Praca zbiorowa pod redakcją B. Koeckiej. Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2000.

[14] Suansuwan N., Swain M.V.: New approach for evaluating metal-porcelain interfacial bonding. Int. J. Prostodont. 1999 Nov-Dec; 12(6): 547-552

[15] Homann F., Waddell J.N., Swain M.V.: Influence of water, loading rate and bonder on the adhesion of porcelain to titanium.J. Dent. 2006 Aug.; 34(7): 485-490

[16] Al Hussaini I., Al Wazzan K.A.: Effect of surface treatment of bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. J. Prosthet. Dent. 2005 Oct.; 94(4): 350-356.

WPŁYW SPOSOBU WPROWADZANIA NANOKRZEMIONKI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW CERAMICZNO – POLIMEROWYCH STOSOWANYCH NA WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

Joanna Siejka–Kulczyk^{1°}, Monika Biernat², Małgorzata Lewandowska¹

 ¹ Politechnika Warszawska, Instytut Inżynierii Materiałowej ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
 ² Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Koszykowa 75, 00-671 Warszawa
 *E-Mail: JSIEJKA@INMAT.PW.EDU.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 64-66]

Wprowadzenie

Kompozyty ceramiczno – polimerowe charakteryzują się brakiem ujemnego wpływu na zdrowie człowieka oraz zadowalającą estetyką. Są więc perspektywicznymi materiałami do zastosowań jako stałe wypełnienia stomatologiczne. Ich podstawowymi wadami są skurcz polimeryzacyjny oraz niezadowalające właściwości mechaniczne. W celu poprawy tych właściwości stosuje się nanowypełniacze [1]. Problemami związanymi z aplikacją nanoproszków są uzyskanie ich jednorodnego rozmieszczenia w osnowie polimerowej oraz zwilżalności przez fazę organiczną.

THE INFLUENCE OF NANOSILICA INTRODUCING METHOD ON SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES INTENDED FOR DENTAL FILLINGS

Joanna Siejka–Kulczyk^{1*}, Monika Biernat², Małgorzata Lewandowska¹

¹Warsaw University of Technology, Faculty of Material Science and Engineering, 141, Woloska Street, 02–507 Warsaw, Poland ²Warsaw University of Technologvy, Faculty of Chemistry, 75, Koszykowa Street, 00–671 Warsaw, Poland *e-mail: jsiejka@inmat.pw.edu.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 64-66]

Introduction

Ceramic – polymer composites have a great advantage in that they have no negative influence on human health and, at the same time, ensure satisfactory aesthetics. For this reason they are considered to be prospective materials in dentistry for the application as dental fillings. The most important disadvantages of these materials are polymerization shrinkage and unsatisfactory mechanical properties. These properties can be improved by introducing nanofillers [1].

Difficulties encountered when using nanopowders are their non - uniform distribution in the polymer matrix and their poor wettability by the organic phase.

W prowadzonych badaniach określono wpływ sposobu wprowadzania nanonapełniacza do kompozytu na jego wytrzymałość na zginanie oraz mikrotwardość. Zastosowanym nanoproszkiem jest handlowa nanokrzemionka o średniej wielkości cząstek 40nm (firmy Degussa). Porównano 2 rodzaje stosowanej osnowy: powszechnie używaną mieszaninę żywic akrylowych 52wag.% bis–GMA i 48wag.% TEGDMA oraz żywicę uretanowo–metakrylową.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano kompozyty wytworzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej oraz Instytutem Szkła i Ceramiki w Warszawie. Materiały składały się z 400bj.% fazy organicznej i 600bj.% fazy nieorganicznej. W skład fazy ceramicznej wchodziły: szkło o symbolu K3M i średniej wielkości cząstek ~ 5µm (50 bj.% kompozytu) opracowane i wytworzone przez Instytut Szkła i Ceramiki oraz nanokrzemionka o średniej wielkości cząstek 40nm (100bj.% kompozytu) wyprodukowana przez firmę Degussa. Skład szkła K3M podano w TABELI 1.

Zastosowano 2 rodzaje żywicy: powszechnie stosowaną mieszaninę żywic akrylowych bis – GMA z TEGDMA [2] oraz nowo opracowaną na Wydziale Chemicznym PW żywicę uretanowo–metakrylową.

Nanonapełniacz wprowadzono do osnowy polimerowej dwoma sposobami:

1-nanokrzemionkę wymieszano z napełniaczem K3M, a następnie tak przygotowaną mieszaninę połączono z monomerem,

2–nanokrzemionkę wprowadzono do monomeru, a następnie napełniacz K3M dodano do monomeru zawierającego nanonapełniacz.

Dla wytworzonych kompozytów określono wytrzymałość na zginanie Rf oraz mikrotwardość HV0,2. Wytrzymałość na zginanie oceniano na podstawie próby trójpunktowego zginania, która przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej q - test firmy MTS. Próbki zginano z szybkością 0,75mm/min (ISO 4049). Próbę powtórzono 10 razy dla każdego z materiałów. Mikrotwardość mierzono pod obciążeniem 200G, trwającym 15s. Pomiarów dokonano za pomocą mikrotwardościomierza firmy Zwick/ Roell. Dla każdej z próbek wykonano 11 odcisków. Próbki do próby zginania utwardzono w formach o wymiarach 25x2x2mm. Czas utwardzania wynosił: 120s - dla nowo opracowanej żywicy uretanowo-metakrylowej oraz 240s - dla powszechnie stosowanej mieszaniny żywic akrylowych bis-GMA z TEGDMA). Próbki do pomiarów mikrotwardości szlifowano na papierze ściernym 500 oraz polerowano na pastach diamentowych o różnej wielkości cząstek.

Wyniki badań

Zaobserwowano, że sposób wprowadzania napełniacza nie ma wpływu na łatwość łączenia fazy ceramicznej z polimerową.

RYSUNKI 1 i 2 przedstawiają wpływ sposobu wprowadzania nanokrzemionki na wytrzymałość na zginanie oraz mikrotwardość o dwóch rodzajach osnowy. Można zauważyć, iż właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów silnie zależą od rodzaju zastosowanej żywicy. Kompozyty na osnowie żywicy uretanowo – metakrylowej wykazują lepszą wytrzymałość na zginanie Rf (RYS.1) i ponad dwukrotnie wyższą mikrotwardość HV0,2 (RYS.2). Sposób wprowadzania nanonapełniacza ma niewielki wpływ na właściwości badanych materiałów. W przypadku kompozytów na osnowie żywic bis – GMA i TEGDMA lepsze

SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃	AI_2O_3
50	33	9	8

TABELA 1. Skład chemiczny napełniacza K3M (wag.%).

TABLE 1. Chemical composition of K3M glass.

This study was concerned with examining how the nanosilica introduced into the filling affects the flexural strength (Rf) and microhardness (HV0,2) of the ceramic – polymer composites. Nanosilica used in the experiments had a 40 nm average particle size (delivered by the Degussa Co). The matrix was composed of the commonly used mixture of the bis–GMA acrylic resin (52 vol. %) and the TEGDMA acrylic resin (48vol.%), or the urethane–methacryl resin. The properties of the matrices of these two types were compared.

Materials and methods

The composites developed by the Faculty of Material Science and Engineering in cooperation with the Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, and the Institute of Glass and Ceramic (Warsaw) were tested. They contained 60vol.% of the inorganic phase and 40vol.% of the organic phase.

The materials examined contained 50vol.% of the K3M glass filler with an average particle size of ~ 5μ m (designed and fabricated by the Institute of Glass and Ceramic) and 10vol.% of nanosilica with the 40nm average particle size (manufactured by the Degussa company). The composition of K3M glass is given in TABLE 1.

Two kinds of acrylic resin were used: the commonly used mixture of bis–GMA resin and TEGDMA resin [2], or a urethane–methacryl resin.

Nanosilica was introduced using the two methods:

1-nanosilica blended with the K3M filler, than the mixed fillers introduced into the monomer

2-nanosilica introduced into the monomer, than the K3M filler added to the monomer – nanofiller blend

The composite, based on the mixture of the bis–GMA and TEGDMA resins, was cured for 240s, whereas the composite based on the urethane–methacryl resin - for 120s.

The composites were examined for flexural strength and microhardeness HV0,2. The flexural strength was determined by the three – point bend tests using an MTS Q – test machine. The specimens sized at 25x2x2mm were subjected to bend tests at a strain rate of 0,75 mm/min according to the ISO Standard (ISO – 4049). Ten measurements per each material were made. The micro–hardness was measured using a Zwick hardness tester equipped with a square based pyramidal Vickers' diamond indenter under a load of 200G for 15s (eleven indentations per state). Prior to the micro–hardness measurements, the specimens were ground with a 500 grit abrasive paper and then polished using diamond pastes with various particle sizes.

Results

The method of introducing nanosilica appears to have no effect on the effectiveness of blending the organic and inorganic phases.

FIGURES 1 and 2 show how the nanosilica introducing method affects the flexural strength and microhardeness of the composites based on the two kinds of resins. It can be seen, that the mechanical properties of the composites strongly depend on the kind of the resin. The composites



RYS.1. Wpływ sposobu wprowadzania nanokrzemionki na wytrzymałość na zginanie kompozytu na osnowie: a) mieszaniny żywic bis–GMA i TEGDMA, b) nowo opracowanej żywicy uretanowo–metakrylowej.

FIG.1. Influence of the nanosilica introducing method on the flexural strength (Rf) of the composites based on: a) mixture of bis–GMA and TEGDMA resins, b) urethane - methacryl resin.

właściwości wytrzymałościowe wykazuje materiał, w przypadku którego nanokrzemionkę wprowadzono sposobem nr 1. Różnica wytrzymałości na zginanie jest niewielka i wynosi około 7%. Dla kompozytów z osnową uretanowo – metakrylową lepszą wytrzymałość na zginanie uzyskuje się wprowadzając nanokrzemionkę sposobem 2. Różnica wytrzymałości na zginanie wynosi 13%. Wartości mikrotwardości świadczą o nieznacznej przewadze metody 1.

Podsumowując można stwierdzić, że sposób wprowadzania nanokrzemionki ma niewielki wpływ na właściwości mechaniczne materiałów. Na tej podstawie można przypuszczać, że jednorodność struktury kompozytów jest porównywalna i nie zależy od metody dodawania nanowypełniacza. Zastosowanie nowej żywicy uretanowo – metakrylowej pozwala na wytworzenie materiałów o lepszych właściwościach mechanicznych, co stwarza szansę opracowania nowych kompozytów na stałe wypełnienia stomatologiczne.

Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant R08 027 01).



RYS. 2. Wpływ sposobu wprowadzania nanokrzemionki na mikrotwardość HV0,2 kompozytu na osnowie: a) mieszaniny żywic bis–GMA i TEGD-MA, b) nowo opracowanej żywicy uretanowo – metakrylowej

FIG.2. Influence of the nanosilica introducing method on the microhardeness (HV0.2) of the composites based on: a) mixture of bis–GMA and TEGDMA resins, b) urethane–methacryl resin.

based on the urethane–methacryl resin exhibit better flexural strength Rf (FIG.1) and their microhardness HV0.2 is more than doubled (FIG.2). The nanosilica introducing method has little influence on the mechanical properties of the materials. In the case of composites based on the mixture of the bis–GMA and TEGDMA resins, better properties are shown by the materials with the nanofiller introduced using method 1. The difference in flexural strength is very small – about 7%. In the composites based on the urethane–methacryl resin, better flexural strength can be obtained with nanosilica introduced by method 2. The difference in flexural strength between the two methods is here about 13%. The measured values of the microhardness suggest that the introducing method 1 is slightly better than method 2.

Summing up, we can say that the nanosilica introducing method has little influence on the mechanical properties of the composites and hence we may suppose that the homogeneity of the composites is comparable and does not depend on this method. The use of the new urethanemethacryl resin ensures better mechanical properties of the materials, and gives the chance of developing new composites for dental fillings.

Acknowlegment

....

This work was financially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education (Grant No R08 027 01).

Piśmiennictwo

[1] N. Moszner, U. Salz: Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 568 – 569

References

[2] J. Siejka – Kulczyk, M. Lewandowska, K. J. Kurzydłowski: Polimery 51 (2006) 743

BI MATERIAC
BIOMATERIAŁY NA BAZIE KOLAGENU I HYDROLIZATÓW ELASTYNY MODYFIKOWANE PROMIENIOWANIEM UV

J.Skopińska-Wiśniewska^{1*}, A.Sionkowska¹, R.Joachimiak², A.Kaźnica², T.Drewa², K.Bajer³, J. Dzwonkowski³

 ¹ UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA, WYDZIAŁ CHEMII, UL. GAGARINA 7, 87-100 TORUŃ,
 ² UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA, COLLEGIUM MEDICUM, UL. KARŁOWICZA 24, 85-092 BYDGOSZCZ
 ³ INSTYTUT PRZETWÓRSTWA TWORZYW SZTUCZNYCH "METALCHEM", UL. MARII SKŁODOWSKIEJ-CURIE 55, 87-100 TORUŃ
 *E-MAIL: JOANNA@CHEM.UNI.TORUN.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 67-69]

Wstęp

Kolagen i elastyna to podstawowe białka tkanki łacznej. Szczególnie obficie występują w tkankach narażonych na duże obciążenia mechaniczne, takich jak wiązadła, kości, naczynia krwionośne skóra i płuca. Kolagen zapewnia narządom i tkankom wytrzymałość, natomiast elastyna elastyczność [1]. Kolagen cechuje niska immunogenność, dobre właściwości hemostatyczne oraz niewielka tendencja do powodowania odczynów zapalnych. Podobnie jak elastyna jest nietoksyczny i biodegradowalny. Oba biopolimery są łatwo dostępne i stanowią dobre podłoże dla wzrostu komórek [2-4]. Te właściwości pozwalają uznać oba białka za dobry surowiec do produkcji materiałów o potencjalnych zastosowaniach medycznych. Obecnie na rynku dostępne są biomateriały na bazie kolagenu, jednak elastyna jest rzadko wykorzystywana [1]. Głównym problemem w pracy i komercyjnym zastosowaniu elastyny jest jej wysoka nierozpuszczalność spowodowana występowaniem dużej ilości wiązań sieciujących. Z tego względu zastosowano w badaniach hydrolizaty elastyny, jako surowiec bardziej użyteczny dla aplikacji biomedycznych.

Celem pracy było zbadanie właściwości mechanicznych oraz biologicznych nowych materiałów opartych na kolagenie i hydrolizatach elastyny oraz określenie wpływu promieniowania ultrafioletowego jako czynnika modyfikującego i sterylizującego powierzchnię próbek.

Materiały i metodyka badań

Roztwór kolagenu ze ścięgien ogonowych młodych szczurów w 0,1M kwasie octowym został sporządzony w naszym laboratorium zgodnie z wcześniej opisaną metodyką [4].

Nierozpuszczalną elastynę uzyskano oczyszczając aorty świńskie metodą Lansing'a. Aorty zostały pozbawione otaczających tkanek i następnie odtłuszczone przez ekstrakcję w etanolu, mieszaninie etanolu i eteru oraz w eterze. Tkankę umieszczono w 0,1M roztworze NaOH i ogrzewano przez 50 min do temperatury 95°C. Otrzymany materiał rozdrobniono w ciekłym azocie.

Proszek elastynowy (1g) poddano hydrolizie w mieszaninie 50ml tert-butanolu i 50ml 1M KOH w czasie 48h w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór zneutralizowano kwasem octowym i zdjalizowano względem wody dejonizowanej.

THE MODIFICATION OF NEW COLLAGEN –ELASTIN HYDROLYSATES BIOMATERIALS BY ULTRAVIOLET IRRADIATION

J.Skopińska-Wiśniewska^{1*}, A.Sionkowska¹, R.Joachimiak², A.Kaźnica², T.Drewa², K.Bajer³, J. Dzwonkowski³

 ¹ Nicolaus Copernicus University, Faculty of Chemistry, 7, Gagarina Street, 87-100 Torun, Poland,
 ² Nicolaus Copernicus University, Collegium Medicum, 24 Karlowicza Street, 85-092 Bydgoszcz, Poland
 ³ Institute for Plastics Processing, Marii Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Torun, Poland
 *E-mail: Joanna@chem.uni.torun.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 67-69]

Introduction

Elastin and collagen are a structural proteins in animals where they are the main components of connective tissues. They are particularly abundant in load-bearing tissues such as ligaments, bones, arteries, skin and lung. Collagen provides a tensile strength whereas elastin gives elasticity to organs and tissues [1]. Collagen exhibits low antigenicity, low inflammatory and cytotoxic responses, good hemostatic properties and controllable biodegradability. Elastin is nontoxic and has the molecular architecture that is inherent in natural tissues. The both biopolymers are readily available and promote cell growth [2-4]. These properties points out that collagen and elastin are a good candidates for production of materials for many potential medical applications. Few products based at collagen are commercially applied, however, elastin is rarely used in bioimplants [1]. The main limitation in work with elastin is a extremely high insolubility caused by presence of crosslinkages - desmosine and isodesmosine. For this reason elastin hydrolysates were used in our investigations as a more useful for biomedical applications. A good way for obtaining new materials can be a preparation of a mixture of collagen and elastin hydrolysates as a valuable alternative for synthetic biomaterials.

The aim o this work was to study the mechanical properties and biocompatibility of new biomaterials performed on collagen and elastin hydrolysates. The influence of ultraviolet light, as a factor which modify the properties and sterilize the surface of the material, was also investigated.

Materials and methods

.

The solution of collagen from tail tendons of young albino rats in 0,1M acetic acid was obtained in our laboratory [4].

Insoluble elastin was purified from pig aortas by Lansing's method. Pig's aorta was cleaned from adhering tissues and de-fatted by sequential extractions in ethanol, mixture of ethanol/ether (50/50) and ether. The tissue was placed in 0.1M NaOH and heated to 95°C for 50 minutes. Dry material was minced in liquid nitrogen [5].

Elastin powder (1g) was hydrolysed in a mixture of 50ml of tert-butanol and 50ml of 1M KOH for 48h at room temperature. The resulting solution was neutralised with acetic acid and then dialysed against deionised water .

Protein blends were prepared by mixing of collagen and elastin hydrolysates solutions in appropriate weight ratios (95:/5, 75/25, 50/50).

67

Mieszaniny białek otrzymano przez zmieszanie roztworów kolagenu i hydrolizatów elastyny w odpowiednich stosunkach wagowych (95:/5, 75/25, 50/50).

Cienkie filmy otrzymano przez wylanie roztworów na wypoziomowane płytki szklane i odparowanie rozpuszczalnika.

Próbki napromieniano wysokociśnieniową lampą rtęciową, Philips TUV-30, emitującą głównie światło o długości fali 254nm, w powietrzu, w temperaturze pokojowej w odległości 5cm od źródła. Intensywność promieniowania zmierzono przy pomocy IL 1400A Radiometer (International Light, USA) i wynosiła 2 W/m².

Właściwości mechaniczne takie jak naprężenie zrywające i wydłużenie względne zmierzono przy użyciu aparatu TIRAtest 27025.

Do badań użyto linię transformowanych fibroblastów mysich 3T3. Komórki hodowano w sterylnych butelkach hodowlanych o powierzchni wzrostu 25 cm² i 12-dołkowych płytkach hodowlanych firmy Greiner (Niemcy). Do hodowli linii 3T3 użyto medium DMEM/Ham's F12 z dodatkiem 10% surowicy wołowej (FBS), amfoterycyny B (5µg/ml) oraz penicyliny/streptomycyny z L-glutaminą (100U/ml/100µg/ml). Hodowlę prowadzono w temperaturze 37°C w atmosferze 5% CO₂.

Do oznaczenia żywotności i proliferacji komórek 3T3 na matrycach z kolagenu/elastyny, komórki posiano na płytki 12-dołkowe w ilości 2.5x10⁴ kom/dołek. Komórki hodowano przez 7 dni, a następnie usuwano medium i przeprowadzano test MTT.

Wyniki i dyskusja

Zależność naprężenia zrywającego (UTS), i wydłużenia przy zerwaniu od czasu napromieniania przedstawiono na RYSUNKACH 1 i 2. Nienaświetlany kolagen wykazuje najwyższą wartość UTS i wydłużenia względnego spośród badanych próbek. Parametry te maleją dla filmów z kolagenu i mieszaniny kolagen/elastyna 95/5 wraz wydłużeniem czasu naświetlania, podczas gdy w przypadku filmów o wyższej zawartości elastyny obserwuje się wzrost UTS po 2h napromieniania. Prawdopodobnie jest to związane z powstawaniem wiązań sieciujących pomiędzy cząsteczkami Wartość wydłużenia względnego dla mieszanin początkowo znacznie maleje, by po dłuższym naświetlaniu (2h, 4h) wzrosnąć. Filmy o wysokiej zawartości hydrolizatów elastyny



RYS.1. Zależność naprężenia zrywającego od czasu naświetlania dla filmów z kolagenu i mieszanin z hydrolizatami elastyny.

FIG.1. The dependence of tensile strength of collagen and collagen/elastin hydrolysates films before and after UV irradiation.

Protein films were obtained by solvent evaporation from solutions poured onto glass plates.

The samples were irradiated in air at room temperature at a distance of 5cm from the light source, using a mercury lamp, Philips TUV-30, which emits light mainly at a wavelength of 254nm. The intensity of radiation, measured using an IL 1400A Radiometer (International Light, USA), was 2 W/m².

The mechanical properties as ultimate tensile strength and ultimate percentage elongation have been investigated by TIRAtest 27025.

3T3 cell line was used in experiment. Cells were grown in sterile tissue culture plastics from Greiner (Germany) with growth surface 25 cm² or 12-well plates. Cells were cultured in medium which contained Dulbecco's Modification of Eagle's Medium (DMEM) and Ham's F12 Medium (3:1). DMEM/Ham's F12 medium was supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS), amfotericin B (5µg/ml), penicillin/streptomycin+L-glutamine (100U/ml / 100µg/ml). DMEM/Ham's F12 medium, fetal bovine serum (FBS) and antibiotics solution were obtained from PAA (Austria). Cells were cultured at 37°C in a humidified atmosphere comprising of 5% CO₂ and 95% air.

To investigate the viability and proliferation 3T3 cells on collagen/elastin matrices cells were seeded on 12-well plates at a density of 2.5x10⁴ per well. Cells grew in complete medium for 7 days. Then culture medium was removed and MTT assay was performed.

Results and disscusion

The dependence of ultimate tensile strength, UTS, and ultimate percentage of elongation on the UV irradiation time are shown on FIGURE 1 and 2, respectively. UTS and ultimate percentage of elongation for collagen is better than for blends. Both parameters decrease for collagen and collagen/ elastin 95/5 films after UV irradiation, whereas UTS of films with higher content of elastin hydrolysates increase after 2 hours of irradiation. It may suggest that ultraviolet light initiate crosslinking reaction between collagen and elastin hydrolysates. The ultimate percentage elongation for blends is lower after irradiation, however after 2 hours of exposition on UV light increase of this value is observed. Films with



RYS.2. Zależność wydłużenia przy zerwaniu od czasu naświetlania dla filmów z kolagenu hydrolizatami elastyny.

FIG.2. The dependence ultimate percentage elongation and collagen/elastin hydrolysates films before and after of collagen and collagen/ elastin hydrolysates films before and after UV irradition. (powyżej 50%) są zbyt kruche, by mogły zostać komercyjnie wykorzystane.

W celu oceny właściwości biologicznych filmów z kolagenu, hydrolizatów elastyny i mieszanin przeprowadzono na nich badanie wzrostu komórek 3T3. Komórki hodowane na nienaświetlanych próbkach przez tydzień wykazywały kształt kulisty, co świadczy o braku powinowactwa do powierzchni badanych materiałów. Na podstawie wyników testów MTT, przedstawionych na RYSUNKU 3, uznano je za martwe. Przy kontakcie z filmami napromienianymi morfologia komórek była podobna do obserwowanej w próbie kontrolnej. Dla filmów po 1h naświetlania obserwuje się znaczący wzrost przeżywalności komórek. Najlepsze



RYS. 3. Ocena przeżywalności komórek 3T3 na filmach z kolagenu, elastyny i mieszanin przed i po naświetlaniu za pomocą testu MTT.

FIG.3. The MTT assay testing 3T3 cells viability on collagen, elastin and collagen/elastin films before and after UV irradiation after one week.

rezultaty otrzymano dla próbek kolagen/elastyna 75/25.

Wnioski

Na podstawie badań stwierdzono, że promieniowanie UV jest odpowiednim czynnikiem modyfikującym dla filmów kolagenowo-elastynowych. Wprawdzie obserwuje się niewielkie pogorszenie właściwości mechanicznych takich jak UTS i wydłużenie przy zerwaniu, jednak bikompatybilność znacząco rośnie.

Conclusion

for collagen/elastin 75/25 films.

Our study demonstrated that UV irradiation is a good factor for modification of collagen/elastin films. Although mechanical properties as UTS and elongation at break slightly decrease after irradiation, but significant increase of biocompatibility is observed.

References

To assess the biological per-

(data not showed). MTT results

are presented on FIGURE 3. Cells

seeded on non-irradiated films

were considered as non viable.

After 1 hour of irradiation of the

samples a significant increase of

viability of cells is observed. The

highest absorbances are observed

[4] A.Sionkowska, J. Skopinska, M. Wisniewski, A. Leznicki, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 2007, Vol. 86, 186-191

[5] T. B. W. N.T. Sosokel, L.B. Sandberg, Methods of Enzymology 144 (1987) 196-214.

Piśmiennictwo

[1] W.F.Daamen, H.Th.B van Moerkerk, T. Hafmans, L. Buttafoco, A.A. Poot, J.H. Veerkamp, T.H. van Kuppevelt, Biomaterials 2003, Vol. 24, 4001-4009

[2] J.Habermehl, J. Skopinska, F. Boccafoschi, A. Sionkowska, H. Kaczmarek, G. Laroche, D. Mantovani, Macromolecular Bioscience 2005, Vol. 5, 821-828

[3] A.Sionkowska, J. Skopinska, M. Wisniewski, A. Leznicki, J. Fisz, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 2006, Vol. 85, 79-84

KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

A.CWALIŃSKA, M.SZAFRAN*, G. ROKICKI, M. BIERNAT

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, UL. NOAKOWSKIEGO 3, 00-664 WARSZAWA, POLSKA *E-MAIL: SZAFRAN@CH.PW.EDU.PL

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem nowych materiałów kompozytowych do zastosowań stomatologicznych. Jednym ze składników fazy organicznej był nowy, rozgałęziony monomer uretanowo-metakrylowy UM1. Charakteryzuje się on ponad cztery razy mniejszym skurczem polimeryzacyjnym w porównaniu do powszechnie stosowanej w stomato**CERAMIC-POLYMER COMPOSITES FOR DENTAL** APPLICATION

A.CWALIŃSKA, M.SZAFRAN*, G. ROKICKI, M. BIERNAT

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF CHEMISTRY, 3, NOAKOWSKIEGO STREET, 00-664 WARSAW, POLAND *E-MAIL: SZAFRAN@CH.PW.EDU.PL

Abstract

This paper presents results of research on obtaining new composite materials for dental application. One of the components of organic phase is new, branched UM1 urethane-methacrylic monomer. The monomer shows over four times lower polymerization shrinkage in comparison to commonly used in dentistry Bis-GMA - based resin. Applied inorganic fillers logii żywicy opartej na monomerze Bis-GMA. Wypełniacz stanowiły ceramiczne proszki krzemionkowe, których udział był stały i wynosił 60%obj. kompozytu, w tym 10 % obj. nanokrzemionki. Proszki wprowadzano do kompozycji żywic, w których zmieniano stosunek wagowy mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA do żywicy UM1. Badania wykazały, że dodatek żywicy UM1 pozwala na uzyskanie kompozytów o większej twardości i większej wytrzymałości na zginanie w porównaniu do kompozytów opartych na Bis-GMA.

Słowa kluczowe: kompozyty stomatologiczne, kompozyty ceramiczno-polimerowe, żywica uretanowo-metakrylowa, skurcz polimeryzacyjny

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 69-73]

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój technik stomatologicznych oraz wzrastające oczekiwania pacjentów determinują nowe podejście do sztuki leczenia zębów. Dąży się do osiągnięcia parametrów wytrzymałościowych wypełnień dorównujących właściwościom amalgamatów oraz zapewnienia biozgodności materiału z naturalnymi tkankami zęba [1-5].

Przeważająca liczba fotoutwardzalnych kompozytów do zastosowań stomatologicznych bazuje na monomerze metakrylowym Bis-GMA. Oprócz wielu zalet, takich jak mała lotność, relatywnie mały skurcz polimeryzacyjny, mały współczynnik dyfuzji i dobra adhezja do twardych tkanek zęba, Bis-GMA posiada również wady - bardzo dużą lepkość, małą konwersję grup winylowych w czasie polimeryzacji oraz zwiększoną chłonność wody [6]. Wady te wynikają z budowy chemicznej tego monomeru, a dokładnie są efektem obecności grup hydroksylowych. W związku z tym Bis-GMA stosuje się w połączeniu z monomerami o mniejszej lepkości, tzw. reaktywnymi rozcieńczalnikami (monomerami rozcieńczającymi). Obecnie w tym celu używa się TEGDMA - dimetakrylanu glikolu trietylenowego, który zmniejsza lepkość żywicy i zwiększa konwersję grup winylowych, jednakże powoduje wzrost skurczu polimeryzacyjnego.

Artykuł prezentuje wstępne wyniki badań nad wpływem dodatku nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na niektóre parametry kompozytów stomatologicznych, takie jak mikrotwardość oraz wytrzymałość na zginanie. Praca obejmuje również porównanie otrzymanych wartości z parametrami kompozytów na bazie żywicy złożonej z monomerów metakrylowych - Bis-GMA i TEGDMA.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach zastosowano proszki ceramiczne składające się z krzemionki. Mikroproszek ceramiczny (99,5% wag. SiO₂), o średniej wielkości ziarna ok.5µm oraz gęstości wynoszącej 2,38g/cm³, przygotowano w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego PW. Nanowypełniaczem była silanizowana nanokrzemionka

ÇH,

R709, DEGUSSA, o średniej wielkości ziarna 40nm i gę- H2C=C-C-C-C-CH2CH-CH2CO stości równej 2,20g/cm³.

Fazę organiczną stanowiły

eteru diglicydowego bisfenolu A, ALDRICH o wzorze (I) • TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego, ALDRICH, o wzorze (II)

consisted of silica powders, which total content was kept constant and amounted up to 60vol.% of composite, while nanofiller amount was 10 vol.%. Ceramic powders were added to mixture of resins, in which weight ratio of Bis-GMA/TEGDMA composition to UM1 resin varied. Results prove that UM1 resin additive allows obtaining composites distinguished by increased hardness and flexural strength in comparison to those based on Bis-GMA monomer.

Keywords: dental composites, ceramic-polymer composites, urethane-methacrylic resin, polymerization shrinkage

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 69-73]

Introduction

Dynamic development of dental techniques and increasing expectations of patients determine new approach to craft of dentistry. Achieving strength parameters comparable to those of amalgams and biocompatibility assurance to tooth tissues is brought into particular attention [1-5].

Majority of photocurable dental composites is based on Bis-GMA methacrylic monomer. Apart from many advantages, such as low volatility, relatively low polymerization shrinkage, low diffusion coefficient and good adhesion to tough tooth tissues, Bis-GMA has also some disadvantages - high viscosity, low vinyl groups conversion under ambient polymerization conditions and water uptake capacity [6]. Those shortcomings result from chemical structure of this monomer and precisely are an effect of the presence of hydroxyl groups. Therefore Bis-GMA is applied with addition of reactive diluents (diluting monomers). Nowadays for that purpose triethylene glycol dimethacrylate - TEGDMA is used. Though an addition of TEGDMA decreases the viscosity of resin and increases conversion of vinyl groups, it still causes an increase of polymerization shrinkage.

In this paper some preliminary results on the effect of addition of a new UM1 urethane-methacrylic resin on microhardness and flexural strength of photocurable composites are presented. The results were compared with the properties of composites based on methacrylic monomers containing resin – Bis-GMA and TEGDMA.

Experimental part

Materials

Ċн,

Applied ceramic powders consist of silica. Micropowder (99,5wt % SiO₂), with average particle size ca 5µm and density 2,38g/cm³, was prepared at the Department of Inorganic Technology and Ceramics, Faculty of Chemistry of Warsaw University of Technology. Used nanofiller was silanized nanosilica R709, DEGUSSA, with average particle size 40nm and density 2,20g/cm³.

Organic phase consisted of methacrylic monomers:

Bis-GMA – bisphenol A glycerolate dimethacrylate, ALDRICH, represented by formula (I)

• TEGDMA - triethylene glycol dimethacrylate, ALDRICH,

represented by formula (II) 0-CH_CH-CH_CH_C-C=CH2 0H 0

and of new urethane-methacrylic UM1 resin, prepared at the Department of Chemistry and Technology of Polymers, Faculty of Chemistry of Warsaw University of Technology. UM1, a mixture of three liquid monomers, was

synthesized via non-isocyanate route, which consists in forming urethane linkages in reaction of various carbonates

ĊНз

oraz otrzymana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego PW nowa żywica uretanowometakrylowa UM1 będąca ciekłą mieszanina trzech izomerów. Żywicę otrzymywano metodą bezizocyjanianową, polegającą na tworzeniu wiązań uretanowych w reakcji pięcioczłonowych weglanów cyklicznych z aminami alifatycznymi. Do syntezy użyto tanich materiałów wyjściowych, takich jak glicerol, weglan dimetylu, 1,6-diaminoheksan (RYS.1).



RYS.1. Schemat syntezy wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych.

FIG.1. Synthesis of multifunctional urethane-methacrylic monomers.

Aby zwiększyć siłę wiązania fazy orga-

nicznej z nieorganiczną proszek ceramiczny poddawano silinizacji za pomocą y-metakryloksypropylotrimetoksysilanu w ilości 1,5% wag. w stosunku do masy proszku, w środowisku toluenu. Jako fotoinicjator stosowano kamforochinon firmy ALDRICH.

Metodyka badań

Przygotowano kompozycje monomerów Bis-GMA/ TEGDMA (59,6:40,4%wag.) oraz monomeru UM1 z 5% wag. dodatku kamforochinonu w stosunku do masy fazy organicznej. Skurcz polimeryzacyjny stosowanych do badań żywic oznaczano metodą piknometryczną z różnicy gęstości żywicy przed i po polimeryzacji.

Do badań wykorzystano dwa rodzaje kształtek kompozytowych: kształtki do oznaczenia mikrotwardości o średnicy φ=10mm i wysokości h=2mm oraz kształtki do badania wytrzymałości na zginanie o wymiarach 25x2x2mm (zgodnie z normą PN-EN ISO 4049). Stałą, założoną ilość wypełniacza (50%obj. SiO₂ oraz 10%obj. n-SiO₂), wprowadzano do kompozycji żywic i mieszano przy użyciu łopatki dentystycznej. Tak przygotowane masy nakładano do form, po czym utwardzano je światłem lampy inicjującej polimeryzację (lampa stomatologiczna MEGALUX o natężeniu światła 750 – 900mW/cm² i mocy 75W). Stosunek wagowy mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA do żywicy UM1 w kolejnych kompozytach wynosił odpowiednio: 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100.

Otrzymane kształtki poddano badaniom mikrotwardości metoda statyczna Vickers'a (obciażenie 200 G, czas 10 s) oraz wytrzymałości na zginanie metodą zginania trójpunktowego (urządzenie MTS QTest, szybkość posuwu trawersy 0,75mm/min). W celu oceny powierzchni próbek badano mikrostrukturę utwardzonych kształtek przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (LEO 1530).

Wyniki badań

Przeprowadzone w ramach pracy pomiary obejmowały badania parametrów fizykochemicznych nowego, wielofunkcyjnego monomeru uretanowo-metakrylowego UM1 oraz żywicy na bazie Bis-GMA, jak również badania methacrylate [Aldrich], in toluene solution. Camphorquinone (Aldrich) was used as a photoinitiator.

Research methods

The monomer system, used in preparation of samples, consisted of Bis-GMA/TEGDMA monomers (59,6:40,4wt%) and UM1 monomer. It was prepared with an addition of 5wt% of camphorquinone. Polymerization shrinkage of examined resins was measured using pycnometer by comparison of resins density before and after polymerization.

Specimens of each material were prepared in two types of moulds. Vickers' microhardness measurements were carried out on the samples with diagonal φ =10mm and height h=2mm. Samples for flexural strength measurement were prepared in moulds of 25x2x2mm as specified in the PN-EN ISO 4049 specification. Constant and precise amounts of fillers (50vol.% SiO₂ and 10vol.% n-SiO₂) were mixed with resins, than put into moulds and light-cured using conventional curing device (MEGALUX, 750-900mW/cm², 75W). Weight ratio of Bis-GMA/TEGDMA composition to UM1 resin varied in following composites: 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100.

The Vickers' hardness of obtained samples was measured - load of 200G was applied during 10s on their surface. The flexural strength was measured using a three-point bending method - samples were loaded in a MTS QTest machine at a speed rate of 0,75mm/min until fracture occurred. In order to valuate samples' morphology scanning-electron microscopy SEM (LEO 1530) was performed.

Results

Measurements conducted in this work include physicochemical tests of the new, multifunctional UM1 urethanemethacrylic monomer and resin based on Bis-GMA, as well as examinations of the composite samples prepared on the basis of the above resins.

The following parameters were studied:

- resins' density.
- · resins' viscosity,
- · resins' polymeric shrinkage,

ПĒ.

71

In order to

was surface

treated with

1,5wt% of

3-(trimethoxy-

silyl)propyl



RYS.2. Wpływ dodatku żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na mikrotwardość kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO₂ i nanoproszku R709.

FIG.2. Effect of urethane-methacrylic resin UM1 on microhardness of composite samples made of SiO₂ filler and R709 nanofiller.

kształtek kompozytowych otrzymanych na bazie tych żywic. Oznaczono następujące parametry:

- gęstość żywic,
- · lepkość żywic,
- skurcz polimeryzacyjny żywic,
- · kąt zwilżania proszków ceramicznych przez żywice,
- stopień inhibicji tlenowej,
- mikrotwardość utwardzonych żywic oraz mas kompozytowych (metodą statyczną Vickers'a),
- wytrzymałość na zginanie (metodą trójpunktową),
- wytrzymałość na ścieranie,

 mikrostrukturę – skaningowy mikroskop elektronowy SEM.

Uzyskane wyniki potwierdziły założenia dotyczące dobrych właściwości syntezowanej żywicy uretanowo-meta-

krylowej UM1. Skurcz polimeryzacyjny żywicy UM1 wynosił jedynie 2,5%, czyli aż ponad 4 razy mniej w porównaniu do skurczu kompozycji Bis-GMA/TEGD-MA, dla której wynosił 10,3 %. Wpływ dodatku żywicy UM1 na mikrotwardość i wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z mikroi nanoproszku SiO₂ przedstawiono na RYS.2. i RYS.3.

Jak widać z wyników przedstawionych na RYS.2 i RYS.3, dodatek nowej rozgałęzionej żywicy uretanowo-metakrylowej wpływa znacząco na wzrost mikrotwardości i wytrzymałości na zginanie kompozytów. Mikrostrukturę omawianego kompozytu przedstawiono na RYS.4.

Podsumowanie

Przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczące wpływu nowej, rozgałęzionej żywicy uretanowo-metakrylowej na wybrane parametry kompozytów ceramika-polimer z przeznaczeniem na wypełnienia ubytków. Potwierdzono



Mag = 50.00 K X LEO 1530 - IWC PAN

RYS.4. Mikrostruktura kompozytu ceramika-polimer – wykonanego z proszku SiO₂ (zsil. 1,5% wag.) i nanoproszku R709, zawierającego dodatek 40 % wag. żywicy UM1, SEM, pow. 50.00 KX, detektor InLens.

FIG.4. Microstructure of the ceramic-polymer composite – made of SiO_2 filler (sil.1,5wt%) and R709 nanofiller, containing 40wt% UM1 resin, SEM, magn. 50.00 KX, detekcor InLens.



RYS.3. Wpływ dodatku żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO₂ oraz nanoproszku R709.

FIG.3. Effect of urethane-methacrylic resin UM1 on flexural strength of composite samples made of SiO₂ filler and R709 nanofiller.

- wetting angle of ceramic powders by resins,
- oxygen inhibition level,

 microhardness of cured resins and composites (Vickers' static method),

- flexural strength (three-point bending method),
- wear rate,
- microstructure scanning-electron microscopy SEM.

Received results confirm the assumptions that in general properties of synthesized UM1 resin are very good. Polymeric shrinkage of UM1 amounted merely 2,5%, which is over 4 times less compared to Bis-GMA/TEGDMA resin shrinkage (10,3%). FIG.2. and FIG.3. illustrate the influence of UM1 resin additive on microhardness and flexural strength of composite samples made of micro- and nano- SiO₂ filler.

According to results presented in FIG.2 and FIG.3

the addition of the new, branched UM1 resin significantly increases composites' microhardness and flexural strength. Microstructure of tested composite is shown in FIG.4.

Summary

The objective of this paper was to present preliminary results of research regarding the effect of new branched UM1 urethane-methacrylic resin onto chosen parameters of ceramic-polymer composites. used as dental cavities fillings. The assumption on influence of UM1 resin addition to increase of composites' hardness and flexural strength, as well as decrease of oxy-



założenia o wzroście twardości kompozytu i wytrzymałości na zginanie oraz zmniejszonej inhibicji tlenowej, wynikające z dodatku żywicy UM1. Ponadto jej skurcz polimeryzacyjny jest znacząco mniejszy – jedynie 2,5% w porównaniu do 10,3% dla żywicy Bis-GMA/TEGDMA, co w rezultacie powinno prowadzić do zmniejszenia naprężeń w strukturze kompozytu, jak również między kompozytem a zębiną.

Żywica UM1 wydaje się być obiecującą alternatywą dla Bis-GMA, bądź jako jego zamiennik lub jako dodatkowy składnik obecnie stosowanych żywic dentystycznych. Otrzymane wyniki wskazują na celowość dalszych, bardziej szczegółowych badań w tym zakresie.

Podziękowania

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr grantu R 0802701.

Piśmiennictwo

[1] Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylatebased dental resins, Biomaterials 2002, 1819-1829.

[2] Musanje L., Ferracane J.L., Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite, Biomaterials 2004, 4065-4071.

[3] Pereira S.G., Osorio R., Toledano M., Nunes T.G., Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins, Dental

Materials 2005, 823-830.

gen inhibition, were confirmed. Moreover, polymerization shrinkage of new monomer is significantly lower than for Bis-GMA/TEGDMA resin (only 2,5% vs. 10,3%). This should result in decreasing tensions in composite's structure, as well as between the composite and dentin.

UM1 resin appears to be a very promising alternative for Bis-GMA, either as a substitute or additional component of currently used dental resins. Received results show that further research is highly advisable, especially in the above scope.

Acknowledgements

This work is financed by the Ministry of Science and Education. Grant no R 0802701.

References

[4] Malacarne J., Carvalho R.M., de Goes M.F., Svizero N., Pashley D.H., Tay F.R., Yiu C.K., Carrilho M.R. de Oliveira, Water sorption/solubility of dental adhesive resins, Dental Materials 2006, 973-980.

[5] Zandinejad A.A., Atai M., Pahlevan A., The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites, Dental Materials 2006, 382-387.

[6] Szafran M., Cwalińska A., Rokicki G., Biernat M., Wpływ dodatku rozgałęzionych żywic uretanowo-metakrylowych na właściwości kompozytów ceramika-polimer do zastosowań stomatologicznych, Kompozyty 7:3 (2007) 117-121.

• • • • • • • • • • • • • • • • • • •

KOROZJA IMPLANTÓW W WARUNKACH ELEKTROSTYMULACJI ZROSTU KOSTNEGO

J. SZEWCZENKO^{1*}, P. WŁASZCZUK², J. GAŁECKA³

¹ Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18a,
² Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Katedra Morfologii Zakład Histopatologii, ul. Medyków18, 40-752 Katowice
³ Instytut Aparatury i Techniki Medycznej ITAM, ul. Roosevelta 11841-800 Zabrze e-mail: Janusz.Szewczenko@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 73-76]

Wstęp

Stal chromowo-niklowo-molibdenowa jest najczęściej stosowanym biomateriałem metalowym. Wieloletnie badania na przydatnością tego materiału na implanty zaowocowało określeniem wymagań normatywnych, spełnienie których jest warunkiem stosowania tej stali na implanty krótkotrwałe [1].

IMPLANTS CORROSION IN CONDITIONS OF BONE UNION ELECTROSTIMULATION

J. SZEWCZENKO^{1*}, P. WŁASZCZUK², J. GAŁECKA³

 ¹ Silesian Technical University, Institute of Engineering and Biomedical Materials, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18a,
 ² Medical University of Silesia, Katowice, Department of Pathomorphology ul. Medyków18, 40-752 Katowice
 ³ Institute of Medical Technology and Equipment ITAM ul. Roosevelta 11841-800 Zabrze e-mail: Janusz.Szewczenko@polsl.pl

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 73-76]

Introduction

Stainless steel is a commonly used metallic biomaterial. A long-time research on usefulness of this material allowed to determine the requirements that have to be fulfilled to consider this material for short-time implants [1].

Nowadays, a great body of research is focused on the development of corrosion resistance, increasing a biocompatibility and limiting postoperative complications. This aim is reached by a surface treatment.

Obecnie głównym celem badań jest poprawa odporności korozyjnej implantów, co skutkować ma poprawą biokompatybilności implantów i ograniczeniem powikłań pooperacyjnych. Cel ten osiąga się poprzez modyfikację lub wytworzenie warstwy wierzchniej metodami inżynierii powierzchni.

Do takich warstw zaliczają się powłoki pasywne i węglowe. Powłoki pasywne wytwarza się w dwuetapowym procesie polerowania elektrolitycznego i pasywacji chemicznej, natomiast warstwy węglowe poprzez naniesienie na powłoką pasywną warstwy węglowej w procesie RF PACVD. Warstwy węglowe, o strukturze amorficzno–nanokrystalicznej, cechuje dobra adhezja do metalicznego podłoża, a także podatność do odkształceń, konieczna do elastycznego zespalania odłamów kostnych. Ponadto są odporne na typowe mechanizmy korozji (wżerowej, szczelinowej, naprężeniowej i zmęczeniowej), którym podlegają implanty w środowisku tkanek i płynów ustrojowych [2,3].

Zewnętrzne metody stabilizacji odłamów kostnych, charakteryzują się elastycznością zespolenia. Zespolenie takie prowadzi do aktywizacji zrostu kostnego dzięki wykorzystaniu efektów elektromechanicznych, polegających na generacji potencjałów elektrycznych w następstwie przyłożonego obciążenia, to z kolei powoduje przepływ prądów czynnościowych przez obszar złamania, przyczyniając się do aktywizacji zrostu kostnego [4]. Odkrycie generacji potencjałów i prądów czynnościowych w tkance kostnej zwróciło uwagę badaczy na możliwość zastosowania prądu elektrycznego jako czynnika umożliwiającego stymulację osteoenezy.

Elektrostymulacja zrostu kostnego polega na zastąpieniu prądów generowanych podczas aktywności ruchowej pacjenta poprzez prądy generowane przez elektrostymulator. Na podstawie licznych badań stwierdzono, iż elektrostymulacja zrostu kostnego wskazana jest w przypadku stanów patologicznych [5,6]. Jednakże stosowanie elektrostymulacji zrostu kostnego może prowadzić do rozwoju korozji implantów znajdujących się w strefie przepływy prądu lub wykorzystywanych jako elektrody.

Wpływ różnych metod oraz parametrów prądowych elektrostymulacji zrostu kostnego na proces korozji implantów ze stali Cr-Ni-Mo z warstwami pasywnymi i pasywno-węglowymi w warunkach in vitro był obiektem prac autorów [7]. Na podstawie wniosków z nich wypływających wytypowano metody i parametry przebiegów prądowych, które nie powinny inicjować procesów korozyjnych implantów ze stali Cr-Ni-Mo z warstwami pasywnymi i pasywno-węglowymi. W niniejszym artykule przedstawiono wstępne wyniki badań doświadczalnych na zwierzętach.

Metodyka

Badania wpływu parametrów i metod elektrostymulacji zrostu kostnego na gojenie się świeżych złamań kości udowej u królików przeprowadzono w zwierzętarni Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach. Do badań wykorzystano króliki rasy Szynszyl w wieku 6-12 miesięcy o wadze 3,7-4,5kg. Złamania uzyskiwano poprzez przecięcie piłą oscylacyjna kości udowej w połowie jej długości.

Złamanie stabilizowano za pomocą systemu ZESPOLmikro firmy Mikromer. Stabilizator wykonany był ze stali austenitycznej.

W celu izolacji elektrycznej tkanek miękkich od elementów stabilizatora na pasywną powierzchnię wkrętów kostnych naniesiono warstwę węglową wytworzona w procesie RF PCVD. Wkręty kostne pokryto w całości warstwą węglową lub w dolnej części wkręta pozostawiano strefę pasywną o długości około 5mm. Pasywna strefa wkręta umieszczona została w kości. Zabieg ten miał na celu ukierunkowanie przepływu prądu przez szczelinę złamania. A passive and carbon layers can be applied to increase the corrosion resistance of biomaterials. The passive layers are constituted in the two stage process, i.e. the electropolishing and chemical passivation. The carbon layer are deposited with the use of the RF PACVD process. The passive-carbon layers of amorphous-crystalline structure are characterized by a good adhesion to metallic substrate and a deformability which is necessary for elastic osteosynthesis. Furthermore, the layers are also characterized by good corrosion resistance (pitting, crevice, stress and fatigue) in body environment [2,3].

The external osteosynthesis is characterized by elasticity of fixatidn. Elastic fixation enables to use electromechanical effects that activate a bone union. The electromechanical effects are based on generation of electrical potentials as a result of loading, that enables a passage of action current through a fracture site [4]. Electrical phenomena in bones (present during anatomical loading) allowed to use/adopt electrical current as the factor stimulating an osteogenesis. The electrostimulation of bone union depend on the replacement of action currents with the currents generated by the electrostimulator. On the basis of many research was observed that the electrostimulation of bone union is advisable in pathological conditions [5, 6].

The influence of different electrostimulation methods on corrosion of stainless steel implants coated with the passive and the carbon layer was presented in [7]. On the basis of the conclusions the electrostimulation methods and their parameter that should not initiate process corrosion were selected. This paper presents the preliminary experimental results in animals.

Methodology

The research on influence of the electrostimulation methods (and their parameters) of bone union on healing of bone fractures of rabbits was carried out in the Silesian Medical University in Katowice. The chinchilla rabbits of 6-12 month age and within a weight range of 3,7-4,5kg were used in the research. The animal tests were performed after approval by the ethical committee of the Silesian Medical University All aspects of animal care complied with the appropriate regulations. The fractures were obtained by cutting the femures with the use of the saw.

The fracture was stabilized with the use of the ZESPOLmikro system (Mikromed). The ZESPOL-mikro stabilizer was made of stainless steel.

In order to isolate the soft tissues, a carbon layer was deposited (by means of the RF PCVD process) on the previously passivated surfaces [x]. The bone screws were fully coated with carbon layer or the 5mm of the passive region was exposed. The passive region of the screw was implanted into the bone. This procedure was taken in order to ensure the passage of current through the fracture gap.

The B.Stim-1 i B.Stim-2 stimulators designed and produced by the Institute of Medical Devices and Technology in Zabrze were applied in the research.

The B.Stim-1 was designed for electrical stimulation of bone union as the invasive system, also popularly called "semiinvasive". In this method the cathode was the bone screw coated with the carbon layer with the uncoated passive region left. The remaining bone screws were fully coated with the carbon layer. The stainless steel mesh implanted subcutaneously was considered as the anode. The single-phase impulse current without constant component of the amplitude equal to 70μ A, the filling equal to 25% and frequency of 1Hz was applied in the research. The mean values of the amplitude and the current are equal to $17,5\mu$ A and 0μ A respectively.

W badaniach wykorzystano celowo zaprojektowane i wykonane w Instytucie Techniki i Aparatury Medycznej w Zabrzu stymulatory B.Stim-1 i B.Stim-2.

B.Stim-1 wykonany był do stymulacji elektrycznej zrostu kostnego w układzie inwazyjnym, potocznie nazywanym również "półinwazyjnym". W metodzie tej katodę stanowił wkręt zespolenia kostnego Zespol-mikro, pokryty warstwą węglową z pozostawioną strefą pasywną. Pozostałe wkręty kostne były w całości pokryte warstwą węglową. Anodę zaś stanowiła siatka ze stali austenitycznej wszczepiona podskórnie na wysokości miejsca złamania. W badaniach zastosowano przebieg prądu impulsowego jednofazowego z odcięciem składowej stałej o amplitudzie 70 µA, wypełnie-niu 25 % i częstości 1Hz. Średnia wartość amplitudy przebiegu wynosi 17,5µA, a średnia wartość prądu przebiegu jest równa 0µA.

Stymulator B.Stim-2 zastosowano do stymulacji elektrycznej zrostu metodą pojemnościową. Katodę i anodę stanowią elektrody z siatki stalowej austenitycznej wszczepiane podskórnie po obydwu stronach kończyny na wysokości miejsca złamania. Wkręty kostne wchodzące w skład

system stabilizującego pokryte były w całości warstwą węglową. Do badań wykorzystano przebieg prądowy prostokątny, dwufazowy, symetryczny, o częstotliwości 60kHz i amplitudzie 2,0mA, modulowany przebiegiem sinusoidalnym o częstotliwości 1 Hz. Średnia wartość prądu tego przebiegu wynosi 1,0mA.

Króliki zostały podzielone na grupy, dla których okres elektrostymulacji metodą półinwazyjną lub pojemnościową wynosił 1, 2, 4, 6 i 12 tygodni. W każdej grupie znajdowały się ponadto króliki, które posiadając zespolone odłamy kostne nie były poddane zabiegowi stymulacji. Stanowiły one grupę kontrolną.

W celu określenia wpływu różnych metod i parametrów elektrostymulacji na ewentualne procesy korozyjne implantów, zastosowane w warunkach elektrostymulacji zrostu kostnego, dokonano przed i po badaniach:

 pomiaru masy wkrętów kostnych, stosowanych do stabilizacji odłamów z dokładnością 5-10⁻⁵ g,

2) obserwacji powierzchni próbek za pomocą mikroskopu stereoskopowego oraz elektronowego mikroskopu skaningowego.

Wyniki

Pomiary masy wkrętów kostnych pokrytych warstwa pasywną i węglową wchodzących w skład stabilizatora kostnego, którego jeden z wkretów stanowił katode w półinwazyjnej metodzie stymulacii, nie ujawniły zmiany ich masy. Obserwacje powierzchni wkrętów kostnych z warstwą węglową z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego, skaningowego nie ujawniły żadnych uszkodzeń korozyjnych (RYS.1). Jednakże w przypadku wkręta kostnego, który stanowił katodę podczas elektrostymulacji, na powierzchni z warstwa pasywna zaobserwowano pojedyncze, lokalne wytrawienia (RYS.2). Były one zlokalizowane przy wierzchołku gwintu oraz posiadały powierzchniowy charakter. Zaobserwowano je wyłącznie na powierzchni wkrętów wykorzystywanych jako elektrody przez okres 24 tygodni.

W przypadku wkrętów pokrytych warstwą węglową, wchodzących w skład stabilizatora

The B.Stim-2 stimulator was applied to stimulate the bone union by means of the capacitive method. Both the cathode and the anode are made of the stainless steel mesh. The electrodes were implanted subcutaneously in the fracture site. The applied bone screws were fully coated with the carbon layer. The rectangular, symmetric, diphase current of the frequency equal to 60kHz and the amplitude equal to 2,0mA, modulated with the sinusoidal run of the frequency of 1Hz was applied in the research. The mean value of the current is equal to 1,0mA.

The rabbits were divided into several groups. The electrostimulation (semi-invasive or capacitive) period was equal to 1, 2, 4, 6 and 24 weeks. Each group consisted of the control group (the "non-stimulated" rabbits).

In order to evaluate the influence of the diverse electrostimulation methods on the corrosion resistance of implants, the following steps were taken before and after the research:

1) measurements of the bone screws mass (accuracy $5\text{-}10^{\text{-5}}\,\text{g}),$

2) microscopic observations (with the use of the stere-



RYS.1. Powierzchnia wkręta kostnego z warstwą węglową po 24 tygodniowej elektrostymulacji metodą półinwazyjną, SEM.

FIG.1. Bone screw with the carbon coating after 24 weeks of electrostimulation (semi-invasive method), SEM.



RYS.2. Lokalne wytrawienia na powierzchni wkręta kostnego (katody) z warstwą pasywną po 24 tygodniowej elektrostymulacji metodą półinwazyjnej, SEM.

FIG.2. Locally etched areas on the passive surface of the electrode (cathode) after 24 weeks of electrostimulation, SEM.

oscopic and the scanning electron microscope)

Results

The mass measurements of the bone screws coated with the passive and carbon layer (applied in the semi-invasive method) did not reveal any mass changes. Observations of the bone screws coated with the carbon layer carried out in the scanning electron microscope did not reveal any corrosion damage (FIG.1). However, the bone screw with the passive layer applied as the cathode was locally etched. The etched regions were localized on the thread (FIG.2). They were observed only on the bone screws used as the cathodes for 24 weeks.

The gravimetric measurements of the bone screws

odłamów kostnych, znajdujących się w warunkach elektrostymulacji metodą pojemnościową, pomiary grawitometyczne nie ujawniły zmiany ich masy. Obserwacje powierzchni wkrętów kostnych z warstwą węglową z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego, skaningowego nie ujawniły żadnych uszkodzeń korozyjnych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych można stwierdzić:

1. warunki elektrostymulacji zrostu kostnego u królików metodą półinwazyjną, z wykorzystaniem prądu impulsowego bez składowej stałej nie inicjują korozji implantów ze stali Cr-Mo-Ni z warstwami węglową. Nieliczne wytrawienia zlokalizowane na powierzchni pasywnej wkrętów kostnych, wykorzystywanych jako katody w półinwazyjnej metodzie elektrostymulacji, mają charakter lokalny i nie powodują mierzalnych z dokładnością 5*10⁻⁵ g zmian masy,

2. warunki elektrostymulacji zrostu kostnego u królików metodą pojemnościową z wykorzystaniem prądu prostokątnego, dwufazowego, symetrycznego o częstotliwości 60kHz i amplitudzie 2,0mA, modulowanego przebiegiem sinusoidalnym o częstotliwości 1Hz nie inicjują korozji implantów ze stali Cr-Mo-Ni z warstwą węglową,

3. uzyskane wyniki są zgodne z wynikami uzyskanymi w badaniach wpływu różnych metod i parametrów elektrostymulacji in vitro w płynie fizjologicznym Tyroda [7]. with the carbon layer (used in the capacitively coupled electrical field method) did not reveal significant mass changes. Observations of the bone screws coated with the passive-carbon layer carried out in the scanning electron microscope did not reveal any corrosion damage.

Conclusions

On the basis of the results it can concluded that:

1. electrostimulation of bone union in rabbits with the use of the semi-invasive method (the pulse current without constant component) does not initiate corrosion of the stainless steel implants coated with the passive and passive-carbon layer. Sparse etchings observed on the bone screw with the passive layer applied as the cathode in the semi-invasive method are local and do not cause the significant changes of mass.

2. electrostimulation of bone union in rabbits with the use of the capacitively coupled electrical field method (the rectangular, symmetric, diphase current of the frequency equal to 60kHz and the amplitude equal to 2,0mA, modulated with the sinusoidal run of the frequency of 1Hz) does not initiate corrosion of the stainless steel implants coated with the carbon layer.

3. the obtained results are compatible with the results obtained from the tests carried out in the Tyrode physiological solution [7].

Piśmiennictwo

 [1] PN-ISO 5832-1, 1997, Implants for surgery – Metallic materials – Wrought stainless steel.

[2] Marciniak J., Reasearch project of the Polish State Committee for Scientific Research (KBN) 4 1738 91 01, Silesian University of Technology, Gliwice 1991/94, (in Polish).

[3] Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Z. Nawrat, J. Zak, J. Wilczek, Usefulness of passive-carbon layer for implants applied in interventional cardiology, Journal of Materials Processing Technology 157-158C (2004) 399-404.

[4] J. Szewczenko, Electric phenomena in long bone. Electrotechnical Review, 12, (2005), 94-97. (in Polish)

References

[5] L. Zichner, Repair of nonunions by electrically pulsed current stimulation, Clinical Orthopaedics and Related Research 161 (1981) 115-121.

[6] A. Impagliazzo, A. Mattei, G. F. Spurio Pompili, S. Setti, R. Cadossi, Treatment of nonunited fractures with capacitively coupled electric field. Journal of Orthopaedics and Traumatology 7 (2006) 16-22.

[7] J. Szewczenko, J. Marciniak, Corrosion of Cr-Ni-Mo steel implants electrically stimulated. Journal of Materials Processing Technology 175 (2006) 404-410.

BADANIA ODDZIAŁYWANIA MATRYC ŻELATYNOWO-ALGINIANOWYCH NA SKŁADNIKI MORFOTYCZNE I BIAŁKA KRWI

Maria Szymonowicz^{1*}, Stanisław Pielka¹, Dorota Haznar², Janusz Pluta²

 ¹ Akademia Medyczna, Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów, Ul. Poniatowskiego 2; 50-326 Wrocław
 ² Akademia Medyczna, Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, ul. Szewska 38, 50-139 Wrocław
 *E-mail: Biochem@cheksp.am.wroc.pl

STUDIES OF REACTION OF GELATIN-ALGINATE MATRIXES ON MORPHOTIC ELEMENTS AND BLOOD PROTEINS

Maria Szymonowicz^{1*}, Stanisław Pielka¹, Dorota Haznar², Janusz Pluta²

.

 ¹ Medical University, Department Of Exsperimental Surgery And Biomaterials Research,
 2, Poniatowskiego Street, 50-326 Wroclaw, Poland
 ² Medical University,
 Department Of Drug Form Technology,
 38, Szewska Street, 50-139 Wroclaw
 *E-mail: Biochem@cheksp.am.wroc.pl

MATERIALS

ш

Streszczenie

W pracy przedstawiono ocenę działania hemolitycznego i hemostatycznego matryc żelatynowo-alginianowych oraz matryc sieciowanych mleczanem wapnia po czasowym kontakcie z krwią w badaniach in vitro. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że matryce nie wywołują istotnych zmian w wartościach odsetka hemolizy i stężenie hemoglobiny osoczowej. Powodują aktywację układu krzepnięcia, skrócenie czasu rekalcynacji krwi i wydłużenie APTT. Wartości pomiarowe mieszczą się w zakresie wartości referencyjnych oznaczonych parametrów.

Słowa kluczowe: matryce żelatynowo-alginianowe, działanie hemolityczne, aktywacja układu krzepnięcia

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 76-81]

Wprowadzenie

Materiały polimerowe są stosowane w medycynie jako opatrunki oraz materiały hemostatyczne [1,2]. Zastosowanie polimerowych nośników leków w postaci implantów pozwala na uzyskanie przedłużonego w czasie uwalniania substancji leczniczej w ściśle określonym miejscu. Natomiast użycie do ich otrzymania polimerów biodegradowalnych oraz resorbowalnych umożliwia uzyskanie postaci leku nie wymagającej ponownej interwencji chirurgicznej. Od dawna są znane zalety miejscowego podawania substancji leczniczej w opatrunkach z polimerów bioresorbowalnych, takich jak żelatyna i alginiany. Stwierdzono, że żelatyna w preparatach do podania parenteralnego powodowała spowolnienie uwalniania leku [3]. Na bazie wyżej opisanych polimerów opracowano technologię wytwarzania porowatej matrycy żelatynowo-alginianowej, jako nośnika dla substancji leczniczej, która tak jak zastosowane polimery powinna odznaczać się biologiczną obojętnością [4-7]. Badania w kontakcie z krwią matryc żelatynowo-alginianowych pozwolą na określeniu wzajemnych oddziaływań pomiędzy matrycą, a elementami morfotycznymi i białkami krwi.

Celem pracy była ocena wpływu matryc żelatynowoalginianowych na elementy morfotyczne i białka krwi w warunkach in vitro w układzie statycznym.

Materiał

Do badań użyto dwóch rodzajów matryc żelatynowo–alginianowych o strukturze gąbki przygotowanych w Katedrze Technologii Leku AM we Wrocławiu. Gąbki uzyskano poprzez spienienie mieszaniny jałowych roztworów żelatyny (20%), alginianu sodu (4%) w stosunku 8:2 i glicerolu w ilości 3% masy żelatyny. Dodatkowo jedną z serii poddano sieciowaniu za pomocą 4% roztworu mleczanu wapnia. Uzyskane spienione mieszaniny liofilizowano przez 24 h. Otrzymano suche jałowe matryce w postaci gąbek w kształcie walca o średnicy około 8,5mm i wysokości około 3cm o masie około 0,0250±0,006g.

Metody

Badania cech farmaceutycznych

Dla wytworzonych, gąbek wykonano badania cech farmaceutycznych: oznaczenie średniej gęstości teoretycznej zdolności sorpcyjnych [4-7].

Abstract

The paper presents an evaluation of hemolytic and hemostatic activity of gelatin-alginate matrixes and cross-linking of the matrix with calcium ions after contact with human blood in vitro studies. In view of the results in has been reported that a matrix does not cause important quantitative changes in the percentage of hemolysis and free hemoglobin concentration. In the plasma coagulation system evaluation blood recalcyfication time was shortened and activated partial thromboplastin time (APTT) was prolonged. That suggested that coagulation processes were activated.

Keywords: gelatin-alginate matrixes, hemolytic action, coagulation system activation

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 76-81]

Introduction

Polymeric materials are used in medicine as dressings and hemostatic materials [1,2]. Use of polymeric carriers of drugs in the form of implants will allow to obtain release of therapeutic substance in precisely defined place prolonged in time. On the other hand the achievement of the form of drug not requiring a new surgical intervention is enabled by their use to obtain biodegradable polymers. The values of local application of therapeutic substance in dressings from bioresorbable polymers such as gelatin, alginates have been known for a long time. It was observed that gelatin in preparations for parenteral application caused slowness of drug release [3]. On the basis of the above described polymers the technology of production of porous gelatinalginate matrix as a carrier for therapeutic substance was worked out which should show, similarly as the used polymers, biological neutrality [4-7]. Studies of gelatin-alginate matrixes in contact with blood will allow to determine mutual reactions between the matrix and the morphotic elements and blood proteins.

The purpose of the work was evaluation of the influence of gelatin-alginate matrixes on the morphotic elements and blood proteins in conditions in vitro in the static system.

Material

Two kinds of gelatin-alginate matrixes with the sponge structure prepared in Department of Drug Form Technology in Wroclaw Medical University were used. Sponges were obtained through foaming of a mixture of sterile solutions of gelatin (20%), sodium alginate (4%) in relation 8:2 and glycerol in quantity of 3% gelatin mass. Additionally, one of the series was cross-linked with the help of 4% solution of calcium lactate. The obtained mixtures were lyophilized over 24 hours. Dry sterile matrixes in the form of sponges, shape of a cylinder, with diameter about 8.5mm and height about 3cm, with mass about 0.0250± 0.006g were obtained.

Methods

Pharmaceutic features studies

Determination of mean theoretical density [4-7] and sorption ability were performed for the obtained sponges.

78 Badania krwi

Badania w kontakcie z krwią wykonano w Zakładzie Chirurgii Eksperymentalnej i badania biomateriałów AM we Wrocławiu. Doświadczenia przeprowadzono na krwi ludzkiej pobranej na cytrynian sodu (1:10,V:V) oraz na osoczu ubogopłytkowym. Proporcje materiału do krwi dobrano doświadczalnie [8–15]].

Badanie działania hemolitycznego

Oznaczenie odsetka hemolizy

Roztwór chlorku sodu z gąbką (0,020±0,006g/5ml) oraz bez materiału inkubowano przez 24 h w temp. 37°C. Następnie dodano zgęszczonych erytrocytów (20µl) i wstawiono do temp. 37°C na okres 4 h. Z oznaczenia absorbancji w próbie badanej i kontroli obliczono odsetek hemolizy [10,12].

Oznaczenie hemoglobiny pozakrwinkowej

Krew cytrynianową z gąbką żelatynową (0,0108±0,004g /2ml) oraz bez materiału (kontrola) inkubowano przez 24h w temp. 37°C. Następnie krew wirowano i w osoczu oznaczono stężenie hemoglobiny pozakrwinkowej, osoczową, metodą Drabkina [10,12-14].

Ocena morfologiczna składników krwi

Ocenie poddano barwione rozmazy z krwi kontrolnej i po kontakcie z gąbkami w których określono morfologię erytrocytów, granulocytów, monocytów, limfocytów jak i krwinek płytkowych. Rozmazy barwiono metodą Maya, Grunwalda and Giemsy i oceniono pod imersją w mikroskopie [10,12-14].

Badania działania hemostatycznego

Oznaczenie czasu krzepnięcia (rekalcynacji) pełnej krwi

Ludzką krew cytrynianowa inkubowano z próbką materiału (0,0025±0,007g g/0,5ml) przez 15, 30, 60 i 120 min. w temp. 37°C. Następnie dodano równą objętość r-ru chlorku wapniowego i mierzono czas krzepnięcia krwi. Pomiar zakończono w momencie pojawienia się pierwszych nitek fibryny. Równolegle wykonano pomiary dla krwi kontrolnej, bez materiału [10,12,15].

Oznaczenie czasu krzepnięcia osocza cytrynianowego

Osocze cytrynianowe wraz z próbką materiału (0.0072±0,005g/1,4ml) oraz bez materiału (kontrola) inkubowano przez 15, 30, 60, 120 min w temp. 37°C. W osoczu oznaczono czas częściowej tromboplastyny po aktywacji (PTT), aktywność czynnika XII, czas protrombinowy (PT), czas trombinowy (TT) i stężenie fibrynogenu (Fb). Pomiary wykonano na koagulometrze Coag Crom 3003, firmy Bio-Ksel [12,16,17,18,19].

Analiza statystyczna

Wyniki badań poddano analizie statystycznej. Obliczono wartości średnie i odchylenie standardowe. Istotne różnice w średnich wartościach określono testem T dla prób zależnych. Przyjęto, że współczynniki korelacji są istotne przy *p <0.05, **p<0.01, ***p<0.001.

Wyniki

Średnia gęstość teoretyczna gąbek żelatynowo-alginiamowych była dwukrotnie mniejsza niż gąbek modyfikowanych mleczanem wapnia (0,262±0,032g/cm³). Charakteryzo-

Blood studies

Studies in contact with blood were performed in Department of Experimental Surgery and Biomaterials of Wroclaw Medical University. The experiments were performed on human blood taken for sodium citrate (1:10, V:V) and on average-platelet-rich plasma. The proportions of the material to blood were chosen experimentally [8–15].

Hemolytic studies

Determination of hemolysis percentage

Solution of sodium chloride with sponge (0.020±0,006g/5ml) and without material was incubated over 24hours at temperature 37°C. Next, condensed erythrocytes (20µl) were added and put into temperature 37°C for the period of 24 hours The percentage of hemolysis was calculated from the determination of absorbance in the tested sample and control [10,12].

Determination of extracellular hemoglobin

Citrate blood with gelatin sponge (0.0108±0,008g/2ml) and without material /control/ was incubated over 24 hours at temperature 37° C. Next, the blood was centrifuged and the concentration of extracellular, plasmatic hemoglobin was determined in plasma with cyanomethemoglobin method [10,12-14].

Morphological evaluation of blood elements

Stained smears of blood were evaluated; morphology of erythrocytes, granulocytes, monocytes, lymphocytes as well as thrombocytes were determined. Smears of control blood and after contact with sponges were stained with Maya, Grunwalda and Giemsy methods. The smears were observed in immersive magnification a light microscope [10,12-14].

Hemostatic action studies

Determination of recalcification time

Human citrate blood was incubated with material sample (0.0025±0,007g/0.5ml) over 15, 30, 60 and 120 minutes. at temperature 37°C. Next, an equal volume of calcium chloride was added and recalcification time of blood was measured. The measurement was finished with appearance of first threads of fibrin. Simultaneously, measurement was made for control blood, without material [10, 12, 15].

Determination of coagulation time of citrate plasma

Citrate plasma with material sample (0.0072±0,005g/1.4ml) and without material (control) was incubated over 15, 30, 60 and 120 min. at temp. 37°C. In the plasma were assessed: activated partial thromboplastin time (APTT), factor XII activity (FXII), prothrombin time (PT),thrombin time (TT) and fibrinogen concentration (Fb). The measurements were performed at +37°C using coagulometer Coag. Crom 3003 by Bio-Ksel, Poland [12,16,17,18,19].

Statistic analysis

The results were subjected to statistical analysis. Arithmetical mean and standard deviation were counted. Important differences in mean values were estimated by the test T for dependent samples. It was assumed that correlation coefficients were essential at: *p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001.

Results

Mean theoretical density of gelatin-alginate sponges was twice lower then sponges modified with calcium lactate

Matryca Matrix	Gęstość teoretyczna Theoretical density [g/cm³]	Zdolności sorpcyjne Sorption capacity (1g water of absorbed by 1 g of matrix)	
Żel/Alg/Mlecz Ca	0,262 ± 0,032	3,461±0,481	
Żel/Alg	0,142 ± 0,007	4,740 ± 0,444	

TABELA 1. Właściwości farmaceutyczne matryc żelatynowo-alginianowych (Żel/Alg) i modyfikowanych mleczanem wapnia (Żel/Alg/Mlecz Ca) TABLE 1. Pharmaceutic properties of gelatinalginate matrixes (Żel/Alg) and modified calcium lactate (Żel/Alg/Mlecz Ca).

wały się też lepszymi zdolnościami sorpcyjnymi, pochłaniały one bowiem blisko 5g wody na 1g gąbki podczas gdy matryce sieciowane pochłaniały około 3,5 gram wody na 1gram gąbki (TAB.1). W badaniach działania hemolitycznego z użyciem zagęszczonych krwinek czerwonych nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach odsetka hemolizy (TAB.2).

Średnia wartość od setka hemolizy, be względu na rodza użytego materiału nie przekroczyła dopuszczalnej war tości (3%). Stężenie Hb w osoczu dla ga bek nie modyfikowa nych była zbliżona do wartości kontrolnej (27,44±1,23), a dla modyfikowanych wartość była zwiększona. Stwierdzone wartości stężenia hemoglobiny osoczowej nie przekro-

							-	-	•
1-	Matryca		Skróc	enie CT		٧	Vydłuże	nie APT	T
z	Matrix	w po	orównai	niu do ko	ontroli	w pc	prównan	iiu do ko	ntroli
aj	Czas kontaktu	15 min 30 min 60 min 120 min				15 min	30 min	60 min	120 min
J,			Shorte	ened C1		F	Prolong	ed APT	т
а		in cor	nparsio	on with o	control	in con	nparsio	n with o	control
r-	Contact time	15 min	30 min	60 min	120 min	15 min	30 min	60 min	120 min
е			[%]			['	%]	
ą-	Żel/Alg/Mlecz Ca	42	39	43	49	75	70	45	47
a	Żel/Alg	56	53	56	55	13	20	18	19

TABELA 3. Wartości czasu rekalcynacji krwi (CT) i czasu częściowej tromboplastyny po aktywacji osocza po kontakcie z gąbkami żelatynowo-alginianowymi (Żel/Alg) i modyfikowanych mleczanem wapnia (Żel/Alg/Mlecz Ca) w funkcji czasu.

TABLE 3. Recalcyfication shortened percentage (CT) and activated partial thromboplastin time prolonged percentage after contact with gelatin-alginate matrixes (Żel/Alg) and modified calcium lactate (Żel/Alg/Mlecz Ca) in time function.

Matryca	Н	Hb
Matrix	[%]	[g/ml]
Żel/Alg/Mlecz Ca	0,88 ± 0,10	38,47 ± 1,83
Żel/Alg	0,99 ± 0,11	31,03 ± 3,14

TABELA 2. Wartości odsetka hemolizy (%H) i stężenie hemoglobiny (Hb) w osoczu po kontakcie z matrycami żelatynowo-alginianowymi (Żel/Alg) i modyfikowanych mleczanem wapnia (Żel/Alg/ Mlecz Ca)

TABLE 2. Hemolysis percentage and extracellular hemoglobin concentration in plasma after contact with (the) gelatin-alginate matrixes (Żel/Alg) and modified calcium lactate (Żel/Alg/Mlecz Ca)

(0.262±0.032g/cm³). They were also characterized with better sorption abilities because they absorbed almost 5g of water for 1g of sponge while cross-linking matrixes absorbed about 3.5 grams of water for 1 gram of sponge (TAB.1). Essential differences in the values of hemolysis percentage were not observed in studies of hemolytic action with use of condensed erythrocytes (TAB.2). The mean value of hemoly-

> sis percentage, no matter what kind of material was used, did not exceed the permissible value (3%). Concentration of Hb in plasma for non-modified sponges was similar to the control value (27.44 ±1.23) and the value for modified ones was increased. The observed values of plasmatic hemoglobin concentration did not exceed 40 mg/ dl of the correct value (TAB.2). No essential changes were observed in the morphological pic-

Matryca	Czas	APTT	FXII	PT	TT	Fb
Matrix	Time		Aktywność / Activiy			
	[min]	[s]	[%]	[s]	[s]	[g/l]
	15	56,03±4,62 ***	7,66±1,53***	13,25±0,15*	11,76±0,10**	4,61±0,03
	30	54,43±4,62 ***	5,33±1,54***	13,52±0,21**	11,53±0,05**	4,62±0,03
Zel/Alg/Miecz Ca	60	46,63±1,10 ***	5,66±2,01***	13,38±0,14***	11,78±0,16**	4,56±0,08
	120	47,02±1,53 ***	5,53±1,89***	13,24±0,21***	11,86±0,10**	4,56±0,07
	15	31,92± 0,29	100,00±2,51	12,90±0,14	11,10±0,20	4,65±0,02
Kontrolo	30	32,02± 0,30	99,00±2,64	12,82±0,24	11,08±0,13	4,63±0,09
Kultuuta	60	32,13±0,26	95,00±2,47	12,73±0,19	11,16±0,10	4,70±0,04
	120	32,22±0,34	98,00±2,78	12,60±0,16	11,86±0,10	4,67±0,05
	15	37,16±0,47**	6,27±1,33***	12,60±0,20	10,96±0,31	4,51±0,05
Żel/Alg	30	40,37±0,16***	4,78±2,22***	12,47±0,15	11,40±0,26	4,36±0,08
	60	42.07±0,35***	4,53±1,85***	13,20±0,13	10,70±0,26	4,39±0,03
	120	42,50±0,11***	4,49±1,90***	13,40±0,10	10,60±0,22	4,37±0,04
	15	33,27±0,74	100,00±2,51	12,47±0,16	10,83±0,15	4,48±0,07
	30	33,76±0,65	99,00±2,64	12,17±0,15	11,03±0,15	4,30±0,05
Kontrola	60	35,50±0,20	95,00±2,47	12,46±0,15	10,07±0,31	4,33±0,06
	120	35,56±0,25	98,00±2,78	12,56±0,15	10,03±0,25	4,49±0,08
*n<0.05 **n<0.01 ***n<0.001 różnica istotna w porównaniu do kontroli						

*p<0,05, **p<0,01, ***p<0,001 różnica istotna w porównaniu do kontroli *p<0,05, **p<0,01, ***p<0,001 differences of statistic importance in relation to the control

TABELA 4. Wartości czasu częściowej tromboplastyny po aktywacji (APTT), czasu protrombinowego (PT) czasu trombinowego (TT) i stężenie fibrynogenu (Fb) w osoczu kontrolnym i po kontakcie z matrycami żelatynowoalginianowymi (Żel/Al) i modyfikowanych mleczanem wapnia (Żel/Alg/Mlecz Ca) w funkcji czasu TABLE 4. Activated partial thromboplastin time (APTT), factor XII activity, prothrombin time (PT), thrombin time (TT) and fibrinogen concentration (Fb) in the control plasma and after contact with the gelatin-alginate matrixes (Żel/Alg) and modified calcium lactate (Żel/Alg/Mlecz Ca) in time function. 80

czyły 40 mg/dl wartości prawidłowej (TAB.2). Po kontakcie krwi z gąbkami nie stwierdzono istotnych zmian w obrazie morfologicznym składników krwi. Krwinki czerwone miały postać echinocyta. Krwinki białe były prawidłowego kształtu nie obserwowano zmian w obrazie jądra komórkowego. Krwinki płytkowe były ułożone luźno oraz w zlepach po kilka i kilkanaście komórek. W osoczu po kontakcie z gąbkami stwierdzono istotne wydłużenie APTT (p<0,001) w porównaniu do grupy kontrolnej. Dla gąbek modyfikowanych wartości APTT były przedłużone w porównaniu do niemodyfikowanych. Aktywność czynnika XII była zmniejszona istotnie (p<0,001) od wartości kontrolnej. Dla gąbek modyfikowanych wartości PT i TT były również istotnie wydłużony (p<0,01), natomiast stężenie fibrynogenu we wszystkich czasach pomiaru było na porównywalnym poziomie i nie różniło się od wartości kontrolnej. Oceniane gąbki istotnie (p<0,001) skracają czas krzepniecia krwi cytrynianowej po uwapnieniu(TAB.3,4). Czas rekalcynacji dla gąbek modyfikowanych jest zmniejszony w porównaniu do niemodyfikowanych (TAB.3).

Omówienie

Matryce żelatynowo-alginianowe oraz modyfikowane mleczanem wapnia poddano czasowemu kontaktowi z krwią celem określeniu wzajemnych oddziaływań pomiędzy materiałem a elementami morfotycznymi oraz białkami krwi. Matryce w kontakcie z krwią ulegały przejściu w żel. Matryce modyfikowane jonami wapnia posiadały zagęszczoną strukturę prawdopodobnie w wyniku usieciowania kwasu alginowego, a co za tym idzie zmniejsza możliwość wiązania wody w porach matrycy. Zmniejszenie zdolności sorpcyjnych jest także wynikiem powstawania alginianu wapnia, który w wodzie jest nierozpuszczalny i nie ulega pęcznieniu w takim stopniu jak sól sodowa [7]. Różnice w oznaczanych wartościach parametrów farmaceutycznych mogą mieć istotny wpływ podczas kontaktu z tkankami. Działanie hemolityczne matryc określone poprzez pomiar stopnia hemolizy erytrocytów, stężenia hemoglobiny osoczowej i oceny morfologicznej elementów krwi. Badania wykonano na pełnej krwi cytrynianowej. Średnia wartość odsetka hemolizy, bez względu na rodzaj użytego materiału, nie przekroczyła dopuszczalnej wartości 3%. Stężenie Hb w osoczu było poniżej wartości 40 mg/dl, będącą górną wartością zakresu normy [12].

Działania hemostatyczne matryc oceniono w oparciu o pomiar czasów krzepnięcia krwi i osocza cytrynianowego. Aktywację układu krzepnięcia, zależnego od czynników kontaktu (układ wewnątrzpochodny), oceniono testem APTT oraz poprzez oznaczenie aktywności czynnika XII. Aktywację układu krzepnięcia, zależną od tromboplastyny tkankowej (układ zewnątrzpochodny), oceniono testem PT. Pomiarem łączącym obydwa układy był test TT- czas trombinowy, który wyznacza konwersję fibrynogenu w fibrynę i zależy od ilości fibrynogenu. Analiza zmian w wartościach parametrów krzepnięcia posłużyła do określenia stopnia aktywacji osoczowego układu krzepnięcia przez badane matryce. Gabki żelatynowo-alginianowe skracają czas krzepnięcia krwi cytrynianowej po uwapnieniu oraz wydłużają APTT i zmniejszają aktywność czynnika XII. Matryca żelatynowo-alginianowa modyfikowana mleczanem wapnia szybciej aktywuje krzepniecie krwi (skrócone CT), oraz znacząco wpływa na wartość APPT. Czas kontaktu tych gąbek z osoczem miał wpływ na oznaczenie. Po 15 i 30 minutach kontaktu stwierdzone wydłużenie, które było zwiększone w porównaniu do wartości po 60 i 120 minutach. Różnice te mogą być związane z przejścia postaci gąbki w żel, powodując lepszy kontakt z białkami osocza jak również ze składnikami odczynnika APTT (glinka krzeture of blood elements after contact with sponges. Erythrocytes had the form of echinocyte. Leukocytes had the correct shape and no changes were observed in the picture of cell nucleus. Thrombocytes were set loosely in clumps containing several or more then ten cells.

Essential prolongation APTT (p<0.001) was observed in plasma after contact with sponges in comparison with control. For modified sponges the values APTT were prolongated in comparison with non-modified ones. Activity of factor XII was essentially decreased (p<0.001) than the control value. For modified sponges values PT and TT were also essentially prolongated (p<0.01), however fibrinogen concentration in all measurement times was on a comparable level and was not different from control. The evaluated sponges essentially (p<0.001) shorten coagulation time of citrate blood after calcification (TAB.3,4). Recalcification time for modified sponges is decreased in comparison with non-modified ones (TAB.3).

Discussion

In the studies of density and sorption ability gelatin-alginate sponges show that an addition of substance for flexibility (glycerol) and cross-linking factor (calcium lactate) influences the change of physicochemical parameters of matrix. Matrixes modified with calcium ions possessed condensed structure (stiffened) obtained, probably, as the result of cross-linking of alginate acid which decreases water binding in matrix pores. The decrease of sorption abilities is also the result of appearance of calcium alginate which is not soluble in water and does not swell as much as sodium salt [7] Differences in the determined values of pharmaceutical parameters may have an essential influence in contact with tissues. Gelatin-alginate matrixes and those modified with calcium lactate were subjected to temporal contact with blood in order to determine mutual reactions between the material and morphotic elements and proteins of blood. The matrixes in contact with blood changed into gel. The hemolytic action of matrixes was determined through measurement of the degree of hemolysis of erythrocytes, plasmatic hemoglobin and morphological evaluation of blood elements. The studies were performed on full citrate blood. The mean value of hemolysis percentage, no matter what kind of material was used, did not exceed the permissible value 3%. Concentration of Hb in plasma was below value 40 mg/dl which is the upper value of standard range [12]. The hemostatic action of matrixes was evaluated on the basis of measurement of recalcification time of blood and citrate plasma. The activation of coagulation system, dependent on the contact factors (endogenous system), was evaluated with test APTT and through determination of the activity of factor XII. The activation of coagulation system, dependent on tissue thromboplastin (exogenous system), was evaluated with test PT. Test TT - thrombin time which determines conversion of fibrinogen into fibrin and depends on the amount of fibrinogen is the measurement connecting both systems. The analysis of changes in the values of coagulation parameters was used to determine the level of activation of plasmatic coagulation system by the studied matrixes. Gelatin-alginate sponges shorten coagulation time of citrate blood after calcification and prolongate APTT and decrease the activity of factor XII. Gelatin-alginate matrix modified with calcium lactate more quickly activates blood coagulation (shortened CT) and significantly influences the value of APTT. The contact time of those sponges with plasma influenced the determination. After 15 and 30 minutes of contact, prolongation was observed which was increased in comparison with the value after 60 and 120 minutes. Those mionkowa i chlorek wapnia). Zmiana postaci gąbki (żel) najprawdopodobniej spowodowała zmniejszenie czynnika XII jest związane z jego inaktywacją, wywołaną kontaktem ze składnikami gąbki żelatynowo-alginianowej. Wydłużają one również na wartości PT i TT bez wpływu na zmianę stężenia fibrynogenu. Stwierdzone zmiany w osoczowym układzie krzepnięcia dla ocenianych matryc nie przekraczają zakresu wartości referencyjnych oznaczonych wskaźników (PT:10,6-13,2-15,8s), (TT: 10,3-12,5-15,5), (Fb:0,3-6,0g/l). Natomiast stwierdzone wartości APTT dla gąbek modyfikowanych nieznacznie przekraczała zakres normy (29,2-36,5-43,8s).

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników można stwierdzić, że oceniane matryce żalatynowo-alginianowych przyspieszają proces krzepnięcia krwi. Matryca modyfikowana w większym stopniu powoduje aktywację w wewnątrz- i zewnątrzpochodnym układzie krzepnięcia (przedłużony APTT i PT) bez wpływu na zmianę stężenia fibrynogenu. Stwierdzone zmiany wartości parametrów nie przekraczają istotnie zakresu wartości referencyjnych dla tych wskaźników, ma to znaczenie diagnostyczne.

Wnioski

1. Matryce żelatynowo-alginianowe nie wywołują działania hemolitycznego.

2. Matryce żelatynowo-alginianowe aktywują układ krzepnięcia.

3. Matryce żelatynowo-alginianowe modyfikowane mleczanem wapnia w większym stopniu oddziaływują na elementy morfotyczne i białka krwi.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 1260 Akademii Medycznej we Wrocławiu

Piśmiennictwo

[1] Grzybowski J.: Lecznicze zastosowanie polskich biomateriałów kolagenowych, Polim Med 27, 3-4, (1997); 11-18.

[2] Young Seon Choi i wsp.: Study on gelatin-containing artifical skin: I. preparation and characterics of novel gelatin-alginate sponge, Biomaterials 20, (1999), 409-417.

[3] Martson M. i wsp.: Is cellulose sponge degradable or stable as implantation material? An in vivo subcutaneous study in the rat, Biomaterials 20, (1999), 1989-1995.

[4] Pluta J., Haznar D.: Resorbable polymeric sponges as drug carriers. Part 1. Gelatin sponges, Polym Med 31, 1-2, (2001), 18-26.
[5] Pluta J., Haznar D.: Resorbable polymeric sponges as drug carriers. Part 2. Gelatin sponges, Polym Med 31, 3-4, (2001), 16-24.
[6] Pluta J., Haznar D.: The effect of composition upon the physical and chemical properties of biodegradable gelatin polimer matrixes, Polym Med 32, 3-4, (2002), 11-19.

[7] Pluta J., Haznar D.: Properties and active substance release kinetics from gelatin-alginate matrices. Polym Med 36, 3, (2006), 16-24.
[8] PN-EN ISO 10993-12:2002: Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 12 : Przygotowanie próbek i materiałów odniesienia .
[9] PN-EN ISO 10993-1:2001: Biologiczna ocena wyrobów medycznych – Ocena i badania.

[10] PN-EN 30993-4:2002: Biologiczna ocena wyrobów medycznych – część4 Wybór badań interakcji z krwią.

[11] Szymonowicz M., Łowkis B: In vitro testing method of polymers candidate destined for contact with blood. Polym Med 20, 1-4,(1990), 43- 54.

[12] Szymonowicz M., Pielka S., Owczarek A, Haznar D., Pluta D.: Study on influence of gelatin-alginate matrixes on the coagulation system and morphotic blood elements, Macromolecular Symposia 253, (2007), 71-76. differences can be connected with transformation of the sponge form into gel causing a better contact with plasma proteins as well as with the elements of factor APTT (silicon bole and calcium chloride). The change of the sponge form (gel) most probably caused decrease of factor XII and is connected with its inactivation caused by contact with the elements of gelatin-alginate sponge. They also prolongate on values PT and TT without influence on the change of fibrinogen concentration. The observed changes in plasmatic coagulation system for the evaluated matrixes do not exceed the range of referential values of the determined indexes (PT:10.6-13,2-15.8s), (TT:10.3-12,5-15.5), (Fb 0.3-6.0g/1). But the observed values APTT for modified sponges slightly exceeded the range of standard (29.2-36,5-43.8s). On the basis of the carried out studies and obtained results it can be assumed that the evaluated gelatin-alginate matrixes guicken the process of blood coagulation. Modified matrix causes activation in endo- and exogenous coagulation system (prolonged APTT and PT) in a larger extend without influence on the change of fibrinogen concentration. He observed changes of parameters values do not exceed essentially the range of referential values for those indexes,

Conclusions

- 1. Gelatin-alginate matrixes do not cause hemolytic action.
- 2. Gelatin-alginate matrixes activate coagulation system.

3. Gelatin-alginate matrixes modified with calcium lactate react on morphotic elements and blood proteins in a larger extent.

Acknowledgements

it has a diagnostic significance.

The work was supported by the project No. 1260 of the Wrocław Medical University.

References

[13] Pielka S, Szymonowicz M, Paluch D, Librant Z, Karaś J, Karmelita-Buczyńska H, Jegerman Z: Estimation of the reaction of the state of corundum ceramics surface rougfness on the chosen blood parameters, Eng Biomater 6, (2003), 59-62.

[14] Pielka S, Szymonowicz M, Paluch D, Karaś J, Librant Z, Karmelita-Buczyńska H, Jegerman Z: Investigation of sulphur composites reaction on the coagulation system and cellular elements of blood, Eng Biomater 6, (2003), 63-66.

[15] Szymonowicz M, Paluch D., Solski L, Bałasińska A., Krucińska I., Szosland L.: Evaluation of the influation of dibutyrylchitin materials for activation of blond coagulation system, Eng Biomater 38-43, (2004),123-126.

[16] Instrukcja obsługi koagulometr Coag Chrom 3003 (CC-3003). Bio-Ksel, Grudziądz 2005, 1- 17.

[17] Szymonowicz M., Kratochwil J., Rutowski R., Staniszewska-Kuś J., Paluch D., Solski L., Żywicka B.: Evaluation of the influence of topical haemostatics materials on coagulation and fibrinolysis parameters. Eng Biomater 7-8 (1999), 45-52.

[18] Paluch D., Szymonowicz M., Pielka S., Majda J.: Wpływ materiałów o różnym stopniu zwilżalności na wybrane parametry układu krzepnięcia" Polim Med 31, 1-2, (2001), 27-32.

[19] Paluch D., Szymonowicz M. Pielka S., Rutowski R.: In vitro studies of the influence poliester materials with a different degree of surface wettability have on blond heamatological parameters and coagulation and fibrynolysis system parameters. Polym Med 32, 1-22, (2001), 41- 64

81

• • • • • • • • • • • • • • • • • •

82

WPŁYW PENICYLINY I KWASU TANINOWEGO NA MORFOLOGIĘ OSIERDZIA WŁÓKNISTEGO

Artur Turek¹, Beata Cwalina², Jerzy Nożyński³, Zofia Dzierżewicz¹

 ¹ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra Biofarmacji, Sosnowiec, Polska
 ² Politechnika Śląska, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Gliwice, Polska
 ³ Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze, Polska

Streszczenie

Oceniano właściwości morfologiczne osierdzia włóknistego świni stabilizowanego za pomocą kwasu taninowego (TA) i/lub penicyliny (P). Obserwacje prowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Wykazano, że oddziaływanie TA lub P nie powoduje istotnych zmian cech morfologicznych badanych tkanek. Udowodniono, że kolejność oddziaływania TA i P wpływa na efekt stabilizacji tkanek.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 82-84]

Wstęp

Ocena właściwości morfologicznych biomateriałów tkankowych należy do rutynowych badań wykonywanych podczas optymalizacji procesów stabilizacji tkanek. Podczas tych procesów może zachodzić wiele zmian morfologicznych. Pod wpływem czynników sieciujących może nastąpić zwiększenie integralności tkanki, utrata charakterystycznego pofałdowania włókien kolagenowych, utrata śródbłonka i mezotelium, a także degradacja komórek [1-3]. Sterylizacja tkanek za pomocą antybiotyków umożliwia zachowanie cech morfologicznych charakterystycznych dla tkanki natywnej [3-5]. Celem pracy była ocena wpływu kwasu taninowego (TA) i/lub penicyliny (P) na właściwości morfologiczne osierdzia włóknistego świni domowej.

Materiały i metody

Próbki osierdzia włóknistego świni domowej traktowano 2% roztworem TA w buforze PBS (pH 6,5) przez 4h i/lub roztworem P (0,05 mg/1 ml roztworu Hanks'a), w temp. 4°C, przez 24h. Tkanki poddano działaniu roztworu pankreatyny (PN) o stężeniu 1500mg/100ml 25mM Tris (pH 7,7), przez 3h, w temp. 37°C. Zmiany morfologii tkanek obserwowano z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Polyvar 2 (Leica) przy powiększeniu 200x. Tkanki barwiono hematoksyliną i erytrozyną. Do dokumentacji preparatów stosowano system Quantimet 500 Plus.

Wyniki i dyskusja

Badania morfologii tkanki natywnej ujawniły zwartą strukturę istoty pozakomórkowej z drobnymi szczelinami (RYS.1). Po trawieniu jej za pomocą PN obserwowano obrzęk włókien łącznotkankowych i utratę jąder fibroblastów (RYS.2). Trawienie tkanki sieciowanej za pomocą TA nie powodowało degradacji fibroblastów (RYS.6), co wskazuje na silny efekt stabilizacji tkanki. Traktowanie tkanki roztworem

INFLUENCE OF PENICILLIN AND TANNIC ACID ON FIBROUS PERICARDIUM MORPHOLOGY

Artur Turek¹, Beata Cwalina², Jerzy Nożyński³, Zofia Dzierżewicz¹

 ¹ Medical University of Silesia, Department of Biopharmacy, Sosnowiec, Poland
 ² Silesian University of Technology, Department of Environmental Biotechnology, Gliwice, Poland;
 ³ Foundation for Development of Cardiac Surgery, Zabrze, Poland

Abstract

Morphological properties of porcine fibrous pericardium stabilized by tannic acid (TA) and/or penicillin (P) were evaluated. Observations have been carried out using optical microscope. It was shown that interactions between TA and P do not result in significant changes in morphological features of examined tissues. It has been demonstrated that sequence of the tissue interaction with TA and P influences stabilization effect of the tissue-derived biomaterial.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 82-84]

Introduction

The evaluation of morphological properties of the tissuederived biomaterials is a routine study carried out during optimization of the tissue stabilization processes. Numerous morphological changes may be a result of these processes. Under influence of cross-linking agents, increase in the tissue integrity, loss of characteristic collagen waving, as well as loss of the endothelium and the mesothelium may take place [1-3]. The tissues sterilization with the use of antibiotics makes possible preservation of morphological features characteristic for native tissue [3-5]. The aim of this study was to evaluate the influence of tannic acid (TA) and/or penicillin (P) on morphological properties of fibrous pericardium of domestic pig.

Materials and methods

Samples of porcine pericardium of domestic pig were treated with 2% solution of TA in PBS buffer (pH 6,5) during 4 h, and/or with the P-solution (0,05 mg/1 ml of Hanks solution) during 24h, at the temperature of 4°C. Tissues were digested with solution of pancreatin (PN) of concentration 1500mg/100ml of 25mM Tris buffer (pH 7,7), during 3h, at the temperature of 37°C. Changes in the tissue morphology were observed using the optical microscope Polyvar (Leica) under magnification 200x. Tissues were stained with hematoxylin and erythrosine. The preparation and documentation were performed using Quantament 500 Plus System.

Results and discussion

Investigations of the native tissues morphology revealed tight structure of extracellular matrix with small slits (FIG.1). Swelling of connective fibers and a loss of fibroblast nucleus were observed after the PN-digestion (FIG.2). Enzymatic digestion of the TA-cross-linked tissues did not result in



P nie powodowało istotnych zmian jej morfologii (RYS.3). Nie obserwowano także różnic w oporności na trawienie PN między świeżą tkanką (RYS.2) i traktowaną P (RYS.4). Tkanka traktowana P zachowuje właściwości morfologiczne tkanki natywnej. P wraz z innymi antybiotykami (najczęściej ze streptomycyną) jest wykorzystywana w produkcji biomateriałów tkankowych [5]. Wprowadzenie antybiotyków do inżynierii biomateriałów było związane z dążeniem do uzyskania czystości mikrobiologicznej przy jednoczesnym zachowaniu żywotności komórek i funkcjonalności elementów macierzy pozakomórkowej [5]. Antybiotyki stosowane są na etapie transportowania, sterylizacji i przechowywania tkanek [5-7].

Aldehyd glutarowy (GA) jest czynnikiem sieciującym stosowanym powszechnie do stabilizacji tkanek zwierzęcych, w celu zwiększenia ich odporności na biodegradację [8]. Cytotoksyczność i kalcyfikacja tak przygotowanych biomateriałów spowodowały poszukiwanie innych metod, włączając zastosowanie TA [2]. Tkanka stabilizowana za pomocą TA (RYS.5) nie wykazywała istotnych zmian morfologicznych w porównaniu z materiałem natywnym (RYS.1), co pokazały również wyniki wcześniejszych badań [2,3]. Tkanka traktowana TA posiadała bardziej regularną strukturę, a włókna łącznotkankowe były mniej pofalowane (RYS.5).

Połączenie oddziaływania antybiotyków i czynników sieciujących w przetwarzaniu tkanek zwierzęcych stanowi nowe podejście do ich stabilizacji. W niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie P podczas transportowania tkanek przed ich stabilizacją za pomocą TA, a także przechowywanie tkanek w roztworze P po ich stabilizacji. Uzyskane wyniki wykazały istotny wpływ kolejność oddziaływania TA i P na obraz histologiczny tkanek. Tkanka poddana działaniu TA i P wykazywała zwartą strukturę, z nielicznymi szczelinami istoty pozakomórkowej (RYS.7). Stabilność tak uzyskanej struktury potwierdza oporność tkanki na trawienie PN (RYS.8), natomiast w wyniku odwrotnej kolejności oddziaływania poszczególnych czynników z tkanką nastąpiło poszerzenie średnicy włókien tkankowych i rozmycie ich struktury (RYS.9). Tkanka ta również jest mniej oporna na trawienie PN (RYS.10), niż tkanki stabilizowane TA (RYS.6) oraz TA i P (RYS.8).

Wnioski

Badania histologiczne tkanek umożliwiły potwierdzenie efektu ich stabilizacji po sieciowaniu za pomocą kwasu taninowego (TA), ujawniając zachowanie cech morfologicznych tkanek. Udowodniono, że stabilizacja tkanek za pomocą TA, a także TA z udziałem penicyliny (P) powoduje zmniejszenie podatności tkanek na trawienie pankreatyną (PN). Podatność tkanek na trawienie enzymatyczne jest odwrotnie proporcjonalna do efektu stabilizacji tkanek, a obecność jąder fibroblastów w tkance poddanej trawieniu PN świadczy o stabilności jej struktury. P nie wpływa istotnie na morfologię badanych tkanek. fibroblasts degradation (FIG.6), which may indicate strong effect of the tissue stabilization. The tissues treatment with P-solution did not result in significant changes in their morphology (FIG. 3). The differences in resistance to PNdigestion between fresh (FIG. 2) and P-treated tissues (FIG. 4) were also not observed. Penicillin-treated tissue maintains morphological features of native tissue. Penicillin with other antibiotics (mainly with streptomycin) are used in production of the tissue-derived biomaterials [5]. The antibiotics introduction to biomaterials-engineering was connected with pursuit of obtaining microbiological cleanness with simultaneous maintenance of cells vitality as well as functionality of extracellular matrix elements [5]. Antibiotics are used during transportation, sterilization and storage of the tissues [5-7].

Glutaraldehyde (GA) is cross-linking agent commonly used in animal tissues stabilization with the aim of increase their resistance to biodegradation [8]. Cytotoxity and calcification of so prepared biomaterials made it necessary to search for other methods, including of TA usage [2]. TA-stabilized tissue (FIG.5) did not show significant morphological changes in comparison with native material (FIG.1), which results of previously studies had revealed [2,3]. The TAstabilized tissue had more regular structure, and connective fibers were less waved (FIG.5).

The combination of antibiotics and cross-linking agents' interactions in processing animal tissue constitutes novel approach to their stabilization. In this work, the pericardium pretreatment with P during the tissues transportation before their further stabilization with TA. as well as the TA-stabilized tissues storage in P solution have been proposed. The obtained results revealed significant influence of a sequence of TA and P action on histology picture of tissues. TA- and P-treated tissues revealed tight structure with small slits of extracellular matrix. Stability of so obtained structure confirms the tissue resistance to PN-digestion (FIG.8). However, in case of each agent inverse sequence of interactions with tissue, widening diameter of connective fibers and structure blurring took place (FIG.9). This tissue was also less resistant to PN-digestion (FIG.10) as compared with the TA-stabilized tissue (FIG.6), as well as with the TA-P-stabilized tissue (FIG.8).

Conclusions

Studies of the pericardium tissues histology made it possible to confirm their stabilization after TA-cross-linking, as well as preservation of their morphological features. It was shown that both TA- and TA-P-stabilization of tissues result in decrease of their susceptibility to PN-digestion. The tissue susceptibility to enzymatic digestion is inversely proportional to the tissue's stabilization effect. The presence of fibroblast nuclei in PN-digested tissues confirms their structure stability. P does not influence morphology of examined tissues. 83

Praca finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny.

Acknowledgements

This work was financially supported by Medical University of Silesia.

Piśmiennictwo

[1] Schoen FJ, Levy RJ. Tissue heart valves: current challenges and future research perspectives. J Biomed Mater Res 1999, 47: 439-65

[2] Cwalina B, Turek A, Nożyński J, Jastrzębska M, Nawrat Z. Structural changes in pericardium tissue modified with tannic acid. Int J Artif Organs 2005, 28: 648-53

[3] Turek A, Cwalina B, Pawlus-Łachecka L, Nożyński J. Effect of antibiotics on structure of porcine pericardium tissue. Eng Biomat, 2002, 23-25: 57-61

[4] Barratt-Boyes BG, Roche AH. A review of aortic valve homografts over a six and one-half year period. Ann Surg 1969, 170: 483-92

References

[5] Waterworth PM, Lockey E, Berry EM, Pearce HM. A critical investigation into the antibiotic sterilization of heart valve homografts. Thorax 1974, 29: 432-6

[6] Gall K, Smith S, Willmette C, Wong M, O'Brien M. Allograft heart valve sterilisation: a six-year in-depth analysis of a twenty-five-year experience with low-dose antibiotics. J Thorac Cardiovasc Surg 1995, 110: 680-7

[7] Carpentier A, Lemaigre G, Robert L, Carpentier S, Dubost C. Biological factors affecting long-term results of valvular heterografts. J Thorac Cardiovasc Surg 1969, 58: 467-83

[8] Khor E. Methods for treatment of collagenous tissues for bioprostheses. Biomaterials 1997, 18: 95-105

.

WPŁYW KWASU TANINOWEGO I PENICYLINY NA STABILNOŚĆ BIAŁEK OSIERDZIA

Artur Turek¹, Beata Cwalina², Lucyna Pawlus-Lachecka³, Zofia Dzierżewicz¹

 ¹ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra Biofarmacji, Sosnowiec, Polska
 ² Politechnika Śląska, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Gliwice, Polska
 ³ Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze, Polska

Streszczenie

Badano wpływ kwasu taninowego (TA) i/lub penicyliny (P) na efekt stabilizacji tkanek. W badaniach wykorzystano elektroforezę SDS-PAGE. Wykazano, że oddziaływanie TA lub P powoduje istotne zmiany profili elektroforetycznych białek uwalnianych z tkanek – w porównaniu z tkanką nie poddaną stabilizacji.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 84-86]

Wstęp

Biomateriały tkankowe stosowane w chirurgii odtwórczonaprawczej są poddawane stabilizacji w celu zachowania natywnych lub uzyskania nowych właściwości wszczepów. W pierwszym przypadku tkanki są poddawane działaniu antybiotyków, a następnie krioprezerwacji [1], natomiast określone właściwości strukturalne tkanek są uzyskiwane w wyniku ich modyfikacji, głównie w procesach sieciowania [2,3]. W niniejszej pracy badano efekty zastosowania kwasu taninowego (TA) i penicyliny (P) w celu stabilizacji struktury osierdzia.

INFLUENCE OF TANNIC ACID AND PENICILLIN ON PERICARDIUM PROTEINS STABILITY

Artur Turek¹, Beata Cwalina², Lucyna Pawlus-Lachecka³, Zofia Dzierżewicz¹

¹MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, DEPARTMENT OF BIOPHARMACY, SOSNOWIEC, POLAND ²SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY, GLIWICE, POLAND; ³FOUNDATION FOR DEVELOPMENT OF CARDIAC SURGERY, ZABRZE, POLAND

Abstract

The influence of tannic acid (TA) and/or penicillin (P) on pericardium tissues stabilization effects have been examined. The SDS-PAGE electrophoresis was employed in the studies. It was shown that interactions of TA or P result in changes of electrophoretic profiles of proteins extracted from tissues as compared with non-stabilized tissue.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 84-86]

Introduction

Tissue-derived biomaterials used in surgery are stabilized to maintain native properties or to obtain new properties of implants. In the first case, tissues are treated with antibiotics, and next cryopreserved [1]. However, the definite structural properties of tissues are achieved by modification, mainly by cross-linking processes [2,3]. In this work, usage of tannic acid (TA) and penicillin (P) with the aim of the pericardium structure stabilization has been examined.

Materialy i metody

Próbki osierdzia włóknistego świni domowej traktowano 2% roztworem TA w buforze PBS (pH 6,5) w temp. 4°C, przez 4h, i/lub roztworem P (0,05 mg/1 ml roztworu Hanks'a), w temp. 4°C, przez 24h. Tkanki trawiono roztworem pankreatyny (PN) o stężeniu 1500 mg/100ml w 25 mM Tris (pH 7,7), przez 3h, w temp. 37°C. Stabilność białek badano metodą elektroforezy w żelu poliakrylamidowym (SDS-PAGE) [4], stosując 10% żel rozdzielający (140V) i 4% żel zagęszczający (70V) w zestawie Minipol (Kucharczyk T.E.). Białka barwiono kumazyną. Elektroforegram analizowano za pomocą programu Scangel 1.45 (Kucharczyk T.E.).

Wyniki i dyskusja

Według Gavin i wsp. [5,6], pierścień beta-laktamowy penicyliny (P) reaguje z kolagenem błony podstawnej [5, 6]. Badania Anderegga i wsp. [7] wykazały jednak brak bezpośredniego dowodu na wpływ P na metabolizm kolagenu

skóry. Sugestie Gavin i Monro [6] były jedną z przyczyn wyłączenia penicyliny ze składu kąpieli antybiotykowej w badaniach prowadzonych przez Strickett i wsp. [8], jednak P jest nadal stosowana w różnych procesach przetwarzania tkanek [1]. Dlatego poddano ocenie wpływ P na właściwości biochemiczne tkanek natywnych, jak również poddanych stabilizacji za pomocą roztworu TA.

Na RYS.1 przedstawiono wyniki badań elektroforetycznych polipeptydów uwolnionych z tkanek traktowanych P i/lub TA. Profile elektroforetyczne ilustrują oporność białek na ekstrakcję SDS/ NaCl i na trawienie PN (RYS.1). Pokazano, że oddziaływania kolagen-penicylina odgrywają jednak pewną rolę w stabilizacji tkanek bogatych w kolagen. We wcześniejszych badaniach wykazano, że ilości białek ekstrahowanych z tkanek za pomocą SDS i NaCl (SDS/NaCl) są odwrotnie proporcjonalne do stopnia usieciowania tkanek [3,9]. Traktowanie tkanek penicyliną powoduje zwiększenie ich podatności na ekstrakcję SDS/NaCl (RYS.1, ścieżka 3) w porównaniu z tkanką natywną (RYS.1, ścieżka 1). Analiza profili elektroforetycznych polipeptydów wyekstrahowanych z tkanki stabilizowanej TA (RYS.1, ścieżka 5) wykazała natomiast spadek podatności na ekstrakcję, w porównaniu z tkanką natywną (RYS.1. ścieżka 1). Nie obserwowano istotnych różnic jakościowych między tkankami stabilizowanymi za pomoca TA (RYS. 1, ścieżka 5), TA i P (RYS.1, ścieżka 7), a także P i TA (RYS.1, ścieżka 9), jednak sterylizacja za pomocą P tkanki sieciowanej TA prowadziła do wzrostu podatności

Materials and methods

Samples of fibrous pericardium of domestic pig were treated with 2% solution of TA in PBS buffer (pH 6,5) during 4h, and/or in the penicillin (P) solution (0,05mg P in 1ml of the Hanks solution) during 24h, at the temperature of 4°C. Tissues were digested with solution of pancreatin (PN) of concentration 1500mg/100ml of 25mM Tris (pH 7,7), during 3h, at the temperature 37°C. Proteins stability was examined with electrophoresis method (SDS-PAGE), using 10% separating gel (140V) and 4% stacking gel (70V) in Minipol equipment (Kucharczyk T.E.). Proteins were stained with Coomassie Blue. Electrophoregram was analyzed with the software Scangel 1.45 (Kucharczyk T.E.).

Results and discussion

According to Gavin and co-workers [5, 6], the beta-lactam ring of penicillin (P) may react with collagen of basi-lemma. However, studies of Anderegga and co-workers [7] revealed a lack of direct evidence of the P influence on the metabolism

of collagen skin. The suggestions of Gavin and Monro [6] were one of the reasons of P exclusion from antibiotics mixture in the studies conducted by Strickett and co-workes [8]. Nevertheless, P is still used in various processes of tissue processing [1]. Therefore, the influence of P on biochemical properties of the native tissues, as well as the tissues stabilized with TA solution was evaluated

The results of electrophoretic examinations of polypeptides released from tissues treated with P and/or TA were presented in FIG.1. Electrophoretic profiles show a resistance of proteins to SDS/NaCl extraction and PN digestion (FIG.1). It was shown that collagenpenicillin interactions still play a certain role in stabilization of collagen-rich tissues. Previous studies had shown that number of SDS/NaCl extracted proteins is inversely proportional to degree of the tissue crosslinking [3,9]. The treatment of tissues with penicillin results in the increase of their susceptibility to SDS/NaCI extraction (FIG.1. line 3) as compared with native tissue (FIG.1, line 1). On the other hand, analysis of electrophoretic profiles of polypeptides extracted from the TA-stabilized tissue (FIG.1, line 5) shows a decrease in the tissue susceptibility to extraction, as compared with the native tissue (FIG.1, line 1). No significant qualitative differences between the tissues stabilized with TA (FIG.1, line 5), as well as with TA and P (FIG.1,

RYS.1. Rozdział elektroforetyczny (SDS-PAGE) polipeptydów wyekstrahowanych z próbek osierdzia. Ścieżki: 1-tkanka natywna; 2-tkanka trawiona PN; 3-tkanka traktowana P; 4-tkanka traktowana P, trawiona PN: 5-tkanka traktowana TA: 6-tkanka traktowana TA, trawiona PN; 7-tkanka traktowana TA i P; 8-tkanka traktowana TA i P, trawiona PN; 9-tkanka traktowana P i TA; 10-tkanka traktowana P i TA, trawiona PN; M-wzorzec mas cząsteczkowych [kDa].

FIG.1. Electrophoretic examination (SDS-PAGE) of polypeptides extracted from pericardium samples. Lines: 1-native tissue; 2-PN-digested tissue; 3–P-treated tissue; 4–P-treated and PN-digested tissue; 5-TA-treated tissue; 6-TA-treated and PN-digested tissue; 7-TA- and P-treated tissue; 8-TA- and P-treated and PN-digested tissue; 9-P- and TA-treated tissue; 10-P- and TA-treated and PN-digested tissue. M-molecular weights standards [kDa].



tkanki na ekstrakcję polipeptydów wysokocząsteczkowych. Nie wykazano także istotnych różnic jakościowych w profilach elektroforetycznych tkanek trawionych PN: natywnej (RYS.1, ścieżka 2) i poddanej działaniu P (RYS.1, ścieżka 4), jakkolwiek traktowanie tkanek P przyczyniało się do zmniejszenia ich podatności na ekstrakcję polipeptydów o dużych masach cząsteczkowych. W obydwóch przypadkach ujawniono brak polipeptydów o średnich i niskich masach cząsteczkowych.

Profil elektroforetyczny trawionej tkanki natywnej ujawnia brak lub jedynie ślady polipeptydów o średnich lub małych masach cząsteczkowy, natomiast w przypadku tkanek stabilizowanych za pomocą TA polipeptydy te były widoczne po trawieniu PN (RYS.1, ścieżki 6,8,10). Ponieważ oddziaływanie PN na badany materiał tkankowy hamowano przez jego trzykrotne płukanie w wodzie, podczas tego etapu doświadczenia mogło dochodzić do elucji polipeptydów nisko- i średniocząsteczkowych. W przypadku tkanek natywnych lub w przypadku tkanek, w których nie osiągnięto efektu stabilizacji lub był on nieznaczny, następowała utrata tych polipeptydów. Warto podkreślić, że profile elektroforetyczne polipeptydów wyekstrahowanych z tkanek stabilizowanych za pomocą TA nie wykazują istotnego wpływu trawienia PN na ich skład jakościowy, w porównaniu z tkankami nietrawionymi. Fakt ten świadczy o efekcie stabilizacji struktury tkanki przez TA (RYS.1, ścieżki 5,7 i 9).

Wnioski

Badania elektroforetyczne tkanek umożliwiły udowodnienie efektu ich stabilizacji po sieciowaniu za pomocą kwasu taninowego (TA), a także po działaniu penicyliny (P) i TA, czego skutkiem było zmniejszenie podatności tkanek na ekstrakcję polipeptydów za pomocą SDS i NaCl, oraz na trawienie PN. Podatność tkanek na ekstrakcję białek i trawienie enzymatyczne jest odwrotnie proporcjonalna do efektu stabilizacji tkanek.

Podziękowania

Praca finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny.

line 7), and also P and TA (FIG.1, line 9) were observed. However, sterilization with P of TA-cross-linked tissue resulted in the increase of tissue susceptibility to extraction of high molecular polypeptides. No significant qualitative differences in electophoretic profiles of PN-digested tissues: native (FIG.1, line 2) and P-treated (FIG.1, line 4) were noted. Nevertheless, the tissues treatment with P contributed to the decrease of their susceptibility to the extraction of high molecular polypeptides. A lack of low- and middle-molecular polypeptides was revealed in both cases.

Electrophoretic profile of PN-digested tissue reveals the lack or only remainders of middle- and low-molecular weight polypeptides, whereas these polypeptides were visible after PN-digestion in case of TA-stabilized tissues (FIG.1, lines 6, 8 and 10). Since the influence of PN on tested tissue materials was inhibited by three-fold rinsing in water, during this stage of experiment the elution of low- and middle-molecular weight polypeptides might have taken place. In case of native tissues and tissues, in which the stabilization was not reached or was not significant, the loss of these polypeptides followed. It is worth stressing that electrophoretic profiles of polypeptides extracted from TA-stabilized tissues do not show the influence of PN-digestion on their qualitative content as compared with non digested tissues. This fact proves the stabilization of the tissue structure by TA (FIG.1, lines 5,7 and 9).

Conclusions

Electrophoretic examinations of tissues proved their stabilization after cross-linking by TA, and also after the treatment with penicillin (P) and TA, with resulting decrease in the tissues susceptibility to SDS/NaCl extraction of polypeptides, and PN-digestion. The tissues susceptibility to proteins extraction and enzymatic digestion is inversely proportional to the tissues stabilization effect.

Acknowledgments

.

This work was financially supported by Medical University of Silesia

Piśmiennictwo

[1] Gall KL, Smith SE, Willmette CA, O'Brien MF. Allograft heart valve viability and valve-processing variables. Ann Thorac Surg 1998, 65: 1032-8

[2] Schmidt CE, Baier JM. Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. Biomaterials, 2000, 21: 2215-31

[3] Cwalina B, Turek A, Nożyński J, Jastrzębska M, Nawrat Z. Structural changes in pericardium tissue modified with tannic acid. Int J Artif Organs 2005, 28: 648-53

[4] Laemmli UK. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. Nature 1970, 227: 680-5

[5] Gavin JB, Barratt-Boyes BG, Hitchcock GC, Herdson PB. Histopathology of "fresh" human aortic valve allografts. Thorax 1973, 28: 482-7

References

[6] Gavin JB, Monro JL. The pathology of pulmonary and aortic valve allografts used as mitral valve replacements in dogs. Pathology 1974, 6: 119-27

[7] Anderegg U, Wilczek A, Haustein UF. Penicillin G does not alter collagen type I metabolism of dermal fibroblasts in culture. Dermatology 2000, 200: 111-4

[8] Strickett MG, Barratt-Boyes BG, MacCulloch D. Disinfection of human heart valve allografts with antibiotics in low concentration. Pathology 1983, 15: 457-62

[9] Moore MA, Chen WM, Phillips RE, Bohachevsky IK, McIlroy BK. Shrinkage temperature versus protein extraction as a measure of stabilization of photooxidized tissue. J Biomed Mater Res 1996, 32: 209-14

MIKROSKOPOWA OCENA PRZYLEGANIA BRZEŻNEGO WYPEŁNIEŃ W ZĘBACH STAŁYCH

MARIUSZ WALCZAK^{1*}, AGATA NIEWCZAS^{2*}

¹ INSTYTUT TECHNOLOGICZNYCH SYSTEMÓW INFORMACYJNYCH, Politechnika Lubelska ² Katedra i Zakład Stomatologii Zachowawczej, Akademia Medyczna w Lublinie *E-mail: m.walczak@pollub.pl

Streszczenie

Prezentowana praca dotyczy badań szczelności brzeżnej wypełnień z amalgamatu srebra oraz kompozytu światłoutwardzalnego w warunkach laboratoryjnych (in vitro). Do badań wykorzystano zęby ludzkie trzonowe i przedtrzonowe usunięte ze względów ortodontycznych, w których wypreparowano ubytki klasy I wg. Blacka. Próbki zębów z założonymi wypełnieniami poddano zaprogramowanym cyklom obciążeń mechanicznych na specjalnie zbudowanym urządzeniu testującym, symulującym fizjologiczny tor ruchu żuchwy. Następnie oceniano obszar połączenia materiału wypełnienia z tkanką twardą zęba na mikroskopie skaningowym. Na każdej próbce stwierdzono obecność szczeliny brzeżnej wynoszącej od kilku do kilkunastu µm.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 87-89]

Wprowadzenie

W rekonstrukcji ubytków uzębienia stosuje się szereg materiałów metalowych i niemetalowych, których zadaniem jest zapewnienie trwałego połączenia materiału odtwórczego z pierwotną strukturą zęba. W grupie materiałów metalowych, do wypełnień w zębach bocznych nadal stosuje się amalgamat, chociaż w dużej mierze wypierany jest on przez coraz nowsze generacje materiałów ceramiczno-polimerowych [1]. Chociaż materiały kompozytowe odznaczają się lepszą estetyką, to jednak stosowanie ich w zastępstwie amalgamatów jest ograniczone ze względu na wysoki koszt takich wypełnień oraz mniejszą trwałość [2].

W celu zapewnienia trwałego połączenia materiału wypełnienia z twardymi tkankami zęba, materiał odtwórczy powinien charakteryzować się dobrą adhezją, a kliniczne miejsce przejścia wypełnienia w szkliwo powinno być gładkie z zachowaną w pełni ciągłością [3,4]. Zdarza się, że połączenie to ulega uszkodzeniu i dochodzi wówczas powstania szczelin brzeżnych [4]. Wówczas w mikroszczelinach może dochodzić do szeregu powikłań: powstania próchnicy wtórnej, nadwrażliwości, zapalenia miazgi a w efekcie końcowym do przedwczesnego uszkodzenia wypełnienia lub struktury pierwotnej zęba [3,4].

Duży wpływ na szczelność połączenia tkanki zęba z materiałem kompozytowym ma m. in. skurcz polimeryzacyjny, współczynnik rozszerzalności cieplnej, mikropęknięcia w obrębie szkliwa, rodzaj systemów łączących oraz sposób przygotowania miejsca pod wypełnienie [3-5].

W artykule podjęto próbę oceny nieszczelności brzeżnej wypełnień z amalgamatu srebra oraz kompozytu światłoutwardzalnego metodą "in vitro". Przedmiotem badań była mikrostruktura połączenia materiałów odtwórczych z tkanką zęba.

MICROSCOPIC EVALUATION OF THE MARGINAL ADHESION OF THE FILLINGS IN PERMANENT TEETH

MARIUSZ WALCZAK^{1*}, AGATA NIEWCZAS^{2*}

¹ INSTITUTE OF TECHNOLOGICAL SYSTEMS OF INFORMATION, LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ² CHAIR AND DEPARTMENT OF PROTECTIVE DENTISTRY, UNIVERSITY SCHOOL OF MEDICINE IN LUBLIN *E-MAIL: M.WALCZAK@POLLUB.PL,

Abstract

The presented work deals with the study of the marginal tightness of the amalgam and light-setting composite fillings in laboratory conditions (in vitro). Human molars and premolars extracted due to orthodontic reasons were used in the study. In those teeth the class I cavities according to Black's classification were prepared. The tooth specimens with fillings were submitted to the programmed cycles of mechanical loads in the specially designed investigation station simulating the physiological trajectory of the mandible. The next stage constituted the scanning microscopic evaluation of the area of the bond between the filling material and hard tissue. The presence of an edge fissure of the size from a few to a dozen or so µm was observed in each specimen.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 87-89]

Introduction

.

Numerous metal and non-metal materials are used in tooth reconstruction. Their aim is to provide and ensure the durable bond between the reconstructing material and the primary tooth structure. As far as the group of metal materials is concerned, amalgam is still being used in the marginal fillings however, it is being replaced with new generations of ceramic and polymer materials [1]. Although composite materials are characterized by better esthetics, their use instead of amalgam is limited due to high cost and lesser durability [2].

In order to ensure a durable bond between a filling and hard tissue, the material should be characterized by good adhesion and clinical area of the passage of a filling into the enamel must be smooth and must constitute the full continuity [3,4]. It may occur that such a bond undergoes some damage resulting in the arising of edge fissures [4]. In such a case, numerous complications may occur such as secondary caries, oversensitivity, pulpitis and finally, it may lead to the damage of a filling or the primary tooth structure. [3,4].

A considerable influence on the bond of tooth tissue and composite material is exerted by polymerization spasm, coefficient of thermal expansion, microcracks in the area of the enamel, a type of bonding system and the way the cavity to be filled was prepared [3-5].

In this article the attempt was made to evaluate the marginal untightness of silver amalgam fillings and light-setting composite fillings by means of 'in vitro' method. The subject of the investigation was the microstructure of the bond between reconstructing materials and tooth tissue. 87

Materiał i metodyka

88

Do badań wykorzystano zęby ludzkie trzonowe i przedtrzonowe usunięte ze względów ortodontycznych i chirurgicznych. W zębach przeznaczonych do badań wypreparowano ubytki klasy I wg. Blacka o głębokości trzech milimetrów umożliwiającej kontakt ze szkliwem i zębiną. W ubytkach założono wypełnienia z materiału kompozytowego i amalgamatu srebra zgodnie ze wskazaniami producenta. W przypadku wypełnień z kompozytu, szkliwo i zębinę wytrawiano 37% kwasem ortofosforowym. Następnie na wszystkie ściany ubytku oraz dno aplikowano system wiążący. Materiał kompozytowy zakładano do ubytku warstwami o grubości ok. 2mm każda i naświetlano lampą halogenową przez 40sek.

Następnie próbki zębów poddano obciążeniom mechanicznym na specjalnie opracowanym komputerowo sterowanym stanowisku badawczym symulującym cykl żucia. Zaprogramowany na symulatorze tor ruchu próbek symulował fizjologiczny tor ruchu żuchwy wg Batesa [6,7], a obciążenie 400N zadawane było poprzez siłownik pneumatyczny. Całkowity test obciążeń mechanicznych każdego z badanych zębów obejmował 100000 cykli. Po wykonaniu testu próbki przecinano wzdłuż długiej osi zęba. Do badań powierzchni próbek zębów wykorzystano mikroskop skaningowy LEO 1430VP z EDX – Roentec. Oceniano obszar połączenia materiału wypełnienia z tkanką twardą zęba.

Wyniki badań i dyskusja

Analiza SEM wykazała obecność mikropęknięć zarówno od strony szkliwa jak i od strony wypełnienia, zarówno w przypadku amalgamatu jak i kompozytu (RYS.1). Prawdopodobnie pojawienie się szczeliny brzeżnej w próbkach zębów z wypełnieniem kompozytowym jest wynikiem skurczu polimeryzacyjnego, natomiast zwiększenie jej wymiarów wynika z obciążeń mechanicznych na symulatorze żucia. Natomiast obserwacje pod mikroskopem skaningowym wykazały, że wielkość szczeliny wynosi ok. 1÷5µm – dla kompozytu, a dla amalgamatu ok. 8÷19µm. Według badań autorów [3] już po czteroletnim okresie użytkowania wypełnień kompozytowych wielkość szczeliny na powierzchni zęba wynosi ok. 20+80µm. W codziennej praktyce zdarza się, że szerokość szczeliny jest tak mała, że podczas badania lekarz nie stwierdza żadnych nieprawidłowości, a jedynie gładkie przejście pomiędzy szkliwem i wypełnieniem [5]. Według Gajdzik-Pluteckiej [4] podczas badania klinicznego za pomocą zgłębnika stomatolog może stwierdzić obecność szczeliny brzeżnej jeśli jej szerokość jest większa niż 50µm.

W przypadku zębów z amalgamatem, wypełnienie nie wiąże się ze strukturą pierwotną zęba, a jest utrzymywane poprzez podcięcia retencyjne oraz dzięki chropowatej powierzchni ubytku [2]. Sytuacja taka sprzyja powstawaniu szczeliny brzeżnej i występowaniu ognisk korozji (RYS.1a).

Wzdłuż szczelin z wypełnieniami kompozytowymi zaobserwowano rozchodzące się prostopadle do nich mikropęknięcia (RYS.1d) zarówno od strony szkliwa jak i kompozytu. Mikropęknięcia te formują się w miejscach o dość ostrym kącie rozwarcia. Wówczas dochodzi do zjawiska oddziaływania mikrokarbów [3]. Mikropęknięcia rozprzestrzeniają się w głąb materiału łącząc się ze sobą. W wyniku takiej sytuacji dochodzi do wykruszenia materiału odtwórczego i uszkodzenia struktury pierwotnej zęba.

Material and method

Human molars and premolars extracted due to surgical and orthodontic reasons were used in the study. In the teeth designed for the investigation the class I cavities according to Black's classification were prepared, each 3mm deep to ensure the contact with the enamel and dentine. The cavities were filled with composite material and silver amalgam according to manufacture's guidelines. In the case of the composite filling, the enamel and dentine were etched with 37% ortophosphoric acid. Next, the dental bonding system was applied to all walls and the bottom of the cavity. The composite material was applied in the layers, each of them about 2 mm thick, and was exposed to halogen lamp radiation for 40 seconds.

The specimens prepared in this way were next submitted to mechanical loads at the specially designed investigation station simulating the cycle of mastication. The programmed trajectory of the motion of the specimens was simulating the physiological trajectory of the mandible according to Bates [6,7], and the loading of 400N was set by the pneumatic motor operator. The complete test of mechanical loads of each of the investigated teeth consisted of 100.000 cycles. After the test the specimens were cut along the long tooth axis. LEO 1430VP with EDX – Roentec scanning microscope was used to examine the area of the bond between the filling and hard tissue of the tooth.

Results and discussion

SEM analysis revealed the presence of microcracks both on the side of the enamel and that of the filling, in the case of both amalgam and composite material (FIG.1). The arising of the edge fissure is probably the result of polymerization spasm and the increase in its size results from mechanical loads on the simulator of mastication. Scanning microscopic analysis revealed that the size of the fissure for composite amounts to about $1\div5\mu m$ and for amalgam it is $8\div19\mu m$. According to the authors' investigation, the size of the fissure on the tooth surface amounts to 20+80µm only after 4 years' use. In everyday practice it may happen that the width of fissure is so small that a dentist is not able to diagnose any abnormalities except for a smooth passage between the enamel and a filling. As Gajdzik – Plutecka [4] indicates in her study, a dentist is able to diagnose the presence of an edge fissure during the clinical examination with a dental probe only if its size is bigger than 50µm.

In the case of the teeth with amalgam, a filling is not connected with the primary tooth structure and it is sustained by the retentive undercut as well as thanks to the rough surface of a cavity [2]. Such a situation encourages the creation of edge fissures and the outcome of corrosion pits (FIG.1a).

Along the fissures with composite fillings, the scattering microcracks perpendicular to them can be observed both on the side of the enamel and composite. The microcracks form in the areas with a considerably sharp obtuse angle. This results in the situation when micro-notches start to interact [3]. Microcracks spread deep into the material and join one with another resulting in crumbling of the filling material and damage of the primary tooth structure.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy literaturowej oraz własnych obserwacji stwierdzono, że szczelina brzeżna powstaje iuż w chwili założenia wypełnienia. Wpływ na szczelność połączenia pierwotnej tkanki zęba z materiałem odtwórczym obok obciążenia mechanicznego w dużej mierze ma morfologia materiału wypełnienia oraz sposób jego aplikacji. Zmierzona wielkość szczeliny brzeżnej po testach 100000 cykli żucia przeprowadzonych na symulatorze wynosi ok. 1÷5µm – dla kompozytu i ok. 8÷19µm dla amalgamatu. W opinii autorów brak jest jeszcze odpowiedniego materiału do odbudowy zębów, który łączyłby zadawalające właściwości estetyczne z wysoką wytrzymałością użytkowa.



RYS.1. Zdjęcia SEM próbek zębów po testach na symulatorze żucia: (a) z wypełnieniem amalgamatowym, (b) i (c) z wypełnieniem kompozytowym (d) mikropęknięcie prostopadłe do szczeliny brzeżnej.

FIG.1. SEM images of tooth specimens after the tests performed at the simulator of mastication: (a) dental amalgam filling, (b) and (c) composite filling, (d) microcrack perpendicular to the edge fissure.

Conclusion

On the basis of the analysis of the suitable literature as well as own observations, it was stated that the edge fissure in fact forms at the very moment of filling application. Apart from mechanical load, the morphology of a filling material and the way it is applied considerably affect the tightness of the bond between the primary tooth tissue and a dental filling material. The measured size of the edge fissure after the tests of 100000 cycles of mastication performed at the simulator amounts to about 1÷5 µm for composite and 8÷19 µm for amalgam. In the authors' opinion there is an evident lack of the material that would be suitable for the reconstruction

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych jako projekt badawczy 3T11E04029. of teeth, at the same time connecting satisfactory esthetic properties with high use durability.

Acknowledgement

The work was financed by State Committee for Scientific Research (grant No. 3T11E04029).

Piśmiennictwo

[1] Bojar W., Kobylecki W., Jóźwiak S., Komorek Z.: Materiały do wypełnienia ubytków w zębach bocznych. Porównanie wytrzymałości na ściskanie w badaniach statycznych i dynamicznych. Nowa Stomatologia 2, 2001.

[2] Craig R.G., Powers J.M., Wataha J.C.: Materiały stomatologiczne. Wyd. I polskie pod red. Limanowskiej-Shaw H., Wyd. Urban & Partner, Wrocław, 2000.

[3] Walczak M., Niewczas A., Hunicz J.: Propagacja szczeliny brzeżnej w kompozytach stomatologicznych – próba laboratoryjnej symulacji cyklu żucia. Przegląd Mechaniczny suplement 2, 2007, 149-151.

[4] Gajdzik-Plutecka D.: Kliniczna ocena przylegania brzeżnego wypełnień kompozytowych założonych do ubytków w zębach tylnych. Nowa Stomatologia 4, 2002. References

[5] Niewczas A.: Badania wybranych materiałów stomatologicznych do wypełnień stałych w aspekcie szczelności brzeżnej metodą "in vitro". Praca doktorska. Akademia Medyczna w Lublinie, Lublin, 2002.

[6] Grosfeldowa O.: Fizjologia narządu żucia; PZWL: Warszawa, 1981, pp. 145-159.

[7] Pihut M.: Czynniki wpływające na siły zgryzowe generowane w układzie stomatognatycznym. Poradnik Stomatologiczny, Nr 9, 2003, s. 20.

WPŁYW PROCESU STERYLIZACJI PARĄ WODNĄ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STALI Cr-Ni-Mo

J. MARCINIAK, J. TYRLIK-HELD, W. WALKE*, Z. PASZENDA

Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, 44-100 Gliwice, Polska *E-mail: witold.walke@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 90-93]

Wprowadzenie

Dobra odporność korozyjna biomateriałów ściśle związana z biokompatybilnością, a więc ograniczaniem niekorzystnych reakcji na granicy implant-tkanka żywego organizmu. Austenityczne stale Cr-Ni-Mo choć powszechnie stosowane w produkcji implantów dla chirurgii ortopedycznej, twarzowo-szczękowej i kardiologii zabiegowej, są biomateriałami o najmniejszej odporności korozyjnej spośród stosowanych tworzyw metalowych. Duże znaczenie mają prace, gwarantujące odpowiednią jakość finalną implantów, a więc procesy obróbki powierzchniowej, modyfikujące własności fizykochemiczne ich powierzchni. Opracowane metody obróbki elektrochemicznej oraz pasywacji chemicznej [1-4], a także nanoszenia powłok weglowych metodą rf PACVD [3-5] gwarantują dużą odporność korozyjną, dobrą kompatybilność, a tym samym ograniczają rozwój niekorzystnych reakcji toksycznych i alergicznych. Jakość wyrobów medycznych i skuteczność procesu terapeutycznego z ich wykorzystaniem jest także funkcją efektywności procesu sterylizacji. Celem tego procesu jest usunięcie lub zniszczenie wszelkich form mikroorganizmów, zarówno w formach wegetatywnych jak i przetrwalnikowych, tak by stosowane wyroby były bezpieczne w zastosowaniu klinicznym.

Celem przedstawionych w artykule badań była ocena czy i w jaki sposób proces sterylizacji próbek wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni wpływa na ich odporność korozyjną.

Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali Cr-Ni-Mo w postaci pręta o średnicy 6mm. Próbki poddano polerowaniu elektrolitycznemu dla zapewnienia odpowiedniej chropowatości powierzchni ($R_a \le 0,16\mu$ m), a następnie pasywacji chemicznej w 40% HNO₃. Tak przygotowane powierzchnie próbek poddano sterylizacji parą wodną pod ciśnieniem [6] o zróżnicowanych parametrach procesu: temperatura - T, ciśnienie - p i czas - t (P1–T=134°C, p=2,1bar, t=4min; P2–T=121°C, p=1,1bar, t=20min; P3–T=134°C, p=2,1bar, t=12min; P4–T=121°C, p=1,1bar, t=30min).

W celu oceny wpływu sterylizacji na własności fizykochemiczne powierzchni stali przeprowadzono badania korozyjne metodą potencjodynamiczną. Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano przy pomocy potencjostatu Voltalab PGP201, firmy Radiometr wchodzącego w skład zestawu pomiarowego [7]. Rejestrację krzywych polaryzacji anodowej prowadzono z polaryzacją w kierunku wartości dodatnich z szybkością zmiany potencjału wynoszącą 1mV/s. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości tj.: potencjał przebicia E_b, opór polaryzacyjny R_p, prąd korozyjny i_{corr}, a także szybkość korozji. Badania prowadzono dla

INFLUENCE OF STEAM STERILIZATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Cr-Ni-Mo STEEL

J. MARCINIAK, J. TYRLIK-HELD, W. WALKE*, Z. PASZENDA

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, 44-100 GLIWICE, POLAND *E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 90-93]

Introduction

A good corrosion resistance of a biomaterials close connected with biocompatibility limits the adverse effects on implant-tissue interface. Cr-Ni-Mo austenitic steels, however commonly used in production of implants for orthopedic surgery and interventional cardiology are the biomaterials of a lowest corrosion resistance among the metallic biomaterials. Therefore the investigations referring to modification of physicochemical properties of implants surface, which quarantee it's proper find quality are of great importance. The worked out methods of electrochemical treatment and chemical passivation [1-4] as well as deposition of carbon coating in rf PACVD [3-5] process guarantee good corrosion resistance, good biocompatibility and limit the development of disadvantageous toxic and allergic reactions. Quality of medical devices and effectiveness of therapeutic process in which they are used depends also on the efficiency of sterilization process, which eliminates or destroys all forms of microorganisms in their vegetative as well as spore forms, so that the implants can be safety used in clinical application.

The purpose of investigations presented in the paper was evaluation whether and how the parameters of sterilization by steam under pressure influence the corrosion resistance of specimens made of Cr-Ni-Mo implantation steel which different way of surface preparing.

Materials and methods

The samples of Cr-Ni-Mo steel in a bar form of diameter of 6 mm were used for tests. The samples were polished by electrochemical method to ensure the required roughness of the surface ($R_a \le 0,16\mu$ m) and finally chemical passivation in 40% HNO₃ was performed [4]. Next the process of steam sterilization [6] with the use of different parameters of temperature - T, pressure - p and time - t was carried out (P1–T=134°C, p=2,1bar, t=4min; P2–T=121°C, p=1,1bar, t =20min; P3–T=134°C, p=2,1bar, t=12 min; P4–T=121°C, p=1,1bar, t=30 min).

In order to evaluate the influence of the sterilization process on the physicochemical properties of the steel surface, the pitting corrosion tests with the use of potentiodynamic method and the VoltaLab® PGP 201 system of Radiometer firm were performed [7]. The recording of anodic polarization curves was carried out with the potential changes rate equal to 1mV/s. On the basis of the obtained curves the breakdown potentials E_b , polarization resistance R_p , corrosion current density i_{corr} and corrosion rate have been determined. The investigations have been carried out for the samples of a polished and passivated surface – before

Sposób przygotowania powierzchni Method of surface preparing		Potencjał koro- zyjny E _{corr} , Corrosion poten- tial E _{corr} , [mV]	Potencjał przebi- cia E₅, Breakdown poten- tial E₅, [mV]	Gęstość prądu anodowego i _{com} Corrosion current density [nA/cm ²¹	Opór polaryzacyjny R _p , Polarization resi- stance R _p , [k Ω cm ^{2]}	Szybkość korozji, Corrosion rate, [nm/year]
Polerowanie elektro- chemiczne / Electrolytic polishing	Bez sterylizacji	+19 ÷ +26	+1170 ÷ +1190	63,2 ÷ 72,8	96,5 ÷ 98,2	271
Polerowanie elektro- chemiczne + pasywacja Electrolytic polishing +Passivation	Not sterilized	+58 ÷ +62	+1190 ÷ +1210	3,1 ÷ 4,2	352,9 ÷ 384,2	36
Polerowanie elektro- chemiczne + pasywacja Electrolytic polishing +Passivation	Sterilized P1	+173 ÷ +178	+1227 ÷ +1230	2,8 ÷ 3,1	450,2 ÷ 524,2	37
Polerowanie elektro- chemiczne + pasywacja Electrolytic polishing +Passivation	Sterilized P2	+192 ÷ +202	+1238 ÷ +1245	1,7 ÷ 3,8	288,7 ÷ 296,3	27
Polerowanie elektro- chemiczne + pasywacja Electrolytic polishing +Passivation	Sterilized P3	+176 ÷ +184	+1235 ÷ +1255	0,6 ÷ 0,8	610,2 ÷ 616,2	28
Polerowanie elektro- chemiczne + pasywacja Electrolytic polishing +Passivation	Sterilized P4	+99 ÷ +102	+1255 ÷ +1265	0,4 ÷ 0,5	681,4 ÷ 696,3	31

TABELA 1. Wyniki badań odpornośco na korozję wżerową. TABLE 1. Results of pitting corrosion resistance investigations.

próbek o powierzchni polerowanej oraz pasywowanej przed i po procesie sterylizacji w środowisku sztucznego osocza [8] w temperaturze 37±1°C i pH=7,2.

Wyniki

W pierwszym etapie pracy wykonano badania odporności na korozję wżerową próbek o powierzchni polerowanej elektrolitycznie oraz polerowanej elektrolitycznie i spasywowanej chemicznie, lecz nie poddawanych sterylizacji. Wszystkie uzyskane wartości charakterystycznych parametrów opisujących odporność na korozję wżerową przedstawiono w TABELI 1. Pasywacja chemiczna spowodowała wzrost potencjału korozyjnego o wartość ok. 40mV i potencjału przebicia o wartość ok. 30mV. Stwierdzono także znaczące obniżenie gęstości prądu anodowego i_{corr} z zakresu 63,2÷72,8 do 3,1÷4,2nA/cm², szybkości korozji z 271nm/rok do 36nm/rok oraz ponad trzykrotny wzrost wartości oporu polaryzacyjnego R_o.

Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wytypowano próbki o powierzchni spasywowanej, które poddano sterylizacji przy zróżnicowanych parametrach procesu (temperatura, ciśnienie, czas–programy P1÷P4).

W pierwszej kolejności porównano wyniki badań odporności korozyjnej próbek poddanych sterylizacji parą wodną w temperaturze 134°C–P1 i 121°C–P2. Dla tak dobranych parametrów procesu zaobserwowano zdecydowany wzrost wartości potencjału korozyjnego E_{kor} średnio o wartość ok. 150 mV, niezależnie od wartości temperatury – TABELA 1. Sterylizacja spowodowała również wzrost wartości potencjałów przebicia o około 40mV– RYS.1a, TABELA 1. Wartość prądu korozyjnego w stosunku do próbek nie poddanych sterylizacji utrzymała się na tym samym poziomie dla P1 i P2 i uzyskała nieznacznie mniejsze wartości w stosunku do próbek nie poddanych sterylizacji. and after sterilization process, in the electrolyte simulating human blood environment (artificial plasma) [8] at the temperature 37±1°C and pH=7,2.

Results

The first stage of research was the investigation of corrosion resistance of the samples of electrolitycaly polished surface and electrolitycaly polished + passivated surface but not subjected to sterilization process. The values reffering to the parameters which describe corrosion resistance have been presented in TABLE 1. The chemical passivation process caused the increase of corrosion potential of about 40mV as well as the breakdown potentials of about 30mV in compare to electrolitycaly polished surface. The significant decrease of both the corrosion current density i_{corr} from the range of 63,2÷72,8 to 3,1÷4,2nA/cm² and the corrosion rate from 271nm/year to 36nm/year have also been stated. The three times increase of polarization resistance R_p has been observed.

Basing on the results of the first stage investigations the further ones were conducted only for the passivated samples and sterilized in different parameters of temperature, pressure and time of steam acting (programs P1÷P4).

At first the results of corrosion resistance investigations of samples sterilized in temperature $134^{\circ}C$ – program P1 and $121^{\circ}C$ – program P2 were compared. Meaningful increase of corrosion potential values E_{corr} , average of about 150 mV independently to temperature of process has been observed – TABLE 1. Sterilization process has also caused the increase of breakdown potentials of about 40 mV – FIG.1a, TABLE 1. The values of corrosion current density were established on the similar level for P1 and P2 programs and were slightly lower comparing to unsterilized samples.



RYS.1. Krzywe polaryzacji anodowej zarejestrowane dla próbek ze stali Cr-Ni-Mo po procesie sterylizacji: a) programem P1 i P2, b) programem P3 i P4.

FIG.1. Anodic polarization curves recorded for samples of Cr-Ni-Mo steel of electrolyticaly polished + passivated surface after steam sterilization: a) according to P1 and P2, b) according to P3 and P4.

W dalszej kolejności wydłużono czas sterylizacji (program P3 i P4) bez zmiany temperatury i ciśnienia. Wydłużenie czasu z 4 do 12 minut w przypadku zastosowania temperatury 134°C i ciśnienia 2,1bar wpłynęło korzystnie na własności fizykochemiczne powierzchni stopu powodując obniżenie prądu korozyjnego. Również zaobserwowano korzystny wzrost wartości potencjału przebicia o ok. 20mV - RYS.1b, TABELA 1. Podobną tendencję zmian charakterystycznych wielkości opisujących odporność na korozję wżerowa zaobserwowano dla próbek poddanych sterylizacji w temperaturze 121°C, ciśnieniu 1,1 bar oraz czasie procesu wydłużonym z 20 do 30 minut (P4) - RYS.1b. Również i w tym przypadku wydłużenie czasu procesu sterylizacji spowodowało obniżenie prądu korozyjnego i zaobserwowano również korzystny wzrost oporu polaryzacyjnego - TABELA 1.

Wnioski

Przeprowadzone badania stali Cr-Ni-Mo wskazują, że proces sterylizacji realizowany z wykorzystaniem pary wodnej zwiększa na odporność korozyjną badanych próbek. Stwierdzono, że niezależnie od stosowanych parametrów sterylizacji (temperatura, ciśnienie i czas działania pary wodnej) dla wszystkich badanych próbek nastąpiło przesunięcie potencjałów korozyjnych Ekor w kierunku wartości dodatnich - TABELA 1. Podobną tendencję zmian zaobserwowano w odniesieniu do wartości potencjałów przebicia E_b. Korzystne oddziaływanie pary wodnej w nadciśnieniu wyrażało się także w zmniejszeniu wartości gęstości prądu korozyjnego icorr i zwiększeniu oporu polaryzacyjnego R_o badanych próbek. Podkreślić należy, że wydłużanie czasu sterylizacji przy zachowaniu niezmienionych parametrów temperatury i ciśnienia pary wodnej było czynnikiem poprawiającym w największym stopniu wszystkie parametry opisujące odporność korozyjną stali Cr-Ni-Mo.

Należy stwierdzić, że proces sterylizacji stali Cr-Ni-Mo prowadzony w celu zapewnienia odpowiednich procedur dotyczących finalnej jakości wytwarzanych z niej implantów i bezpiecznego ich użytkowania przyczynia się do korzystnych zmian, wpływając dodatkowo na poprawę odporności korozyjnej. W dalszej kolejności przewiduje się przeprowadzenie badań struktury warstwy powierzchniowej wytworzonej na powierzchni w procesie utleniania w parze wodnej w nadciśnieniu, celem wyjaśnienia związku zmian składu chemicznego i fazowego w warstwie wierzchniej, a parametrami procesu sterylizacji. In further tests (programme P3 and P4) the time of sterilization was extended without any changes in temperature and pressure of steam. Increasing the time from 4 to 12 min, when temperature 134°C and pressure 2,1bar were used, influenced advantageously the physicochemical properties of steel and caused further decrease of corrosion current density. Also a further shift of breakdown potential of about 20 mV in direction of its positive values has been observed – FIG.1b, TABLE 1. The similar tendency of changes of parameters describing the pitting corrosion resistance has been noted for samples sterilized at temperature 121°C, pressure 1,1bar and in time prolonged from 20 to 30min (P4) – FIG.1b. The increase of sterilization time comparing to P2 caused the decrease of corrosion current density and considerable increase of polarization resistance – TABLE 1.

Conclusions

The worked out investigations of Cr-Ni-Mo steel have showed that chemical passivation and sterilization process by steam under pressure improved the corrosion resistance of the tested samples. It has been stated that for all sterilized samples independently of the used parameters (temperature, pressure and time of acting of steam) the corrosion potentials $E_{\rm corr}$ as well as breakdown potentials $E_{\rm b}$ were shifted in the direction of higher positive values for all samples subjected to the sterilization process – TABLE 1. The advantageous influence of high pressure steam treatment was also expressed in decrease of current corrosion density icorr values and in increasing of polarization resistance R_o of all samples. It should be pointed out that increasing the time of sterilization for constant parameters of temperature and pressure of steam was the factor which the most significantly improved all parameters describing the corrosion resistance of specimens of Cr-Ni-Mo steel.

It can be stated that sterilization process of Cr-Ni-Mo steel, conducted in purpose to ensure the proper procedure related to final quality requirements of implants made of this steel and to their safety use, contributes to the favorable changes which influence the improvement of corrosion resistance of this kind of biomaterial. The investigations of structure of surface layer formed on the steel during oxidation process in high pressure steam are being planned, in order to explain the relationship between the changes of chemical and phase composition in surface layer and parameters of sterilization process.

BI MATERIALS

Piśmiennictwo

[1] J.Marciniak, et all, Stents in minimalny invasive surgery. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice, 2006 (in Polish).

[2] J.Marciniak, W. Chrzanowski, A. Krauze: Intramedullary nailing in osteosynthesis. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice 2006.

[3] J.Marciniak, Biomaterials. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice 2002.

[4] J.Tyrlik-Held, Coronary stents with passive and carbon layers. Proceedings of the 17th European Conference on Biomaterials ESB2002, 11-14.09.2002, Barcelona, 89. [5] J.Marciniak, Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery, Engineering of Biomaterials 1 (1997) 12-20.

[6] PN-EN 554:1999, Sterylization of medical products (in Polish).[7] ASTM G 48-03, Pitting and crevice Corrosion resistance of stainless Steels, USA 2003.

[8] W.Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held: Electrochemical behavior of Co-Cr-W-Ni alloy with passive layer. Advances in Materials Science, Gdańsk Scientific Society, 06.2007, vol. 7, p. 179-188.

• • • • • • • • • • • • • • • • • •

STRUKTURALNO-BIOMECHANICZNA ZGODNOŚĆ W STREFIE POŁĄCZENIA KOŚĆ-POROWATY IMPLANT – NA PODSTAWIE DWUFAZOWEGO POROSPRĘŻYSTEGO MODELU BIOMECHANICZNEGO TKANKI KOSTNEJ

Ryszard Uklejewski¹, Mariusz Winiecki^{1*}, Piotr Rogala², Janusz Mielniczuk³, Andrzej Auguściński³, Wanda Stryła⁴

 ¹ UNIWERSYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO W BYDGOSZCZY, INSTYTUT TECHNIKI,
 PRACOWNIA BIOINŻYNIERII ORTOPEDYCZNO-REHABILITACYJNEJ
 ² UNIWERSYTET MEDYCZNY W POZNANIU,
 KLINIKA CHIRURGII KRĘGOSŁUPA, ORTOPEDII I TRAUMATOLOGII
 ³ POLITECHNIKA POZNAŃSKA,
 KATEDRA PODSTAW KONSTRUKCJI MASZYN,
 ⁴ UNIWERSYTET MEDYCZNY W POZNANIU,
 KATEDRA I KLINIKA REHABILITACJI
 *E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 93-95]

Współczesna chirurgia ortopedyczna umożliwia leczenie zmienionych chorobowo cześci narzadów i całych narzadów układu kostno-stawowego za pomoca chirurgicznej resekcji zmian chorobowych wraz z jednoczesną rekonstrukcją stosunków anatomicznych przy użyciu różnego rodzajów implantów zastępujących wycięte części narządów (kości, stawów, torebek stawowych i więzadeł itd.) i całe narządy. Projektowaniem takich implantów zajmuja bioinżynierowie specializujący sie w zakresie bioinżynierii ortopedycznorehabilitacyjnej, we współpracy z klinicystami ortopedami. W leczeniu stawów endoprotezoplastyką stosuje się dwa podstawowe rodzaje endoprotez: 1) mocowane w kości za pomocą tzw. cementu oraz 2) mocowane biologicznie z udziałem adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej w przestrzeń porów porowatej warstwy pokrywającej implant dokostny (tzw. porous coated implants). Obydwa te rodzaje endoprotez projektowane są, jak dotąd, na podstawie trady-

STRUCTURAL AND BIOMECHANICAL BIOCOMPATIBILITY IN BONE-POROUS IMPLANT FIXATION REGION – ON THE BASIS OF TWO-PHASE POROELASTIC BIOMECHANICAL MODEL OF BONE TISSUE

Ryszard Uklejewski¹, Mariusz Winiecki^{1*}, Piotr Rogala², Janusz Mielniczuk³, Andrzej Auguściński³, Wanda Stryła⁴

 ¹ Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Institute of Technology, Laboratory of Orthopaedic and Rehabilitaction Bioengineering, Poland
 ² Poznan University of Medical Sciences, Spine Surgery, Orthopaedics and Traumatology Department, Poland
 ³ Poznan University of Technology, Chair of Machine Design Fundamentals, Poland
 ⁴ Poznan University of Medical Sciences, Chair and Department of Rehabilitation, Poland
 ^e Mail: winiecki@ukw.edu.pl

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 93-95]

The modern orthopaedic surgery requires the treatment of pathologically changed parts of human organs or whole organs of the skeletal system with surgical resection of pathologically changed parts and simultaneous reconstruction of anatomical structures using implants. These implants (endoprostheses) are designed by bioengineers, with specialization in the field of orthopaedic and rehabilitation bioengineering, in cooperation with orthopaedic surgeons. The fixation of endoprostheses elements is generally divided into two categories, i.e. cemented - with bony cement as a binding agent - and cementless - by the adaptive ingrowth of bone tissue into the pore space of porous coatings made on implant surface by various methods, e.g.: by plasma spraying, sintering powder, fibbers or beads on implant surface, wire mesh diffusion bonding, powder metallurgy, etc. So far, the both types of endoprostheses are designed on the basis of the traditional one-phase biomechanical model

BICOMPERINGOR

cyjnego jednofazowego modelu sprężystego zarówno kości, jak i implantu, w którym kość traktuje się jako ciało stałe odkształcalne sprężyście i nie uwzględnia się obecności i biomechanicznej roli fazy płynnej stanowiącej bezpośrednie otoczenie biologicznych komórek kostnych i reagującej zmianą przepływu w odpowiedzi na mechaniczne obciążenie kości (tzw. load induced bone fluid flow).

Wprowadzenie do klinicznej biomechaniki ortopedycznej, w Polsce w 2002 roku [3] i w Europie w 2004 roku [4], dwufazowego porosprężystego modelu biomechanicznego tkanki kostnej przez interdyscyplinarny kliniczno-bioinżynierski zespół autorów poznańskich stwarza nowe możliwości badawcze w tej dziedzinie. Umożliwia inne spojrzenie, oparte na mechanice materiałów porowatych, na problem projektowania cech konstrukcyjnych porowatych implantów, w tym porowatych warstw pokrywających implanty dokostne, współwarunkujących powstanie i właściwą pracę połączenia porowatego implantu z kością. Nowy dwufazowy model biomechaniczny tkanki kostnej, którym jest porosprężyste ciało stałe wypełnione lepkim, jonowym płynem śródkostnym, umożliwia stawianie i rozwiązywanie zagadnień biomechanicznych dotyczących połączenia porowaty implant-kość w sposób, na jaki nie pozwalał jednofazowy model kości oraz pozwala na bardziej adekwatną interpretację uwarunkowań biodynamicznego procesu adaptacyjnej przebudowy tkanki kostnej z uwzględnieniem biomechanicznej oraz bioelektrofizjologicznej roli fazy płynnej w kości, zob. [3-5,7].

W przypadku tzw. bezcementowej endoprotezoplastyki stawów, obok problemu immunologicznego i miejscowo działających tkankowych czynników wzrostu kości, pojawia się zagadnienie strukturalno-biomechanicznej biozgodności tkanki kostnej i porowatego wszczepu. W aktualnej literaturze przedmiotu nadal brak kryteriów doboru właściwości strukturalno-biomechanicznych dla porowatych implantów oraz trzpieni endoprotez z porowatą warstwą pokrywającą, opracowanych na podstawie dwufazowego porospreżystego modelu biomechanicznego tkanki kostnej. Zachodzi w związku z tym konieczność zaprojektowania właściwej struktury porów warstwy pokrywającej trzpień endoprotezy celem stworzenia odpowiednich warunków dla stymulacji odpowiedzi biologicznej w postaci adaptacyjnej przebudowy tkanki kostnej, która wrastając w pory implantu mocuje go w kości poprawiając jednocześnie warunki przenoszenia naprężeń mechanicznych w połączeniu porowaty implantkość. W rozważanym zagadnieniu można wyróżnić: 1) biozgodność strukturalną (strukturalno-adaptacyjną), która dotyczy indukowania procesu adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej w pory implantu w odpowiedzi do historii obciążeń kości zgodnie z prawem przebudowy Wolffa oraz 2) biozgodność biomechaniczna, która dotyczy zapewnienia długookresowej wytrzymałości rozważanego połączenia porowaty implant-kość, m.in. przez zapobieganie powstawaniu niekorzystnych pól naprężeń mechanicznych w kości.

Biozgodność strukturalna połączenia porowaty implantkość rozważana na podstawie dwufazowego porosprężystego modelu tkanki kostnej dotyczy kompatybilności parametrów mikrostruktury porowatych pokryć implantów dokostnych z mikrostrukturą zmineralizowanej i przebudowującej się tkanki kostnej (rozmiar podstawowej jednostki strukturalnej kości - osteonu oraz podstawowej jednostki strukturalnej przebudowującej się tkanki kostnej - tzw. stożka tnącego). Dostępność przestrzeni porów porowatych pokryć implantów ortopedycznych dla wrastania tkanki kostnej, tj. zdolność tej przestrzeni do przyjęcia penetrującej w nią tkanki kostnej i w następstwie utworzenia funkcjonalnego biomechanicznie połączenia porowaty implant-kość, zdaniem autorów, dobrze opisują takie parametry jak efektywna porowatość objętościowa $\phi_{\mbox{\tiny Vef}},$ reprezentatywna porowatość powierzchniowa ϕ_{Srep} , wskaźnik pojemności przestrzeni poof bone as well as implant. In this model bone is treated as an elastic solid. The presence of bone intraosseous fluid, being the natural environment for bone cells, and its biomechanical role in bone – the so-called "load induced bone fluid flow" – there is not taken into account.

The introducing by the interdisciplinary team from Poznan into the clinical orthopaedic biomechanics in Poland (2002, [3]) and in Europe (2004, [4]) the two-phase poroelastic model of bone tissue, gives new research possibilities in this field. In particular it enables an alternative look, based on the mechanics of porous media, at the problem of design of the constructional properties of porous implants including porous coatings on orthopaedic implants. These properties co-determinate the proper creation of bone-porous implant fixation and its biomechanical work. The new two-phase poroelastic model of bone, which is a poroelastic solid filled with viscous ionic intraosseous fluid, enables to solve biomechanical problem concerning the bone-porous implant fixation in the way that was not possible in case of applying the one-phase model. It also enables more adequate interpretation of the conditions of the biodynamic process of adaptive bone tissue remodelling taking into account the biomechanical and bioelectrophysiological role of fluid phase in this process, see [3-5,7].

In the case of cementless orthopaedic implants, besides the immunologic problems and tissue local growth factors, there appears the problem of structural-biomechanical biocompatibility of bone tissue and porous implant. There are still no well-defined criteria of structural-adaptive biocompatibility of the bone-porous implant fixation on the basis of the modern two-phase poroelastic biomechanical model of bone tissue. The lack of the proper directives on implant porous structures characterization and design of porous coatings is the reason to work it out. This is necessary for creating the most advantageous conditions for the induction and stimulation for bone tissue response in form of adaptive remodelling. The bone tissue ingrowing into pores of orthopaedic implants is fixing it in bone and simultaneously increases the interface area with bone tissue what permits the transmission of various kinds of mechanical stress and increases resistance to shear forces in bone-porous implant fixation. In the considered problem of structuralbiomechanical biocompatibility we can distinguish: 1) the structural biocompatibility, concerning the induction and stimulation of adaptive bone tissue ingrowth process into implant coating pore space, which, according to Wolff's law, depends on the bone physiological load history, and 2) the biomechanical biocompatibility concerning the ensurance of long-term bone-porous implant fixation stability by prevention of non-physiologic stress-strain relations in bone tissue around the implant.

The necessary condition to proceed the effective adaptive bone tissue ingrowth is the compatibility of the porous coating poroparameters with the structure parameters of remodelling and mineralized bone tissue. The poroaccessibility of porous coatings for tissue ingrowth characterizes the porous structure from the point of view of the ability to accommodate the penetrating bone tissue and to create mineralized new bone formation in pores of the implant. The poroaccessibility of porous implant can be well described by the set of parameters of poroaccessibility of implant for bone tissue ingrowth: the effective volumetric porosity ϕ_{Vef} the index of the porous coating space capacity $V_{\mbox{\tiny PM}},$ the representative surface porosity $\phi_{\text{Srep}},$ the representative pore size p_{Srep}, the representative angle of the poroaccessibility Ω_{rep} and the bone-implant interface adhesive surface enlargement index ψ, proposed by authors in [2,6].

The biomechanical biocompatibility is conditioned by striving to retain the proper stress-strain relations in bone-

rów porowatego pokrycia V_{PM}, efektywna głębokość porów p_{def}, reprezentatywny rozmiar porów p_{Srep}, reprezentatywny kąt porodostępności Ω_{rep} oraz współczynnik zwiększenia powierzchni adhezyjnej ψ , zaproponowane do opisu mikrostruktury porowatych pokryć implantów dokostnych w pracach [2,6].

Biozgodność biomechaniczna połączenia porowaty implant-kość uwarunkowana jest zachowaniem prawidłowych wartości napreżeń i odkształceń w tkance kostnej w obszarze wokół implantu. Pozwala to zminimalizować niekorzystne zjawiska biomechaniczne, wśród których można wymienić m. in. resorpcję tkanki kostnej w wyniku powstawania tzw. bezodkształceniowych stref w kości (stress shielding). Występowanie tych zjawisk w otoczeniu implantu prowadzi do osłabienia rozważanego połączenia, powstania mikroruchów generujących bóle, co w rezultacie prowadzi to do obluzowania komponentów endoprotezoplastyki stwarzając konieczność przeprowadzenia operacji rewizyjnej. Zgodność biomechaniczna tkanki kostnej i biomateriału wszczepu rozpatrywana na podstawie modelu porosprężystego obejmuje kompatybilność wartości: współczynnika porowatości objętościowej ϕ_{V} (lub współczynnika poroprzepuszczalności k dla płynu) oraz czterech współczynników porosprężystości (np. N, A, Q, R - tzw. współczynników materiałowych porosprężystości Biota-Willisa). Teoretyczna analiza naprężeń i odkształceń w połączeniu porowatej korowej kości z porowatym implantem w oparciu o dwufazowy model biomechaniczny tkanki kostnej na podstawie zwiazków fizycznych teorii porospreżystości jest przedmiotem badań autorów. Wstępne wyniki zaprezentowano w pracy [1]. Analiza zagadnienia biozgodności strukturalnobiomechanicznej kości i wszczepu przeprowadzona na podstawie nowego dwufazowego porosprężystego modelu tkanki kostnej może, zdaniem autorów, dostarczyć nowych przesłanek odnośnie zwiększenia poziomu niezawodności wszczepianych sztucznych stawów i wydłużenia okresu ich eksploatacji bez konieczności reimplantacji.

Piśmiennictwo

[1] Mielniczuk J, Uklejewski R, Berdychowski M, Winiecki M. Mathematical model for determining critical load of porous cortical bone-implant fixation – theoretical analysis. Proceedings of the 12th International Conference on Problems of Material Engineering, Mechanics and Design, Jasna, Slovakia, 2007, Book of Abstracts+CDROM, p.90.

[2] Mielniczuk J, Uklejewski R, Winiecki M, Rogala P. The poroparameters for evaluation of structural-osteoinductive and mechanical properties of bone-implant porous coating interface. Part 1. J Biomech 2006;39,Suppl.1:S14.

[3] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W. Współczesny porosprężysty model biomechaniczny tkanki kostnej. Part 1 & 2. Chir. Narz. Ruchu Orthop. Pol. 2002;67 (3):309–316; 67 (4):395–403.

[4] Stryła W, Uklejewski R, Rogala P. Modern two-phase biomechano-electrophysiological model of bone tissue. Implications for rehabilitation research and practice. Proceedings of the 8th Congress of European Federation for Research in Rehabilitation, Ljubliana, Slovenia, 13-17th June 2004. In: Intern J Rehab Res 2004;27:Suppl.1:175. implant interface region. It allows to minimize undesirable biomechanical effects (e.g. stress shielding) producing non-physiological remodelling of bone or bone osteolysis following further insufficiency, e.g. loosening of artificial joint components, generating micromotions and migration of elements of implant leaving bone for revision surgery in extensive destruction. The biomechanical biocompatibility, considered on the basis of the poroelastic model, includes the compatibility of the volumetric porosity coefficient ϕ_v (or the poropermeability coefficient k from Darcy's Law) and the four poroelastic coefficients (e.g. N, A, Q, R - Biot-Willis coefficients). The theoretical analysis of strains and stresses in porous cortical bone-implant fixation region on the basis of two-phase poroelastic model of bone is the subject of authors research. The preliminary results are presented in [1].

In authors opinion, the analysis of structural-biomechanical biocompatibility of bone tissue and porous implant, on the basis of the modern two-phase poroelastic model of bone tissue, might afford additional knowledge required for increasing of artificial joint reliability and extension of its vitality without the necessity of re-implantation.

References

[5] Uklejewski R, Kędzia A, Rogala P. Living porous bone as biomechatronic system. In: Abousleiman YN, Cheng A H-D, Ulm FJ, red. Poromechanics III. Proceedings of the 3rd Biot Conferrence on Poromechanics (Biot Centennial 1905-2005). Leiden, London, New York, Philadelphia, Singapore: Balkema Publishers, 2005, p.21.

[6] Uklejewski R, Rogala P, Winiecki M. On the characterization of orthopaedic implants porous coatings with three-dimensional roughness measurement, Proceedings of the 11th International Conference on Metrology & Properties of Engineering Surfaces 2007, Huddersfield, UK, 16-20.07.2007, p.241.

[7] Uklejewski R, Rogala P, Stryła W, Kędzia A. Bone as organ viewed as a biomechatronic system, J Biomech 2006;39,Suppl.1: S11. 96

OPTYMALIZACJA PROCESU WIĄZANIA AMIKACYNY DO ZMODYFIKOWANEGO HYDROKSYAPATYTU

Justyna Zalewska¹, Grażyna Ginalska¹, Anna Belcarz¹, Wojciech Brzana², Anna Ślósarczyk³

 ¹ Katedra i Zakład Biochemii, Akademia Medyczna, ul. Chodźki 1, 20-093 Lublin, Polska
 ² Zakład Toksykologii, Instytut Medycyny Wsi, ul. Jaczewskiego 2, 20-030 Lublin, Polska
 ³ Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, AGH, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 96-98]

Wprowadzenie

Zakażenie ran albo pooperacyjne infekcje następujące po złamaniach, implantacji protez bądź też zabiegach dotyczących kręgosłupa mogą prowadzić do amputacji kończyny, a w skrajnych przypadkach do śmierci pacjenta. Główną przyczyną są bakterie z rodzaju Staphylococcus spp., Escherichia coli oraz Pseudomonas aeruginosa. W celu uniknięcia infekcji profilaktycznie podawane są antybiotyki, zarówno doustnie jak i dożylnie, jednakże utrudniony dostep do miejsca zakażenia bardzo często wydłuża okres leczenia [1]. Jest to spowodowane słabą cyrkulacją krwi w tkance kostnej, czego konsekwencją jest zmniejszenie efektu terapeutycznego podawanych leków. Z kolei zwiększenie dawki antybiotyku może spowodować wystąpienie efektów ubocznych [2,3]. Biomateriały, oparte na fosforanach wapnia posiadają zdolność do adsorbowania różnych chemicznych związków na swojej powierzchni i mogą być wykorzystane jako nośniki leków dla tkanki kostnej [4]. Antybiotyki używane w leczeniu zakażeń układu szkieletowego, jak i w profilaktyce tych zakażeń mogą być przyłączane do hydroksyapatytu w celu zwiększenia dostępności leku w miejscu infekcji, jak i kontrolowanego jego uwalniania aby osiągnąć pożądane stężenia leku przez długi okres czasu bez osiagania toksycznego poziomu [5].

Celem prezentowanej pracy było zoptymalizowanie procesu wiązania chemicznego amikacyny do zmodyfikowanego białkami hydroksyapatytu w celu wytworzenia biomateriału zdolnego do stopniowego uwalniania leku do otaczającego środowiska.

Metodyka

Granulat hydroksyapatytowy (HAP) wykonano w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych AGH w Krakowie. Parametry HAP wynosiły: średnica 0.3-0.5mm, otwarta porowatość 67%, temperatura spiekania 800°C. Otrzymany materiał pokryto dwoma rodzajami białek (żelatyną wieprzową lub keratyną z włosów ludzkich) uzyskując tym samym 2 typy matryc. W procesie tym wykorzystano metodę aktywacji γ-aminopropylotrietoksysilanem Weethala [6] i własną procedurę immobilizacji białek. Amikacynę (Biodacyna®, Bioton) łączono z biomateriałem według Zgłoszenia Patentowego [7] i oznaczano ilościowo wg Ginalskiej i wsp. [8]. Aktywność biologiczną immobilizowanej formy antybiotyku testowano wobec Staphylococcus aureus ATCC 25923. Cytotoksyczność biomateriału sprawdzano na linii komórkowej ludzkich osteoblastów hFOB 1.19.

OPTIMIZATION OF AMIKACIN BINDING PROCESS TO MODIFIED HYDROXYAPATITE

Justyna Zalewska¹, Grażyna Ginalska¹, Anna Belcarz¹, Wojciech Brzana², Anna Ślósarczyk³

¹ Chair and Departament of Biochemistry, Medical University of Lublin,
¹ Chodźki Str., 20-930 Lublin, Poland
² Department of Toxicology, Institute of Agricultural Medicine,
² Jaczewskiego Str., 20-930 Lublin, Poland
³ Department of Technology of Ceramics and Refractories, AGH-University of Science and Technology,
30 Mickiewicza Str., 30-059 Cracow, Poland

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 96-98]

Introduction

Wound contamination, postoperative infections following fracture repair, implantation of joint prosthesis or spine surgery can lead to limb amputation or patient's death. The main etiological factors of infections are Staphylococcus spp, Escherichia coli and Pseudomonas aeruginosa. For this reason antibiotics are often provided as prophylactics, either orally or intravenously. However, the very little accessibility of the site of infections often prolongs the treatment [1]. Poor blood circulation in osseous tissue is the main cause of the reduced therapeutic effects of administered drugs. On the other side increasing doses of antibiotics can caused side-effects [2,3]. Phosphate calcium based materials have the ability to adsorb different chemical agents on their surfaces and could serve as drug carriers for the bone tissue [4]. Antibiotics which are used for treatment of the skeletal system infections or as a prophylactic strategy could be attached to hydroxyapatite to maximize the drug access to infected bone sites and to enable the controlled release of drugs, in order to maintain a desired drug concentration level for long periods of time without reaching a toxic level [5].

The aim of the present study was an optimization of amikacin chemical binding process to protein-modified hydroxyapatite to construct a biomaterial with ability to release the drug gradually to surrounding environment.

Methods

Hydroxyapatite (HAP) was made in Department of Technology of Ceramics and Refractories, AGH, Kraków. Hydroxyapatite parameters were: diameter: 0.3-0.5mm, open porosity: 67%, sintering temperature: 800°C. This material was chemically covered by two kinds of protein (porcine gelatin or keratin derived from human hair). So, we obtained two types of matrix. HAP was activated by y-aminopropyltriethoxysilane according to Weethal's method (6), keratin and gelatin were covalently immobilized to silanized HAP according to our own procedure. Amikacin (Biodacyna®, Bioton) was immobilized according to the Patent pending (7) and its concentration was estimated spectrophotometrically after Ginalska et al. (8). Biological activity of immobilized antibiotic was tested in the presence of Staphylococcus aureus ATCC 25923. Experiments concerning the cytotoxicity estimation were conducted on human fetal osteoblast cell line hFOB 1.19.

Rezultaty badań

Eksperymentem objęto materiał modyfikowany białkami (żelatyną i keratyną) i bez modyfikacji. W TABELI 1 zamieszczono wyniki immobilizacji amikacyny na dwóch rodzajach HAP w zależności od pH buforu użytego do tego procesu. Na podstawie osiągniętych wyników stwierdzono, że wraz ze wzrostem pH środowiska reakcji wzrasta zarówno ilość przyłączonego antybiotyku jak i wydajność procesu. W naszych poprzednich badaniach wykazano, że lek do modyfikowanego nośnika wiąże się w sposób mieszany: na zasadzie biernej adsorpcji, jonowo oraz kowalencyjnie [9]. W obecnym doświadczeniu wykazano, że odczyn środowiska nie wpływa na rodzaj wiązania antybiotyku. I tak ok. 30% leku łączy się z nośnikiem na zasadzie adsorpcji fizycznej, ok. 10% związana jest jonowo, z pozostałej puli (ok. 60%) część łączy się kowalencyjnie, a część zostaje uwięziona głęboko w porach.

Kolejnym etapem badań była optymalizacja stężenia amikacyny używanej do immobilizacji. Potwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia leku, wzrasta ilość przyłączonego do materiału antybiotyku, ale obniża się wydajność procesu immobilizacji (TABELA 2).

Następnie określono czas potrzebny do przyłączenia optymalnej ilości leku. Dla hydroksyapatytu modyfikowanego wynosił on 18 godzin, natomiast w przypadku nośnika niemodyfikowanego białkiem czas immobilizacji nie miał wpływu na ilość przyłączanego leku.

W kolejnym etapie badań sprawdzono wpływ temperatury na proces wiązania amikacyny do hydroksyapatytu. Okazało się, że wraz ze wzrostem temperatury procesu immobilizacji wydajność wiązania leku do nośnika białkowanego wzrosła do ok. 80% (temperatura 60°C). W przypadku nośnika niemodyfikowanego temperatura nie miała wpływu na ten proces. Zależność ilości związanego leku od temperatury procesu wiązania została przedstawiona na RYSUNKU 1.

W celu sprawdzenia czy amikacyna nie ulega rozkładowi w temperaturze 60°C próbka leku wolnego została podda-

Typ nośnika Type of carrier	Stężenie leku przed immobilizacją Concentration of drug before immobilization (mg/ml)	Ilość ami- kacyny na nośniku Quantity of amika- cin on carrier (mg/ml)	Wydajność Immobiliza- tion yield (%)
HAP niemo-	2.77	3.65	33.02
dyfikowany (kontrola)	5.50	5.56	25.28
(Kontrola) Non-modified HAP (control)	8.68	6.89	19.85
	11.30	7.97	17.57
	2.77	5.88	53.17
keratyna	5.50	8.83	40.14
Keratin-sealed	8.68	10.80	30.98
HAP	11.30	10.70	23.47
	2.77	7.19	65.04
żelatyną	5.50	9.87	44.87
Gelatin-sealed	8.68	10.80	31.26
ПАР	11.30	11.80	25.99

TABELA 2. Wpływ stężenia amikacyny na wydajność immobilizacji. TABLE 2. Influence of amikacin concentration on immobilization yield.

Typ nośnika Type of carrier	рH	Ilość leku związa- nego z HAP Amount of drug attached to HAP (mg/g)	Wydajność Immobilization yield (%)
HAP pokryty	5	5.92	31.97
keratyną	7	6.40	37.74
Keratin-sealed	9	7.24	39.96
HAP	11	8.00	45.56
HAP pokryty	5	4.60	25.27
żelatyną	7	6.92	36.97
Gelatin-sealed	9	7.84	40.83
HAP	11	8.08	41,91

TABELA 1. Wpływ pH środowiska na efektywność wiązania amikacyny.

TABLE 1. Influence of medium pH on effectiveness of amikacin attachment process.

Results

Our experiments included the modification of both: the material sealed by proteins (gelatin and keratin) and the non-modified one. Results of amikacin immobilization on two kinds of HAP in dependence on medium pH used during this process are presented in TABLE 1. The data leads to the conclusion that when pH is raising, amount of bound antibiotic and process efficiency increased either. In our previous research it was found that drug was attached to the modified matrices in mixed way: by physical adsorption, by ionic interactions and via covalent bonds (8). Present experiment showed that pH of reaction did not influenced on type of antibiotic binding. About 30% of drug was attached to carriers by physical adsorption, about 10% was bound by ionic interactions, whereas the remaining amount (about 60%) antibiotic was partially attached via covalent bonds and partially entrapped within the pores.

In further part of research the optimization of amikacin concentration used for immobilization was made. It was confirmed that increasing concentration of drug caused a rise of amount of antibiotic bound to the carrier, but immobilization yield decreased (TABLE 2).

Next step of our experiments concerned the estimation of time required to bind optimal amount of drug. It was shown that 18 hours is an appropriate time for drug immobilization for modified hydroxyapatite, whereas in case of non-modified carrier, time was not an important factor.

Further experiment concerned the influence of temperature on amikacin immobilization to matrices. It was observed that raise of immobilization temperature caused the increase of yield of amikacin immobilization process to protein-modified carriers to about 80% (temperature 60°C). In case of non-modified HAP there was no correlation between the temperature and immobilization yield (FIGURE 1).

High temperature can cause the degradation of antibiotics and their properties. Therefore, samples (10µI) before (f) and after (a,b,c,d) immobilization of amikacin at 60°C were tested for antimicrobial activity against S. aureus (FIGURE 2). Growth inhibition zone around sample f incubated at 60°C, is the same as around sample e (incubated at R/T), indicating that high temperature (60°C) itself does not cause the degradation of antibiotic. Growth inhibition zone around sample b (amikacin non-bound to non-modified HAP pool) had similar size to samples e i f zone (drug before immobilization-control). It proved that non-modified carrier bound small amount of the drug. Zones around samples a, c i d were significantly smaller, because of low concentration of antibiotic remaining in samples. It confirmed that drug was immobilized to protein-modified HAP.



RYS.1. Wpływ temperatury na ilość przyłączonego antybiotyku do nośnika. FIG.1. Influence of temperature on amount of antibiotic attached to carrier.

na działaniu tej temperatury przez 18 godzin, a następnie sprawdzono jej działanie bakteriobójcze wobec S. aureus. Zarówno próbki amikacyny (10µI) pobrane z roztworu przed jak i po immobilizacji wykazywały działanie bójcze w stosunku do testowanego szczepu (RYSUNEK 2). Strefa zahamowania wzrostu bakterii S. aureus powstała wokół próbki b (pula amikacyny niezwiązanej do niemodyfikowanego HAP) jest zbliżona rozmiarem do strefy wokół próbki e (kontrola – lek przed immobilizacją). Dowodzi to, że w przypadku HAP niemodyfikowanego, ilość związanego leku jest niewielka. Jednocześnie zauważono, że strefy wokół próbek a, c i d są znacząco mniejsze z powodu niskiego stężenia amikacyny w próbkach, co świadczy o związaniu leku do modyfikowanych nośników.

W ostatnim etapie badań sprawdzono wpływ otrzymanych biomateriałów na wzrost i podział osteoblastów ludzkich. Podczas eksperymentu liczba komórek rosła osiągając najwyższy poziom w 312 godzinie prowadzonej hodowli. Przeżywalność komórek wyniosła 95%, co wskazuje że modyfikowane chemicznie materiały HAP nie są toksyczne w stosunku do osteoblastów.

Wnioski

1. Istotny wpływ na zwiększenie wydajności procesu immobilizacji amikacyny na testowanym materiale HAP ma zasadowe środowisko reakcji.

2. Ilość związanej na biomateriale amikacyny zależy od stężenia testowanego leku, temperatury w jakiej prowadzony jest proces immobilizacji oraz czas immobilizacji.

3. Hybrydowe biomateriały (HAP-amikacyna) wykazują działanie bakteriobójcze, natomiast nie wykazują działania toksycznego w stosunku do osteoblastów ludzkich.

Piśmiennictwo

[1] Klemm K. Antibiotic bead chains. Clin. Orthop. 295 (1993), 63-76

[2] Padilla S., Real del R.P., Vallet-Regi M. In vitro release of gentamicin from OHAp/PMMA

Journal of Controlled Release 83 (2002), 343-352

[3] Niedźwiedzki T., Kuryszko J.J. Biologia kości (2007), 23-27

[4] Ginebra M.P., Traykova T., Planell J.A. Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: A review. Journal of controlled release 113 (2006), 102-110

[5] Ginebra M.P., Traykova T., Planell J.A. Calcium phosphate cements: Competitve drug carrriers for the musculoskeletal system? Biomaterials 27 (2006), 2171-2177



RYS.2. Stabilność amikacyny niezwiązanej podczas procesu immobilizacji prowadzonego w temperaturze 60°C.

Próbka leku niezwiązanego, pozostała po immobilizacji na: a) HAP silanizowanym; b) HAP niemodyfikowanym; c) HAP keratynowanym; d) HAP żelatynowanym; e) lek przed immobilizacją przechowywany w temperaturz pokojowej; f) lek przed immobilizacją inkubowany w 60°C.

FIG.2. Stability of amikacin non-bound during immobilization process performed at 60°C temperature.

Sample of drug remaining after immobilization on: a) silanized HAP; b) non-modified HAP; c) keratin-sealed; d) gelatin-sealed; e) drug before immobilization stored at RT; f) drug before immobilization incubated at 60°C.

The last step of this research concerned checking of the influence of modified biomaterials on growth and division of human osteoblasts. During the experiment, cell number increased with time reaching the highest value at 312 h. Cell viability exceeded 95% what indicates that modified carriers were non toxic to osteoblasts.

Conclusions

1. Alkaline medium of reaction has relevant influence on increase of amikacin immobilization efficiency.

2. Concentration of tested drug, temperature and time of immobilization process influence on amount of amikacin bound to biomaterial.

3. Hybrid biomaterials (HAP–amikacin) reveal high antimicrobial activity against S. aureus and they are not cytotoxic towards human osteoblasts.

References

[6] Weethal H. Covalent coupling methods for inorganic support materials. Methods Enzymol., 44 (1976), 134-148

[7] Ginalska G. Uryniak A., Łobarzewski J., Osińska M., A metod of antibiotic immobilization. Polish Patent no P-358934, 2003. Biuletyn Urzędu Patentowego 18 (2004), 801, s.124.

[8] Ginalska G., Kowalczuk D., Osińska M. Amikacin-loaded vascular prothesis as an effective drug carrier. Int. J. Pharmaceut. (2007), doi: 1.1016/j.ipharm.2007.02.016

[9] Zalewska J., Ginalska G., Ślósarczyk A., Godlewski P. The influence of protein modification on hydroxyapatite properties as gentamicin carrier. Engineering of biomaterials 58-60 (2006), 214-216.

BI MATERIALS

METODYKA OCENY PRZEPŁYWU CIEPŁA W ZABIEGACH PROTEZOPLASTYKI

Sylwia Ziemba*, Anna Jasik, Marek Plaza

Politechnika Śląska, Katedra Mechaniki Materiałów, Gliwice, Polska *e-mail:sylwia.ziemba@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 99-101]

W pracy przedstawiono problem modelowania zachowania się cementu chirurgicznego podczas zabiegu protezoplastyki. Celem pracy było opracowanie modeli opisujących pole temperatury w kości podczas implantacji oraz opracowanie modeli numerycznych (MES).

Podczas wykonywania chirurgicznych zabiegów ortopedycznych z użyciem polimerowych cementów chirurgicznych temperatura osiąga niekiedy 80°C, co powoduje zanik tkanki kostnej. Proces ten ma charakter lokalny, bowiem zależy tak od ilości ciepła polimeryzacji powstającego podczas reakcji jak i od warunków wymiany ciepła na granicy cement-tkanka kostna oraz cement kostny-implant [1-3].

Pomimo wielu prac dotyczących projektowania nowych tworzyw polimerowych dla potrzeb medycyny, bardziej wytrzymałych oraz o niższej temperaturze polimeryzacji, w dalszym ciągu podczas reakcji chemicznych przekraczana jest wartość temperatury powodującej niszczenie tkanek organizmu w wyniku koagulacji białka. Poznanie tego zjawiska w ujęciu termodynamicznym stanowiłoby właściwą podstawę dla prognozowania miejsc, w których może dochodzić do destrukcji żywych tkanek organizmu jak również zasięgu destrukcyjnego oddziaływania temperatury. Należy w tym przypadku rozpatrzyć oddziaływanie źródłowego pola temperatury. Rozwiązanie problemu wyznaczenia jej rozkładu w komponentach implantu oraz w kości wymaga rozwiązania szeregu zadań cząstkowych. Jednym z nich jest wyznaczenie wydajności źródła ciepła. Wydajność ta zależy od przebiegu procesu polimeryzacji i jest zmienna w czasie. We wcześniejszych opracowaniach wydajność źródła ciepła została wyznaczona dla cementu chirurgicznego na podstawie badań wykonanych w próżni [4]. Na RYS.1 przedstawiono w funkcji czasu wydajność źródła ciepła podczas polimeryzacji cementu Palamed. W dalszych obliczeniach założono, że przebieg reakcji i związana z nim wydajność nie są zależne od uwarunkowań zewnętrznych w tym temperatury otoczenia i warunków wymiany ciepła, które wpływają na temperaturę komponentów wchodzących ze sobą w reakcję. Wykorzystano w tym przypadku metodę elementów skończonych. Cechy geometryczne modelu zdefiniowano na podstawie pomiarów preparatu rzeczywistej kości udowej. Geometrie modelu zaprojektowano w programie Alibre Design. Zbudowany model wprowadzono następnie do programu MES, w którym utworzono model

Powierzchnia kości Surface bone	Warunek brzegowy III rodzaju third-type boundary condi- tions - T=37°C, α=150[W/m²K]
Powierzchnia trzpienia	Warunek brzegowy III rodzaju third-type boundary conditions
Surface steam	- T_p =27°C, α =60 [W/m²K]

TABELA 1. Przyjęte w modelu warunki brzegowe [6]. TABLE 1. The boundary conditions [6].

METHODOLOGY OF ESTIMATION OF THE HEAT FLOW DURING ENDOPROSTHESOPLASTY

Sylwia Ziemba*, Anna Jasik, Marek Plaza

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF MECHANICS OF MATERIALS, GLIWICE, POLAND *E-MAIL:SYLWIA.ZIEMBA@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 69-72,(2007), 99-101]

In the paper have been presented problems of the modelling of the surgical cement behaviour during implantation. The purpose was to find the proper model describing the temperature fields in the bone during the surgery treatment and validate the FEM model designed.

During orthopaedic surgical procedures with the use of methyl polymethacrylate surgical cements, the temperature sometimes reaches 80°C, which causes atrophy of the bone tissue. The process occurs locally, since it depends on both the amount of polymerization hest generated during the reaction and on the heat exchange conditions at cement-bone tissue and bone - cement – implant boundaries [1-3].

In spite of a number of studies concerning the problem of designing new polymer materials for medical needs, with better strength and of a lower polymerization temperature, the value of temperature at which human tissues undergo destruction as a result of protein coagulation, is constantly exceeded during chemical reactions. Understanding of this phenomenon from the point of view of thermodynamics would form the right basis for forecasting places, where living tissue may undergo destruction, as well as the range of the destructive effect of temperature. In this case, the effect of the source field of temperature should be taken into consideration. A solution to the problem of determining the temperature distribution in implant components and in the bone, requires solving a number of partial tasks. One of them is to determine the heat source efficiency. The efficiency depends on the course of the polymerization process and is variable in time. In authors' previous papers, the heat source efficiency was determined for surgical cement based on tests made in a vacuum [4]. FIG.1 presents the heat source efficiency as a function of time during Palamed cement polymerization. In further calculations, it was assumed that the course of the reaction and the related efficiency do not depend on external conditions, such as ambient temperature or heat exchange conditions, which have an effect on the temperature of components participating in the reaction. The finite element method was used to this end.

Geometric features of the femoral bone were selected so as to correspond to the endoprosthesis size. The geometric features defined in the Alibre Design program were entered

Materiał Material	ρ [kg/m³]	λ [W/m K]	C _ρ [J/kg K]
Kość Bone	1000	0,3	300
РММА	1300	0,2	1460
Metal Steel	8300	47	520

TABELA 2. Przyjęte w modelu właściwości termofizyczne [3,5]. TABLE 2. Thermophysical properties [3,5]. 100

dyskretny o liczbie węzłów równej 48724 (RYS.2) [7].

W procesie modelowania przyjęto dwa rodzaje warunków brzegowych (TABELA 1). Na zewnętrznej powierzchni kości oraz odsłoniętych częściach metalowego trzpienia zadano warunek brzegowy III-go rodzaju, odpowiadający konwekcyjnej wymianie ciepła z zadanym odpowiednim współczynnikiem przejmowania ciepła i temperaturą otoczenia. Wartość wewnętrznego źródła ciepła była wyznaczona na podstawie badań eksperymentalnych publikowanych w pracy [4]. Właściwości termofizyczne (TABELA 2) kości, cementu, metalu przyjęto na podstawie literatury [3,5].

Przykładowe rozkłady temperatury w udowej kości z wprowadzonym trzpieniem endoprotezy pokazano na RYS.2.

Rejestrowano zmieniające się w czasie rozkłady temperatury. Jednym z miejsc pomiaru temperatury był punkt przy wierzchołku implantu, gdzie warstwa cementu osiąga największą grubość (RYS.3) i wymiana ciepła przez metalowy trzpień jest najmniej intensywna, maksymalna temperatura w tym miejscu wynosiła 56,5°C. Punkt środkowy zlokalizowano w obszarze, gdzie grubość warstwy cementowej wynosiła około 2,3mm, maksymalna temperatura osiągnęła 48,7°C. Grubość warstwy cementu otaczającej kołnierz wynosiła 2,7mm. W tym obszarze, wymiana ciepła z me-



RYS.2. Model dyskretny układu kość – cement trzpień z widoczną siatką elementów skończonych oraz przykłady rozkładu temperatury. FIG.2. FEM model of the bone-cement-stem system with a finite elements lattice and an example of temperature distribution.



RYS.3. Rozmieszczenie termopar oraz uzyskane grubości warstwy cementu w miejscach pomiarowych. FIG. 3. Lateral cross-section of the laboratory model and method of thermocouples arrangement in the laboratory model.



RYS.1. Charakterystyka źródła ciepła z zaznaczonym, przyjętym do obliczeń, czasem trwania procesu polimeryzacyjnego wzrostu temperatury. FIG.1. Heat source characteristics with a marked, assumed for calculations.

in the FEM program, in which a discrete model was created with the number of nodes equal 48724 (FIG.2) [7].

Two types of boundary conditions were assumed (TABLE 1). For the bone's outer surface and uncovered parts of the metal stem, a third-type boundary condition was prescribed, corresponding to convective heat exchange with the prescribed respective surface film conductance and ambient temperature. The internal heat source intensity value was determined based on experimental studies published in paper [4]. The thermophysical properties (TABLE 2) of the bone, cement and metal were prescribed on the basis of literature [3,5]. An example of the model application for the determination of thermal field in the femoral bone with an endoprosthesis' stem is shown in FIG.2.

The courses of temperature changes in time were recorded. One of the temperature measurement point was located near the top where the cement layer was the thickest (FIG.3) and heat absorption by the metal stem was the least intense, were a maximum local temperature of 56°C. The midpoint was located in an area where the cement layer thickness was uniform, of ca 2,3mm a maximum temperature of 48,7°C. Surrounding the flange, the cement thickness also was about 2,7 mm. However, in that area, heat exchange with the metal endoprosthesis was more intense its maximum value of 42,4°C. FIGURE 4 presents a comparison of maximum temperatures determined experimentally and



RYS.4. Porównanie temperatur maksymalnych wyznaczonych za pomocą MES i eksperymentalnie przy użyciu modelu laboratoryjnego. FIG.4. Comparison of maximum temperatures determined experimentally and calculated.

talową protezą była najbardziej intensywna i temperatura maksymalna wynosiła 42,4°C. Na RYSUNKU 4 przedstawiono porównanie maksymalnych temperatur wyznaczonych doświadczalnie i numerycznie.

Temperaturę rejestrowano natychmiast po wymieszaniu składników do chwili kiedy wszystkie termopary wskazywały temperaturę poniżej 40°C. Otrzymane wyniki badań wykazały występowanie wysokiej temperatury na powierzchni kontaktu kość/cement wynoszącej 57°C, co potwierdzają dane literaturowe [1-3].

Walidacja modeli komputerowych stosowanych w badaniach, wydaje się być dobrym rozwiązaniem dla określenia procedury wykonywania zabiegu chirurgicznego [8]. Jednakże, szczególny nacisk powinien być położony na poprawny wybór właściwości termofizycznych modeli laboratoryjnych. Uzyskano zarówno w badaniach laboratoryjnych jak i numerycznych podobne wartości lokalnych maksymalnych temperatur.

Piśmiennictwo

[1] C. Li, S. Kotha, C. Huang, J. Mason, D. Yakimicki, M. Hawkins, Finite element thermal analysis of bone cement for joint replacements. J. Biomech. Eng., 2003, 125, 315-322.

[2] E. Hansen, Modelling heat transfer in a bone-cement-prosthesis system. J. Biomech., 2003, 36, 787-795.

[3] C.I. Vallo, Theoretical prediction and experimental determination of the effect of mold characteristics on temperature and monomer conversion fraction profiles during polymerization of a PMMA-based bone cement. J. Biomed. Mater. Res. 2002, 63(5), p. 627-642.
[4] J. Okrajni, S. Ziemba, J. Stumpf, Description of heat flow in a surgical cement layer. Acta of Bioengineering and Biomechanics, 2006, 8, suppl. 2, 135-142.

GOJENIE UBYTKÓW KOSTNYCH ŻUCHWY ŚWINEK MORSKICH WYPEŁNIONYCH MIESZANINĄ ODBIALCZONEJ KOŚCI LUDZKIEJ Z FOSFORANEM TRÓJWAPNIOWYM (TCP) – BADANIA WSTĘPNE

Jacek Nocoń¹, Magdalena Cieślik², Jan Rauch³, Anna Ślósarczyk⁴, Beniamin Rauch⁵, Tadeusz Cieślik⁵

¹ Prywatna Praktyka Dentystyczna, 46145 Oberhausen, Finanzstrasse 8, Niemcy
² Zakład Materiałoznawstwa I Propedeutyki Stomatologii, Śląski Uniwersytet Medyczny, Bytom
³ Nzoz – Spec. Przych. Stom., Ul. E. I K. Wojtyłów 16, 34-100 Wadowice
⁴ Katedra Technologii Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
⁵ I Katedra I Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej, Śląski Uniwersytet Medyczny, Zabrze

Słowa kluczowe: naturalny hydroksyapatyt, odbiałczona kość ludzka, fosforan trójwapniowy, regeneracja ubytków kostnych, badania in vivo na zwierzętach

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 101-103]

calculated using the above-described laboratory model. The temperature was recorded immediately after all components were mixed together to the moment when all experimental thermocouples displayed a temperature below 40°C. The measurement results corroborated the data from literature, showing high temperatures at the bone/cement contact surface as high as 57°C [1-3].

The computer models' validation method applied in the study seems to be the right solution for the research on surgical procedures of endoprosthesis implantation [8]. However, a particular emphasis should be placed on a correct selection of thermophysical properties of the designed laboratory models. Relying on the calculations and research results, similar local values of maximum temperatures were obtained.

References

[5] M. Stańczyk, J.J. Telega, Modelling of heat transfer in biomechanics –a review. Part II. Orthopaedics, Acta of Bioengineering and Biomechanics, No 2, vol. 4, 2002, pp. 3-31.

[6] Mazzullo S., Paolini M., Verdi C.: Numerical simulation of thermal bone necrosis during cementation of femoral prostheses. J. Math. Biol., 1991,29,(5), 475-494.

[7] J. Okrajni, M. Plaza, S. Ziemba, Computer modelling of heat flow in surgical cement during endoprosthesoplasty, Journal of Achievements in Materials and Manufacture Engineering vol. 20 is. 1-2 (2007) 313-314.

[8] J. Okrajni, M. Plaza, S. Ziemba, Computer modelling of heat flow in surgical cement during endoprosthesoplasty, Journal of Achievements in Materials and Manufacture Engineering vol. 20 is. 1-2 (2007) 313-314.

• • • • • • • • • • • • • • • • •

HEALING OF MADIBLE OSSEOUS WOUNDS IN THE GUINEA PIGS FILLED WITH MIXTURE OF DEPROTEINIZED HUMAN BONE AND TRICALCIUM PHOSPHATE (TCP) - PRELIMINARY STUDY

Jacek Nocoń¹, Magdalena Cieślik², Jan Rauch³, Anna Ślósarczyk⁴, Beniamin Rauch⁵, Tadeusz Cieślik⁵

¹ PRIVATE DENTISTRY PRACTICE,
46145 OBERHAUSEN,
FINANZSTRASSE 8, GERMANY
² SECTION OF MATERIALS TECHNOLOGY AND DENTISTRY
PROPEDEUTICS, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, BYTOM
³ NZOZ – SPECIALISTIC DENTISTRY CLINIC,
UL. E. I K. WOJTYŁÓW 16, 34-100 WADOWICE
⁴ DEPARTMENT OF CERAMIC TECHNOLOGY,
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, KRAKOW
⁵ I DEPARTMENT AND CLINIC OF ORAL AND MAXILLOFACIAL
SURGERY, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, ZABRZE

Keywords: natural hydroxyapatite, deproteinized human bone, tricalcium phosphate, osseous wounds regeneration, in vivo experiments on animals

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 101-103]

101

¹⁰² Wprowadzenie

Spośród szerokiej gamy materiałów rekonstrukcyjnych stosowanych obecnie w medycynie zdecydowanie najlepsza wydaje się nadal tkanka własna. Powoduje to, iż w praktyce chirurgicznej dominują przeszczepy autogenne [2,3]. Związane jest to jednak z wykonywaniem dodatkowego zabiegu chirurgicznego wydłużającego czas trwania operacji i jest dodatkowym obciążeniem dla pacjenta. W wielu specjalnościach medycznych stosuje się bioaktywne preparaty na bazie odbiałczonych kości zwierzęcych [1,4]. Pozwala to na uniknięcie wymienionych niedogodności lecz niesie zarazem ryzyko przeniesienia do organizmu ludzkiego bakterii, wirusów czy niektórych chorób odzwierzęcych. Uniknięciu tego typu zagrożeń sprzyja stosowanie w celach odtwórczych bioaktywnych materiałów syntetycznych o dużym podobieństwie właściwości biologicznych do kości ludzkich. Jednym z takich materiałów jest fosforan trójwapniowy (TCP), który ze względu na swe chemiczne podobieństwo do substancji nieorganicznej kości i zębów po wszczepieniu do organizmu ludzkiego nie wykazuje efektów cytotoksycznych czy kancerogennych, a po spełnieniu swojej funkcji ulega resorpcji [5,6]. Stworzenie preparatu na bazie odbiałczonej kości ludzkiej byłoby niewątpliwie najlepszym rozwiązaniem materiałowym do celów kościozastępczych. Prawnie uregulowana w Polsce możliwość pobierania tkanek ludzkich sprzyja takiej alternatywie. Dodatkowo stworzenie mieszaniny odbiałczonej kości ludzkiej z TCP pozwoliłoby na uzyskanie nowego materiału do celów rekonstrukcyjnych.

Materiał i metody

W pracy zastosowano mieszaninę odbiałczonej kości ludzkiej z TCP w proporcji 80:20%wag. Użyty preparat kości ludzkiej był w formie granulatu o średnicy od 0,3 do 0,5mm. i został zakupiony w Regionalnym Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa - Bank Tkanek w Katowicach. TCP, także w formie granulatu o takiej samej średnicy, został wytworzony w Katedrze Technologii Ceramiki AGH w Krakowie.

Badaniem objęto populację 12 świnek morskich, w równej liczbie obojga płci o wadze od 500 do 600g. Zostały one znieczulone Tiopentalem w dawce 0,4g/kg masy ciała. Wszystkie zabiegi przeprowadzono w Centralnej Zwierzętarni Doświadczalnej ŚAM w Katowicach za zgodą Komisji Bioetycznej ds. Badań na Zwierzętach.

Po obu stronach głowy zwierząt w trzonie żuchwy wykonano ubytki kostne o średnicy 6mm i głębokości 3 mm. Grupę doświadczalną (grupa I) stanowiły ubytki po stronie prawej, które wypełniono badaną mieszaniną. Natomiast ubytki kostne po stronie lewej pozostawiono do gojenia na bazie skrzepu krwi – grupa kontrolna (grupa II).

U wszystkich zwierząt wykonano obserwacje kliniczne przebiegu gojenia ran, a także podstawowe badania krwi. Po ich uśmierceniu przeprowadzono badania makroskopowe i radiologiczne w 7, 14 i 21 dobie oraz w 4, 8 i 12 tygodniu doświadczenia. Dodatkowo, na podstawie tomografii komputerowej i densytometrii rentgenowskiej, we wszystkich okresach badawczych, oznaczano gęstość kości w miejscu wprowadzonego wszczepu oraz w jego otoczeniu (5 i 10 mm od ogniska). W dalszym etapie eksperymentu zaplanowano badania histopatologicznie tkanki kostnej oraz narządów wewnętrznych (wątroba, nerki) oraz badania histoenzymatyczne.

Introduction

From among a great number of reconstructive materials used now in medicine absolutely own tissue is still the best. That is why autogenous transplants play the leading role in surgical practice [2,3]. However, autotransplantation involves performing an additional operation necessary what prolongs the operation time and is an additional inconvenience for the patient. In many medical fields are used bioactive preparations based on deproteinized animal bone [1,4]. However, their presence in the human organism can result in the transmission of bacteria, viruses or certain epizootic diseases. Use of bioactive synthetic biomaterials which have a much biological similarity to human bones could eliminate hazards of this kind. One of such as these materials is tricalcium phosphate (TCP), which with regard for its chemical similarity to inorganic substances of bone and tooth, after implantation to human organism doesn't reveal any negative reactions and after fulfillment of its function subjects to resorption [5,6]. A creation of preparation based on deproteinized human bone could be undoubtedly the best material result for bone-replacing applications. In Poland a taking human tissue is legal what is conductive to such as alternative. Additionally a creation of mixture of deproteinized human bone with TCP could allow to obtaining a new material to bone reconstructive applications.

Material and methods

In the examination it was used a mixture of deproteinized human bone with TCP in proportions 80:20%weight ratio. The preparation of human bone was in the form of granulate with the diameter from 0,3 to 0,5mm. It was bought in the Regional Blood Donation and Blood Treatment Center – Tissue Bank in Katowice. The TCP, also in the form of a granulate of the same diameter, was made in Department of Ceramic Technology the AGH Science and Technology University in Krakow.

The examination was carried out on a group of 12 guinea pigs, equal number of both genders, weighing from 500 to 600 grams. The animals were anaesthetized with Tiopental in the dose of 0.4 g/kg of the body weight. All the operations were performed at the Central Experimental Animal Farm of the Silesian University in Katowice and with the permission of the Bio-Ethical Board for Experimental Animals.

On the both sides of each animal's head, in the corpus of the mandible, a defect was made (6mm in diameter and 3mm in depth). The bone defects on the right side ware filled with tested mixture – experimental group (group I). However the bone defects on the left side was filled with blood clot – control group (group II).

All the animals underwent clinical observations of the wound healing, as well as basic blood analyses. After the sacrificing of the animals, macroscopic and radiological examinations were performed, which was done on the 7th, 14th and 21st day, and in the 4th, 8th and 12th week of the experiment. Additionally, in every period of the study, bone density was determined in the bone graft site and its surroundings (5 and 10 millimeters), with the use of computer tomography and X-ray densitometer. In the next stage of the experiment, histopathological examinations of the osseous issue and internal organs (kidney and liver) have been planned.
Wyniki badań

Podczas obserwacji klinicznych przebiegu gojenia ran nie stwierdzono u badanych zwierząt bólu pooperacyjnego. Początkowo były znacznie osłabione, wraz z upływem czasu stawały się bardziej ruchliwe. Przez cały okres doświadczenia zwierzęta nie ocierały się o klatki i nie rozdrapywały ran. W żadnej z grup nie obserwowano również ich rozchodzenia się. Szwy usunięto w 10-14 dobie eksperymentu.

Makroskopowo proces gojenia ran kostnych u świnek morskich w obu grupach przebiegał w sposób prawidłowy. Nie stwierdzono odczynów zapalnych czy objawów chełbotania. Wygojenie ubytków kostnych dla grupy I stwierdzono po 8, a dla grupy II po 12 tygodniu badań.

Oznaczone podczas badania krwi zwierząt wskaźniki mieściły się swymi wartościami w granicach norm już od 14 doby eksperymentu. Wyjątek stanowiła liczba granulocytów we krwi, która ustabilizowała się dopiero po 8 tygodniu badań.

Z obrazów radiologicznych wynika, iż proces kościotworzenia zarówno w grupie I jak i II rozpoczął się po 21 dobach badań (ubytek wyraźnie przymglony), jednakże w grupie z wszczepionym biomateriałem było to bardziej zintensyfikowane. Pełna mineralizacja obszaru rany kostnej nastąpiła w grupie I już po 8 tygodniach eksperymentu - ubytek był w pełni zacieniony. W grupie II natomiast jeszcze po 12 tygodniach można było stwierdzić brak w pełni uwapnionej tkanki kostnej w obrębie ubytku.

Z badań gęstości kości wykonanych przy pomocy tomografii komputerowej wynika, iż stopień mineralizacji w miejscu ubytku był w początkowych okresach badawczych podobny w obu grupach. Po 21 dobie badań w grupie I gęstość kości gwałtownie wzrosła w porównaniu do grupy II, a co się z tym wiąże była bardziej zbliżona swą wartością do gęstości tkanek z otoczenia rany kostnej. Potwierdzeniem tychże wyników są badania gęstości kości wykonane densytometrem rentgenowskim, które wykazały, iż w grupie I kościotworzenie następowało szybciej i intensywniej niż w grupie II. Było to prawdopodobnie spowodowane obecnością w tym materiale aktywnego biologicznie fosforanu trójwapniowego, który skutecznie stymulował proces osteogenezy.

Wnioski

Z przeprowadzonych wstępnych badań doświadczalnych wynika, iż mieszanina odbiałczonej kości ludzkiej z TCP nie wywołuje żadnych negatywnych reakcji u badanych zwierząt. Ponadto badania radiologiczne i badania gęstości kości wykazały, iż w obecności mieszaniny odbiałczonej kości ludzkiej z TCP następuje szybsza regeneracja ran kostnych niż na bazie skrzepu krwi.

Piśmiennictwo

[[1] Cieślik-Bielecka A., Sabat D., Szczurek Z., Król W., Bielecki T., Cieślik T.: Wpływ odbiałczonej kości bydlęcej na gojenie ran kostnych. Inż. Biomat., 2001, 17-19, 36-37.3

[2] Gerber-Leszczyszyn B., Pawlak W., Dominiak M.: Możliwości rekonstrukcyjne pourazowych ubytków wyrostka zębodołowego szczęk z wykorzystaniem autogennego przeszczepu kostnego lub osteogenezy dystrakcyjnej - doniesienie wstępne. Dent. Med. Probl. 2005, 42, 1, 159 – 164.1

[3] Lewandowski L., Grodzki J.: Możliwości odtwarzania pourazowych i ponowotworowych ubytków kostnych dna oczodołu materiałami autogennymi lub alogenicznymi. Otoral. Pol. 1996, 50(2), 135-138.2

Results

No post-operative pain was observed during the clinical observations of the wound healing process. First, the animals were considerably weak, but after a short period they became more active. Throughout the whole experiment the animals did not scrap the cages or scratch the wounds. In neither groups did the wounds slacken. The stitches were removed on the 10th – 14th day of the experiment.

The macroscopic examination showed that the osseous wounds healing process was proceeding in a normal way in both groups. No inflammatory reactions and fluctuation symptoms were observed. In group I after the 8th and in group II after the 12th week of examination the osseous wounds were healed.

The indices determined during the laboratory analysis of the animals' blood remained within the standards limits starting from the 14th day of the experiment. An exception was the number of granulocytes in the blood, which reached its proper value after the 8th week of the experiment.

The X-ray pictures showed that a new osseous tissue formation as group I as II started after 21st day of examination (osseous wound was clearly misty), but in group with implanted biomaterial it was more intensive. Full mineralization of osseous wound in group I was visible already after 8th week of experiment – osseous defect was in full shaded. In group II lack of in full mineralized of osseous tissue within bone defect was observed already after 12th week of examination.

Bone density examinations with the use of computer tomography showed that the degree of bone mineralization in the place of bone defects was in the first periods of experiment similar for both groups. After 21st day of examination in group I the bone density suddenly increased in comparison with group II, and what is connected with this it was more similar of its value to the density of surrounding tissue. The bone density examinations with the use of X-ray densitometer confirmed these results. They showed that in group I the formation of a new bone progressed faster and more intensive than in group II. It was probably caused by the presence of the bioactive tricalcium phosphate in the material used, which stimulated the osteogenesis process from the beginning.

Conclusion

The preliminary examinations show that the mixture of deproteinized human bone with TCP do not cause any negative (harmful) effects with the animals under examination. Besides radiological and bone density examinations proved that in the tested mixture presence the osseous wound healing progresses faster than in the blood clot presence.

References

[4] Schwarz Z.: Ability of deproteinized cancellous bovine bone to induce new bone formation. J Peridontal., 2000, 71(8), 58-69.
[5] Ślósarczyk A. Piekarczyk J.: Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate.Ceramics International. 1999, 25(6), 561-565.

[6] Ślósarczyk A.: Bioceramika. Ceramika Materiały Ogniotrwałe, 2000, 52(4), 127-130.

104

WPŁYW MIESZANINY ODBIAŁCZONA • KOŚĆ LUDZKA+BIOSZKŁO+FOSFORAN TRÓJWAPNIOWY (TCP) NA GOJENIE RAN KOSTNYCH ZWIERZĄT DOŚWIADCZALNYCH – BADANIA WSTĘPNE

Jacek Nocoń¹, Jan Rauch², Magdalena Cieślik³, Maria Łączka⁴, Anna Ślósarczyk⁵, Beniamin Rauch⁶, Tadeusz Cieślik⁶

¹ Prywatna Praktyka Dentystyczna,
⁴6145 Oberhausen, Finanzstrasse 8, Niemcy
² Nzoz – Spec. Przych. Stom.,
UL. E. I K. Wojtyłów 16, 34-100 Wadowice
³ Zakład Materiałoznawstwa I Propedeutyki Stomatologii,
⁴ Katedra Akademia Medyczna, Bytom
⁴ Katedra Technologii Szkła I Powłok Amorficznych,
Akademia Górniczo-hutnicza, Kraków
⁵ Katedra Technologii Ceramiki,
Akademia Górniczo-hutnicza, Kraków
⁶ I Katedra I Klinika Chirurgii Szczękowo-twarzowej,
⁶ Sląska Akademia Medyczna, Zabrze

Słowa kluczowe: naturalny hydroksyapatyt, odbiałczona kość ludzka, bioszkło, fosforan trójwapniowy, regeneracja ubytków kostnych, badania in vivo na zwierzętach

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72,(2007), 104-106]

Wprowadzenie

Wywodzące się ze źródeł naturalnych materiały implantacyjne stosowane są na szeroką skalę w różnych specjalnościach medycznych. Zalicza się do nich bioaktywne preparaty na bazie odbiałczonych kości zwierzęcych, w których całkowite usunięcie składników organicznych powoduje zniesienie ich właściwości immunogennych, co sprawia, że materiały takie są obojętne dla biorców i z powodzeniem mogą być wykorzystywane do regeneracji ubytków kostnych [1,2,3]. Swoją obecnością w organizmie niosą jednak ryzyko przeniesienia niektórych chorób odzwierzęcych, a ponadto zbyt szybka ich resorpcja nie zawsze korzystnie wpływa na odtworzenie prawidłowej struktury kostnej. Dlatego zastępowane są coraz częściej przez syntetyczne materiały bioaktywne oparte o ceramikę hydroksyapatytową, whitlockitową czy bioszkło, które to charakteryzują się dużym podobieństwem chemicznym i mineralogicznym do żywych tkanek ludzkich [4,5]. Niewątpliwie najkorzystniejsze byłoby zastosowanie do celów kościozastępczych preparatu na bazie odbiałczonej kości ludzkiej, gdzie ryzyko odrzucenia przez organizm i komplikacji pooperacyjnych byłoby zminimalizowane. Połączenie dodatkowo takiegoż materiału z ceramiką bioaktywną mogłoby pozwolić na stworzenie nowego biomateriału stymulującego proces osteogenezy.

Materiał i metody

Badaniom poddano mieszaninę składającą się z odbiałczonej kości ludzkiej, bioszkła i fosforanu trójwapniowego (TCP) w proporcji 70:15:15%wag.. Użyte w mieszaninie składniki były w formie granulatu o średnicy od 0,3 do 0,5mm. Preparat odbiałczonej kości ludzkiej został zakupiony w Regionalnym Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa - Bank Tkanek w Katowicach. Bioszkło zostało wytworzone

INFLUENCE OF MIXTURE DEPROTEINIZED HUMAN BONE + BIO-GLASS + TRICALCIUM PHOSPHATE (TCP) ON HEALING OF MADIBLE OSSEOUS WOUNDS IN THE EXPERIMENTAL ANIMALS - PRELIMINARY STUDY

Jacek Nocoń¹, Jan Rauch², Magdalena Cieślik³, Maria Łączka⁴, Anna Ślósarczyk⁵, Beniamin Rauch⁶, Tadeusz Cieślik⁶

 ¹ PRIVATE DENTISTRY PRACTICE,
 46145 OBERHAUSEN, FINANZSTRASSE 8, GERMANY
 ² NZOZ – SPECIALISTIC DENTISTRY CLINIC,
 UL. E. I K. WOJTYŁÓW 16, 34-100 WADOWICE, POLAND
 ³ SECTION OF MATERIALS TECHNOLOGY AND DENTISTRY PROPE-DEUTICS, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, BYTOM, POLAND
 ⁴ DEPARTMENT OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS COA-TINGS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW
 ⁵ DEPARTMENT OF CERAMIC TECHNOLOGY, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW, POLAND
 ⁶ I DEPARTMENT AND CLINIC OF ORAL AND MAXILLOFACIAL SURGERY, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, ZABRZE, POLAND

Keywords: natural hydroxyapatite, deproteinized human bone, bio-glass, tricalcium phosphate, osseous wounds regeneration, in vivo experiments on animals

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 104-106]

Introduction

Grafting materials which originate from natural sources are now being used on a large scale in various fields of medicine. Among them are bioactive preparations based on deproteinized animals bone, in which total removal of organic components excludes their immunogenous properties, which makes such materials totally indifferent for the recipients and they can be use to bone defects regenerations [1,2,3]. Considering their absence in the human organism presents a hazard of certain epizootic diseases transmission. Besides their too fast resorption does not influence favorably on correct new bone tissue regeneration. That is why they are often replaced with bioactive synthetic materials on the basis of hydroxyapatite and whitelock ceramics or bio-glass, which characterized much chemical and mineralogical similarity to human tissues [4,5]. Undoubtedly using a deproteinized human bone as a bone-replacing material could be the most favorable, when the risk of little acceptance by human organism and post-operative complications was minimized. Additionally connection of this material with bioactive ceramic could allow to create a new biomaterials which could stimulate osteogenesis process.

Material and methods

In the examination it was used a mixture which consist of deproteinized human bone, bio-glass and tricalcium phosphate (TCP) in proportions 70:15:15% weight ratio. The components used in the mixture were in the form of granulate with the diameter from 0,3 to 0,5 mm. The preparation of deproteinized human bone was bought in the Regional Blood Donation and Blood Treatment Center – Tissue Bank in Katowice. Bio-glass was made with the use of the zol-gel metodą zol-żel z układu CaO-SiO₂– P_2O_5 w laboratorium Katedry Szkła i Powłok Amorficznych AGH w Krakowie, a TCP pozyskano z Katedry Technologii Ceramiki AGH w Krakowie.

Doświadczenie wykonano na 12 świnkach morskich, w równej liczbie obojga płci o wadze od 500 do 600g. Wszystkie zabiegi przeprowadzono w Centralnej Zwierzętarni Doświadczalnej ŚAM w Katowicach za zgodą Komisji Bioetycznej ds. Badań na Zwierzętach.

W trzonie żuchwy po obu stronach głowy zwierząt wywiercono ubytki kostne o średnicy 6mm i głębokości 3mm. W tak przygotowane miejsca po stronie prawej wprowadzono badaną mieszaninę - grupa doświadczalna (grupa D). Natomiast ubytki kostne po stronie lewej pozostawiono do gojenia na bazie skrzepu krwi – grupa kontrolna (grupa K).

Pod względem klinicznym obserwowano przebieg gojenia ran zwierząt doświadczalnych. Wykonano także podstawowe badania krwi. Po ich zabiciu przeprowadzono badania makroskopowe i radiologiczne w 7, 14 i 21 dobie oraz w 4, 8 i 12 tygodniu doświadczenia. Dodatkowo, na podstawie tomografii komputerowej i densytometrii rentgenowskiej, we wszystkich okresach badawczych, oznaczano gęstość kości w miejscu wprowadzonego wszczepu oraz w jego otoczeniu (5 i 10mm od ogniska). W dalszym etapie eksperymentu zaplanowano badania histopatologicznie oraz histoenzymatyczne.

Wyniki badań

Obserwacje kliniczne przebiegu gojenia ran kostnych wykazały brak bólu pooperacyjnego zwierząt doświadczalnych. Przejawiało się to ich spokojnym zachowaniem. Picie wody i przyjmowanie karmy rozpoczęły w okresie od 2 – 6 godzin od zabiegu, a wraz z upływem czasu stawały się bardziej ruchliwe. Rany nie wykazywały w obu grupach oznak rozchodzenia się. Miedzy 10 a 14 dobą eksperymentu usunięto szwy.

Pod kątem makroskopowym gojenie ran kostnych przebiegało w sposób prawidłowy. Stwierdzono brak odczynów zapalnych czy objawów chełbotania. W grupie D wygojenie ran kostnych nastąpiło po 4 tygodniu badań, a w grupie K nowo powstała tkanka kostna nie różniła się od otoczenia dopiero po 12 tygodniu eksperymentu.

Wskaźniki oznaczone na podstawie pobranej od zwierząt krwi mieściły się swymi wartościami w granicach norm już od 14 doby eksperymentu. Wyjątek stanowiły granulocyty, które osiągnęły prawidłową liczbę we krwi dopiero po 8 tygodniu badań.

Z przeprowadzonych badań radiologicznych wynika, iż pierwsze wyraźne oznaki kościotworzenia były widoczne w grupie D już po 14 dobach. Pojawiły się bowiem liczne zacienienia w obrębie ubytku, których obszar powiększał się wraz z upływem czasu. Po 8 tygodniach w miejscu rany kostnej widoczne już było jednolite zacienienie, jedynie obecność punktowych przejaśnień mogła świadczyć o niezakończonym jeszcze procesie odbudowy tkanki kostnej. Dopiero po 12 tygodniach powierzchnia ubytku nie różniła się od otoczenia. W grupie K rozpoczęcie tworzenia nowej tkanki kostnej było nieznacznie zauważalne dopiero po 21 dobach badań, a jeszcze po 12 tygodniach w dalszym ciągu ujawniały się miejsca nieuwapnione.

Wykonane przy użyciu tomografii komputerowej pomiary gęstości kości (jednostki Hounsfielda) wykazały już w pierwszym okresie badań znacznie większą jej wartość w grupie D. Świadczy to o szybszym procesie rozpoczęcia tworzenia się nowej tkanki kostnej w miejscu ran kostnych w obecności badanej mieszaniny. W okresach pomiędzy 14 dobą a 4 tygodniem badań różnice te nieco się zatarły. Dopiero po 8 technology from the CaO-SiO₂-P₂O₅ in the laboratory of the Glass and Amorphous Coatings Department of the AGH Science and Technology University in Cracow and the TCP was obtained from Department of Ceramic Technology the AGH Science and Technology University in Cracow.

The examination was carried out on a group of 12 guinea pigs, equal number of both genders, weighing from 500 to 600 grams. All the operations were performed at the Central Experimental Animal Farm of the Silesian University in Katowice and with the permission of the Bio-Ethical Board for Experimental Animals.

On the both sides of each animal's head, in the corpus of the mandible, a defect was made (6mm in diameter and 3mm in depth). In such prepared places on the right side the tested mixture was put in - experimental group (group D). However the bone defects on the left side was filled with blood clot – control group (group K).

All the animals underwent clinical observations of the wound healing, as well as basic blood analyses. After the sacrificing of the animals, macroscopic and radiological examinations were performed, which was done on the 7th, 14th and 21st day, and in the 4th, 8th and 12th week of the experiment. Additionally, in every period of the study, bone density was determined in the bone graft site and its surroundings (5 and 10 millimeters), with the use of computer tomography and X-ray densitometer. In the next stage of the experiment, histopathological examinations of the osseous issue have been planned.

Results

No post-operative pain was observed during the clinical observations of the wound healing process, which was proved by the animals' calm behaviour. They started to drink water and eat fodder after 2 – 6 hours after the operation and after a short period they became more active. In neither groups did the wounds slacken. The stitches were removed on the 10th–14th day of the experiment.

The macroscopic examination showed that the osseous wounds healing process was proceeding in a normal way in both groups. No inflammatory reactions and fluctuation symptoms were observed. In group D after the 4th and in group K after the 12th week of examination the osseous wounds were healed.

The indices determined during the laboratory analysis of the animals' blood remained within the standards limits starting from the 14th day of the experiment. An exception was the number of granulocytes in the blood, which reached its proper value after the 8th week of the experiment.

The radiological examination caused that first signs of a new osseous tissue formation in group D were visible already after 14th day of experiment. Because numerous shades within bone defect appeared and its area enlarged as the years went out. After 8 week a uniform shade was visible in place of bone wound, only absence of punctual clearing-ups could show about no finished osseous tissue regeneration. Not until after 12th week of examination the area of bone defect did not differ from surrounding tissues. In group K the beginning of a new osseous tissue formation was visible not before after 21st day of examination and places without full mineralization were still visible after 12th week of experiment.

Bone density measurements which were carried out with the use of computer tomography (measured in Haunsfield degrees) showed already in first period of examinations more its value in group D. It is evidence of faster process of regeneration of bone tissue in the place of bone wounds in absence of the tested material. In the periods between 105

106

tygodniu ponownie stwierdzono, iż powstająca w grupie D nowa tkanka miała dużo bardziej zbitą strukturę niż w grupie K i była bardziej zbliżona wartością gęstości do tkanek otaczających. Podobne wyniki uzyskano podczas pomiarów gęstości kości przy użyciu densytometru rentgenowskiego (g/cm²). Ujawniły one dla grupy D wyższe wartości gęstości kości i większą dynamikę kościotworzenia.

Wnioski

Ze wstępnych badań doświadczalnych wynika, iż mieszanina złożona z odbiałczonej kości ludzkiej, bioszkła i TCP nie wywołuje żadnych negatywnych reakcji u badanych zwierząt. Czas i efekt procesu gojenia tkanki kostnej w miejscach ubytków są w pełni zadawalające. Potwierdzeniem tego wniosku są głównie badania radiologiczne i badania gęstości kości, które wykazały, iż odbudowa tkanką kostną miejsc wypełnionych badaną mieszaniną następowała znacznie szybciej niż tych na bazie skrzepu krwi. 14th day and 4th week of examinations these differences slightly decreased. Just after 8th a new bone tissue in group D had denser structure than in group K and its density was more similar to density of surrounding tissues. During bone density examinations with the use of X-ray densitometer similar measurements were carried out. They showed for group D higher values of bone density and higher dynamics of a new bone regeneration.

Conclusion

The preliminary examinations show that the mixture which consist of deproteinized human bone, bio-glass and TCP do not cause any negative (harmful) effects with the animals under examination. The time and effect of healing of bone tissue in the places of bone defects are fully satisfying. Confirmation of this conclusion are mainly radiological and bone density examinations, which showed that bone tissue regeneration of places filled with the tested material was progressed significantly faster than these based on the blood clot.

Piśmiennictwo

[1] Cieślik-Bielecka A., Sabat D., Cieślik T. i wsp.: Odbiałczona kość bydlęca w rekonstrukcji ubytków kostnych – badania in vivo: Inż. Biomat., 2002, 23-25, 54-56.

Haberko K., Bućko M., Haberko M. i wsp.: Hydroksyapatyt naturalny – preparatyka, właściwości. Inż. Biomat., 2003, 30-33, 32-37.
 Markowska M., Radwan-Oczko M., Ziętek M.: Clinical and radiographic evaluation of Bio-Oss for the treatment of periodontal intra-bony defects-6 months study. Polim Med., 2005, 35(3), 67-74.

[4] Niedzielski K., Synder M., S. Mazurkiewicz i wsp.: Badania biomechaniczne nowej generacji ceramiki Sz2 jako materiałów

References

kościo-zastępczych stosowanych w wypełnieniu ubytków kostnych wytworzonych doświadczalnie. Inż. Biomat., 2003, 28, 8-12. [5] Ślósarczyk A. Piekarczyk J.: Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate.Ceramics International. 1999, 25(6), 561-565.

WSTĘPNE BADANIA NAD WYTWORZENIEM KOMPOZYTÓW GRADIENTOWYCH O STEROWANYM CZASIE RESORPCJI

M. ZIĄBKA*, E. STODOLAK, K. KILANOWICZ, J. CHŁOPEK

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska *e-mail: ziabkamagdalena@op.pl

Streszczenie

ш

Celem pracy były wstępne badania nad wytworzeniem i scharakteryzowaniem biopolimerowego materiału, który stanowiłby jedną z faz modyfikujących resorbowalną osnowę. Tak wytworzony materiał wykorzystany został do otrzymania kompozytowych materiałów gradientowych różniących się trwałością w środowisku in vitro. Wyjściowym materiałem był alginian sodu (NaAlg), który poddawano kąpielom formującym w roztworach soli: CaCl₂ lub ZnCl₂. W ten sposób otrzymano dwa rodzaje modyfikatora różniącego się średnicą (300-400µm). Dla otrzymanego materiału określono: skurcz (ds), czas resorpcji (woda/37°C, płyn Ringera/37°C) oraz morfologię powierzchni (mikroskop stereoskopowy).W następnym

FABRICATION AND PRELIMINARY STUDY OF GRADED COMPOSITES WITH CONTROLLED RESORPTION TIME

M. ZIĄBKA*, E. STODOLAK, K. KILANOWICZ, J. CHŁOPEK

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, 30, MICKIEWICZA AL., 30-059 CRACOW, POLAND, *E-MAIL: ZIABKAMAGDALENA@OP.PL

Abstract

The aim of this study was estimation of production a new biopolymeric material, which could be use as a modification phase for resorbable matrix. Such material was used to fabricate graded composites with various durability in in vitro conditions. An initial material was sodium alginate (NaAlg), which was put into shaping bath in saline solutions such as: CaCl₂ or ZnCl₂. It allowed to produce two types of modifiers in form of spheres with different diameters (300-400µm). For this material (air-dried) shrinkage (ds), resorption time in different media (water/37°C, Ringer solution/37°C) and the surface morphology were examined (stereoscopic microscope). In the next stage, biopolymeric material (alginate spheres with etapie materiał biopolimerowy (kulki alginianowe o różnej średnicy i wyjściowy proszek z alginianu sodu) wprowadzano do osnowy z poli-L-laktydu (PLLA) otrzymując w ten sposób serię materiałów kompozytowych o zróżnicowanym czasie resorpcji. Kompozyty o różnym udziale objętościowym modyfikatora poddano badaniom degradacji stosując jako medium immersyjne bufor fosforanowy (PBS). Stopień degradacji określano na podstawie zmian pH medium a także na podstawie zmian powierzchniowych - obserwacje w mikroskopie optycznym.

Słowa kluczowe: kompozytowe materiały gradientowe, alginiany, degradacja polimerów

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 106-110]

Wprowadzenie

Wprowadzenie do resorbowalnej osnowy fazy modyfikującej, której czas degradacji jest różny od czasu degradacji osnowy stanowi nowy rodzaj materiału kompozytowego, w którym kontrolować można czas i szybkość degradacji implantu, dopasowany do szybkości odtwarzania się regenerującej się tkanki. Poszukiwania materiałów charakteryzujących się gradientem resorpcji stanowi wciąż otwarty problem. Podstawową trudnością tego rodzaju materiałów jest technologia ich wytwarzania. Stosowane dotychczas metoda odlewania a następnie prasowania ciśnieniowego folii kompozytowych, jest źródłem wielu defektów i obniżenia parametrów mechanicznych spowodowanych rozwarstwianiem się laminatów złożonych z folii kompozytowych [1-2]. Dodatkowo, problemem w tego rodzaju materiałach jest oszacowanie czasu resorpcji. Badania modelowe wykonane na pojedynczych foliach polimerowych charakteryzują się odmiennym zachowaniem w środowisku in vivo niż laminaty z nich wykonane. Idealny materiał gradientowy przeznaczony do leczenia tkanki kostnej powinien mieć z jednej strony określony czas degradacji w środowisku żywego organizmu a z drugiej strony powinien w początkowej fazie stymulować komórki kostne do zwiększonej aktywności na granicy faz: tkanka-implant [2-3]. Słaba integracja z tkanka kostną, brak bioaktywności materiału stanowi podstawę dla utrzymujących sie stanów zapalnych spowodowanych produktami degradacji materiału resorbowalnego.

W nurcie zainteresowań inżynierii biomateriałów pozostają resorbowalne materiały polimerowe pochodzenia syntetycznego (PLLA, P(DL)LA, PGLA, PCL), jak i naturalnego (alginiany-Alg, chitozan-CS, hialuronian-HA). Poznany czas trwałości materiałów syntetycznych jak i nieszkodliwość produktów ich degradacji sa podstawa, dla której popularność tej grupy materiałów sięga około 20% całkowitej produkcji biomateriałów. Im dłuższy czas potrzebny na regeneracje uszkodzonej tkanki tym materiał implantacyjny powinien charakteryzować się dłuższym czasem trwałości w środowisku żywego organizmu [2]. Szereg trwałości materiałów syntetycznych przedstawia się następująco: PCL< PLLA<PDLLA<PGA [4]. Czas degradacji materiałów biopolimerowych jest krótszy i zależy od rodzaju materiału (kwas alginowy AlgA, hialuronowy HA - kilka godzin; chtoza CS - kilka dni). W grupie biopolimerów na szczególną uwagę zasługują polisacharydy takie jak sole hialuronowe jak i alginianowe. Hialuroniany wchodzą w skład glikozaminoglikanów obecnych w macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM). Alginiany dzięki swemu podobieństwu chemicznemu (należą do tej samej grupy polisacharydów) mogą być również wykorzystane jako materiały mimetyczne stymulujące odtwarzanie ECM w warunkach uszkodzonej tkanki [5-6].

Wykorzystując informacje dostępne w literaturze zaprojektowano i zoptymalizowano proces wytwarzania gradifferent diameter, and initial sodium alginate powder) were introduced into poly-L-lactide (PLLA) matrix. By this method, a number of composite materials with diversified resorption time were received.

Composites with various volume fraction of modifier were put to the degradation tests, in which as an immersion medium phosphate buffer (PBS) was used. Degradation degree was defined on the basis of pH changes of the immersion medium, as well as the material surface changes – optical microscopic study.

Keywords: graded composite, alginate, polymer degradation

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 106-110]

Introduction

Introduction of modifying phase with different degradation characteristics than a matrix into a resorbable matrix leads to a new type of composite material which allows to control time and rate of degradation of an implant. The main problem concerning materials with gradual resorption is lack of appropriate method of their fabrication. Most popular production method of such materials i.e. casting and than pressing of composite polymeric films but this methods lead materials to defects and inferior mechanical properties[1-2]. It was caused by composite delamination. Additional problem is estimation of the materials resorption time. Literature result showed that resorption time of single polymeric films cannot be transferred to the laminate composites [2-3]. An ideal graded material should have specified degradation time in in vivo condiction and stimulate bone cells to higher activity in the bone deffect. Weak integration of the beetwen material and bone tissue, caused by lack of bioactivity of implants. Resorbable polymers such as PLLA, P(DL)LA, PGLA, PCL, and natural polymers (alginates - Alg, chitosan - CS, hialuronates - HA) are most popular materials in medicine. Well-known durability time of the synthetic materials as well as harmlessness of their degradation products are main reasons why this group is about 20% of the whole production of biomaterials. The longer tissue regeneration time is required, the longer durability is in in vivo condiction [2]. The durability time of the synthetic materials is as follows: PCL< PLLA<PDLLA<PGA [4]. The durability time of biopolymers (as alginate) is shorter and, depending on the material type (f.e. alginate acid - AlgA - several hours, or several days - chitosane CS).

Intrersting biopolymeric group of materials are polysaccharides such as hialuronates and alginate's salt. Hialuronates are components of glicoaminoglicans which are present in extra cellular matrix (ECM). Alginates are chemical similarity to hialuronate because of their belonging to the same group of polysaccharides. So its can be used as mimetic materials stimulating reconstruction of ECM in conditions of damage tissue [5-6]. Using information gained from the literature production process of graded composite materials with controlled resorption time was designed and optimized.

These materials were made of PLLA (synthetic polymer) by casting method. The dispersion phase was biopolymeric spheres made of sodium alginate (NaAlg). The alginate spheres were made as a result of gelling process of sodium alginate in inorganic salt solution (CaCl₂). The introduction of the biopolymeric spheres into the polymeric matrix (PLLA) was to decrease composites resorption time. Futhermore, the ability to control size of the bio-polymeric spheres gives opportunity to produce composites with controlled resorption time which can be applied for osseous tissue healing.

.

dientowych materiałów kompozytowych o kontrolowanym czasie resorpcji. Materiały te wytwarzano metodą odlewania z polimeru syntetycznego PLLA, w której fazę zdyspergowaną stanowiły biopolimerowe kule z alginianu wapnia. Sfery alginianowe otrzymano w wyniku procesu żelowania soli alginianu sodu (NaAlg) w roztworze soli nieorganicznej CaCl₂. Wprowadzenie kul z biopolimeru do matrycy z syntetycznego polimeru miało na celu obniżenie czasu resorpcji kompozytu, a możliwość sterowania wielkością kul biopolimerowych daje szanse sterowania czasem resorpcji materiału kompozytowego przeznaczonego do leczenia tkanki kostnej.

Materiały i metody

Podstawową fazą kompozytów gradientowych stanowiły kulki alginowe otrzymane z soli sodowej kwasu alginowego (NaAlg). Do wytworzenia kulek alginowych zastosowano biopolimer w postaci proszku (NovaMatrix-Biopolimer, Norwegia) o zawartości 60-65% monomeru G (reszty kwasu guluronowego). Formowanie biopolimeru do postaci kul przeprowadzono rozpuszczając sól sodowa alginianu w 0.3% roztworze NaCl. Roztwór NaAlg poddano homogenizacji w podwyższonej temperaturze (ok. 40-60°C) uzyskując dwa stężenia soli poddawane dalszej obróbce (formowaniu) a mianowicie: 1.6% i 3% NaAlg. Proces formowania przeprowadzono wkraplając przygotowany roztwór alginianu sodu do kąpieli żelującej, która stanowiły roztwory soli 8% CaCl₂ lub 10% ZnCl₂. Stosując igły o różnych średnicach (d₁=0,5 mm i d₂=0,7mm) otrzymano dwa rodzaje kulek alginowych różniących się wielkością. Gotowe kulki zostały wysuszone w temperaturze 60°C w suszarce przez okres 12 godzin. Obserwacje powierzchni kul alginowych i skurczu materiału na skutek suszenia prowadzono w mikroskopie stereoskopowym Opticon 300 (CarlZaiss, Niemcy). Na podstawie obserwacji i pomiarów stwierdzono skurcz materiału. Materiał biopolimerowy poddano badaniom degradacji w warunkach in vitro: woda/37°C/2 miesiace oraz płyn Ringera/37°C/2 miesiące. Stopień degradacji kontrolowano przez pomiar przewodnictwa płynu imersyjnego (wody destylowanej, konduktometr Elmetron typ CC-315) lub zmian pH płynu Ringera (pH-metr Elmetron typ CP - 315). Równolegle prowadzono obserwacje mikroskopowe powierzchni kul alginowych inkubowanych w płynach imersyjnych (Nikon 3000, Japonia).

W drugim etapie badań zaprojektowano układ kompozytowy złożony z syntetycznej osnowy poli-L-laktydu (Biomer, Niemcy), do której wprowadzano kule alginianowe. Kompozyty otrzymano metodą odlewania. Nierównomierny rozkład fazy zdyspergowanej (kul alginowych) otrzymano dzięki różnemu rozmiarowi kul z biopolimeru. Do dalszych badań degradacji wybrano materiały kompozytowe:

PLLA/NaAlg żelowany w $ZnCl_2$ (igła d=05), dalej oznaczony jako K1

PLLA/NaAlg żelowany w ZnCl $_2$ (igła d=07), dalej oznaczony jako K2

PLLA/NaAlg żelowany w CaCl $_2$ (igła d=05), dalej oznaczony jako K3

PLLA/NaAlg żelowany w CaCl₂ (igła d=07), dalej oznaczony jako K4

Otrzymane kompozyty inkubowano w płynie Ringera i buforze fosforanowym (PBS). Stopień degradacji materiałów oceniano na podstawie zmian pH płynów immersyjnych (37°C/3 miesiące) równocześnie prowadzono obserwacje mikroskopowe optycznym (CarlZisse, Niemcy). Materiałem odniesienia stanowiła folia z czystego polimeru PLLA, poddawana degradacji w tych samych warunkach, co materiały kompozytowe.



RYS.1. Fotografia mikroskopowa 3% kulek Ca(Alg)₂. FIG.1. Microphotograph of 3% Ca(Alg)₂ spheres.

Materials and methods

The main phase of the graded composites was alginates spheres obtained from sodium alginate (NaAlg). The alginate spheres were made from the biopolymer powder (NovaMatrix-Biopolymer, Norway) containing 60-65% of G monomer (guluronate acid radical). Formation of the biopolymer spheres carried out by dissolving sodium alginate in 0.3% NaCl solution. NaAlg solution was homogenized in temperature about 40-60°C. Two kind of alginate solutions 1.6% and 3% were prepared. The spheres were formated by dropping in the sodium alginate solution into a gelling bath of 8% CaCl₂ or 10% ZnCl₂ solution. Two types of the alginate spheres with different size (needles with various diameters $d_1=0.5 \text{ mm i} d_2=0.7 \text{ mm}$) were received. The spheres were dried at 60°C for 12 hours. Surface of the alginate spheres and their air-dried shrinkage were investigated using stereoscope microscope Opticon 300 (CarlZaiss, Germany). On the basis of observations and measurements the material shrinkage was estimated. The biopolymeric material was put to in vitro degradation tests: water solution/37°C/2 months and Ringer solution/37ºC/2 months. Rate of degradation was controlled by measuring of immersion fluid (distilled water) conductivity and pH changes of Ringer solution (pH-meter Elmetron, type CP - 315). Changes of surface after incubation were observed by using optical microscope (Nikon 3000, Japan).

In the next stage of investigation, composite systems made based on synthetic matrix poly-L-lactyde (Biomer Germany) modified with alginate spheres was designed, and fabricated by casting process. Non-uniform distribution of dispersed phase (alginate spheres) was reached by using the biopolymeric spheres with different size.

Further degradation tests were carried on such composite materials as:

PLLA/NaAlg gelled in $ZnCl_2$ solution (needle d=0.5), named as K1

PLLA/NaAlg gelled in $ZnCl_{\rm 2}$ solution (needle d=0.7), named as K2

PLLA/NaAlg gelled in CaCl₂ solution (needle d=0.5), named as K3 $\,$

PLLA/NaAlg gelled in $CaCl_2$ solution (needle d=0.7), named as K4

The composite materials were incubated in Ringer solution and in phosphate buffer solution (PBS). Rate of the composites degradation was evaluated on the pH changes (37°C/3 months). The pure synthetic foil was used as the reference material. Both the foil and composite materials were investigated in the same in vitro conditions.

Results and discussion

Degradation of alginate spheres (composite dispersed phase)

The alginate spheres were result of exchange reaction beetwen monovalent and divalent cation Na⁺ \rightarrow Zn²⁺ or Na⁺ \rightarrow Ca²⁺. The following reactions proceed depending on gelling bath: 2NaAlg+ZnCl₂ \rightarrow 2NaCl+Zn(Alg)₂ or 2NaAlg+CaCl₂ \rightarrow 2NaCl+Ca(Alg)₂. It is arised an "egg-box" structure. Microscopic observations of the spheres (FIG.1) showed, that

	Roztwór żelujący CaCl ₂		Roztwór żelujący ZnCl₂		
	1.6% NaAlg	3% NaAlg	1.6%NaAlg	3%NaAlg	
Średnica kulek mokrych (d ₁ =0.5 mm)	0.53±0.04	0.56±0.06	0.64±0.05	0.63±0.05	
Średnica kulek suchych (d₁=0.5 mm)	0.33±0.03	0.31±0.03	0.34±0.06	0.35±0.06	
Średnica kulek mokrych (d₂=0.7 mm)	0.56±0.03	0.58±0.07	0.76±0.1	0.68±0.07	
Średnica kulek suchych (d₂=0.7 mm)	0.38±0.05	0.35±0.03	0.39±0.08	0.35±0.06	
Skurcz kulek (d₁) [%]	24.14±2.2	17.11±2.5	15.16±2.5	16.83	
Skurcz kulek (d₂) [%]	30.67±2.4	22.08±2.6	13.78±2.5	13.78	

TABELA 1. Średnica i skurcz kul alginowych.

TABLE 1. Diameter and air-dried shrinkage of alginate spheres.



RYS.2. Zmiana przewodnictwa kulek alginowych. FIG.2. Change of condictivity alginate spheres.

Wyniki i dyskusja

Degradacja kulek alginowych (fazy zdyspergowanej kompozytu)

Otrzymane kulki alginianowe powstają w wyniku reakcji wymiany kationu jednowartościowego na dwuwartościowy Na⁺→Zn²⁺ i Na⁺→Ca²⁺. W zależności od zastosowanej kąpieli zestalającej (żelującej) dochodzi do reakcji: $2NaAlg+ZnCl_2 \rightarrow 2NaCl+Zn(Alg)_2 i 2NaAlg+CaCl_2 \rightarrow 2NaCl+$ Ca(Alg)₂ i powstawania struktury zwanej 'egg-box'. Obserwacje mikroskopowe (RYS.1) wykazały, że stopień skurczu materiału biopolimerowego zależy w pierwszej kolejności od średnicy zastosowanej igły, ale równie istotnym parametrem jest stężenie soli zestalającej alginianu sodu (niskie stężenie soli powoduje deformacje kulistego kształtu). Największy skurcz ok. 30%, zaobserwowano dla niskiego stężenia roztworu NaAlg (1.6%) żelowanego w roztworze CaCl₂ (TABELA 1). W trakcie inkubacji kulek alginowych w środowisku in vitro (woda/37ºC/4 m-ce) stwierdzono wysokie zmiany przewodnictwa jonowego płynu immersyjnego w pierwszych dwóch miesiącach inkubacji. Po tym czasie wszystkie rodzaje kul alginowych pozostawały stabilne, przewodnictwo płynu immersyjnego pozostało na poziomie przewodnictwa wody destylowanej (RYS.2). Drugim rodzajem badań trwałości kulek z biopolimeru była inkubacja w wieloelektrolitowym płynie izotonicznym (tzw. płyn Ringera). Oceny degradacji materiałów był pomiar pH (RYS.3). Największe zmiany stężenia jonów wodorowych obserwowane są w pierwszych dniach inkubacji, po tym czasie pH stabilizuje się na poziomie ok. pH=6. Obserwacje mikroskopowe



RYS.3. Zmiana pH płynu Ringera kompozytów modyfikowanych kulkami alginowymi. FIG.3. Change of pH Ringer solution cmposite materials modifield by algiante spheres.

air-dried shrinkage rate of biopolymeric material depends on the forming needle diameter, and also on the concentration of gelling salt solution (CaCl₂, ZnCl₂). Low salt concentration causes deformation of spherical shape. The greatest shrinkage (ca. 30%) was observed for lower concentration of NaAlg (1.6% solution gelled in CaCl₂ solution, TAB.1). Durability tests were carried out on biopolymeric spheres. It was found that ionic conductivity of the alginate spheres (water/37ºC/4 months), changed in the first two months. After this time all types of the alginate spheres were stable. The conductivity of immersion solution was similar to conductivity of distilled water (FIG.2). An incubation in multielectrolytic isotonic solution (Ringer), and degradation rate of these materials were estimated by pH measurement (FIG.3). The highest changes in concentration of hydrogen ions were noticed in the first days of incubation. After that time pH was stabilized at the level of pH=6. Microscopic observation the alginate spheres showed; the first step of degradation was surface. Than the deformation shape was occurred (degradation in bulk). There was not observed completely degradation alginate spheres after experiment time.

Degradation of PLLA/alginate spheres composites

An introduction of calcium or zinc alginate spheres with different size into resorbable polymeric matrix (PLLA) was caused change in composite behavior in in vitro conditions. This change was not observed in comparing to polymeric foil. The studies carried out on K1-K4 materials showed, that during the first three months of incubation in multi-electrolytic isotonic solution the composites were stable (pH about 6.5-7). After this time composites containing the calcium alginate spheres (K3-K4) started to degrade (FIG.4).





powe kompozytu PLLA/ powe kompozytu PLLA/ Zn(Alg)₂ (d=0,7). FIG.4. Microphotography of FIG.5. Microphotography composite PLLA/Zn(Alg)₂ of composite PLLA/ spheres (d=0.7).

Ca(Alg)₂ (d=0,7). Ca(Alg)₂ spheres (d=0.7).

powierzchni kulek alginowych wykazały, że początkowo degradacji uległa powierzchnia kuli a następnie stwierdzono deformacje kształtu kuli. Do końca trwania eksperymentu nie stwierdzono kompletnej degradacji biopolimeru.

Degradacja kompozytów PLLA/kulki alginowe

Wprowadzenie kul z alginianu wapnia lub alginianu cynku, o różnych wielkościach do osnowy z resorbowalnego polimeru jakim był poli-L-laktyd powoduje zmianę zachowana się kompozytu w sztucznym środowisku biologicznym. Przeprowadzone badania nad układami K1-K4 świadczą, że przez pierwsze trzy miesiące inkubacji w wieloelektrolitowym płynie izotonicznym, kompozyty pozostają stabilne (pH ok. 6.5-7) po tym czasie materiały, w których fazę zdyspergowaną stanowiły kulki z alginianu wapnia (K3-K4) zaczynają się degradować (RYS.4). Lity do tej pory materiał kompozytowy staje się materiałem o wysokiej porowatości, i wielkości porów równej średnicy wprowadzonych kul alginowych (RYS.5). Materiały kompozytowe, w których zastosowano kule z alginianu cynku (K1-K2) są trwalsze, ich degradacje postępuje wolniej. Morfologia powierzchni nie wykazuje tak istotnych zmian w porównaniu z folia polimerową ani z kompozytami K3-K4.

Wnioski

Wprowadzenie do osnowy z resorbowalnego polimeru, kulek alginowych o różnym czasie resorpcji wpływa na proces degradacji materiału kompozytowego. Obecność resorbowalnej fazy biopolimerowej może przyspieszać proces degradacji materiału - kompozyt z kulkami z alginianu wapnia, Ca(Alg)₂ lub też opóźniać go (kompozyt z kulkami z Zn(Alg)₂). Optymalizacja procesu wytwarzania fazy modyfikującej - kulek alginowych, które stanowia jedną z faz kompozytu oraz umiejętność regulowania parametrami wpływającymi na trwałość fazy biopolimerowej daje możliwość modelowania gradientowych materiałów kompozytowych o gradiencie trwałości a także gradiencie porowatości. Materiały takie mogą być wprowadzane do organizmu zarówno w postaci już gotowych struktur porowatych ale także jako materiały o porowatości tworzącej się in situ.

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano kompozyt gradientowy o kontrolowanym czasie degradacji (RYS.6) oraz o zróżnicowanej porowatości (RYS.7).

Podziękowania

Praca powstała finansowana w ramach projektu PBZ-KBN-100/T08/2003.



The composites which were monolithic became porous, with the pore size equal to the diameter of the alginate spheres (FIG.5). The composites materials containing the zinc alginate spheres (K1-K2) were more durable and their degradation process was slower. Their surface did not observe such important changes as the surface of the pure polymeric foil or K3-K4 composites.

Conclusions

The introduction of alginate spheres with different resorption time into resorbable polymeric matrix influences on degradation process of composites. The resorbable biopolymeric phase can accelerate the degradation process in the material (composite with calcium alginate spheres Ca(Alg)₂) or can retard it (composite with zinc alginate spheres Zn(Alg)₂). The studies of optimalization process with alginate spheres showed that parameters such as durability and porosity can be controlled. This method gives opportunity to composites modelling with different gradients. This type of composite materials can be introduced into organism in two forms i.e. as already porous structures and as materials with in situ porosity.

As a conclusion these investigations occurred that graded composites with controlled degradation time (FIG.6.) and composites with diversified porosity (FIG.7) would be designed.

Acknowledgements

This work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education (grant No.PBZ-KBN-100/ T08/2003).

Piśmiennictwo

References

[1] K. Rezwan, Q.Z. Chen, J.J. Blaker, A. R. Boccaccin Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. Review, Biomaterials 27 (2006) 3413-3431 [2] Bianying Wen, Gang Wu, Jian Yu, Aflat polymeric gradient material: preparation, structure and property, Polymer 45 (2004) 3359-3365 [3] Tony G. van Tienen, J.C. Heijkant, P. Buma, Jacqueline H. de Groot, Albert J. Penning, Rene P.H. Veth, Tissue ingrowth and degradation of two biodegradable porous polymers with different porosities and pore sizes; Biomaterials 23 (2002) 1731-1738 [4] Lakshmi S. Nair, Cato T. Laurencin, Biodegradable polymers as biomaterials, Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 762-798 [5] N. Itano, F. Atsumi, T. Sawai, Y. Yamada et al., Abnormal accumulation of hyaluronan matrix diminishes contact inhibition of cell growth and promotes cell migration, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99 (2002), 3609-3614. [6] L.W. Chan, Y. Jin, P.W.S. Heng; Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres; International Journal of Pharmaceutics 242 (2002) 255-258

WŁÓKNA RESORBOWALNE DLA ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

P. Zdebiak¹, M. Piątek¹, M. El Fray^{1*}, B. Szaraniec², M. Ziabka², A. Morawska-Chochół², J. Chlopek²

 ¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
 ² Akademia Górniczo – Hutnicza, , Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów
 AL. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków
 *E-mail: mirfray@ps.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono sposób otrzymywania i analizę właściwości mechanicznych 8 rodzajów włókien resorbowalnych. Dwa rodzaje włókien otrzymano z polimerów handlowych (skrobi i polilaktydu z dodatkiem skrobi), a pozostałe z kopolimeru PEE oraz terpolimerów TEEE, których syntezy przeprowadzono uprzednio w procesie polikondensacji. Dzięki zróżnicowaniu struktury chemicznej i udziałów segmentów polimerowych możliwe było sterowanie właściwościami materiałów. Włókna formowano metodą przędzenia ze stopu. Charakterystyka mechaniczna włókien pozwoliła na ich wstępne pogrupowanie w zależności od przeznaczenia. Sztywne włókna o największej wytrzymałości i małym odkształceniu mogą zostać zastosowane jako faza wzmacniająca w kompozytach, zaś włókna bardziej podatne na odkształcenia, o niższym module sprężystości, mogą posłużyć do przygotowania elastycznych elementów zespalających.

Słowa kluczowe: polimery resorbowalne, włókna resorbowalne

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 111-114]

Wstęp

Biodegradowalne polimery takie jak poli(L-kwas mlekowy) (PLA) lub poli(ε-kaprolakton) (PCL) są najczęściej stosowane w technikach medycznych [1]. Są to jednak sztywne materiały o niewielkiej elastyczności, co ogranicza możliwości ich użycia do wytwarzania bardziej sprężystych implantów. Ich elastyczność mogą zwiększyć nowe elastomery o właściwościach elastotermoplastycznych, zwłaszcza poprzez mieszanie lub kopolimeryzację z PLA [2]. Przykładem materiałów o projektowanej "na miarę" strukturze i właściwościach mechanicznych ze względu na możliwość zmiany udziałów segmentów sztywnych i gietkich są na przykład poli(estro-etery) (PEE) zbudowane z poli(tereftalanu butylenu) (PBT) i poli(glikolu etylenowego) (PEG) [3] lub poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED) zbudowane z PBT i kwasu dilinoleinowego (DLA) [4]. Dzięki możliwości programowania odpowiednich właściwości nie tylko poprzez udziały poszczególnych bloków, ale również różnorodność struktury chemicznej, można syntetyzować również materiały amfifilowe (hydrofilowo/hydrofobowe). Nowe terpoli(estro-etero-estry) (TEEE) są materiałami o kontrolowanych właściwościach hydrofilowo/hydrofobowych przez wprowadzenie silnie hydrofilowych segmentów poli(glikolu etylenowego) do struktury kopolimeru zbudowanego z poli(tereftalanu butylenu) (PBT) i sekwencji kwasu dilinoleinowego (DLA) [5].

RESORBABLE FIBERS FOR MEDICAL APPLICATION

P. Zdebiak¹, M. Piątek¹, M. El Fray^{1*}, B. Szaraniec², M. Ziabka², A. Morawska-Chochół², J. Chlopek²

 ¹ Szczecin University of Technology, Polymer Institute, Division of Biomaterials and Microbiological Technologies, 10, Pulaskiego Street, 70-322 Szczecin
 ² AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials,
 30, Mickiewicza AL., 30-059 Cracow, Poland
 *E-mail: Mirfray@ps.p

Abstract

The method of manufacturing and analysis of mechanical properties of different resorbable fibers (8 types) were presented in the paper. Polymer fibers were obtained from two groups of materials: (i) commercially available polymers (starch material and polylactide modified with starch) and (ii) PEE copolymer and TEEE terpolymers synthesized by the melt polycondensation. Due to the diversity of chemical structure and concentration of constitute segments in PEE and TEEE it was possible to control the properties of materials. The polymer fibers were prepared by spinning from the melt. Their mechanical characteristics allow the fibers to be grouped depending on their potential future application. Stiff and stronger fibers with low strain were proposed to be used as reinforcement in composites, while fibers with high strain and with lower Young's modulus can be applied for preparation of elastic joining elements.

Keywords: resorbable polymers, resorbable fibers

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 111-114]

Introduction

Biodegradable polymers such as poly(L-lactic acid) (PLA) or poly(ɛ-caprolactone) (PCL) are commonly used for medical applications [1]. However, they are rather stiff materials of limited elongation therefore new elastomers, with elastothermoplastic properties can be considered as materials providing higher flexibility when mixed or copolymerized with PLA [2]. Poly(ester-ether)s(PEE) composed of poly(butylene terephthalate)(PBT) and poly(ethylene glycol)(PEG) [3] or poly(aliphatic/aromatic-ester)s(PED) composed of PBT and dilinoleic acid (DLA) [4] are examples of such materials with tailored structure and mechanical properties due to different hard/soft segments concentration [3,4]. Due to the possibility of tailoring not only concentration of constitute segments but also their chemical behaviour, the amphiphilic (hydrophilic/ hydrophobic) systems can also be synthesized. New terpoly(ester-ether-ester)s (TEEE) are materials with such tailored hydrophilic-hydrophobic properties due to incorporation of highly hydrophilic poly(ethylene glycol)(PEG) segments into hydrophobic poly(buthylene terephthalate)(PBT) and dilinoliec acid (DLA) sequences [5].

Materials and methods

The synthesis of PEE and TEEE co- and terpolymers was performed in two steps. First, dihydroxy(butylene terephthalate), being a component of hard segments (as in PBT),

112 Materialy i metody

Syntezę PEE i TEEE przeprowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie, dihydroksy(tereftalan butylenu) będący składnikiem tworzącym segment sztywny (PBT) otrzymywany był na drodze transestryfikacji tereftalanu dimetylu (DMT) i 1,4-butanodiolu (BD) w podwyższonej temperaturze z dodatkiem katalizatora MiTg. Podczas drugiego etapu, poli(glikol etylenowy) (PEG1000, PEG4600) i kwas dilinoleinowy (DLA) będące składnikami segmentów giętkich dodawano wraz ze stabilizatorem termicznym (α-tokoferol, witamina E, VE). Polikondensację prowadzono w temperaturze 250-255°C i w próżni 0.5-0.6mmHg. Za moment zakończenia procesu uznawano zwiększenie wartości poboru mocy przez mieszadło w reaktorze świadczące o zwiększeniu lepkości stopu. Struktura PEE i TEEE przedstawiona została na RYS.1, a ich skład chemiczny zestawiono w TAB.1. Jako próbki odniesienia użyte zostały: komercyjny polilaktyd (PLLA) z dwudziestoprocentowym dodatkiem skrobi BOR-P-680Z chińskiej firmy GreenPlast (BR) oraz komercyjna skrobia Bioplast GS 2189 francuskiej firmy Biotec.



RYS.1a. Struktura chemiczna kopolimeru PEE. FIG.1a. Chamical structure of copolymer PEE, (DP-degree of polycondensation of segments).

was obtained by transesterification of dimethyl terephthalate (DMT) and 1,4-butanediol (BD) at elevated temperature in presence of MgTi catalyst. During the second stage of the reaction, a poly(ethylene glycol) (PEG1000, PEG4600) and a hydrogenated dilinoleic acid (DLA), being a components of soft segments were added along with the thermal stabilizer (α -tocopherol, vitamin E, VE). The polycondensation was carried out at 250-255°C and 0.5-0.6mmHg of vacuum. The process was considered complete on the basis of the observed power consumption of the stirrer motor when the product of highest melt viscosity was obtained, up to a constant value of power consumption by the reactor stirrer was achieved. The structure of PEE and TEEE is shown in FIG.1. and their composition is shown in TAB.1. Commercial polylactide with 20% addition of starch BOR-P-680Z by GreenPlast, China (BR) and commercial starch Bioplast GS 2189 by Biotec, France were used as reference samples.

The polymer fibers were prepared by spinning from the melt. Dry pellets of materials were charged into the spinning machine (own construction from the Polymer Institute). The fibers were prepared at the temperature 10deg higher

as the melting point of a polymer. A single screw spinning unit with I/d=13,3 and diameter of spinning nozzle 0,8mm was used. The fibers were stretched on godets and collected. The diameters of obtained fibers were measured on lanameter. Their tensile strength, Young modulus and strain were evaluated in mechanical tests on Zwick 1435 test machine.

Results

Diameters of obtained fibers were presented in TABLE 2. The thickest fibers were made from copolymer 1 (26PEE1000) and terpolymer 2 (26TEEE1000).



RYS.1b. Struktura chemiczna terpolimerów TEEE. FIG.1b. Chamical structure of TEEE terpolymers, (DP-degree of polycondensation of segments).

Włókna polimerowe formowano metodą przędzenia ze stopu. Wysuszony materiał dozowano do leja zasypowego maszyny przędzalniczej (konstrukcja własna Instytutu Polimerów). Temperatury w strefach grzania były wyższe o 10 stopni od temperatury topnienia danego polimeru. Zastosowano ślimak o l/d=13,3, natomiast średnica dyszy przedzalniczej wynosiła 0,8mm. Odbierane włókna orientowano i rozciągano na systemie galet.

Zmierzono średnice otrzymanych włókien przy użyciu lanametru, a następnie na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1345 wyznaczono ich wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz odkształcenie przy zniszczeniu.

Wyniki i dyskusja

W TABELI 2 przedstawiono średnice otrzymanych włókien. Najgrubsze włókna uzyskano z kopolimerów 1 (26PEE1000) i 2 (26TEEE1000). Odznaczały się one również najmniejszą wytrzymałością - poniżej 20 MPa (RYS.2), najniższym modułem Younga w granicach 100 MPa (RYS.3) Their tensile strength and Young modulus were the lowest (adequately below 20 MPa and about 100MPa) (FIGs. 2, 3), and elongation was about 300% (FIG.4). The second groups of fibers consisted thicker ones such as starch fribers (GS) and polylactide fibers modified by starch (BR).

Oznaczenia			Multiblock co- and terpolymers			
próbek Sample code	PLLA	skrobia starch	PBT	DLA	PEG ₁₀₀₀	PEG ₄₆₀₀
1 (26PEE ₁₀₀₀)				-	74%	-
2 (26TEEE ₁₀₀₀)			26%	15%	59%	-
3 (26TEEE ₄₆₀₀)			20 /0	15%	-	59%
4 (26PEE ₄₆₀₀)				-	-	74%
6 (45TEEE ₁₀₀₀)	_	_	45%	36%	19%	-
7 (45PEE1000)			.070	-	55%	
GS	-	100%	-	-	-	-
BR	80%	20%	-	-	-	-

TABELA 1. Skład syntetyzowanych polimerów i handlowych polimerów resorbowalnych. TABLE 1. Composition of synthesized materials and commercial resorbable polymers.





TABELA 2. Grubość włókien polimerowych

TABLE 2. Thickness of polymer fibers.



FIG.3. Young's modulus of fibers.

oraz wydłużeniem na poziomie 300% (RYS.4). Znacznie różniące się właściwości mechaniczne posiadała druga, co do grubości grupa włókien, do której zaliczyć można włókna ze skrobi GS oraz włókna z polilaktydu modyfikowanego skrobią BR. Zarówno ich moduł Younga jak i wytrzymałość na rozciąganie znacznie przewyższały wartości uzyskane dla próbek 1 i 2. Ponadto maksymalne wydłużenie podczas rozciągania włókien GS i BR było o dwa rzędy wielkości mniejsze i wynosiło odpowiednio 2,9±0,4 i 1,9±0,5, co umożliwia zastosowania tych włókien do zbrojenia kompozytów. Uwzględniając właściwości mechaniczne, trzecią grupę włókien stanowią pozostałe włókna tj. 3 (26TEEE4600), 4 (26PEE4600), 6 (45TEEE1000) i 7 (45PEE1000). Sa to włókna o najmniejszych średnicach i największym wydłużeniu (ok. 800%). Ich moduł Younga jest na poziomie 200-300 MPa porównywalny z próbkami 1 i 2, natomiast wytrzymałość jest znacznie wyższa niż w przypadku włókien z pierwszej grupy (nieco poniżej 100MPa) i dlatego właśnie ta grupa włókien wydaje się być interesujące z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w medycynie.

Wnioski

Wstępna analiza wskazuje, że istnieją trzy grupy włókien, które ze względu na właściwości mogą mieć różne przeznaczenie. Pierwsza grupa obejmuje włókna otrzymane z polimerów zawierających najniższy udział segmentów sztywnych (odpowiedzialnych za właściwości mechaniczne), o najmniejszej wytrzymałości, oznaczone symbolem 1 i 2. Do drugiej grupy można zaliczyć włókna ze skrobi GS i skrobi z polilaktydem BR odznaczające się wysoka wytrzymałościa i stosunkowo niskim odkształceniem zniszczenia, które mogą być wykorzystane jako elementy wzmacniające w kompozytach. Trzecią grupę stanowią zaś włókna otrzymane z polimerów zawierających krystalizujący składnik segmentów giętkich (PEG4600) lub wyższy udział segmentów sztywnych (45%), o podobnej lub niższej wytrzymałości, ale o znacznie większym odkształceniu. Tego typu włókna mogą być wykorzystane do budowy elastycznych elementów zespalających.









Their mechanical properties are quit different from PEE and TEEE materials. Both Young modulus and tensile strength were much higher than those for samples 1 and 2. Moreover, maximum elongation of GS and BR fibers was two orders of magnitude lower and had adequately 2,9±0,4 and 1,9±0,5. With such characteristics, these fibers can be used as composites reinforcement. Taking into consideration mechanical properties of other materials, namely fibers 3 (26TEEE4600), 4 (26PEE4600), 6 (45TEEE1000) i 7 (45PEE1000), the third group of fibers can be identified. They have the smallest diameters and the largest elongation (about 800%). Their Young modulus about 200-300 MPa is comparable with one of 1 and 2 samples, but tensile strength is much higher than for fibers from the first group (somewhat lower than 100MPa). This is the reason why this group of fibers seems to be interesting from medical application point of view.

Summary

The preliminary analysis shows existence of three groups of resorbable fibers. They can be proposed for different applications due to their variable mechanical properties. Fibers with the lowest tensile strength (material 1 and 2) were produced from the polymers containing the lowest amount of hard segments (typically responsible for the mechanical properties). Starch fibers (GS) and polylactide fibers modified by starch (BR) constitute second group of fibres with high tensile strength and relatively low ultimate elongation. This kind of fibers can be used as composites reinforcement. Third group includes fibers prepared from polymers containing either crystallizable soft segments (PEG4600) or higher amount of hard segments (45%); they showed similar or lower strength but much larger strain. Therefore, they can be used for preparation of elastic fixing elements.

BI MATERING OF

113

¹¹⁴ Podziękowania

Niniejsza praca została wykonana w ramach grantu rozwojowego nr 0408/R/2/T02/06/01 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Piśmiennictwo

[1] Sato T., Chen G., Ushida T., Ishii T., Ochiai N., Tateishi T., Tanaka J.: Evaluation of PLLA – collagen hybrid sponge as scaffold for cartilagetissue engineering. Materials Science and Engineering 2004; 24: 365 – 372

[2] Chao Deng, Guangzhuo Rong, Huayu Tian, Zhaohui Tang, Xuesi Chen*, Xiabin Jing Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)-b-poly (L-lactide)-b-poly(L-glutamic acid) triblock copolymer Polymer 2005; 46: 653–659

Acknowledgements

This work was supported by research project No 0408/ R/2/T02/06/01 financed by the Ministry of Science and Higher Education.

References

[3] Deschamps AA, Grijpma DW, Feijen J. Poly(ethylene oxide)/poly(butylene terephthalate) segmented block copolymers: the effect of copolymer composition on physical properties and degradation behavior. Polymer 2001; 42: 9335–9345.
[4] El Fray M. Nanostructured elastomeric biomaterials for soft

[4] El Fray M. Nanostructured elastomeric biomaterials for soft tissue reconstruction. Warsaw Publishing House of the Warsaw University of Technology, Warsaw 2003.

[5] Zdebiak P, El Fray M. New amphiphilic copolymers. Synthesis and properties, Przemysl Chemiczny 2006; 85/8-9: 986–989.

• • • • • • • • • • • • • • • • • •

BADANIA DEGRADACJI HYDROLITYCZNEJ IN VITRO WŁÓKIEN RESORBOWALNYCH PRZEZNACZONYCH NA IMPLANTY MEDYCZNE

B. Szaraniec^{1*}, M. Ziąbka¹, A. Morawska-Chochół¹, J. Chłopek¹, P. Zdebiak², M. Piątek², M. El Fray²

 ¹ Akademia Górniczo – Hutnicza, , Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów
 ² Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin Al. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków
 *E-mail: szaran@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy zbadano właściwości fizyczne i mechaniczne różnych rodzajów resorbowalnych włókien polimerowych w warunkach degradacji hydrolitycznej in vitro. Po wybranych okresach inkubacji próbek w wodzie destylowanej, przeprowadzono pomiary zmian średnicy włókien, ich wytrzymałości, modułu Younga i odkształcenia. Równocześnie prowadzone były pomiary przewodnictwa wody destylowanej, w której inkubowano próbki. Szybkość degradacji badanych włókien oceniono na podstawie zmian analizowanych parametrów. Badane materiały różniły się znacznie między sobą zarówno właściwościami mechanicznymi jak i szybkością degradacji. Sterowanie właściwościami włókien jest możliwe poprzez modyfikację procesu ich otrzymywania, oraz przez zmianę udziału procentowego poszczególnych komponentów.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 114-117]

IN VITRO HYDROLYTIC DEGRADATION OF RESORBABLE FIBRES FOR MEDICAL IMPLANTS APPLICATIONS

B. Szaraniec^{1*}, M. Ziąbka¹, A. Morawska-Chochół¹, J. Chłopek¹, P. Zdebiak², M. Piątek², M. El Fray²

¹AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials, 30, Mickiewicza Al., 30-059 Cracow, Poland ²Szczecin University of Technology, Polymer Institute, Division of Biomaterials and Microbiological Technologies, 10, Pulaskiego Street, 70-322 Szczecin *E-mail: szaran@agh.edu.pl

Abstract

In this study, physical and mechanical properties of different type of polymeric resorbable fibres were investigated under ,in vitro' hydrolytic degradation conditions. Changes of diameter, strength, Young's modulus and strain of fibres were measured during the time of incubation in distilled water. Conductivity of fluid in the presence of the investigated samples was also tested. Degradation rate of tested polymer fibres was estimated on the basis of measured parameters changes. Different mechanical properties and different degradation time were observed for investigated materials. The control of fibres parameters is possible due to modification of preparation process and by changing of polymer components concentration.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 114-117]

Wprowadzenie

W projektowaniu materiałów kompozytowych dla medycyny istotnym problemem jest dobór odpowiednich włókien jako fazy wzmacniającej. Z punktu widzenia biofunkcyjności, włókna takie powinny spełniać dwa zasadnicze warunki: mają to być włókna o wysokiej wytrzymałości i równocześnie niedużym odkształceniu przy zerwaniu. Włókna wysokowytrzymałe i sztywne są odpowiedzialne za przenoszenie naprężeń w kompozycie, natomiast funkcją osnowy jest pełnienie roli spoiwa przekazującego naprężenia do włókien. Kompozyty takie mogą znaleźć zastosowanie głównie w chirurgii kostnej na implanty służące do zespalania lub zastępowania żywej tkanki [1,2].

Wysoka odkształcalność włókien w połączeniu z dobrą wytrzymałością może być przydatna natomiast do konstruowania elastycznych elementów zespalających (np. nici chirurgiczne).

Inną możliwością zastosowania kompozytów włóknistych jest sterowana regeneracja tkanek w inżynierii tkankowej. W tym przypadku ważna jest możliwość otrzymania przestrzennych, wielokierunkowych podłoży [3].

We wszystkich przypadkach mogą znaleźć zastosowanie włókna wykonane z materiałów polimerowych. Ich zaletą jest przede wszystkim biozgodność oraz szeroki zakres właściwości mechanicznych. Zastosowanie polimerowych włókien resorbowalnych pozwoliłoby dodatkowo na zaprojektowanie kompozytu zmieniającego w kontrolowany sposób swe właściwości w czasie i ostatecznie ustępującego miejsca zregenerowanej tkance [4].

Celem pracy była analiza właściwości biomechanicznych różnych typów resorbowalnych włókien polimerowych w warunkach degradacji hydrolitycznej in vitro. Badane włókna bazowały na różnych grupach materiałów: skrobi, skrobi z poli(L-laktydem), poli(estro-eterach) (PEE) i terpoli(estroetero-estrach) (TEEE).

Materiały i metody

Badaniom poddano osiem rodzajów włókien polimerowych (metoda otrzymywania włókien opisana została szczegółowo w poprzedniej pracy [5]). Poszczególnym rodzajom włókien przyporządkowano oznaczenia:

- 1 26PEE1000 (26% PBT, 74% PEG1000),
- 2-26TEEE1000 (26% PBT, 15% DLA, 59% PEG1000),
- 3 26TEEE4600 (26% PBT, 15% DLA, 59% PEG4600),
- 4 26PEE4600 (26% PBT, 74% PEG1000),
- 6-45TEEE1000 (45% PBT, 36% DLA, 19% PEG1000),
- 7 45PEE1000 (45% PBT, 55% PEG1000),
- GS 100% skrobia (skrobia komercyjna),
- BR 20% skrobia, 80% PLLA (włókna komercyjne),

gdzie PEE-poli(estro-eter), TEEE-terpoli(estro-etero-ester), PBT-poli(tereftalan butylenu), PEG-poli(glikol etylenowy), PED-poli(alifatyczno/aromatyczny-ester), DLA-kwas dilinoleinowy.

Włókna inkubowano w wodzie destylowanej w temperaturze 37°C przez okres 2 miesięcy. W czasie inkubacji nie podmieniano płynu. Podczas inkubacji rejestrowano zmiany średnicy, wytrzymałości, modułu Younga oraz wydłużenia włókien, jak również mierzono przewodnictwo płynu (konduktometr Elmetron typ CC-315). Własności mechaniczne wyznaczono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej (Zwick 1435).

Wyniki i dyskusja

Pomiar przewodnictwa wody destylowanej podczas inkubacji włókien pozwolił na określenie szybkości degradacji

Introduction

In designing composite materials for medicine, the proper choice of reinforcing fibres is an important problem. Taking into consideration the biofunctionality, the reinforcing fibres should fulfil two requirements: high strength and low fracture strain. High-resistant and stiff fibres are responsible for carrying the stresses in composite, while transmit the stresses to fibres is a role of the matrix. Bone surgery is one of significant application areas of these composites. In this area, they can serve as implants to integrate or replace alive tissue [1,2]. On the other hand, the high strain with a good strength of fibres is useful in elastic integrating elements design (e.g. surgical treads). Controlling tissue regeneration in tissue engineering is another application opportunity of fibres containing composites. The possibility to obtain multidirectional scaffold is very important in this case [3].

Polymer fibres can be useful in all mentioned cases. Biocompatibility and wide range of mechanical properties is their essential advantage. Additionally, use of resorbable polymer fibres allow for obtaining composites showing gradual change of their properties during the time and finally, providing the space to regenerating tissue [4].

The aim of this work is analysis of biomechanical properties of different types of polymer resorbable fibres in in vitro hydrolytic degradation conditions. Tested fibres were based on different groups of materials: starch, starch with poly(L-lactide), poly(ester-ether)s (PEE) and terpoly(esterether-ester)s (TEEE).

Materials and methods

Eight different kinds of polymer fibres were investigated (preparation method of fibres was described in previous publication [5]). The following numbers were related to particular materials:

- 1-26PEE1000 (26% PBT, 74% PEG1000),
- 2-26TEEE1000 (26% PBT, 15% DLA, 59% PEG1000),
- 3-26TEEE4600 (26% PBT, 15% DLA, 59% PEG4600),
- 4 26PEE4600 (26% PBT, 74% PEG1000),
- 6-45TEEE1000 (45% PBT, 36% DLA, 19% PEG1000),
- 7 45PEE1000 (45% PBT, 55% PEG1000),
- GS 100% skrobia (skrobia komercyjna),
- BR 20% skrobia, 80% PLLA (włókna komercyjne).

Abbreviations mean: PEE-poly(ester-ether), TEEEterpoly(ester-ether-ester), PBT-poly(butylene terephthalate), PEG-poly(ethylene glycol), PED-poly(aliphatic/aromatic-ester), DLA-dilinoleic acid. Fibres were incubated in distilled water at 37°C for 2 months. Changes of diameter, strength, Young's modulus and strain of fibres were measured during the time of incubation. Conductivity of fluid was also tested using conductometer Elmetron, type CC-315. Mechanical properties were measured using universal testing machine Zwick 1435.

Results and discussion

.

Degradation rate of samples was defined on the basis of fluid conductivity measurements (FIG.1). Two groups of fibres can be differentiated. For the first group, distinct increase of conductivity from the beginning of incubation is visible (BR and GS fibres). In the case of GS fibres, very strong changes of conductivity can be observed after 37 days of incubations, and this is probably due to advanced degradation process. Fibres belonging to the second group don't cause so distinct changes of conductivity in all observation periods (PEE and TEEE fibres). Fibres number 115



RYS.1. Zmiany przewodnictwa wody w funkcji czasu inkubacji włókien w wodzie destylowanej. FIG.1. Conductivity changes of distilled water in the presence of the investigated samples as a function of incubation time.



RYS.3. Zmiany modułu Younga włókien w funkcji czasu ich inkubacji w wodzie destylowanej. FIG. 3. Young's modulus changes of fibres as a function of incubation time in distilled water.

badanych próbek (RYS.1). Wyodrębnić można dwie grupy materiałów. Pierwszą grupę stanowią włókna BR i GS, w przypadku których od początku inkubacji następuje wyraźny wzrost przewodnictwa. W przypadku włókien GS od 37 dnia inkubacji widoczna jest bardzo silna, skokowa zmiana przewodnictwa, związana prawdopodobnie z zaawansowanym procesem degradacji.

Drugą grupę stanowią włókna nie powodujące aż tak wyraźnych zmian przewodnictwa w badanym okresie obserwacji i są to włókna PEE i TEEE. Z grupy tej wyróżniają się włókna nr 4, które jako pierwsze ulegają degradacji (15 dzień inkubacji).

Pomiar wytrzymałości badanych włókien przeprowadzono po trzech wybranych okresach inkubacji: po 2,14 i 50 dniach (RYS.2). Włókna GS, BR, 3,4,6 i 7 odznaczają się podwyższoną wytrzymałością, jednak najwyższą wytrzymałość początkową wykazują włókna GS (ok.140MPa). Zarówno wytrzymałość jak i moduł Younga (RYS.3) wszystkich tych włókien wykazują w wyniku inkubacji tendencję spadkową, ale największe zmiany wytrzymałości dotyczą włókien komercyjnych (GS i BR) oraz włókien nr 4, co związane jest z ich szybszą degradacją. Wytrzymałość włókien nr 1 jest stabilna w całym okresie obserwacji, natomiast w



RYS.2. Zmiany wytrzymałości włókien w funkcji czasu ich inkubacji w wodzie destylowanej. FIG. 2. Strength changes of fibres as a function of incubation time in distilled water.



RYS.4. Zmiany odkształcenia przy zerwaniu włókien w funkcji czasu ich inkubacji w wodzie destylowanej.

FIG. 4. Fracture strain changes of fibres as a function of incubation time in distilled water.



RYS.5. Zmiany średnicy włókien w funkcji czasu ich inkubacji w wodzie destylowanej. FIG.5. Diameter changes of fibres as a function of incubation time in distilled water.

4 (26PEE4600) are distinguished from these materials as a result of their fast and distinct degradation (15 days of incubation).

Strength of fibres was measured after 3 selected incubation periods: 2,14 and 50 days (FIG.2). Strength of fibres GS, BR, 3,4,6 and 7 is quite high, however the greatest initial value by GS fibres is drawn (about 140MPa). Falling tendency of both, strength and Young's modulus (FIG.3) przypadku włókien nr 2 nieznacznie spada, jednak bardzo niska wartość tej wytrzymałości (poniżej 20MPa) wyklucza możliwość ich zastosowania na implanty przenoszące naprężenia.

Pomiary wydłużenia (RYS.4) oraz średnic badanych włókien (RYS.5) obarczone są znacznym błędem pomiaru. Prawdopodobnie jest to wynikiem niejednorodności włókien, związanych z techniką otrzymywania. Pomimo tego można jednak stwierdzić brak znaczących zmian zarówno wydłużenia jak i średnicy włókien w całym okresie inkubacji. Z pośród wszystkich próbek wyróżniają się, także i w tym przypadku, włókna nr 4. W poszczególnych dniach inkubacji wykazują one zarówno wyraźne zmniejszenie odkształcenia, ale również średnicy.

Wnioski

Szybkość degradacji badanych włókien polimerowych oceniono na podstawie zmian modułu Younga i wytrzymałości włókien w trakcie inkubacji, a także na podstawie zmian przewodnictwa wody destylowanej, w której inkubowano włókna. Włókna komercyjne GS i BR ulegają degradacji w największym stopniu. Z pozostałej grupy wyróżniają się włókna nr 4 (26PEE4600), które posiadają wysoką wytrzymałość i ulegają stopniowej degradacji (obniżanie wszystkich parametrów w trakcie inkubacji). Włókna nr 1 (26PEE1000) i 2 (26TEEE1000) dyskryminuje z użycia na implanty przenoszące naprężenia ich bardzo niska wytrzymałość.

Przeprowadzona analiza wskazuje na możliwość otrzymania w kontrolowany sposób różnych typów włókien. Poprzez zmianę sposobu otrzymywania oraz składu procentowego włókien możliwe jest sterowanie ich parametrami. Jednak duże rozrzuty wielkości badanych parametrów skłaniają do optymalizacji procesu otrzymywania w celu poprawy jednorodności włókien. Korzystne byłoby również otrzymanie włókien o wyższych wytrzymałościach.

Podziękowania

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 18.18.160.498 oraz grantu rozwojowego nr 0408/R/2/T02/06/01 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Piśmiennictwo

 Chłopek J., Kmita G.: Non-metallic composite materials for bone surgery. Engineering Transaction vol. 2, 3, 2003, 307 – 323.
 Rosół P., Chłopek J.: Wpływ warunków in vitro na stan granicmiędzyfazowych kompozytów włóknistych stosowanych na implanty / The effects of in vitro conditions on the interfaces in fibre composites used as implants. Inżynieria Biomateriałów/ Engineering of Biomaterials 28, 2003, 26-30. these fibres in load bearing applications. The strain (FIG.4) and diameter (FIG.5) values show significant measuring error. This is probably caused by fibres inhomogeneity connected with the preparation technology. However, no significant changes of both, strain and diameter can be noticed during entire incubation process. The fibres number 4 differs from the other samples also in this cases. Distinct decrease of strain and diameter can be observed during the incubation.

Conclusions

Degradation rate of tested polymer fibres was estimated on the basis of Young's modulus and fibres strength changes and also on the basis of conductivity measurements of the fluid. Degradation of commercial fibres (BR and GS) was the most intensive. Fibres number 4 (26PEE4600) distinguish from the rest of the group. Their high initial strength and decrease of the all parameters during incubation (gradual degradation) are visible. Low strength of fibres number 1 (26PEE1000) and 2 (26TEEE1000) makes their applications impossible as load bearing structural implants.

This studies indicate the possibility to obtain different type of fibres in controlled way. The control of fibres parameters is possible due to modification of preparation process and by changing polymer components concentration. However, high scatter of results caused the necessity of optimization of the fibres preparation technology. It will make the fibres homogeneity better. The preparation of mechanically stronger fibres would be also beneficial.

Acknowledgements

This work was supported by research projects No 18.18.160.498 and No 0408/R/2/T02/06/01 financed by the Ministry of Science and Higher Education.

References

[3] Lee S.J., Lim G.J., Lee J.W., Atala A., Yoo J.J.: In vitro evaluation of a poly(lactide-co-glycolide)–collagen composite scaffold for bone regeneration. Biomaterials 27, 2006, 3466–3472.

[4] Seal B.L., Otero T.C., Panitch A.: Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. Materials Science and Engineering 34, 2001, 147-230.

[5] P. Zdebiak, M. Piątek, M. El Fray, B. Szaraniec, M. Ziabka, A. Chochol-Morawska, J. Chlopek: Włókna resorbowalne dla zastosowań medycznych, Inżynieria Biomateriałów/Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 111-114



PROTEZY TWARZY - ASPEKTY MEDYCZNE I TECHNOLOGICZNE

H. MATRASZEK^{1*}, E. STODOLAK², S. BŁAŻEWICZ²

¹ UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
 COLLEGIUM MEDICUM,
 KATEDRA PROTETKI STOMATOLOGICZNEJ,
 UL. MONTELUPICH 4, 31-155 KRAKÓW, POLAND
 ² AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
 KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,
 AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND
 *E-MAIL: PIBAMI@OP.PL

Streszczenie

Badanie kliniczne i ankietowe wykazały, iż pacjenci z uszkodzeniem twarzoczaszki, u których zalecano stosowanie ektoprotez, w pierwszej kolejności decydowali się na umocowanie protezy zewnętrznej (ektoprotezy) za pomocą klejów medycznych, jako sposobu bardziej naturalnego i praktycznego. Obserwacje wykazały, że taki sposób połączenia korzystny ze względów praktycznych i psychofizycznych dla pacjenta jest problematyczny ze względu na nietrwałość połączenia pomiędzy skórą a implantem protetycznym. Kilkuletnie obserwacje wykazały, iż przy dłuższym okresie użytkowania np. ektoproteza oka połączona trwale z oprawkami okularów zapewnia trwalsze, pewniejsze połączenie, niż jakiekolwiek kleje medyczne. Celem pracy była wstępna charakterystyka zarówno materiałów silikonowych stosowanych na ektoprotezy (zwilżalność, en. powierzchniowa, parametry mechaniczne) jak i oszacowanie siły złącza adhezyjnego materiałów silikonowych przyklejonych do podłoża za pomocą środków komercyjnych (klejów i taśm obustronnych). Badania wykazały, że zbyt niska przyczepność (adhezja) środków klejących do materiałów silikonowych jest przyczyną nietrwałego połączenia ektoproteza-podłoże. Badania mają charakter wstępny, przygotowujący dalszą pracę nad próbami poprawy mocowania ektoprotezy.

Słowa kluczowe: zabiegi onkologiczne, rehabilitacja protetyczna, protezy pooperacyjne.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 118-121]

Wprowadzenie

Stale wzrastająca liczba zachorowań na choroby nowotworowe spowodowana jest wieloma czynnikami, wśród których najważniejsze to: wzrost poziomu czynników rakotwórczych w środowisku, wzrost liczby ludności, starzenie się społeczeństwa [1, 2].

Duża część chorych na nowotwory stanowią pacjenci z nowotworami umiejscowionymi w obrębie głowy i szyi. Najczęściej stosowaną metodą leczenia zmian chorobowych twarzoczaszki jest leczenie chirurgiczne skojarzenie z radio i chemioterapią. Operacyjne usuwanie zmian nowotworowych doprowadza do rozległych ubytków tkanek, zaburzeń morfologiczno-czynnościowych i estetycznych w obrębie całego układu stomatognatycznego, wpływa również na ogólny stan pacjenta [2-9].

Rehabilitacja po zabiegach chirurgicznych w zakresie twarzoczaszki jest z reguły leczeniem kompleksowym, wymagającym współdziałania przedstawicieli wielu dziedzin medycznych: chirurga szczękowego, laryngologa, onkologa,

MEDICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF FACIAL PROSTHESES

H. MATRASZEK^{1*}, E. STODOLAK², S. BŁAŻEWICZ²

¹ UJ-CM, University Dental Clinic, Department Prosthetics Dentistry, ul. Montelupich 4, 31-155 Cracow, Poland ² AGH – University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials, 30, Mickiewicza AL., 30-059 Cracow, Poland *E-mail: Pibami@op.pl

Abstract

Clinical tests and surveys showed that patients with craniofacial injuries for whom use of ecto-prostheses (external prostheses) was recommended preferred to fasten them with medical glues. It seems to be natural, practical and usefule for patients. Observations revealed that this way of the prosthesis fastening, although favourable for a patient from practical and psychophysical reasons. The moste popular problem with ectoprothesis is instability bonding between the prosthesis implant and skin. Several years of observations revealed, that long-term use of for example eye ecto-prosthesis permanently fixed to a spectacle frame provides durable, more reliable fastening that any medical glues.

Aim of the work was a preliminary characteristics (wetabillity, surface energy, mechanical parameters) of silicone materials used for ecto-prostheses and estimation of strength of adhesive connection between the silicone materials and substrate fastened with commercial media (glues, and typical technical adhesive tapes). The investigations showed that too low adherence of the adhesive media to the silicone materials is the reason of unstable connection between substrate and the prosthesis. The studies had only preliminary character, but they should enable further work at improvement of the ectoprosthesis fastening.

Keywords: oncology treatment, prosthetic rehabilitation, post-surgical prostheses.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 118-121]

Introduction

Constantly increasing number of oncotic diseases is a result of numerous factors, which the most important are: increase of carcinogenic factors in the environment, population growth, and society ageing [1,2]. Considerable fraction of people suffering from oncotic diseases has tumours placed at neck and head. The most popular way of treatment of the oncotic changes of craniofacial region is surgical treatment associated with radio- and chemo-therapy. Surgical removal of the oncotic changes leads to extensive tissue loss, morphological-functional and esthetical disturbances encompassing whole stomognatic system, and it also affects general condition of the patient [2-9]. Post-surgical rehabilitation after operations within craniofacial area usually is a complex treatment, which involve co-operation of representatives of various medical fields, such as: dental surgeon, laryngologist, plastic surgeon, speech therapist, psychiatrist, and other specialists depending on the patient chirurga plastyka, stomatologa protetyka, foniatry, logopedy, psychiatry i innych specjalistów w zależności od stanu chorego [8,9].

W wyniku zabiegów chirurgicznych ubytek tkanek może dotyczyć oka, ucha, nosa, warg lub policzków a także rusztowania kostnego.

Do zadań specjalisty protetyka należy optymalne odtworzenie ubytków tkanek twarzy i jej obrysów z wykorzystaniem protez twarzy (epitez, ektoprotez) [10]. W zależności od sytuacji protezy te powinny spełniać następujące wymagania: • przywracać lub poprawiać czynności fizjologiczne,

 odtwarzać utracony narząd, w sposób nie zwracający uwagi otoczenia,

- dobrze utrzymywać się na podłożu,
- poprawiać samopoczucie chorego,
- nie wywierać ucisku na tkanki,
- nie wywoływać zmian patologicznych,

A zatem tworzywo protezy powinno być: odporne na zmiany kształtu i koloru, dodatkowo łatwe w utrzymaniu czystości i obojętne dla tkanek, z którymi się kontaktuje [10].

Stosowanie nowoczesnych materiałów silikonowych pozwala odtworzyć wizualną strukturę skóry z jej indywidualnymi cechami: zmarszczkami, naczyniami, znamionami itp. Podczas wykonywania i w trakcie użytkowania ektoprotez występują trudności z zakresu mechaniki, biomechaniki, estetyki i funkcjonalności. Dotyczą one trwałości kształtu i koloru uzupełnień oraz wytrzymałości i szczelności połączeń pomiędzy ektoprotezą a otaczającymi tkankami. Wykonuje sie, w tym celu badania twardości, wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie, nasiąkliwości przez wodę i ślinę, przewodnictwa cieplnego. Poszukuje się określania i zwiększania odporności na rozwój bakterii i grzybów. Odporności na działanie środków kosmetycznych i dezynfekcyjnych. Uzyskiwane dotychczas wyniki są dobre, ale istnieje wiele aspektów wymagających lepszego rozwiązania. Do nich należa sposoby umocowania i strefy kontaktu ektoprotez z tkankami twarzy, a w szczególności z ruchomymi jej częściami.

Celem pracy były wstępne badania nad materiałami przeznaczonymi na ektoprotezy twarzoczaszki i sposobem ich umocowania za pomocą dostępnych na rynku komercyjnych środków klejących: taśmy, kleje. W tym celu przeprowadzono badania wytrzymałościowe charakteryzujące dotychczas stosowane materiały na protezy twarzy (epitezy). Dokonano ich charakterystyki mechanicznej wyznaczając; wytrzymałość materiałów w warunkach rozciąganie (R_m), odkształcenie (przy maksymalnej sile zrywającej, ϵ Fmax) a także moduł sprężystości (E). Znajomość parametrów mechanicznych pozwoliła na dobór odpowiedniej metod badań złączy adhezyjnych, w której oszacowano przyczepność badanych materiałów silikonowych za pomocą dostępnych na rynku syntetycznych środków adhezyjnych (kleje i taśmy).

Material	Tensile strength [MPa]	Strain [mm]	Young's Modulus [MPa]
Silikon 1	1.8 ± 0.5	315 ± 56.7	0.51 ± 0.1
Silikon 2	1.1 ± 0.3	383.7 ± 80.7	0.25 ± 0.06
Silikon 3	1.2 ± 0.5	339.7 ± 69.9	0.32 ± 0.1

TABELA 1. Charakterystyka mechaniczna materiałów silikonowych poddanych badaniom TABLE 1. Mechanical characteristics of the silicones condition [8,9]. The tissue loss related to the surgical operation may concern eye, ear, nose, lips or chicks as well as bone sceleton. One of tasks of a prosthetic specialist is the optimal reconstruction loss of face tissue using face prostheses (epitheses, ectoprostheses) [10].

Depending on the circumstances the prostheses should fulfil following requirements:

- restore or improve physiological functions,
- reconstruct the lost organ,
- have good adhesion with the substrate,
- make the patient feel comfortable,
- does not press the tissues,
- does not evoke pathological changes.

Thus, material for the prosthesis should be: resistant to shape and colour changes, easy to clean and inert for surrounding tissues [10]. Application of modern silicon materials allows reconstructing of visual structure of skin with its individual features like: wrinkles, blood-vessels, moles etc. During preparation and use of the ecto-prostheses there can be encountered: mechanical, bio-mechanical, esthetical and functionality problems. They concern shape and colour stability of the prosthesis, as well as strength and tightness of bonds between the ecto-prosthesis and the surrounding tissues. It is thus necessary to perform various researches such as: hardness and, tensile strength tests, water and salvia absorbability measurement, and thermal conduction measurement. Other investigations involve estimation and improvement of the prosthesis resistance to fungi and bacteria growth, and resistance to cosmetics and disinfectants. An present result are promising, but many aspects still require better solution. Among them are methods of the prostheses fastening and contact zones between the prostheses and face tissues, particularly with its moving parts.

Aim of the work was preliminary studies of materials used for craniofacial ectoprostheses and methods of their fastening using commercially available adhesive media i.e. tapes and glues. For this purpose, materials presently used for the facial prostheses were subjected to mechanical testing, which allowed to measure: tensile strength test (R_m), strain (at the maximum force, ϵ Fmax), and Young's modulus (E). Obtained results facilitated choice of the relevant method of testing of adhesive bonds, which estimated adherence of the silicone materials using commercially available adhesive media (glues, tapes).

Materials and methods

The investigations were carried on three silicone materials produced in different polymerisation conditions which were denoted as:

Silicone 1, polymerisation 20°C/24h Silicone 2, polymerisation 60°C/2h

Silicone 3, polymerisation 20°C/48h

Material	Wetting angle [Θ]	Free surface energy [mJ/m]
Silicone 1	124.2 ± 1.3	22.4 ± 2.5
Silicone 2	132.5 ± 2.4	20.9 ± 6.2
Silicone 3	121.3 ± 3.1	23.6 ± 4.2

TABELA 2. Charakterystyka fizykochemiczna materiałów silikonowych poddanych badaniom TABLE 2. Physicochemical properties of surface silicone materiales Badania przeprowadzono na trzech materiałach silikonowych różniących się warunkami polimeryzacji i oznaczonych dla czytelności dalszych badań symbolami:

Silikon 1, materiał polimeryzowany w warunkach 20°C/24h

Silikon 2, materiał polimeryzowany w warunkach 60°C/2h Silikon 3, materiał polimeryzowany w warunkach 20°C/48h

Każdy z materiałów poddano testom rozciągania w warunkach statycznych na uniwersalniej maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435 (Niemcy). W wyniku badań otrzymano wyniki zebranie w TABELI 1.

Dla każdego z wymienionych materiałów przeprowadzono także badania charakteryzujące właściwości fizykochemiczne powierzchni. Charakterystykę stanu powierzchni badanych materiałów dokonano metodą dynamiczną pomiaru kąta zwilżenia, używając aparatu DSA 10 Kruss (Niemcy). Swobodną energię powierzchniową wyznaczono metodą Owensa-Wendta. Parą cieczy pomiarowych była woda podwójnie destylowana UHQ i dijodometan (Aldrich Chemical Co., USA). Wyniki badania zebrano w TABELI 2. Badania przyczepności materiałów silikonowych przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1435 (Niemcy) stosując jako podłoże odniesienia płytkę z polichlorku winilu, PVC (@=650, en. pow.=35,5mJ/mm). Oszacowano przyczepność materiałów (sile potrzebna do oderwania materiału od jednostkowej powierzchni) wykonując badania adhezji materiałów silikonowych za pomocą środków komercyjnych, którymi były: kleje MASTRIX gum, MASTRIX P (firmy KRYOLAN), oraz taśmy: 3M (firmy 3M) i KRYOLAN (firmy KRYOLAN) oraz typowa techniczna taśma dwustronna-MAX (Lohman, Niemcy). Układ pomiarowy stanowiła uniwersalna maszyna wytrzymałościowa, na której zamocowano stolik mikroskopowy z zamocowanym podłożem (płytką PVC), do którego przyklejano badane materiały silikonowe. Jedną z końcówek paska silikonowego zamocowano w górny uchwyt, poruszający się ze stałą prędkością 20 mm/min. Przyczepność [N/mm²] materiałów oszacowano z pomiarów siły odrywającej [N] przypadającej na określoną powierzchnię [mm2]. Uzyskane wyniki przedstawiono na RYSUNKU 1.

Wyniki

Badane materiały silikonowe charakteryzują się podobnym modułem sprężystości zawartym w zakresie 0,3-0,5MPa i podobnym zakresem odkształcalności ok. 350% względem materiału nie rozciąganego. Największą wartość wytrzymałości na zrywanie odznacza się silikon 1 przy czym nie zaobserwowano efektu zniszczenia materiału. Materiały silikonowe są materiałami silnie hydrofobowymi (wysoki kąt zwilżania) o niskiej en. powierzchniowej (ok.20mJ/mm²). Jest to jedna z przyczyn dla których obserwuje się niską przyczepność tych materiałów różnymi środkami klejącymi.

Wartość siły złącza adhezyjnego materiałów silikonowych do podłoża za pomocą protetycznych taśm (taśmy 3M, KRYOLAN) waha się w granicach 0,28-0,32N/mm². Natomiast w przypadku zastosowania jako środka klejącego klejów adhezyjnych z rodziny MASTRIX przyczepność materiałów jest jeszcze niższa (z wyjątkiem silikonu 1, który charakteryzuje się najwyższą adhezją spośród materiałów badanych). Istotną informacją dla podjętych badań jest wysoka przyczepności silikonów za pomocą technicznej taśmy MAX (ok. 0,4N/mm²), którą będzie można wykorzystać w dalszych próbach jako materiał odniesienia.



RYS.1. Wyniki badań przyczepności materiałów silikonowych za pomocą taśm i klejów wykorzystywanych w dotychczasowych praktykach klinicznych. Taśma dwustronna MAX – materiał odniesienia. FIG.1. Adhesion of the silicones fastened with glues and tapes used presently in the clinical practice. Double-sided tape MAX – reference material.

Every material was subjected to tensile strength tests under static load conditions using universal testing machine Zwick 1435 (Germany), and obtained results are gathered in TA-BLE 1. Physicochemical properties of the silicones surface were investigated by means of dynamic measurement of the wetting angle (DSA 10 Kruss, Germany), and surface free energy using the Owens-Wendt. The double-distilled water UHQ and diiodomethan (Aldrich Chemical Co., USA) used as measuring fluids. Results are shown in TABLE 2.

Adhesion tests of the silicone materials were performed on universal testing machine Zwick 1435 (Germany) using PCV tile as a substrate (Θ =65°, free energy =35.5mJ/mm). Adehrence of the materials (force necessary to detach the material from the unit area) was estimated using as the adhesion agents commercially available media. Its were glues: MASTRIX gum, MASTRIX P (KORYOLAN), and tapes: 3M (3M), PROSTHETIC tape (KRYOLAN), and common technical double-sided tape MAX (Lohman, Germany). The silicones were fastened to the PCV tile which was fixed to microscope stage. One end of the silicone band was fixed to upper holder of the testing machine, which moved with constant rare of 20mm/min. Adherence [N/mm²] of the materials was estimated on the basis of detachment force value [N] corresponding to a given surface area [mm²], and the results are shown in FIG.1.

Results

The investigated silicones show similar Young's modulus from 0.30–0.5 MPa and similar strain range of about 350% in respect to unstrained material. The highest tensile strength was observed in case of Silicone 1, and there was no destruction of the material during the test. The silicones are strongly hydrophobic materials (high contact angle) with low surface energy (c.a. 20mJ/mm²). It is one of the reasons why the silicone materials show poor adherence towards various adhesive agents. Adhesive force of the silicone materials bonded with the substrate with prosthesis tapes (3M tape, PROSTHETIC tape) was about 0.28-0.32N/mm². In case of adhesive glues from MASTRIX family, the adherence is even lower (except Silicone 1, which is characterised by the highest adhesion force amongst the silicones). The important information for further adhesion investigations is high adherence force of the technical double-sided tape MAX (about 0.4N/mm²), which can be afterwards used as a reference material.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wstępne mają na celu określenie właściwości adhezyjnych materiałów stosowanych obecnie do wytwarzania protez rekonstrukcji twarzy. Otrzymane wyniki powstają w kolejnym etapie do opracowania metody zwiększania przyczepności stosowanych aktualnie materiałów na epitezy.

Podziękowania

Praca opracowana w ramach programu badawczego numer: 501/ZKL/96/L.

Piśmiennictwo

[1] Ciechowicz B., Rusiniak-Kubik K. Zasady rehabilitacji protetycznej pacjentów po rozległych zabiegach onkologicznych wykonywanych w obrębie części twarzowej czaszki. Czas. Stomat., 1996, XLIX, 4, 280. –

[2] Rusiniak-Kubik K., Ciechowicz B. Postępowanie lecznicze w rehabilitacji protetycznej po leczeniu nowotworów i operacjach w obrębie twarzoczaszki. Prot. Stom. 1996, XLVI, 4, 204.

[3] Więckiewicz W. i wsp.: Zmiany morfologiczne podłoża protetycznego u pacjentów operowanych z powodu nowotworów. Prot. Stom. 1999, XLVIX, 5, 259. -

[4] Więckiewicz W. Natychmiastowe wykonanie poresekcyjnej protezy szczęki. Prot. Stom. 1997, XLVII, 2, 90. –

[5] Mc Andrew P. G.: Oral cancer and precancer treatment. Br. D. J., 1990, 10, 191. Summary

The main aim of the primary investigations was determination of adhesive properties of materials presently used for production of prostheses for face reconstruction. The obtained results should allow in the next stage of the investigations to elaborate methods of adhesion improvement of materials presently used for epitheses.

Acknowledgements

The work was done at research program no:501/ZKL/96/L

References

[6] Więckiewicz W., Frąszczak-Idziok E.: Dwuetapowe leczenie protetyczne pacjenta po zabiegu operacyjnym usunięcia guza szczęki i gałki ocznej. Prot. Stom., 1998, XLVIII, 6, 329-332.

[7] Ciechowicz B.: Uwagi na temat rehabilitacji protetycznej pacjentów z ubytkami powłok twarzy. Prot. Stom., 1985, XXXV, 3, 142-147.

[8] Matraszek H., Kubicki Ł.: Rehabilitacja protetyczna pacjentów po zabiegach chirurgii onkologicznej w zakresie szczęki. Implantoprotetyka 2005: 6 (2) 27-31.

[9] Matraszek H., Kubicki Ł.: Rehabilitacja protetyczna pacjentów w kilka lat po zabiegu chirurgiczno-onkologicznym w zakresie szczęki – opis przypadków. Implantoprotetyka, kwiecień-czerwiec 2005 Tom VI nr 2(18).

[10] Kuchta K., Bartkowski S. Zapała J. Kurek M., Dubis P.: Własne doświadczenia rehabilitacji protetyczno-chirurgicznej ubytków twarzy. Doniesienia wstępne, Implantoprotetyka Tom 2 nr 1/2001.

•••••

MATERING OF

121





Max Bergmann Center of Biomaterials, Dresden, GERMANY



Hydrostatic pressure (HP) stimulation of human mesenchymal stem cells (hMSCs) seeded on collagen-coated titanium substrates and polycaprolactone (PCL) scaffolds

<u>T. Douglas</u>¹, K. Myers², B. Schulz³, A. Hofmann¹, D. Scharnweber¹, H. Worch¹, D. Hart² ¹Max Bergmann Center of Biomaterials, Budapester Strasse 27, 01069 Dresden, GERMANY ²McCaig Center for Joint Injury and Arthritis Research, 3330 Dr. NW, Calgary, AB T2N 4N1, CANADA ³CatGut GmbH, Gewerbepark 18, 08258 Markneukirchen, GERMANY (e-mail: Timothy.Douglas@tu-dresden.de)

INTRODUCTION AND AIMS

Biochemical stimulation (via matrix engineering) and mechanical stimulation on human mesenchymal stem cells (hMSCs) have been studied, but there are very few publications dealing with the combined effects of biochemical and mechanical stimuli. In this study, hMSCs were seeded on substrates consisting of titanium (Ti) and polycaprolactone (PCL) and subjected to hdyrostatic pressure (HP) in a bioreactor. The aims were to investigate the influence of the following on hMSC proliferation and osteogenic differentiation; a) HP at different time points during culture; b) substrate coatings consisting of collagen +/- chondoritin sulfate (CS); c) combined effects of HP and coatings.



Fig. 1: Substrates seeded with hMSCs were subjected to HP at 1, 6 and 13 days after seeding. Cultivation continued after HP until 21 days



Fig. 2: hMSC-seeded substrates were subjected to cyclic HP (0.5 Hz) for 1 minute every 15 minutes for a period of 8 hours

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic HP appears to promote osteogenic differentiation of hMSC judging by the markers ALP activity and calcium accumulation, and collagen coatings containing CS increase ALP activity, but these effects depend on the timing of the stimulation.

Acknowledgement: This research was financed by DAAD, GERMANY.

Key to Figure 3	3 : substrates used	
Glass	Glass coverslips (control)	
Ti	Titanium (uncoated)	
Ti-Coll	Titanium + Collagen	
Ti-Coll-CS	Titanium + Collagen + CS	
PCL-Coll	PCL scaffold + Collagen + CS	
PCL-Coll-CS	PCL scaffold + Collagen + CS	







ENGINEERING OF **BI** MATERIAL

Wskazówki dla autorów

1. Prace do opublikowania w czasopiśmie "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcokrajowców obowiązuje tylko język angielski.

2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane. Prosimy Autorów nadsyłanych prac o dołączenie oświadczenia, że artykuł jest oryginalny, a treści w nim zawarte są zgodne z prawem autorskim o własności intelektualnej i przemysłowej, a także, że nie był wcześniej publikowany w innych czasopismach krajowych i zagranicznych oraz w materiałach konferencyjnych.

3. Materiały do druku prosimy przysyłać na adres redakcji na płytach CD wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

4. Struktura artykułu:

- TYTUŁ
- Autorzy
- Streszczenie (100-200 słów)
- Słowa kluczowe (4-6)
- Wprowadzenie
- · Materiały i metody
- · Wyniki i dyskusja
- Wnioski
- Podziękowania
- Piśmiennictwo

5. Należy podać pełne imię i nazwisko wszystkich autorów artykułu. Jeśli autorzy pochodzą z różnych instytucji przy nazwisku należy wstawić odpowiedni odnośnik w indeksie górnym. Poniżej należy podać dokładne nazwy instytucji i pełne adresy pocztowe dla każdego autora. (Imię Nazwisko¹, Imię Nazwisko², ...).

6. Manuskrypt powinien być napisany czcionką Arial 9 z podwójnymi odstępami między wierszami. Obowiązuje układ jednostek SI.

7. Materiały ilustracyjne (rysunki, wykresy, schematy, tabele, fotografie) powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach (format np. .jpg, .gif., .tiff, .bmp). Pożądane jest, aby mieściły się w szerokości szpalty lub kolumny (podstawa 8 cm lub 17 cm). Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarno-białe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie np.:

Instructions for authors

1. Papers for publication in journal "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" should be written in English.

2. All articles are reviewed. The authors should enclose a statement, that the article is original, has not been published previously and is not under consideration for publication elsewhere.

3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office on CD with a printout, drawings and photos.

4. A manuscript should be organized in the following order:

- TITLE
- · Authors and affiliations
- Abstract (100-200 words)
- Keywords (4-6)
- Introduction
- · Materials and methods
- · Results and Discussions
- Conclusions
- Acknowledgements
- References

5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2.

6. The papers should be written in MS-WORD using Arial 9 point size font with a double line spacing. SI units should be used.

7. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif., .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.

8. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text. References should contain the authors' names and initials, full title of the paper, name of the journal (full or using Journal Abbreviations Index), year of publication, volume number, first and last page numbers.

Właściwości / Properties	Kość korowa / Cortical bone	Kość gąbczasta / Cancellous bone
Moduł Younga / Young's modulus (GPa)	14-20	0,05-0,5
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength (MPa)	50-150	10-20
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength (MPa)	170-193	7-10
Odporność na kruche pękanie / Fracture toughness (MPa m ^{1/2})	2-12	0,1
Gęstość / Density (g/cm ³)	18-22	0,1-1,0

•

W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).



RYS.1. Zdjecia SEM badanych materiałów.

FIG.1. SEM micrographs of investigated materials.



8. Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany. Numer cytowanej pozycji w tekście należy umieszczać w nawiasie kwadratowym, np. [1], [2-4], [1, 3-6]. W wykazie literatury należy podać podstawowe elementy opisu bibliograficznego (nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok, strony).

Należy podawać pełne tytuły czasopism lub stosować ich skróty zgodnie z obowiązującymi normami np. ISI Journal Abbreviations Index.

9. Wzory matematyczne i chemiczne powinny być pisane bardzo czytelnie, a ich kolejność należy zaznaczyć po prawej stronie numerami w nawiasach okrągłych, np. ... (3).

10. Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, niezbędnych skrótów, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, gramatycznych w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem.

11. Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.

 W celu łatwego i szybkiego kontaktu z Autorem pracy prosimy każdorazowo podawać dokładny adres do korespondencji wraz z numerem telefonu, faxu i adresu e-mailowego. Jest to szczególnie ważne w przypadku pracy zespołowej, której autorzy pracują w różnych instytucjach.
 Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.

 Artykuł, w którym nie uwzględniono podanych wskazówek, zostanie odesłany Autorom do poprawy przed przystąpieniem do recenzji merytorycznej.
 Adres redakcji:

Czasopismo

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Katedra Biomateriałów al. Mickiewicza 30 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38, 617 22 39 fax (48 12) 617 33 71 e-mail: chlopek@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przesyłać na adres: apowroz@agh.edu.pl

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

Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

Piśmiennictwo

References

[1] Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej, wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.

[2] Chłopek J., Kmita G.: The study of lifetime of polymer and composite bone joint screws under cyclical loads and in vitro conditions. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 16 (2005) 1051-1060.

[3] Dunne N.J., Daly C., Beverland D.E., Carey G., Orr J.F.: Mixing of acrylic bone cement-current theatre practices. Proceedings of the 7th World Biomaterials Congress, Sydney, Australia (2004) 1465.

ISI Journal Abbreviations Index / Wykaz skrótów nazw czasopism wg ISI. http://www.efm.leeds.ac.uk/%7Emark/ISIabbr

Journal Titles and Abbreviations http://www.library.ubc.ca/scieng/coden.html

Nazwy 8.500 czasopism biomedycznych i ich skróty w układzie alfabetycznym / Names and abbreviations of 8.500 biomedical journals in alphabetic order

http://www.bibl.amwaw.edu.pl/LPJ/jour a c.htm

9. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.

10. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.

11. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.

12. Manuscripts should be submitted for publication to:

Journal "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics Department of Biomaterials 30, Mickiewicza al. 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38, 617 22 39 fax (48 12) 617 33 71 e-mail: chlopek@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Subscription terms

Subscription rates: Cost of one number: 20 PLN

Payment should be made to: Polish Society for Biomaterials Al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Krakow, Poland Bank Slaski S.A. O/Krakow account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

BIO MATERING OF