

SPIS TREŚCI

**BADANIA PRZYCZYŃ USZKODZEŃ MINIPLYTEK
 TYTANOWYCH STOSOWANYCH W CHIRURGII
 SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ 2**

JAROSŁAW BIENIAŚ, BARBARA SUROWSKA, PIOTR ŚWIEĆ,
 BOŻENA PAŁYSEWICZ, GRAŻYNA MAŚLANKO,
 TOMASZ TOMASZEWSKI

**OCENA ZUŻYCIA METALOWYCH GŁÓW
 ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO USUNIĘTYCH
 Z ORGANIZMU LUDZKIEGO Z POWODU
 ASEPTYCZNEGO OBLUZOWANIA 6**

ARKADIUSZ SZAREK

**BADANIA WPŁYWU CZASU NA WŁAŚCIWOŚCI
 MECHANICZNE POLIETYLENOWYCH PANEWEK
 ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO 11**

EWA KOLCZYK, KRZYSZTOF SOB CZYK, JERZY MYALSKI,
 ALICJA BALIN

**NANOKOMPOZYTY POLI(METAKRYLANU METYLU)
 OTRZYMANE W POLIMERYZACJI BLOKOWEJ
 I SUSPENSyjNEJ 16**

JADWIGA LASKA, MARTA BŁAŻEWICZ, AGNIESZKA FITAŁ,
 EWA CICHY, MAŁGORZATA MARTOWICZ

**WPŁYW OBRÓBK I CIEPLNEJ NA MIKROSTRUKTURĘ
 I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
 ODKUWEK ZE STOPU Ti-6Al-4V 23**

JULIA BUDNIAK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

**ASPEKTY BIOMECHANICZNE PROCESU ZROSTU
 KOSTNEGO LECZONEGO ELASTYCZNYM
 STABILIZATOREM ZEWNĘTRZNYM 27**

JAROSŁAW PIEKARSKI, MACIEJ AMBROZIAK,
 GRZEGORZ BENKE, ANDRZEJ GÓRECKI, JAN CHŁOPEK

CONTENTS

**THE STUDY OF FRACTURES IN TITANIUM
 MINIPLATES USED IN RECONSTRUCTIVE
 JAW AND FACE SURGERY 2**

JAROSŁAW BIENIAŚ, BARBARA SUROWSKA, PIOTR ŚWIEĆ,
 BOŻENA PAŁYSEWICZ, GRAŻYNA MAŚLANKO,
 TOMASZ TOMASZEWSKI

**ASSESSMENT OF WEAR OF METAL HEADS
 IN HIP JOINT PROsthESIS REMOVED
 FROM HUMAN BODY DUE TO
 ASEPTIC LOOSENING 6**

ARKADIUSZ SZAREK

**EXAMINATION OF TIME'S INFLUENCE ON
 MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE
 HIP CUP ENDOPROSTHESES 11**

EWA KOLCZYK, KRZYSZTOF SOB CZYK, JERZY MYALSKI,
 ALICJA BALIN

**POLY(METHYL METHACRYLATE) NANOCOMPOSITES
 OBTAINED BY SUSPENSION AND
 BLOCK POLYMERIZATION 16**

JADWIGA LASKA, MARTA BŁAŻEWICZ, AGNIESZKA FITAŁ,
 EWA CICHY, MAŁGORZATA MARTOWICZ

**INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON
 MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
 OF Ti-6Al-4V FORGINGS 23**

JULIA BUDNIAK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

**EXTERNAL ELASTIC STABILIZATION OF TIBIA
 FRACTURE – BIOMECHANICAL ASPECTS OF
 HEALING 27**

JAROSŁAW PIEKARSKI, MACIEJ AMBROZIAK,
 GRZEGORZ BENKE, ANDRZEJ GÓRECKI, JAN CHŁOPEK

STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS
 ABSTRACTED IN APPLIED MECHANICS REVIEWS

WYDANIE DOFINANSOWANE PRZEZ
 MINISTRA NAUK I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO
 EDITION FINANCED BY
 THE MINISTER OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION

BADANIA PRZYCZYN USZKODZEŃ MINIPLYTEK TYTANOWYCH STOSOWANYCH W CHIRURGII SZCZĘKOWO- TWARZOWEJ

JAROSŁAW BIENIAŚ¹, BARBARA SUROWSKA^{1*}, PIOTR ŚWIEC²,
BOŻENA PAŁYSEWICZ², GRAŻYNA MAŚLANKO²,
TOMASZ TOMASZEWSKI²

¹ POLITECHNIKA LUBELSKA, KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

² AKADEMIA MEDYCZNA W LUBLINIE,
KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ

* E-MAIL: B.SUROWSKA@POLLUB.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę materiałową mini-
plytek tytanowych wykorzystywanych przy zabiegach
osteosyntezy kości twarzoczaszki w aspekcie zmian
struktury i warstwy wierzchniej materiału (określenie
przyczyn i rodzaju zużycia). Materiał badawczy stano-
wiły mini-plate tytanowe 2, 6, 10- oczkowe oraz 2, 4-
oczkowe z przerwą, stosowane przy zabiegach osteo-
syntezy kości, które: (a) usunięto po zakończeniu lecze-
nia lub (b) usunięto wcześniej z powodu uszkodzenia
(pęknięcia). Badane płytki wykonane były z czystego
technicznie tytanu-grade 2. Przeprowadzona analiza
materiałowa wskazuje na kilka możliwych czynników
wpływających na uszkodzenia - złamania mini-platek,
do których można zaliczyć: stan warstwy wierzchniej
z licznymi defektami stanowiącymi miejsca propaga-
cji i rozwoju pęknięć, stan naprężeń twarzo-czaszki,
możliwość występowania procesów zmęczeniowych
oraz zmiany w mikrostrukturze mini-platek tytanowych
spowodowane odkształcaniem mechanicznym.

Słowa kluczowe: biomateriały, tytan, osteosynteza,
mini-platek, chirurgia szczękowa

[Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 2-5]

Wprowadzenie

Zastosowanie materiałów implantacyjnych ma na celu
przywrócenie funkcji i sprawności działania uszkodzonego
narządu z zachowaniem jego kształtu anatomicznego [1].
Jedną z podstawowych grup biomateriałów mających duże
znaczenie w medycynie jest tytan i jego stopy. Warunkuje
to korzystny kompleks właściwości mechanicznych, bio-
przyswajalności oraz odporności korozyjnej [1,2]. Istotnym
i specyficznym zastosowaniem tytanu są mikro i mini-plateki
wykorzystywane w chirurgii szczękowo-twarzowej m.in.
w rekonstrukcji i osteosyntezie przemieszczonych odłamów
kostnych szczęki i żuchwy [3-7]. Głównym zadaniem płytek
jest zbliżenie odłamów kostnych oraz zapewnienie ich sta-
bilnego unieruchomienia. Metody leczenia chirurgicznego
z wykorzystaniem płytek tytanowych skracają czas reha-
biliteracji pooperacyjnej oraz przyczyniają się do utrzymania
odpowiedniego stanu higieny jamy ustnej [7].

Podczas leczenia osteosyntezą mikro i mini-platekową
odnotowuje się jednak przypadki powikłań w postaci pęknięć
i złamań płytek. Uszkodzenie elementu zespalającego ozna-
cza niejednokrotnie konieczność reoperacji, co powoduje
dodatkowy dyskomfort dla pacjenta.

THE STUDY OF FRACTURES IN TITANIUM MINIPLATES USED IN RECONSTRUCTIVE JAW AND FACE SURGERY

JAROSŁAW BIENIAŚ¹, BARBARA SUROWSKA^{1*}, PIOTR ŚWIEC²,
BOŻENA PAŁYSEWICZ², GRAŻYNA MAŚLANKO²,
TOMASZ TOMASZEWSKI²

¹ DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE,
LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

² DEPARTMENT OF MAXILLOFACIAL SURGERY,
MEDICAL UNIVERSITY OF LUBLIN

* E-MAIL: B.SUROWSKA@POLLUB.PL

Abstract

The study presents the material analysis of
miniplates used during the osteosynthesis of the
face from the aspect of structural and surface layer
change of material (establishment of reasons and
type of wear). The material analysed were 2, 6,
10- hole and 2, 4-hole (with interval) titanium mini-
plates used in bone osteosynthesis, which: (a) were
removed once the treatment has been completed or
(b) were removed before the completion of the treat-
ment because of a damage (fractures). The plates
were made of commercially pure titanium-grade 2.
The analysis indicates a few possible factors caus-
ing the damages - fractures of the miniplates, which
include: the condition of the surface layer with visible
defects, which are the centres of propagation and the
development of fractures, the condition of facial stress,
the possibility of fatigue processes as well as the
changes in the microstructure of titanium miniplates
caused by mechanical deformation.

Keywords: biomaterials, titanium, osteosynthesis,
miniplates, maxillofacial surgery

[Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 2-5]

Introduction

Implant materials are used in reconstructing the functions
and efficiency of damaged organ, imitating its anatomical
shape. Titanium and its alloys are one of the basic groups
of biomaterials used in medicine. It constitutes the set
of high mechanical properties, biocompatibility and
corrosion resistance [1,2]. Microplates and miniplates are
frequently applied in jaw and face surgery, for example
in reconstruction and osteosynthesis of relocated bone
fragments of lower and upper jaw [3-7]. The main role
of miniplates is joining and stabilizing fixation of
fragments of fractured bone. The surgical treatment
approaches with titanium miniplates shorten the time of
postoperative rehabilitation and ensure the appropriate
condition of oral cavity hygiene [7].

However, during the micro and miniplate osteosynthesis
treatment, rare complications can be observed involv-
ing fractures and cracks in applied plates. The fracture
of combining element frequently signifies the necessity of
subsequent operation, which may cause additional discom-
fort of the patient.

W pracy przedstawiono analizę materiałową miniplatek tytanowych wykorzystywanych przy zabiegach osteosyntezy kości twarzoczaszki w aspekcie zmian struktury i warstwy wierzchniej materiału (określenie przyczyn i rodzaju zużycia).

Materiał i metody

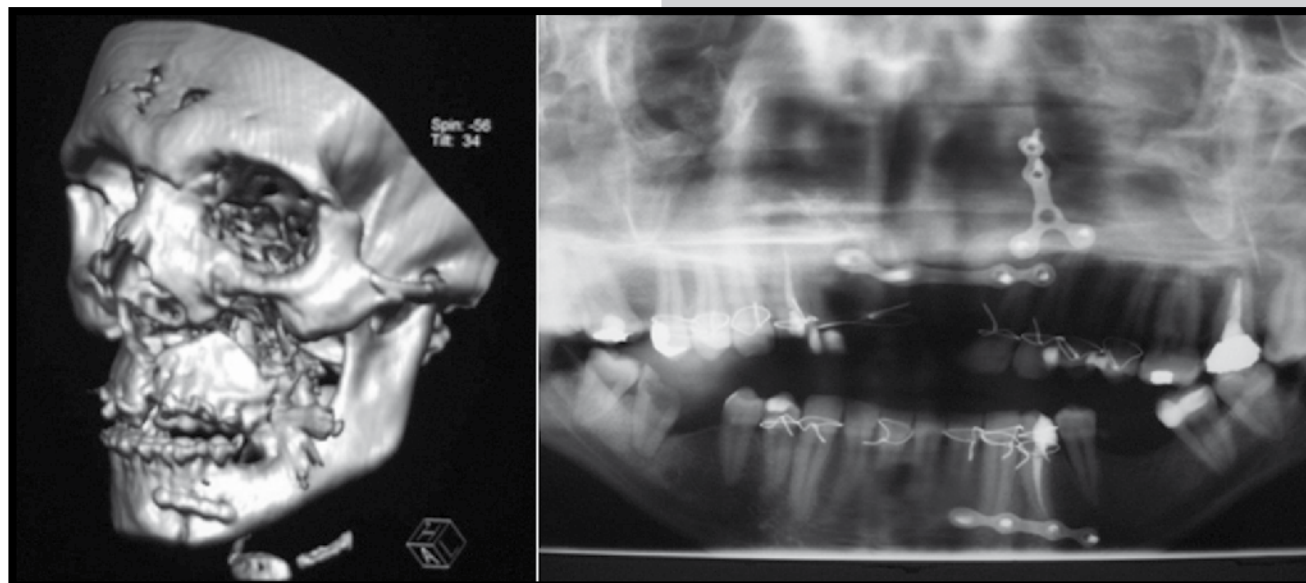
Materiał badawczy stanowiły miniplateki tytanowe 2, 6, 10- oczkowe oraz 2, 4- oczkowe z przerwą, stosowane przy zabiegach osteosyntezy kości, które: (a) usunięto po zakończeniu leczenia lub (b) usunięto wcześniej z powodu uszkodzenia (pęknięcia). Badane płytki wykonane były z czystego technicznie tytanu-*grade 2* (producent: KLS Martin, Germany; wg. ASTM F136), dla którego moduł Younga wynosi 105 GPa, a wytrzymałość na rozciąganie R_m min. 350 MPa.

Analizę materiałową przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego (ZEISS), mikrotwardościomierza Hanemanna (ZEISS) oraz elektronowego mikroskopu skaningowego (LEO 1430VP).

Wyniki i dyskusja

Podczas zabiegu osteosyntezy miniplatekowej uszkodzonego narządu istnieje konieczność indywidualnego dostosowania miniplateki tytanowej do anatomicznej budowy kości. Kształtowanie miniplateki może powodować zmiany stanu warstwy wierzchniej materiału implantu (powstawanie zarodków mikropęknięć) oraz zmiany w mikrostrukturze.

Mikro i miniplateki tytanowe wykorzystywane są w złamaniach trzonu, kąta, gałęzi i wyrostków żuchwy, w bezzębiu i licznych brakach zębowych. Na RYS. 1 przedstawiono przykładowe zastosowanie płytek.



RYS. 1. Miniplateki w rekonstrukcji i osteosyntezie kości twarzoczaszki.
FIG. 1. Miniplates in facial reconstruction and osteosynthesis.

Mikrostruktura miniplateki tytanowej to struktura jednofazowa α -Ti z widocznymi licznymi bliźniakami (RYS. 2a). W miejscach odkształconych (dostosowywanie kształtu miniplateki) odnotowano duży stopień umocnienia materiału (RYS. 2b), gdzie następuje wzrost mikrotwardości ($\sim 230 \pm 16$ HV₀₀₅) w stosunku do obszarów o niezdeformowanej strukturze ($\sim 180 \pm 5$ HV₀₀₅). Zaobserwowano także występowanie mikropęknięć (RYS. 2c), które można wiązać z odkształcaniem płytek, a także stanem warstwy wierzchniej materiału.

The study presents the material analysis of miniplates used during the osteosynthesis of the face from the aspect of structural and surface layer change of material (determination of reasons and type of wear).

Materials and methods

The material analysed were 2, 6, 10- hole and 2, 4- hole (with interval) titanium miniplates used in bone osteosynthesis, which: (a) were removed once the treatment has been completed or (b) were removed before the completion of the treatment because of a damage (fractures). The plates were made of commercially pure titanium-*grade 2* (KLS Martin, Germany; ASTM F136), for which Young modulus is 105 MPa and tensile strength R_m min. 350 MPa.

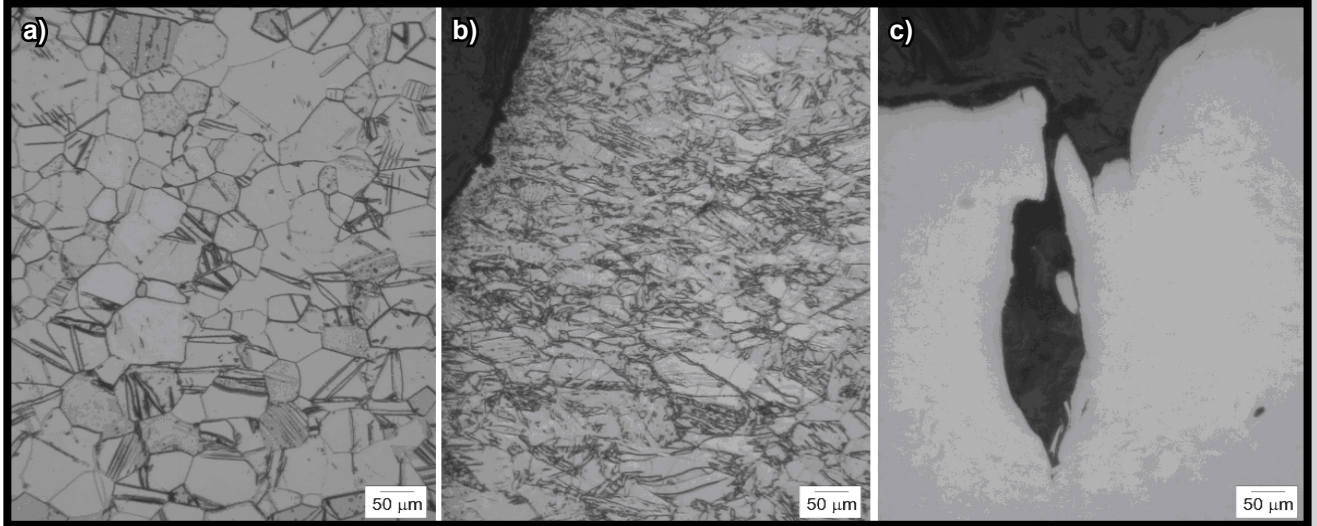
Material analysis was conducted with the use of optical microscope (ZEISS), Hanemann microhardness tester (ZEISS) and scanning electron microscope (LEO 1430VP).

Results and discussion

Titanium miniplates which are used during the procedure of osteosynthesis of a damaged organ need to be designed accordingly to the anatomical shape of the bone. The process of forming the miniplate may lead to the change in the surface layer of the implant material (creation of the centre of microcracks) as well as to the change of microstructure.

Titanium micro and miniplates are used in the treatment of the fractures of shafts, angles, ramuses and processes of mandibula, in treating toothlessness and multiple dental losses. FIG. 1 presents exemplary application of miniplates.

Microstructure of titanium miniplate is single-phase α -Ti with visible twins (FIG. 2a). In deformed areas (formation of the miniplate), considerable strain hardening has been observed (FIG. 2b), with the increase in microhardness ($\sim 230 \pm 16$ HV₀₀₅) compared to the undeformed areas ($\sim 180 \pm 5$ HV₀₀₅). Formation of microcracks has also been observed (FIG. 2c), which can be caused by miniplate deformation as well as the condition of surface layer of the material.

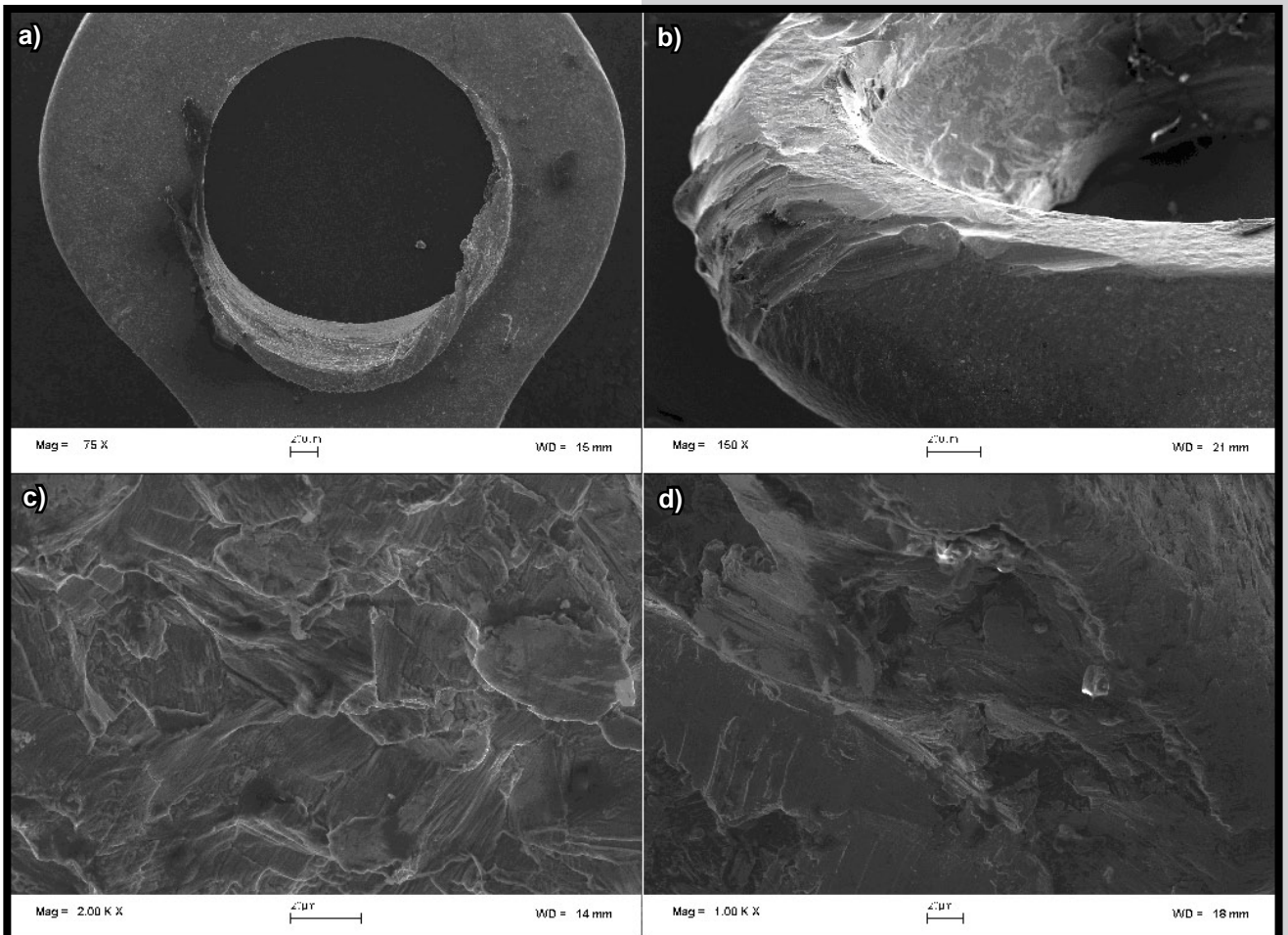


RYS. 2. Mikrostruktura mini płytki tytanowej (a), mikrostruktura obszaru odkształconego (b), pęknięcie w mini płytce tytanowej (c).

FIG. 2. Microstructure of titanium miniplate (a), microstructure of deformed area (b), a crack in titanium miniplate (c).

Analiza SEM powierzchni mini płytek usuniętych z organizmu pacjenta wskazuje na obecność na ich powierzchni licznych deformacji w postaci odkształceń plastycznych i zarysowań (RYS. 3a, 3b). Prawdopodobnie powstały one na skutek montażu lub demontażu implantu w czasie zabiegu. Deformacja powierzchni materiału mini płytki powodować może powstawanie lokalnych zarodków i „łatwych dróg” pęknięć, co prowadzi do przedwczesnego zniszczenia materiału i pozbawienia mini płytki jej podstawowej funkcji.

SEM analysis of the surface of miniplates which were removed from the organism of the patient suggests the presence of numerous plastic deformations and scratches (FIG. 3a, 3b). They were created as a result of assembly or disassembly during the procedure. Surface deformation of the material may cause local centres and “easy way” fractures, which cause premature wear of the material and deprives the miniplate of its basic function.



RYS. 3. Deformacje powierzchni mini płytek (a, b); mikrostruktura przelomów mini płytek (c, d).

FIG. 3. Deformation of the surface of miniplates (a, b); microstructure of fractures of miniplates (c, d).

Obserwacje SEM przełomów miniplatek tytanowych wskazują na ich mieszaną budowę, z występującymi strefami pęknięcia plastycznego i kruchego (RYS. 3c, 3d). Na powierzchni przełomów widoczne są wgłębienia i wypukłości charakterystyczne dla złomów plastycznych oraz uskoki i pęknięcia po granicach ziaren typowe dla pęknięcia kruchego.

Fizjologiczne funkcje jamy ustnej takie jak przyjmowanie pokarmów, polykanie, wydawanie dźwięków wiążą się z ruchem całego układu stomatognatycznego, a tym samym występowaniem złożonego stanu naprężeń (obciążenia statyczne i dynamiczne).

Szeroką analizę wytrzymałościową osteosyntezy miniplatek po urazach żuchwy, stanowiących 60% wszystkich złamań części twarzowej przeprowadziła Kromka [7]. Istotny wpływ na stan naprężeń miniplatek ma miejsce występowania złamania, typ złamania (proste, skośne), ilość i rodzaj użytych miniplatek oraz sposób ich umieszczenia. W przypadku złamań bródki wartość naprężeń w miniplatekach zespalających waha się w granicach 32-91 MPa, a dla złamań trzonu żuchwy od 78 do 240 MPa. Analiza złamań trzonu żuchwy w okolicy zębów przedtrzonowych i trzonowych wskazuje na występowanie w płytach naprężeń na poziomie 98-145 MPa. Natomiast w przypadku złamania wyrostka kłykciowego wynoszą one 55-181 MPa. Miejscem o największej koncentracji naprężeń w miniplatekach jest obszar leżący na linii złamania. Autorka stwierdza również, że stosowanie miniplatek ze stopu kobaltu, powoduje w porównaniu z tytanowymi wzrost naprężeń w elementach zespalających oraz spadek maksymalnej wartości odkształceń w kości żuchwy [7].

Podsumowanie

Stosowanie miniplatek tytanowych w chirurgii szczękowo-twarzowej zapewnia prawidłowe leczenie pacjentów wymagających rekonstrukcji bądź osteosyntezy uszkodzonej kości. W warunkach klinicznych aplikacja miniplatek jest niejednokrotnie skomplikowana, szczególną uwagę zwraca się na medyczną stronę zabiegu, nie uwzględniając ingerencji w materiał implantacyjny.

Przeprowadzona analiza materiałowa wskazuje na kilka możliwych czynników wpływających na uszkodzenia – złamania miniplatek, do których można zaliczyć: stan warstwy wierzchniej z licznymi defektami stanowiącymi miejsca propagacji i rozwoju pęknięć, stan naprężeń twarzo-czaszki, możliwość występowania procesów zmęczeniowych oraz zmiany w mikrostrukturze miniplatek tytanowych wprowadzone odkształcaniem mechanicznym. Uszkodzenia prowadzą do obniżenia trwałości i funkcjonalności układu miniplatek-kość, są przyczyną powikłań, a w związku z tym stanowią istotny problem terapeutyczny.

SEM observations of the miniplate fractures indicate their mixed structure with areas of plastic and brittle fracture (FIG. 3c, 3d). Pits and cambers, characteristic to plastic fractures, are visible on the fractures while the faults and intercrystalline cracks are typical of brittle fractures.

Physiological functions of oral cavity such as alimentation, swallowing, making speech, which are connected to the movement of the whole stomatognathic system in addition to the occurrence of complex systems of stresses (static and dynamic).

Kromka has described wide strength analysis of miniplate osteosynthesis after the mandible injuries, which constitute 60% of all fractures of facial skeleton [7]. Localization of fractures, the type of fracture (simple, oblique), the kind and quantity of used miniplates, their localization have a big influence on the systems of stresses. In case of mandible fractures, the value of stresses ranges from 32-91 MPa, while in the case of mandible shaft - from 78 to 240 MPa. The analysis of mandible shaft fractures in the proximity of molar and premolar teeth suggests the presence of miniplate stress from 98 to 145 MPa. In the case of mandible condyle fracture it ranges from 55 to 181 MPa. The area of greatest concentration of miniplate stresses is the area surrounding the location of fracture. The author also concludes that the use of cobalt miniplates causes the stress increase in combining elements and the loss of maximum deformation in the mandible, in comparison to titanium miniplates [7].

Summary

The use of miniplates in facial surgery ensures proper treatment of the patients requiring reconstruction or osteosynthesis of the damaged bone. In clinical conditions, application of the miniplate is often complicated. Special attention is devoted to the medical aspect of the procedure and not to the material of the implant.

The analysis indicates a few possible factors causing the damages - fractures of the miniplates, which include: the condition of the surface layer with visible defects, which are the centres of propagation and the development of fractures, the condition of facial stress, the possibility of fatigue processes as well as the changes in the microstructure of titanium miniplates caused by mechanical deformation. The damages lead to the decrease in durability and functionality of the miniplate-bone system. Moreover, they are the reason for complications and therefore, they are the essential therapeutic problem.

Piśmiennictwo

- [1] Surowska B., Weroński A.: Struktura i właściwości biomateriałów. Wyd. PL, Lublin 1990.
- [2] Lautenschlager E.P., Monaghan P.: Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 1993;43:245-253.
- [3] Acero J., Calderon J., Salmeron J., Verdaguer J.J., Concejo C., Somacarrera M. L.: The behaviour of titanium as a biomaterial: microscopy study of plates and surrounding tissues in facial osteosynthesis. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 1999; 27:117-123.
- [4] Douglas K.: Application of reconstruction plates to the mandible. *Operative Techniques in Otolaryngology - Head and Neck Surgery* 1995; 6:89-96.

References

- [5] Feller K.U., Richter G., Schneider M., Eckelt U.: Combination of microplate and miniplate for osteosynthesis of mandibular fractures: an experimental study. *Int J Oral Maxillofac Surg*. 2002; 31:78-83.
- [6] Shaw R.J., Kanatas A.N., Lowe D., Brown J.S., Rogers S.N., Vaughan E.D.: Comparison of miniplates and reconstruction plates in mandibular reconstruction. *Head Neck* 2004; 26:474.
- [7] Kromka M.: Analiza wytrzymałościowa osteosyntezy mini i makroplatek urazów żuchwy. Rozprawa doktorska, Pol. Krak., Kraków 2005.

OCENA ZUŻYCIA METALOWYCH GŁÓW ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO USUNIĘTYCH Z ORGANIZMU LUDZKIEGO Z POWODU ASEPTYCZNEGO OBLUZOWANIA

ARKADIUSZ SZAREK

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I INFORMATYKI,
INSTYTUT OBRÓBKI PLASTYCZNEJ, INŻYNIERII JAKOŚCI I BIOINŻYNIERII
E-MAIL: SZAREK@IOP.PCZ.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki oceny stanu powierzchni głów endoprotez stawu biodrowego współpracujących z panewką polietylenową w organizmie ludzkim w okresie od sześciu do jedenastu lat. Badania obejmowały optyczną ocenę stanu powierzchni przy pomocy mikroskopu stereoskopowego oraz ocenę profilu chropowatości współpracującej (zużytej) części głowy endoprotezy.

Słowa kluczowe: zużycie, biomateriał metaliczny, endoproteza, chropowatość

[*Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 6-10*]

Wprowadzenie

Procesy tribologiczne występujące w stawach zdrowego człowieka są, pomimo wykonywania wielu złożonych ruchów oraz znacznych przeciążeń stawu, niewyczuwalne przez organizm ludzki [1]. Regeneracja współpracujących elementów stawu jest jednak ograniczona, a po zakończeniu wieku młodzieńczego jej zakres zmniejsza się diametralnie [2]. Opis zjawisk zachodzących w stawie podczas jego pracy jest bardzo trudny, a ze względu na zmienne warunki (ciśnienie, lepkość, stan powierzchni stawowych itd.) jest zagadnieniem bardzo złożonym. Na podstawie badań wielu autorów, w tym [3], można przyjąć, iż w stawie wyróżnia się cztery podstawowe rodzaje tarcia: tarcie płynne, bioelastohydrodynamiczne, mieszane oraz tarcie graniczne. Ciecz synowialna, rozdzielająca powierzchnie stawowe, zapewnia minimalizację zużycia powierzchni stawowych oraz znacząco zmniejsza współczynnik tarcia podczas pracy stawu. Przy założeniu, że w stawie stykają się ze sobą dwie sztywne powierzchnie kości stawu, a lepkość cieczy jest stała, uzyskano wartość obliczeniową szczeliny filmu smarowego $g=0,01\pm 0,02 \mu\text{m}$ [2]. Po uwzględnieniu rzeczywistej chropowatości powierzchni chrząstki, wynoszącej $R_a=0,02\pm 0,2 \mu\text{m}$, na podstawie elastohydrodynamicznej teorii smarowania, grubość filmu smarującego, niezbędnego do oddzielenia powierzchni trących wynosi $g=10\pm 20 \mu\text{m}$ [4]. Dzięki tak złożonej konstrukcji współczynnik tarcia naturalnych stawów synowialnych, w niezmiennym patologicznie stawie człowieka, jest bardzo niski i wynosi $\mu=0,005\pm 0,02$ dla stawu kolanowego (Charnley J. 1960), podczas gdy dla stawu biodrowego człowieka współczynnik tarcia wynosi $\mu=0,001\pm 0,03$ (Clarke 1975) [5]. Sztuczny staw powinien zapewnić zbliżone warunki pracy do naturalnego stawu człowieka [6]. Obecnie dostępnych jest wiele różnych rodzajów skojarzeń par trących, jednak nadal najpopularniejsze są pary trące typu „polietylen – metal” [7].

ASSESSMENT OF WEAR OF METAL HEADS IN HIP JOINT PROSTHESIS REMOVED FROM HUMAN BODY DUE TO ASEPTIC LOOSENING

ARKADIUSZ SZAREK

CZĘSTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCES,
INSTITUTE OF METAL WORKING, QUALITY ENGINEERING
AND BIOENGINEERING
E-MAIL: SZAREK@IOP.PCZ.PL

Abstract

The paper presents the results of assessment of condition of head surface in hip joint prosthesis mating polyethylene acetabulum in human body throughout the period of 6-11 years. The investigations focused on visual assessment of the surface condition by means of a stereoscopic microscope and assessment of the roughness profiles in the mating (worn) part of the prosthesis head.

Keywords: wear, metallic biomaterial, endoprosthesis, roughness

[*Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 6-10*]

Introduction

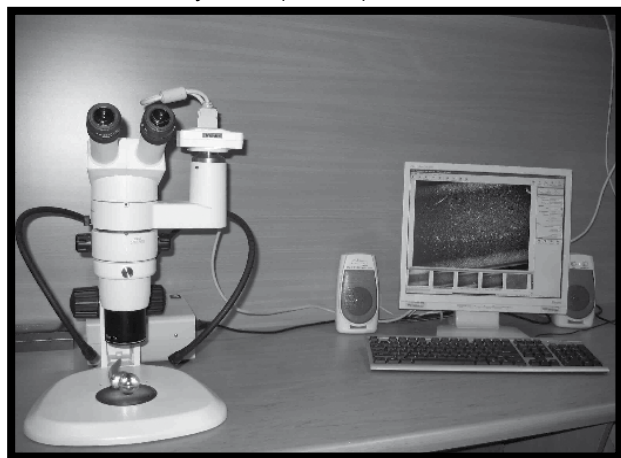
Tribologic processes, which occur in a healthy human joint are, despite various and complex movements and significant overload applied to the joint, imperceptible by human body [1]. However, regeneration of the mating elements is limited and after adolescence its scope reduces essentially [2]. A precise description of the phenomena which occur in joints during its work is very difficult and complex due to changeable conditions (pressure, viscosity, condition of joint surfaces etc.). On the basis of investigations of numerous authors, including [3], it can be assumed that there are four fundamental types of friction in the joint: fluid, bioelastohydrodynamic, mixed and boundary friction. Synovial fluid separating joint surfaces ensures minimization of wear in joint surfaces and essentially reduces coefficient of friction during joint work. Assuming that the joint is a place of contact of two stiff surfaces of joint bones and the fluid viscosity is constant, a calculation-based value has been obtained for the lubricating film gap $g=0.01\pm 0.02 \mu\text{m}$ [2]. In consideration of actual surface roughness of the cartilage being $R_a=0.02\pm 0.2 \mu\text{m}$, on the basis of elastohydrodynamic theory of lubrication, thickness of lubricating film necessary to separate friction surfaces, it amounts to $g=10\pm 20 \mu\text{m}$ [4]. Through such a complex structure coefficient of friction in natural synovial joints, in pathologically unaffected human joint is very low and it amounts to $\mu=0.005\pm 0.02$ for knee joint, while for human hip joint the coefficient of friction amounts to $\mu=0.001\pm 0.03$ [5]. Artificial joint should ensure working conditions similar to natural human joint [6]. There are many currently available types of pairs of friction, however, still most popular include polyethylene-metal pairs [7]. Size of prosthesis and, in consequence, size of pair of friction are closely interrelated, however, the most popular size of the head is 28-32 mm.

Wielkość protezy, a co za tym idzie gabaryty pary trącej są ściśle uzależnione, jednak najpopularniejsze rozmiary głowy to 28-32 mm. Liczne badania pozwoliły ustalić, iż dla średnicy głowy 32 mm, chropowatość $R_a < 0,25 \mu\text{m}$, podczas gdy wartości odchyłek kulistości sięgają do $3 \mu\text{m}$, a luz pomiędzy głową i panewką nie może być większy niż $0,2 \text{ mm}$ [8]. Opory tarcia występujące w endoprotezach w styku: „metalowa głowa – panewka UHMWPE” osiągają wartości $\mu=0,05\div 0,1$ [1]. Jedną z najczęściej występujących przyczyn powodujących konieczność wykonywania zabiegów powtórnej alloplastyki biodra jest aseptyczne obluźwanie komponentów endoprotezy oraz zużycie powierzchni nośnych pary kinematycznej „głowa endoprotezy – panewka”. Ukształtowanie geometryczne trzpienia endoprotezy, rodzaj materiałów zastosowanych na elementy węzła tarcia oraz technika mocowania są głównymi czynnikami decydującymi o stabilności implantu [9,10,11].

Materialy i metody

Badaniom poddane zostało 30 głów wykonanych z CoCr-Mo współpracujących w organizmie ludzkim w okresie od 6-11 lat z panewką wykonaną z polietylenu o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE). Główną przyczyną usunięcia komponentów protez było aseptyczne obluźwanie protezy. Badania przeprowadzone zostały w dwóch etapach: - ocena stanu powierzchni pod mikroskopem stereoskopowym, - określenie chropowatości powierzchni usuniętej główki metalowej.

Ocena stanu powierzchni wykonana została przy użyciu mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ-800 z kamerą cyfrową NIKON SMPix wyposażonego w matrycę 5 MPix z płynną regulacją powiększenia w zakresie od 10–100x. Program, w którym dokonano analizy obrazu: NIKON Nis Elements BR firmy Zeiss (RYS. 1).



RYS. 1. Mikroskop stereoskopowy NIKON SMZ-800.
FIG. 1. NIKON SMZ-800 stereoscopic microscope.

Pomiar chropowatości odbył się na urządzeniu DIAVITE DH – 5 (RYS. 2) firmy Hahn & Kolb Polska Sp. z o.o. Przy pomocy tego urządzenia możliwe jest dokonanie pomiarów następujących parametrów chropowatości powierzchni: R_a , R_z , R_{max} , R_{3z} , R_t , R_q . Pomiar dokonywany był poprzecznie do występujących zarysowań.

Wyniki i dyskusja

Jako wstępne badania przeprowadzono pomiar parametrów chropowatości dla powierzchni nowej główki. Pomiar parametrów chropowatości wykazał, iż: $R_a=0,19 \mu\text{m}$, $R_z=1,4 \mu\text{m}$, $R_{\text{max}}=1,8 \mu\text{m}$, $R_t=1,8 \mu\text{m}$ oraz $R_q=0,25 \mu\text{m}$. Parametry takie klasyfikują dany element w 10 klasie chropowatości (RYS. 3).

Numerous investigations enabled determination of the head diameter of 32 mm, roughness of $R_a < 0.25 \mu\text{m}$, while the values of sphericity deviation reach up to $3 \mu\text{m}$, and the gap between the head and acetabulum can not be higher than 0.2 mm [8]. Friction that occurs in prosthesis at the interface of ‘metal head – UHMWPE acetabulum’ reaches values of $\mu=0.05\div 0.1$ [1]. One of the most frequent reasons for necessity of repeated hip replacement is aseptic loosening of the prosthesis components and wear of load-bearing kinematic pair of ‘prosthesis head – acetabulum’. Geometric formation of the prosthesis stem, type of materials used for elements of friction pair and fixation technology are typical conditions which determine stability of the implant [9,10,11].

Materials and methods

30 heads made of CoCrMo working in human body throughout the period of 6-11 years with the acetabulum made of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) have been investigated. Main reason for removal of components of prosthesis was aseptic loosening of prosthesis. The investigations have been performed in two stages: - assessment of the surface condition under the stereoscopic microscope, - determination of surface roughness in the removed metal head.

The assessment of the surface condition was made by means of NIKON SMZ-800 stereoscopic microscope with NIKON SMPix digital camera equipped in 5 MPix sensor with fine adjustment of magnification within the range of 10-100x. The software for analysis of the pictures: NIKON Nis Elements BR company Zeiss (FIG. 1).

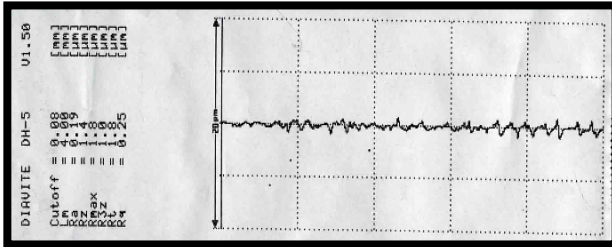
Measurements of the roughness were taken from DIAVITE DH – 5 (FIG. 2) by & Kolb Polska Sp. z o. o. This equipment enabled measurement of the following parameters of surface roughness: R_a , R_z , R_{max} , R_{3z} , R_t , R_q . Measurements were taken crosswise to the scratches.



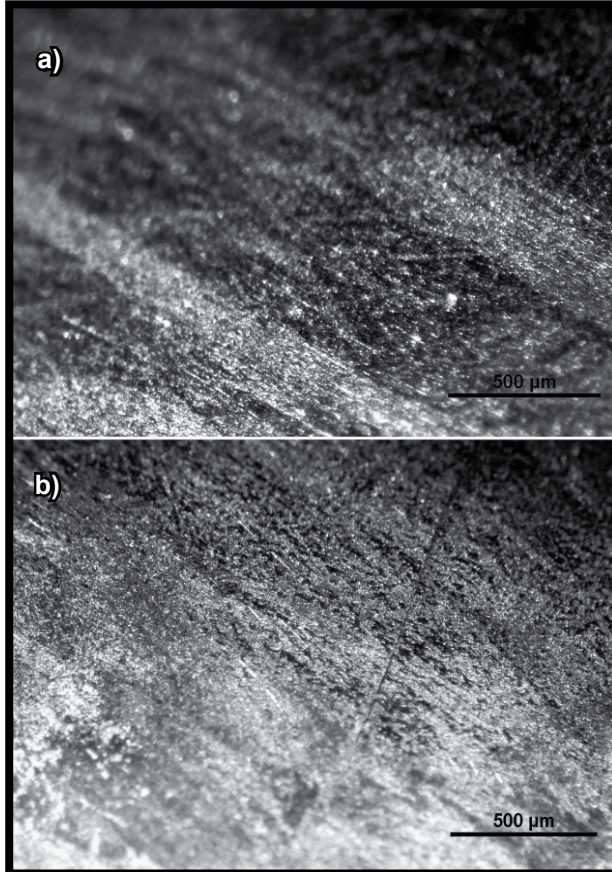
RYS. 2. Urządzenie do pomiaru chropowatości DIAVITE DH – 5.
FIG. 2. DIAVITE DH – 5 device for measurements of roughness.

Results and Discussions

As initial investigations the roughness parameters measurements were taken on the surface of a new head. Measurements of roughness parameters revealed that: $R_a=0.19 \mu\text{m}$, $R_z=1.4 \mu\text{m}$, $R_{\text{max}}=1.8 \mu\text{m}$, $R_t=1.8 \mu\text{m}$, and $R_q=0.25 \mu\text{m}$. Such parameters classify a particular element in 10th class of roughness (FIG. 3).



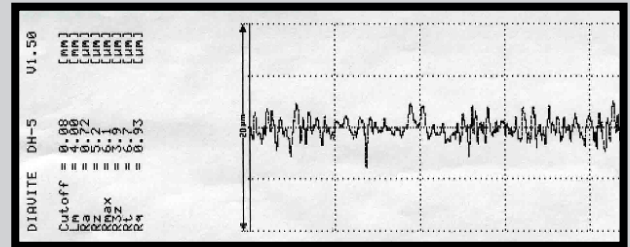
RYS. 3. Profil chropowatości nowej główki.
FIG. 3. Roughness profiles in new head.



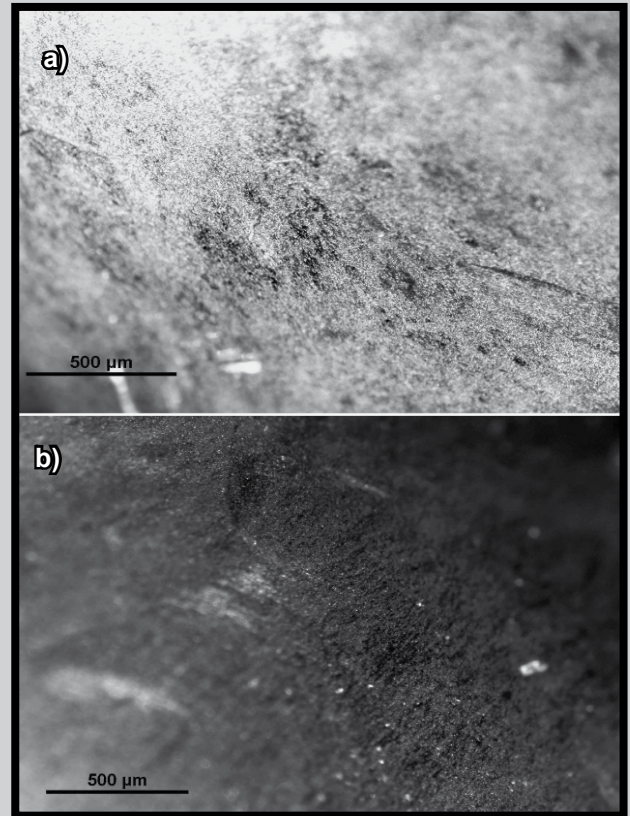
RYS. 4. Widok zużytych powierzchni głów endoprotez stawu biodrowego, profil powierzchni rzędu 7 klasy chropowatości, powiększenie 60x.
FIG. 4. View of worn surface in hip joint prosthesis heads, profile of surface of 7th class of roughness, magnification of 60x.

Na podstawie badań mikroskopowych określono, że 10% usuniętych z organizmu główek jest bardzo zużyta (RYS. 4). Pomimo współpracy z bardzo miękkim materiałem jakim jest polietylen zaobserwowano, że zużycie współpracującej części głowy jest bardzo duże, przez co profil chropowatości pozwala zakwalifikować analizowaną powierzchnię do 7 klasy chropowatości (RYS. 5). Obszar powierzchni zużycia występuje na dość dużej powierzchni pozwalającej na określenie zakresu ruchu danej kończyny.

W przypadku 40% badanych główek stwierdzono, iż na współpracującej powierzchni zaobserwowano niewielkie ślady zużycia w postaci drobnych, lecz licznych zarysowań (RYS. 6). Kierunek powstałych rys znajduje się na obwodzie główki, zgodnie z kierunkiem przesuwania się po polietylenie; profil chropowatości pozwala na zakwalifikowanie powierzchni do 8 klasy chropowatości. Przykładowy profil chropowatości powierzchni głów endoprotez stawu biodrowego usuniętych z organizmu przedstawia RYS. 7.



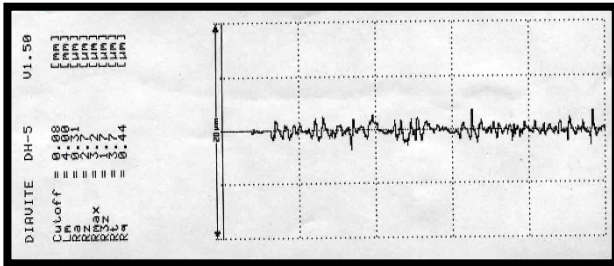
RYS. 5. Profil chropowatości zużytej główki, 7 klasa chropowatości.
FIG. 5. Roughness profile in worn head, 7th class of roughness.



RYS. 6. Widok zużytej powierzchni głowy endoprotez stawu biodrowego, profil powierzchni rzędu 8 klasy chropowatości powiększenie 60x.
FIG. 6. View of worn surface in hip joint prosthesis heads, profile of surface of 8th class of roughness, magnification of 60x.

It has been determined on the basis of microscopic investigations that 10% of the heads removed from the human body is significantly worn (FIG. 4). Despite mating very soft material such as polyethylene it has been observed that wear of mating part of the head is very intensive, thus roughness profile enables qualify the analysed surface as 7th class of roughness (FIG. 5). Area of wear surface occurs on relatively big surface which enables determination of the scope of movement for the limb.

In the case of 40% of the investigated heads on the mating surface some significant signs of wear in the form of tiny but numerous scratches were observed (FIG. 6). The direction of the scratches is around the head circumference, in line with the direction of moving on the polyethylene, roughness profile enables qualification of the surface up to the 8th class of roughness. Example of roughness profile in hip joint prosthesis head surface removed from the human body is presented in FIG. 7.

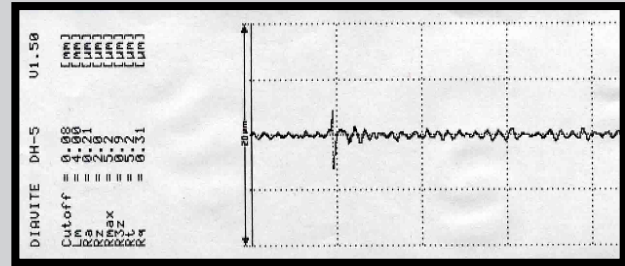


RYS. 7. Profil chropowatości zużytej główki, 8 klasa chropowatości.

FIG. 7. Roughness profile in worn head, 8th class of roughness.

Dla 9 główek usuniętych z organizmu, stanowiących 30% materiału badawczego, zaobserwowano w miejscu współpracy głowy z wkładką nieznaczne, sporadyczne ryski, które podczas analizy profilu powierzchni widoczne są jako pojedynczy gwałtowny „pik” na wykresie profilu chropowatości (RYS. 8).

Dla 20% materiału badawczego, co stanowi 6 główek, nie zaobserwowano widocznych śladów zużycia. Na powierzchni głowy znajdowała się jedynie cienka warstwa substancji organicznej (RYS. 9), po usunięciu której na powierzchni głów nie zaobserwowano śladów zużycia.

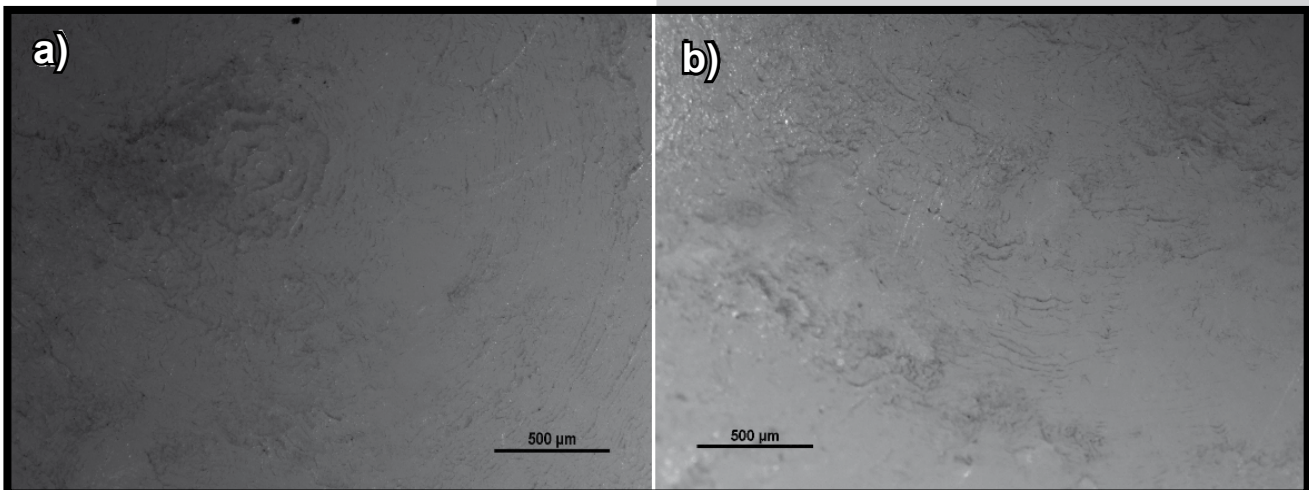


RYS. 8. Profil chropowatości zużytej główki z widocznym 1 zarysowaniem na powierzchni.

FIG. 8. Roughness profile in worn head with visible 1 scratch on the surface.

For 9 heads removed from the human bodies, which constitute 30% of the investigation material, some insignificant sporadic scratches in the place of mating of the head with the insert were observed; they are visible during analysis of the surface profile as single, sharp peak on the chart of roughness profile (FIG. 8).

For 20% of the investigation material, which means 6 heads, no visible signs of wear have been observed. On the surface of the heads only thin layer of an organic substance was found (FIG. 9); after removal of this layer no signs of wear have been observed on the heads surface.



RYS. 9. Widok powierzchni głowy endoprotez stawu biodrowego pokrytej warstwą substancji organicznej, powiększenie 60x.

FIG. 9. View of the surface of hip joint prosthesis head covered with a layer of organic substance, magnification 60x.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że współpracujące w organizmie elementy sztucznego stawu podlegają bardzo złożonym procesom zużycia. Przyjęte metody badawcze umożliwiły dokonanie oceny stanu powierzchni usuniętych z organizmu głów endoprotez. Analiza materiału badawczego pozwala wnioskować, że procesy zużycia metalowych głów współpracujących z UHMWPE można usystematyzować w 4 grupach. W pierwszej zużycie głów jest bardzo duże i występuje na niemal całej powierzchni współpracującej z polietylenową panewką. Do tej grupy zakwalifikować można 3 głowy, co stanowi 10% materiału badawczego, charakteryzującego się 7 klasą chropowatości. W drugiej grupie zużycie powierzchni współpracujących głów widoczne jest w postaci licznych, drobnych zarysowań. W analizowanym materiale badawczym ta grupa zużycia jest najliczniejsza, stanowi bowiem 40% próby badawczej. Profil chropowatości pozwala zakwalifikować tak zużyte głowy do 8 klasy chropowatości.

Conclusions

The conducted investigations revealed that elements mating in artificial joint in human body are subject to a very complex process of wear. The accepted methods of investigations enabled assessment of the surface condition in prosthesis heads removed from the human body. Analysis of the research material enabled conclusions that processes of wear in metal heads mating UHMWPE can be systematized and divided into 4 groups. Wear of heads in first group is very intensive and appears in almost all the surface mating polyethylene acetabulum. This group includes 3 heads, which accounts for 10% of the research material, characterized by 7th class of roughness. Wear of mating surfaces in heads in second group is visible as numerous, tiny scratches. In the analysed research material, this group is the most numerous as it accounts for 40% of the samples. Roughness profile enables such worn heads to qualify among 8th class of roughness.

Kolejną, trzecią grupę obejmującą 30% materiału badawczego stanowią głowy, na powierzchni których zaobserwowano drobne, nieliczne zarysowania. Do ostatniej grupy zakwalifikować można główki, na których nie zaobserwowano śladów zużycia, ta grupa stanowi 20% materiału badawczego. Analiza topografii powierzchni wykazała, że w przypadku głów o największym stopniu zużycia okres współpracy głowy z panewką był diametralnie różny, bowiem jedna głowa usunięta została z organizmu po 6, a kolejne po 9 i 11 latach. Jako czynniki decydujące o szybkości procesu zużycia należy wskazać osobnicze predyspozycje pacjenta, kontrolę ciężaru ciała oraz jego aktywność fizyczną. Należy również zauważyć, że ze względu na stosunkowo niedużą liczebność przyjętego materiału badawczego analiza statystyczna jest mało obiektywna z punktu widzenia metodologicznego.

Another, third group accounts for 30% of research material and encompasses heads where tiny and sparse scratches were observed. Last group includes heads where no marks of wear were observed; this group accounts for 20% of the research material. Analysis of the surface topography revealed that in the case of heads with the highest level of wear the period of the head mating acetabulum was essentially different since one head was removed after 6 years while others after 9 and 11 years. The factors decisive for the wear process intensity include personal predisposition of patients and their control of body weight and physical activeness. It should also be mentioned that due to relatively small amount of the research material a statistical analysis is not entirely objective from the methodological point of view.

Piśmiennictwo

- [1] Gierzyńska-Dolna M.: Biotribologia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [2] Ungethüm M., Winkler-Gniewek W.: Tribologie in der Medizin. Tribologiemessungstechnik 1990. Nr 5.
- [3] Boutin P.: Arthroplastie totale de la hanche par prothese en alumnie frittee, Rev. Chir. Orthop. Reparatrice Appar. Mot. 1972, Vol. 58, No 3.
- [4] Wierzcholski K., Nowowiejski K., Pytko S.: Metoda wyznaczania parametrów biologiczna smarowanego cieczą nienewonowską. Tribologia 1993.
- [5] Będziński R.: Biomechanika Inżynierska Zagadnienia Wybrane, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [6] Boutin P.: Arthroplastie totale de la hanche par prothese en alumnie frittee, Rev. Chir. Orthop. Reparatrice Appar. Mot. 1972, Vol. 58, No 3.

References

- [7] Trachtenbrodt J.: Poliethylen in der Knie – Endoprothetik. Kunststoffe 82 (1992) 5.
- [8] Charnley J. I wsp. Total hip replacement. Sector Publishing Limited, 1971.
- [9] Baleani M., Cristofolini L., Viceconti M.: Endurance testing of hip prostheses: a comparison between the load fixed in ISO 7206 standard and the physiological loads, Clinical Biomechanics 1999, Vol. 14.
- [10] Chmielewski D., Górecki A.: Immunologiczne i mechaniczne aspekty obluzowania endoprotez stawu biodrowego, Materiały II Sympozjum Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna IOP' 99, Białystok 1999.
- [11] Summer D.R., Turner T.M., Igloria R., Urban R.M., Galante J.O.: Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. Journal of Biomechanics 1998, Vol. 31.

BADANIA WPŁYWU CZASU NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POLIETYLENOWYCH PANEWEK ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

EWA KOLCZYK^{1*}, KRZYSZTOF SOB CZYK², JERZY MYALSKI³,
ALICJA BALIN¹

¹ KATEDRA MECHANIKI MATERIAŁÓW,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

² SZPITAL MIEJSKI W SIEMIANOWICACH ŚLĄSKICH

³ KATEDRA TECHNOLOGII STOPÓW METALI I KOMPOZYTÓW,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

* E-MAIL: EWA.KOLCZYK@POLSL.PL

Streszczenie

W pracy badano wpływ czasu na właściwości polietylenowych panewek endoprotez stawu biodrowego. Badaniom poddano oryginalne panewki z wysokocząsteczkowego polietylenu, wyprodukowane w latach od 1991 do 2003. Przeprowadzono pomiar twardości oraz statyczną próbę rozciągania próbek wykonanych z panewek. Stwierdzono niekorzystny wpływ czasu na właściwości mechaniczne panewek polietylenowych. Wraz z upływem czasu wystąpił wzrost twardości i modułu sprężystości E oraz spadek wytrzymałości na rozciąganie R_m polietylenu, z którego wykonane były panewki. Zmiany właściwości mechanicznych polietylenowych panewek mogą prowadzić do kruchej pęknięcia materiału.

Słowa kluczowe: endoproteza, panewka, właściwości mechaniczne, twardość, wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości

[Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 11-15]

Wprowadzenie

Polietylen jest jednym z głównych biomateriałów, który znalazł zastosowanie w chirurgii ortopedycznej. Jest on ważnym elementem endoprotez stosowanych w ortopedii. Swoje powodzenie zawdzięcza rozwojowi alloplastyki stawu biodrowego i kolanowego. Rozwój alloplastyki staje się źródłem wielu badań i prac, które uwzględniają tworzenie nowych materiałów i typów endoprotez. Do najważniejszych kierunków rozwoju endoprotezoplastyki należy poprawa stabilności mocowania endoprotezy i trwałości materiału, z którego jest ona wykonana. Na właściwe funkcjonowanie i trwałość endoprotezy mają wpływ następujące czynniki: cechy geometryczne i materiałowe konstrukcji endoprotezy, technika operacyjna, przebieg rehabilitacji oraz styl życia pacjenta po zabiegu operacyjnym [1,2].

Polietylen, z którego wykonane są panewki, charakteryzuje się małym współczynnikiem tarcia, obojętnością biologiczną i zdolnością do tłumienia drgań. Obok swoich zalet posiada on wiele wad, do których należą: starzenie, niska granica plastyczności, skłonność do pełzania, niska odporność na zużycie ścierne [3-6]. Panewki ulegają z czasem widocznym zmianom w postaci zmiany zabarwienia powierzchni, zmiany kształtu w wyniku trwałych odkształceń (zmniejsza się grubość ścianki), osłabienia przekroju prowadzącego do perforacji i pęknięć (RYS. 1) [3,7]. Inicjowanie pęknięć wiąże się z występowaniem obszarów cyklicznie obciążonych [8].

EXAMINATION OF TIME'S INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE HIP CUP ENDOPROSTHESES

EWA KOLCZYK^{1*}, KRZYSZTOF SOB CZYK², JERZY MYALSKI³,
ALICJA BALIN¹

¹ DEPARTMENT OF MATERIALS MECHANICS,
SILESIA N UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

² MUNICIPAL HOSPITAL IN SIEMIANOWICE ŚLĄSKIE

³ DEPARTMENT OF TECHNOLOGY OF METALS ALLOYS
AND COMPOSITES,

SILESIA N UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

* E-MAIL: EWA.KOLCZYK@POLSL.PL

Abstract

The paper refers to the study of the influence of time on the properties of polyethylene hip joint cups. Original cups made of a high-molecular-weight polyethylene, produced in the years 1991-2003, were used for the study. Hardness measurement and a static tensile test of cup specimens were carried out. A disadvantageous impact of time upon the polyethylene cups' mechanical properties was observed. Over time, an increase in hardness and elasticity modulus E was observed coupled with a decrease in tensile strength R_m of the polyethylene of which the cups were made. Changes in the polyethylene cups' mechanical properties may lead to material's brittle cracking.

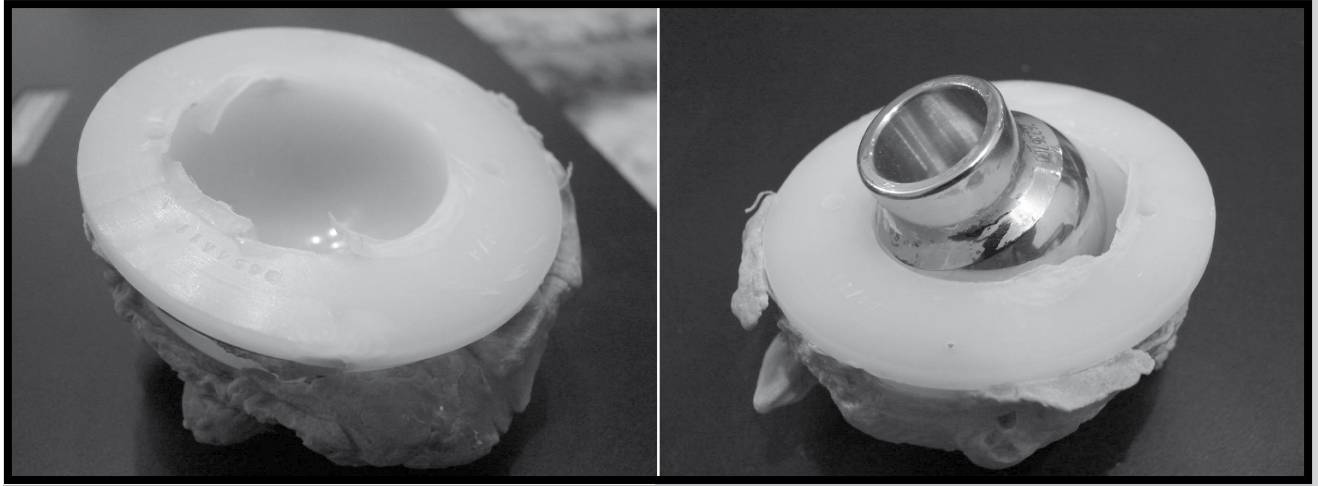
Keywords: endoprosthesis, cup, mechanical properties, hardness, tensile strength, elasticity modulus

[Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 11-15]

Introduction

Polyethylene belongs to crucial biomaterials applied in orthopedic surgery. It constitutes an important component of endoprostheses used in orthopedics. Polyethylene's popularity is connected with the development of hip joint and knee joint alloplasty. The development of alloplasty is becoming a source of many studies and works aiming at the creation of new materials and new types of endoprostheses. One of the most important roles of endoprosthesis-plasty is stable fixing of an endoprosthesis and durability of the material it is made of. Appropriate operation and durability of an endoprosthesis are influenced by the following factors: geometric and material-related features of endoprosthesis's structure, surgical technique, the rehabilitation procedures and the patient's lifestyle following a surgery [1,2].

The polyethylene of which endoprosthesis cups are made is characterized by a low friction coefficient, biological inertness and vibration dumping capacity. Apart from its advantages, it has many disadvantages, such as: ageing, low yield point, susceptibility to creeping, low resistance to abrasive wear [3-6]. Over time, the cups undergo visible changes in the surface colour and in shape, the latter resulting from permanent deformations (wall's thickness decreases). Their cross-section weakens, thus leading to perforations and cracking (FIG.1) [3,7]. Crack initiation is associated with the occurrence of cyclically loaded areas [8].



RYS. 1. Polietylenowa panewka z fragmentami cementu kostnego po 10-letnim okresie użytkowania z widocznymi efektami zużycia trybologicznego, odkształcenia plastycznego i pęknięcia.

FIG. 1. Polyethylene cup with bone cement fragments after a 10-year operation period with visible effects of tribological wear, plastic deformation and cracking.

Samo powstawanie pęknięcia zależy od sztywności kości, wielkości siły zadanej przy mocowaniu panewki i jej rozmiaru (stosowanie panewek za dużych zwiększa ryzyko powstawania pęknięć) [9].

Do głównych czynników niszczących, którym podlegają panewki, należy zaliczyć czynniki mechaniczne, strukturalne i biologiczne. Na obłuzowanie panewek duży wpływ ma stan strukturalny polimeru, który ze zwiększeniem okresu użytkowania implantu ulega zmianie. Polietylen jest liniowym, semikrystalicznym polimerem o wysokiej gęstości UHMWPE zawierającym kryształy lamelarne i między nimi strefę amorficzną. Wraz ze wzrostem okresu użytkowania implantu stopień krystaliczności polietylenu wzrasta, gdyż ulega on w organizmie człowieka utlenieniu. Wzrost ten może również nastąpić na drodze „wypłukiwania” z materiału fazy amorficznej i względnego wzrostu fazy krystalicznej polimeru. Powoduje to większą kruchość materiału i z tego powodu szybsze zużycie mechaniczne połączone ze złamaniem i rozkawałkowaniem elementu. Zmiana struktury krystalicznej polietylenu następuje również pod wpływem działania czynników biologicznych [10-13].

Obłuzowanie biologiczne jest wynikiem szkodliwego działania czynników ściernych i uwalnianych z powierzchni panewki cząsteczek polietylenu. Uwolnione drobiny polietylenu, podobnie jak i cząsteczki cementu, dostają się do tkanek otaczających staw, wywołując obronne odczyny komórkowe. Obronne działanie tych komórek prowadzi do resorpcji tkanki kostnej, prowadząc do osteolizy. W konsekwencji dochodzi do aseptycznego obłuzowania i pęknięć protezy [4,7,8,10]. Właściwości polietylenu zależą od wielu czynników. Jednym z nich jest wpływ sterylizacji promieniami gamma. Promieniowanie gamma powoduje utlenienie polietylenu, co skutkuje sieciowaniem polimeru, powodując wzrost jego stopnia krystaliczności. Wiąże się to ze zmniejszeniem właściwości wytrzymałościowych polietylenu. Objawów tych nie zaobserwowano przy sterylizacji tlenkiem etylenu [7,14]. Im większa dawka promieniowania gamma, tym obserwuje się większy wzrost twardości i modułu sprężystości polietylenu, co tłumaczy się znacznym stopniem usieciowania polimeru [5,15]. W pracy [15] stwierdzono, iż ze wzrostem twardości wiąże się większa odporność na zużycie trybologiczne. Szczątki zużycia polietylenu były mniejsze po napromieniowaniu promieniami gamma niż przed napromieniowaniem. Zmniejszenie ilości powstających szczątków jest ważne z uwagi na problem osteolizy i pęknięć implantów biodrowych [16].

The formation of a crack itself depends on the bone stiffness, the force used while fixing the cup and the cup size (application of too big cups increases the risk of cracking) [9].

The main destructive factors the cups are subject to include mechanical, structural and biological factors.

The structure condition of the polymer, which undergoes changes during implant's operation period, leads to loosening the endoprotheses cups. Polyethylene is a linear, semi-crystalline polymer with a high UHMWPE density, containing lamellar crystals and an amorphous zone between them. The degree of polyethylene's crystallinity increases gradually as the implant's usage time increases, as polyethylene undergoes oxidation in human organism. Such an increase may also occur as a result of rinsing the amorphous phase out from the material and a relative growth in the polymer crystalline phase. This causes higher brittleness of the material and thus, faster mechanical wear accompanied by breaking and falling apart “rolling up” of the component. Changes in the polyethylene crystalline structure also occur under the influence of biological factors [10-13].

Biological loosening is a result of a harmful action of friction factors and polyethylene molecules released from the cup's surface. The released polyethylene molecules, similarly to cement molecules, penetrate the tissues surrounding a joint, inducing cellular defence reactions. The defensive action of the cells results in osseous tissue resorption, which in turn leads to osteolysis. As a consequence, aseptic loosening and cracking of the prosthesis take place [4,7,8,10].

The properties of polyethylene depend on many factors, one of them being the influence of gamma-ray sterilization. Gamma radiation causes polyethylene's oxidation, which results in polymer cross-linking and enhancement of its crystallinity degree. This is connected with worsening of polyethylene's strength-related properties. Such symptoms have not been observed during ethylene oxide sterilization [7,14]. The bigger the gamma radiation dose, the higher the increase in polyethylene hardness and elasticity modulus, which is accounted for by a considerable degree of polymer cross-linking [5,15]. It was found in paper [15] that an increase in hardness is associated with higher resistance to tribological wear. After gamma-ray irradiation, the remains of polyethylene wear were smaller than before irradiation. A reduction of the number of the remains is important due to the osteolysis problem and cracking of hip joints [16].

W stawie biodrowym, w którym występują dwa podstawowe węzły trybologiczne, obserwuje się duże przemieszczenia, opory tarcia i procesy zużycia. Pierwszy proces zużycia zachodzi w wyniku tarcia podczas ruchów sztucznego stawu, powodując wycieranie i odrywanie się cząstek polietylenu. Drugi, to wynik tarcia związanego z ruchem i cyklicznym obciążeniem powierzchni nośnej panewki podczas chodu. Doprowadza to do powstawania pęknięć podpowierzchniowych i szczelin, złuszczenia, deformacji, odkształcenia i w konsekwencji obłuzowania całej panewki [7].

Do czynników inicjujących mechaniczne uszkodzenie endoprotezy zalicza się niedostatecznie dobre zamocowanie, zastosowanie przestarzałej techniki cementowania, nieprawidłowe ustawienie i scentrowanie główki endoprotezy w stosunku do panewki [4]. Kąt ułożenia panewki jest bardzo ważnym czynnikiem aseptycznych obłuzowań. Właściwe ułożenie panewki powinno odbyć się pod kątem 45° – $50,5^{\circ}$. Bardzo ważna jest również grubość warstwy cementu, która powinna wynosić od 2 do 3 lub 4 mm [17]. Nieprawidłowości te prowadzą do zużycia materiałowego, koncentracji naprężeń ściskających, powodując zużycie tarciowo-ścierne [4].

Proces zniszczenia panewek zachodzi w wyniku wielu zjawisk, a czynnikiem, który odgrywa najważniejszą rolę podczas ich użytkowania jest czas. W związku z tym, celem artykułu jest zbadanie, w jaki sposób czas wpływa na właściwości mechaniczne panewek polietylenowych.

Materiał i metodyka badań

Badaniom zostały poddane oryginalne panewki z wysokocząsteczkowego polietylenu, które nie zostały wykorzystane do implantacji. Zbadano jedenaście panewek wyprodukowanych przez firmę Aesculap i Keramed w latach 1991-1993, 1995, 1997 i 2002-2003. Producentem większości panewek, które wykorzystano do badań była firma Aesculap, a zatem: po jednej panewce z roku 1991, 1992 i 1995 oraz po dwie panewki z roku 1993, 1997, 2003. Badania uzupełniono o dwie panewki wyprodukowane przez firmę Keramed w latach 2002 i 2003. Panewki z 1991 i 1992 roku (firmy Aesculap) poddano tylko próbie twardości, gdyż uległy one zniszczeniu podczas przygotowania z nich próbek do dalszych badań.

Przeprowadzono pomiar twardości na płaskich przekrojach panewek oraz statyczną próbę rozciągania specjalnie przygotowanych próbek w kształcie pierścieni. Próbie twardości przeprowadzono na urządzeniu HK465 firmy Heckernt metodą Brinella przy obciążeniu 135N. Wgłębnikiem była kulka stalowa o średnicy 5 mm.

Statyczną próbę rozciągania pierścieni wyciętych z panewek przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 4469, stosując prędkość rozciągania 50 mm/min. Wewnątrz próbek w kształcie pierścieni umieszczono dzielony metalowy krążek połączony z odpowiednio przygotowanymi uchwytami metalowymi. Takie zamocowanie próbek zapewniło ich równomierne rozciąganie. Sposób rozciągania pierścieni pokazano na RYS. 2.

In the hip joint, where two basic tribological couples are located, significant dislocations are observed, accompanied by friction resistance and wear processes. The first wear process occurs as a result of friction during the artificial joint's movement, causing wear-out and tear-out of polyethylene molecules. Another wear process is a result of friction connected with movement and cyclic loading of the cup's bearing surface during walking. This leads to crack and gaps formation in the subsurface as well as to peeling off, deformation and consequently, to loosening of the whole cup [7].

Among the factors initiating endoprosthesis' mechanical damage, there are: insufficiently strong fixing, application of an obsolete cementing technique, incorrect positioning and alignment of the endoprosthesis head against the cup [4]. The cup's positioning angle is a very important factor of aseptic loosening. The cup's appropriate positioning should have a 45° – $50,5^{\circ}$ angle. Another significant issue is the thickness of the cement layer, which should be between 2 and 3 or 4 mm [17]. These irregularities lead to material wear and concentration of compressive stresses, thus causing friction and abrasive wear [4].

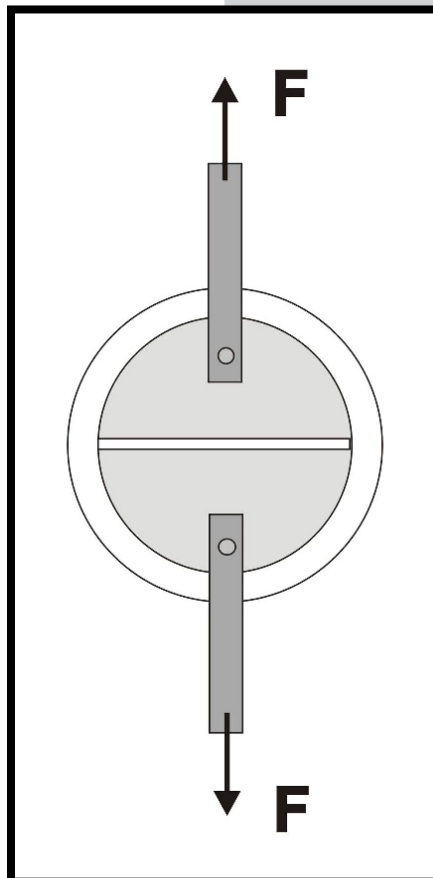
The process of cups' wear takes place as a result of a number of phenomena, while the factor that plays a crucial role here is time. Therefore, the aim of this paper is to study the way in which the elapse of time affects the mechanical properties of polyethylene cups.

Material and research methodology

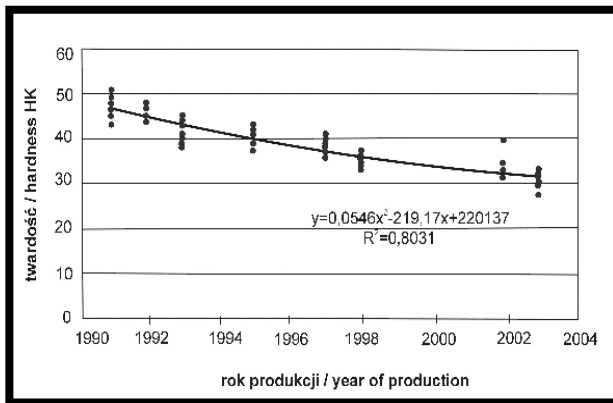
Original cups made of high-molecular-weight polyethylene which weren't used for implantation were tested in this study. Eleven cups were tested. They were produced by Aesculap and by Keramed in the years 1991-1993, 1995 and 1997 and in 2002-2003. More of this cups which were used in this study were produced by Aesculap. One cup in the years 1991, 1992 and 1995, two cups in the years 1993, 1997, 2003. Examinations were completed with two cups, which were produced in the years 2002 and 2003 by Keramed. On cups produced in the years 1991 and 1992 (by Aesculap) only the hardness test was carried out because they were damaged during preparation the specimens for further tests.

Hardness measurement on cups' plane sections and a static tensile test were performed for specially prepared specimens in the form of rings. The hardness test was carried out using Heckernt's HK465 device, via Brinell method, at a load of 135N. A steel globule, 5 mm diameter, was used as an indenter.

A static test of tensioning of the rings cut out off from the cups was performed on Instron 4469 testing machine, with applying the tension rate of 50 mm/min. A metal disc sectional was placed inside the ring specimens, fixed by means of previously prepared metal holders. Such fixing of the specimens ensured uniform tension. The method of rings' tensioning is illustrated in FIG. 2.

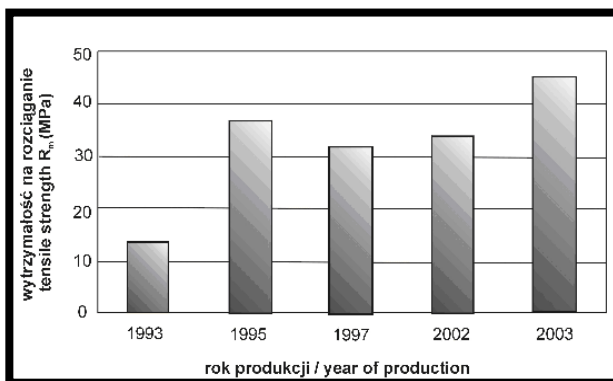


RYS. 2. Schemat rozciągania pierścieni wyciętych z panewek.
FIG. 2. Diagram of tensioning of rings cut out from the cups.



RYS. 3. Wykres zmiany twardości HK panewek w zależności od roku produkcji.

FIG. 3. Diagram of cups' hardness (HK) changes depending on the year of production.

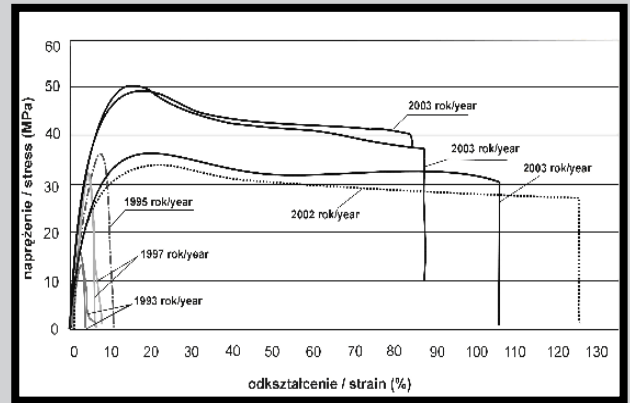


RYS. 5. Wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m polietylenu w zależności od roku produkcji panewek.

FIG. 5. Values of polyethylene tensile strength R_m depending on the cups' year of production.

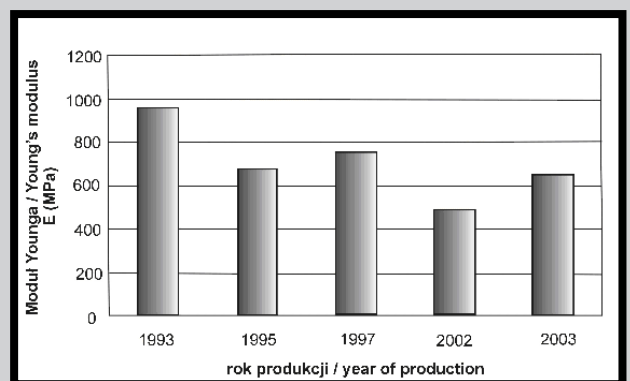
Otrzymane wyniki badań twardości przedstawiono na RYS. 3. Na ich podstawie można stwierdzić, iż w miarę upływu czasu panewki zwiększają swoją twardość. Uzyskane wyniki są zbliżone z wynikami badania twardości panewek prezentowanymi w pracy [18], w której stwierdzono wzrost twardości panewek po próbie sztucznego starzenia wywołanego długotrwałym oddziaływaniem podwyższonej temperatury, a także po działaniu na panewki promieni rentgenowskich w dawkach odpowiadających wielokrotności średniej dawki stosowanej podczas prześwietlenia pacjenta. Efektem tego zjawiska jest spadek właściwości plastycznych polietylenu wraz z upływem czasu, co wiąże się z jego większą skłonnością do kruchego pęknięcia.

Wyniki ze statycznej próby rozciągania próbek przygotowanych z panewek przedstawiono na RYS. 4, 5 i 6. Na podstawie krzywych rozciągania (RYS. 4) można stwierdzić, że próbki wykonane z panewek wyprodukowanych w 2002 i 2003 roku ulegają dużym odkształceniom plastycznym, wykazując zdolność do płynięcia. Próbki z pozostałych panewek zachowują się jak ciało kruche. Występujące odkształcenia są bardzo małe i sprężyste. Najstarszy badany materiał wykazuje najniższą wartość wytrzymałości na rozciąganie $R_m=13,42$ MPa (RYS. 5). Największą wartość wytrzymałości na rozciąganie charakteryzują się próbki z 2003 roku, dla których średnia wartość R_m wynosi 44,97 MPa. Jednocześnie próbki te wykazały zdolność do dużych odkształceń plastycznych (RYS. 4).



RYS. 4. Przykładowe krzywe rozciągania pierścieni wykonanych z panewek.

FIG. 4. Examples of tensile curves of rings made out of cups.



RYS. 6. Wartości modułu Younga E polietylenu w zależności od roku produkcji panewek.

FIG. 6. Values of polyethylene's Young's (E) modulus depending on the cups' year of production.

The results of hardness examination are presented in a diagram in FIG. 3. Based on the diagram, a conclusion can be drawn that the cups increase their hardness over time. The obtained results coincide with the results of the cups hardness study presented in paper [18]. It was noticed that hardness of the cups increased after an attempt of artificial ageing induced by a long-term action of an elevated temperature, as well as after X-ray irradiation of the endoprosthesis cups with doses corresponding to a multiply average dose applied during a patient's X-ray. The effect of this phenomenon is deterioration of polyethylene plastic properties over time, which is associated with its higher susceptibility to brittle cracking.

The results of the static tensile test for specimens made out of endoprosthesis cups are presented in FIG. 4, 5 and 6. Based on the tensile curves (FIG. 4), it can be assumed that the specimens made out of cups produced in the years 2002 and 2003 undergo considerable plastic deformations, demonstrating susceptibility to plastic flow. The specimens of other cups behave like a brittle body. The observed deformations are very small and elastic. The oldest material has the lowest $R_m=13.42$ MPa (FIG. 5). The specimen of 2003 is characterized by the highest value of tensile strength, for which average value of R_m amounts to 44.97 MPa. Simultaneously, this specimen has revealed susceptibility to substantial plastic deformations (FIG. 4).

Z porównania wartości modułów Younga E wynika, iż największą wartością modułu E charakteryzuje się polietylen z 1993 roku. Jako materiał najstarszy stał się on z upływem czasu bardziej twardy i kruchy. Z kolei polietylen nowszych panewek wykazuje niższe wartości modułu Younga E, gdyż panewki te nie utraciły jeszcze swoich właściwości plastycznych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych polietylenowych panewek stwierdzono, iż wraz z upływem czasu następuje:

- wzrost twardości polietylenowych panewek,
- utrata właściwości plastycznych polietylenu,
- wzrost wartości modułu Younga E polietylenu.

Niekorzystne zmiany wraz z upływem czasu badanych charakterystyk mechanicznych polietylenu mogą być przyczyną skłonności materiału do kruchego pęknięcia. Efektem tego mogą być obłuzowania panewek prowadzące do zmniejszenia trwałości sztucznego stawu biodrowego.

The comparison of Young's moduli (E), shows that the polyethylene produced in 1993 has the highest modulus value. Being the oldest material, it became harder and more brittle over time. The polyethylene in less mature cups has lower values of Young's modulus (E), because these cups have not yet lost their plastic properties.

Conclusions

Based on the studies of polyethylene cups' mechanical properties, the following phenomena were observed to take place over time:

- an increase in polyethylene cups' hardness,
- a loss of polyethylene plastic properties,
- an increase of polyethylene's Young's modulus (E).

The disadvantageous changes of polyethylene mechanical properties over time may be the reason for the material's susceptibility to brittle cracking. In consequence, loosening of the cups may occur, leading to worsened durability of an artificial hip joint.

Piśmiennictwo

- [1] M. Gierzyńska-Dolna: Rola procesów tribologicznych w utracie stabilności endoprotez, *Biomechanika w Implantologii* 2001, 75-80.
- [2] R. Będziński: *Biomechanika Inżynierska, Zagadnienia wybrane*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [3] J. Okrajni, J. Myalski, J. Toborek, J. Cybo, P. Duda: Prognozowanie zmian właściwości polietylenowej komponenty panewkowej endoprotezy stawu biodrowego, *Materiały II Sympozjum Biomechanika w Implantologii* 29, Katowice 1999, 128-133.
- [4] R. Kreczko, P. Małydyk, Z. Orłoś: Niektóre aspekty aseptycznych obłuzowań totalnych endoprotez stawu biodrowego, *Materiały III Sympozjum Biomechanika w Implantologii* 32, Katowice 2001, 93-102.
- [5] P. Duda, K. Czaja, J. Cybo, J. Okrajni, J. Myalski: Właściwości materiału panewek endoprotez w funkcji parametrów wewnętrznej budowy chirulenu poddanego odkształceniu i sterylizacji, *Materiały III Sympozjum Biomechanika w Implantologii* 32, Katowice 2001, 62-65.
- [6] E. Kolczyk, K. Sobczyk, J. Myalski, A. Balin: Wpływ czasu na utratę właściwości użytkowych polietylenowych panewek endoprotez stawu biodrowego, *Zeszyty naukowe Aktualne problemy biomechaniki* 1, Gliwice 2007, 115-119.
- [7] J. Otfinowski, A. Pawelec: Powikłania allplastyki stawu biodrowego związane z zastosowaniem polietylenu jako elementu endoprotezy, *Sympozjum Biomechanika w Implantologii*, Katowice 1997, 119-124.
- [8] M. Birman, P. Noble, M. Conditt, S. Li, K. Mathis: Cracking and impingement in Ultra-High-Molecular-Weight polyethylene acetabular liners, *The Journal of Arthroplasty*, Vol. 20 No. 7 Suppl. 3, 2005, 87-9.
- [9] Y. Kim, J. Callaghan, T. Brown: Fracture of acetabulum during insertion of an oversized hemispherical component, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 1995, 111-117.
- [10] W. Shi, H. Dong, T. Bell: Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation treated Ti6Al4V, *Material Science and Engineering A291*, (2000), 27-36.

References

- [11] A. Pawelec, J. Otfinowski: Niejednorodna struktura wewnętrzna polietylenu jako źródło powikłań alloplastyki stawu biodrowego, *Sympozjum Biomechanika w Implantologii*, Katowice 1997, 125-128.
- [12] J. Toborek, J. Okrajni, Z. Gajda, J. Cybo: Mechaniczne uwarunkowania trwałości polietylenowej panewki w całkowitej endoprotezoplastyce stawu biodrowego, *Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol.* 65(3) 2000, 249-254.
- [13] Otfinowski J., Pawelec A.: Zmiany krystaliczności polietylenu w usuniętych panewkach endoprotez Wellera. *Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol.*, 1994, s.283-286.
- [14] D. Kusz, P. Wojciechowska, A. Sikora: Możliwości radiologicznej oceny zużywania się komponenty polietylenowej w totalnej alloplastyce stawu biodrowego, *Materiały III Sympozjum Biomechanika w Implantologii* 32, Katowice 2001, 116-119.
- [15] J. Cybo, J. Maszybrocka, P. Duda: Zmiany właściwości mikromechanicznych polietylenu panewek endoprotez w wyniku kształtowania polimeru przez wstępny zgniot i napromieniowanie wiązką elektronów, *XI Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn*, *Mechanika z.6-M* Wyd. Politechniki Krakowskiej, 2006, 127-130.
- [16] S. Affanato, G. Bersaglia, M. Rocchi, P. Tadei, C. Fagnano, A. Toni: Wear behaviour of cross-linked polyethylene assessed in vitro under severe conditions, *Biomaterials* 26, (2005), 3259-3267.
- [17] M. Faris, M. Ritter, E. Keating, A. Thong, K. Davis, J. Meding: The cemented all-polyethylene acetabular cup: Factors affecting survival with emphasis on the integrated polyethylene spacer, *The Journal of Arthroplasty* 2, (2006), 191-198.
- [18] J. Toborek, J. Myalski, J. Okrajni, Z. Gajda, P. Duda: Badania doświadczalne in vitro zmian twardości polietylenowych panewek endoprotez pod wpływem starzenia i oddziaływania promieni rentgenowskich, *Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol.* 65(4) 2000, 431-437.

NANOKOMPOZYTY POLI(METAKRYLANU METYLU) OTRZYMANE W POLIMERYZACJI BLOKOWEJ I SUSPENSyjNEJ

JADWIGA LASKA^{1*}, MARTA BŁAŻEWICZ¹, AGNIESZKA FITAŁ¹,
EWA CICHY¹, MAŁGORZATA MARTOWICZ²

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

² PAŃSTWOWA WYŻSZA SZKOŁA ZAWODOWA W TARNOWIE,
INSTYTUT MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY,
UL. MICKIEWICZA 8, 33-100 TARNÓW

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

Streszczenie

Przeprowadzono polimeryzację metakrylanu metylu (MMA) w obecności nanocząstek, w wyniku której otrzymano nanokompozyty poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Jako nanododatki do polimeryzacji zostały użyte nanocząstki montmorylonitu (MMT) oraz nanorurki węglowe jednościenne i wielościenne funkcjonalizowane grupami OH (odpowiednio SWCNT i OH-MWCNT). Zastosowano dwie metody polimeryzacji: blokową i suspensyjną. Otrzymane nanokompozyty zostały scharakteryzowane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii FTIR oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a ich właściwości porównane. Zbadano także odporność termiczną oraz niektóre właściwości mechaniczne.

Słowa kluczowe: poli(metakrylan metylu), nanokompozyty, polimeryzacja suspensyjna, polimeryzacja blokowa

[Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 16-22]

Wprowadzenie

Bardzo intensywne badania w zakresie nanomateriałów zaowocowały w ostatnich kilkunastu latach opracowaniem nowych materiałów. Najwięcej uwagi poświęcono materiałom nanokompozytowym zawierającym nanowłókna lub nanocząstki rozproszone w matrycy polimerowej. Nanokompozyty, w porównaniu do czystych materiałów polimerowych oraz konwencjonalnych kompozytów, wykazują na ogół lepsze właściwości mechaniczne i termiczne, charakteryzują się mniejszą przenikalnością gazów i cieczy oraz wyższą odpornością chemiczną. Unikalne właściwości nanokompozytów są także wykorzystywane przy opracowywaniu nowych materiałów dla medycyny (biomateriałów) [1].

Poli(metakrylan metylu) jest dość powszechnie używany w ortopedii i protetyce dentystycznej z powodu jego biokompatybilności, przezroczystości, odporności na działanie wody, łatwości syntezy oraz możliwości wielokrotnego polerowania [2-4]. Jednym z najważniejszych zastosowań PMMA jest użycie go jako cementu, wypełniacza ubytków kości. Pomimo pewnej toksyczności składników wyjściowych i stosunkowo dużego ciepła uwalnianego podczas egzotermicznej reakcji ich wiązania w obszarze kontaktu cement – kość, cementy PMMA są uważane za biogodne. Jednakże poważnym mankamentem cementów PMMA jest ich kruchość (odporność na pękanie cementu PMMA jest bardzo niska, około 1,2 MPa·m²), co związane jest z koniecznością powtarzania zabiegu chirurgicznego i wymusza intensyfikację badań nad przyczynami pęknięcia oraz możliwościami ulepszenia materiału [5-7].

POLY(METHYL METHACRYLATE) NANOCOMPOSITES OBTAINED BY SUSPENSION AND BLOCK POLYMERIZATION

JADWIGA LASKA^{1*}, MARTA BŁAŻEWICZ¹, AGNIESZKA FITAŁ¹,
EWA CICHY¹, MAŁGORZATA MARTOWICZ²

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

² HIGHER VOCATIONAL SCHOOL IN TARNÓW,
MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES DEPARTMENT,
UL. MICKIEWICZA 8, 33-100 TARNÓW, POLAND

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

Abstract

Polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of nanoparticles was performed and nanocomposites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) were produced. Nanoclay (MMT), single-wall and OH-functionalized multi-wall carbon nanotubes (SWCNT and OH-MWCNT, respectively) were applied as nanoadditives. Two methods of polymerization, block and suspension polymerization, were used, and properties of the obtained composites were compared. The samples were characterized with scanning electron microscopy (SEM), FTIR spectroscopy and x-ray diffraction (XRD). Thermal and mechanical behavior of the compositions was investigated.

Keywords: poly(methyl methacrylate), nanocomposites, suspension polymerization, block polymerization

[Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 16-22]

Introduction

During the last several years the research on nanomaterials has erupted with new materials. The most intensely investigated are nanocomposites containing polymer matrices and nanofibers or nanoparticles. Comparing with pure polymers and traditional composites, nanocomposites usually have better mechanical and thermal properties, lower gas and liquids permeability and high chemical resistance. As the properties of nanocomposites are usually unique they also make their way to biomaterials [1].

Poly(methyl methacrylate) is commonly applied in orthopedics and prosthodontics due to its biocompatibility, transparency, resistance to water, easiness of synthesis, and the capability of repeated polishing [2-4]. The most important application of PMMA are bone cements. Although the reaction mixture consists of toxic ingredients and the heat of exothermic reactions cement–bone bonding is relatively high, PMMA cements show high biocompatibility. Unfortunately, one of the disadvantages of PMMA cements is their brittleness, (crack resistance of PMMA's cement is very low, ca. 1.2 MPa·m²). Hence, quite often, repeated surgery by reason of cement cracking is necessary and further research toward properties improvement is expected [5-7].

Many different attempts have been made to improve the properties of PMMA, such as reinforcement with carbon [8,9], polymer [10] or metal fibers or glass beads, hydroxyapatite [11], montmorillonite [12,13], silicates [14-16], and silsesquioxanes [17]. Recently, clay was found to reinforce polymers due to the exfoliation of the clay layers with the polymer.

W celu polepszenia właściwości PMMA podjęto wiele prób, takich jak wzmacnianie włóknami węglowymi [8,9], polimerowymi [10], metalowymi lub poprzez dodatek perełek szklanych, hydroksyapatytu [11], montmorylonitu [12,13], krzemianów [14-16] i silseskwioksanów [17]. W ostatnich latach odkryto, iż glinokrzemiany charakteryzujące się strukturą warstwową mogą ulegać eksfoliacji polimerem i stanowić dla niego fazę wzmacniającą. Proces eksfoliacji prowadzi do silniejszego wzajemnego oddziaływania międzyfazowego pomiędzy polimerem i warstwą glinokrzemianu zmieniając znacząco sztywność oraz moduł Younga materiału [4, 18, 19].

Intensywne badania nad nanorurkami węglowymi trwają od 1991 roku, a pierwsze zastosowanie w nanokompozytach polimerowych znalazły w 1994r. Ze względu na dużą elastyczność, małą gęstość i unikalną geometrię, nanorurki węglowe są uważane jako doskonałe nanowypełniacze dla kompozytów polimerowych szerokiego stosowania (wielofunkcyjnych) [20-22].

W niniejszej pracy, w celu polepszenia właściwości PMMA, nanocząstki glinokrzemianów oraz nanorurki węglowe zostały wprowadzone do polimeru podczas polimeryzacji. Zastosowano nanomontmorylonit wyodrębniony z bentonitu metodą sedymentacji i wirowania oraz nanorurki węglowe jednościenne i wielościenne modyfikowane na powierzchni grupami hydroksylowymi. Głównym celem badań było otrzymanie nanokompozytów, który zrealizowano poprzez zastosowanie dodatków o wymiarach nano oraz takich warunków otrzymywania, by nanododatek był rozproszony w matrycy polimeru na poziomie cząsteczkowym. Stąd nanocząstki wprowadzane były do matrycy PMMA podczas polimeryzacji. Przeprowadzono dwa rodzaje polimeryzacji - polimeryzację suspensyjną i blokową.

Materialy i metody

Metakrylan metylu (MMA), poli(alkohol winylowy) (PVA) jako stabilizator zawiesiny oraz nadtlenuk benzoilu (BPO) jako inicjator polimeryzacji zostały zakupione w firmie Fluka. Rozpuszczalniki i inne stosowane odczynniki chemiczne wyprodukowano w POCH (Polska). Jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe zakupiono z firmy NanoCraft Inc. Wielościenne nanorurki węglowe modyfikowano poprzez wprowadzenie grup -OH na powierzchnię w wyniku działania kwasu siarkowego i azotowego. Nanocząstki Na⁺montmorylonitu wyodrębniono z bentonitu (złoża Jelesowy Potok, Słowacja) w wyniku wielostopniowej procedury: a) ziarna o wymiarach $\leq 2 \mu\text{m}$ były oddzielane z bentonitu poprzez wielokrotną sedymentację z zawiesiny wodnej; b) zastosowano dodatek NaCl w celu wymiany kationów Ca²⁺ kationami Na⁺; c) otrzymane zawiesiny Na⁺MMT (wielkość ziaren $\leq 2 \mu\text{m}$) odwirowywano z szybkością 3500 obrotów na minutę; d) po wysuszeniu proszek Na⁺MMT mielono trzy razy po 2 minuty w młynku wibracyjnym.

Otrzymane kompozyty charakteryzowano przy użyciu mikroskopu optycznego (Olympus IX71), skaningowego mikroskopu elektronowego (JEOL Model JSM – 5400), analizy EDAX (Oxford Instruments LINK ISIS), spektroskopii w podczerwieni (BIORAD type FTS 60V) i dyfraktometrii rentgenowskiej (Philips X-ray dyfraktometr X'Pert System, CuK α).

Właściwości mechaniczne były badane przy użyciu aparatu Zwick & Rockel. Analiza termiczna wykonana była z użyciem aparatu STA - SDT 2960 TA-Instruments.

Wyniki i dyskusja

Kompozyty poli(metakrylanu metylu) z nanocząstkami Na⁺MMT oraz jednościnnymi i wielościnnymi nanorurkami węglowymi otrzymywane były poprzez polimeryzację suspensyjną i blokową z metakrylanu metylu w obecności nanocząstek.

The process leads to stronger interfacial interaction between the polymer and the clay layers changing significantly its stiffness and modulus [4, 18, 19].

Carbon nanotubes have been studied intensively since 1991 and applied in polymer nanocomposites in 1994. They show high flexibility, low mass density and large aspect ratio, and are considered as excellent nanofillers for multifunctional polymer composites [20-22].

In our research, to improve the properties of PMMA, we introduced nanoclay particles and carbon nanotubes to the polymer during the polymerization reaction. Montmorillonite (nanoclay) in the form of nanoparticles was separated from bentonite through sedimentation-centrifugation method. Singlewall and multiwall OH-modified carbon nanotubes were applied. The main goal of the research was to obtain nanocomposites through an addition of an additive in the form of nanoparticles to a polymer matrix *via* process enabling mixing the two components on the molecular level. Hence, the nanoparticles were introduced into the PMMA matrix during the polymerization. Two kinds of polymerization were investigated, namely, suspension and block polymerization.

Materials and methods

Methyl methacrylate (MMA), poly(vinyl alcohol) (PVA) as a suspension stabilizer, and benzoyl peroxide (BPO) as an initiator of polymerization were purchased from Fluka. Solvents and other common chemicals were purchased from POCH (Poland). Single- and multiwall nanotubes were purchased from NanoCraft Inc. The multiwall nanotubes were modified by introducing -OH groups on the surface through immersion in sulfuric and nitric acid. Nanoparticles of Na⁺montmorillonite were obtained from bentonite (Jelesowy Potok deposit, Slovakia) by multi-step procedure: a) $\leq 2 \mu\text{m}$ grains were separated from bentonite by multiple sedimentation of the larger particles from water suspension, b) NaCl was added to exchange Ca²⁺ cations with Na⁺, c) the obtained suspension of Na⁺MMT (grain size $\leq 2 \mu\text{m}$) was centrifugated with the rate 3500 rpm, d) after drying the Na⁺MMT powder was grinded three times for 2 mins. in vibratory mill.

The obtained composites and other samples were characterized with optical microscopy (Olympus IX71), scanning electron microscopy (JEOL Model JSM-5400), EDAX analysis (Oxford Instruments LINK ISIS), FTIR spectroscopy (BIORAD type FTS 60V), and XRD analysis (Philips X-ray diffractometer X'Pert System, CuK α).

Mechanical properties were investigated using Zwick & Rockel apparatus. Thermal analysis was done with the use of the STA - SDT 2960 TA-Instruments apparatus.

Results and Discussion

Composites of poly(methyl methacrylate) with nanoparticles of Na⁺MMT and singlewall or multiwall nanotubes were obtained by suspension and block polymerization of methyl methacrylate in the presence of nanoparticles.

Suspension polymerization was performed in a three-neck round-bottom flask equipped with a reflux condenser, a thermometer and a magnetic stirrer. 150 ml of distilled water and 0.08 g of PVA were placed in the flask and warmed up to 30°C until PVA was dissolved. Separately, mixtures of 20 g MMA with various amounts of nanoparticles of MMT or CNT were prepared. MMT amounts were calculated as 0.2 to 2 wt% of the amount of MMA. CNTs were added in amount of 0.05-0.5 wt%. The nanoparticles were dispersed in the monomer by ultrasonication at room temperature for 1 hr. The solution of PVA was cooled to the room temperature and the mixture of MMA/MMT or MMA/CNT containing 1 wt% of BPO was slowly added to it with constant vigorous stirring. The reaction mixture was heated to 80°C and maintained with constant stirring for 1.5 hrs.

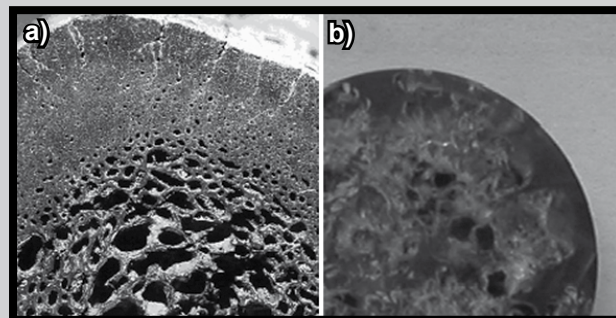
Polimeryzację suspensyjną przeprowadzano w okrągłej kolbie trójściennej wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr oraz mieszadło magnetyczne. W kolbie umieszczono 150 ml wody destylowanej oraz 0,08 g poli(alkoholu winylowego) i ogrzewano w temperaturze 30°C do całkowitego rozpuszczenia PVA. Oddzielnie przygotowano mieszaniny składające się z 20 g MMA z różnymi ilościami nanocząstek MMT (od 0,2 do 2 % wag.) lub nanorurek węglowych (od 0,05 do 0,5 % wag.). Nanocząstki mieszano z monomerem ultradźwiękowo w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Roztwór poli(alkoholu winylowego) ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodawano powoli mieszaninę MMA/MMT lub MMA/CNT zawierającą 1% nadtlenu benzoilu oraz intensywnie mieszano ze stałą szybkością. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano następnie w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny utrzymując stałą szybkość mieszania.

Polimeryzację blokową przeprowadzono dla mieszanin składających się z MMA, MMT lub nanorurek węglowych oraz nadtlenu benzoilu w ilościach opisanych dla polimeryzacji suspensyjnej. Reakcyjną mieszaninę poddano ultrasonifikacji w temperaturze 80°C przez okres 1,5 godziny, w taki sposób, by temperatura mieszaniny reakcyjnej była stała (konieczne jest zastosowanie przerw w mieszaniu).

W wyniku polimeryzacji blokowej otrzymano sztywne, twarde nanokompozyty o wysokim stopniu porowatości, przypominające strukturą długie kości ludzkie. Na RYS. 1 przedstawiono zdjęcia przekrojów poprzecznych próbek nanokompozytów PMMA/nanorurki węglowe otrzymanych w wyniku polimeryzacji blokowej oraz dla porównania przekrój poprzeczny kości długiej człowieka. Również właściwości mechaniczne tych próbek są podobne do właściwości mechanicznych tkanki kostnej gąbczastej (TABELA 1).

Block polymerization was performed in the mixture consisted of MMA, MMT or CNT, and BPO in amounts described for suspension polymerization. The reaction mixture was placed in ultrasonic bath and kept at 80°C for 1.5 hrs. The reaction mixture was ultrasonicated in a way to keep the temperature constant (some interruptions in stirring were necessary).

Block polymerization resulted with a stiff hard and highly porous material. The samples resemble human long bones. FIG. 1 shows a cross-section of the PMMA/CNT nanocomposite sample obtained by block polymerization, and for the comparison, a cross-section of a dried human bone. Mechanical properties of the obtained block composites also are similar to those of compact or cancellous bone tissue (TABLE 1).



RYS. 1. Przekrój: a) wysuszonej kości ludzkiej, b) nanokompozytu PMMA/SWCNT otrzymanego w polimeryzacji blokowej.

FIG. 1. Cross-section of: a) a dried human bone, b) the PMMA/SWCNT nanocomposite obtained in block polymerization.

TABELA 1. Właściwości mechaniczne nanokompozytów PMMA.

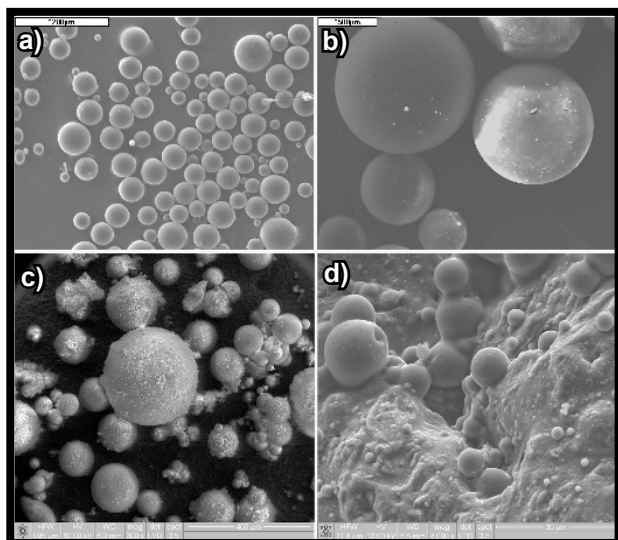
TABLE 1. Mechanical properties of the nanocomposites of PMMA.

Kompozyt / Composite	Moduł Younga / Young's modulus [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile Strength [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie / Compression strength [MPa]	Wytrzymałość na zginanie / Strength tests of bending [MPa]
PMMA/MWNT (0.05%)	280	7	-	-
PMMA/MWNT (0.5%)	600	10	-	-
PMMA/MMT (0.2%)	120	-	3.5	4
Kość gąbczasta / Spongy bone	180 - 330	-	2 - 7	-
Kość zbita / Compact bone	15800	-	89 - 164	160 - 180

W wyniku polimeryzacji suspensyjnej otrzymano kompozyty w formie małych perełek (RYS. 2). W przypadku polimeryzacji w obecności nanorurek węglowych oprócz perełek można zaobserwować duże aglomeraty kompozytu powstałe prawdopodobnie w wyniku sklejanego ziaren, podczas gdy MMT ułatwia tworzenie regularnych perełek. Oczywiście za aglomerację polimeru odpowiedzialnych jest wiele czynników, takich jak szybkość mieszania, czas i temperatura prowadzonej reakcji. Jednak w przeprowadzonych badaniach warunki prowadzenia wszystkich reakcji były takie same. W literaturze opisane są obserwacje, iż kształt uzyskiwanych ziaren PMMA mocno zależy od ilości MMT dodanego do mieszaniny reakcyjnej [11]. Zależności takiej nie zaobserwowano w przypadku nanorurek węglowych. Otrzymane perełki nanokompozytu PMMA/MMT są znacznie większe w porównaniu z czystym PMMA lub jego kompozytem z nanorurkami węglowymi. Należy też wspomnieć, iż perełki zawierające MMT mają bardzo zróżnicowane średnice, w zakresie od 50 µm do 1 mm, podczas gdy wymiary perełek czystego PMMA oraz nanokompozytu PMMA/CNT są znacznie bardziej ujednolicone.

Suspension polymerization leads to a composite formed into small spheres as presented in FIG. 2. In case of polymerization in the presence of CNT the polymer has tendency to agglomerate, while MMT facilitates creation of regular spheres. Certainly, there are more factors responsible for the agglomeration of the polymer, such as rate of stirring, the reaction time and the temperature. In this research, however, the reaction conditions were kept the same for all samples. Recently, it was also observed that the shape of the obtained grains of PMMA strongly depends on the amount of MMT in the reaction mixture [11], while no such behavior was observed for CNT. The spheres of PMMA/MMT are much larger than those of pure PMMA or CNT composites. Also, it can be noticed, that the MMT containing beads strongly differs by diameter ranging from 50 µm to 1 mm, while dimensions of beads of pure PMMA or PMMA/CNT are more uniform.

Scanning electron microscopy shows no phase separation in the composites. FIG. 3 shows SEM images of singlewall nanotubes and multiwall OH-functionalized ones. The SWCNT have bulky morphology and it is not possible to distinguish separate carbon tubes even at the multiplication 100 000.



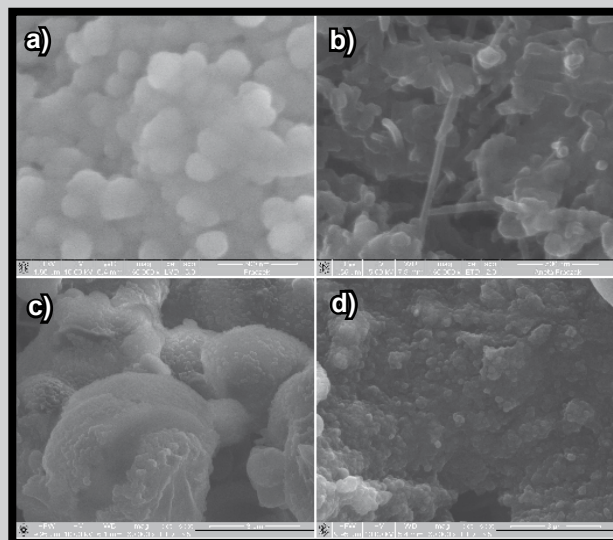
RYS. 2. Mikrofotografie SEM perełek nanokompozytów otrzymanych w polimeryzacji suspensyjnej: a) PMMA, b) PMMA/MMT (1%), c) PMMA/MMT(2%), d) PMMA/OH-MWCNT.

FIG. 2. SEM images of nanocomposites beads obtained via suspension polymerization: a) PMMA, b) PMMA/MMT (1%), c) PMMA/MMT (2%), d) PMMA/OH-MWCNT.

Na podstawie skaningowej mikroskopii elektronowej można stwierdzić, że nie następuje separacja składników kompozytu. Na RYS. 3 przedstawiono zdjęcia SEM nanorurek jednościennej oraz wielościennej funkcjonalizowanych grupami -OH. Morfologia SWCNT jest jednolita i nie można wyróżnić poszczególnych rurek węglowych nawet przy powiększeniu 100 000, natomiast OH-MWCNT charakteryzują się strukturą włóknistą. Morfologia kompozytów nie zależy jednak od rodzaju nanorurek i jest charakterystyczna dla PMMA. Sugeruje to rozproszenie nanododatku w kompozycie na poziomie cząsteczkowym.

RYS. 4 pokazuje zdjęcia SEM kompozytów zawierających MMT. Wykazują one wysoce rozwiniętą powierzchnię o strukturze warstwowej charakterystycznej dla montmorillonitu, co również świadczy o bardzo równomiernym rozproszeniu MMT w matrycy PMMA oraz jego pełną eksfoliację. Jednolity rozkład MMT w kompozycie potwierdziła także analiza EDAX.

Przeprowadzono badania przy użyciu termogravimetrii (TGA) oraz różnicowej analizy termicznej (DTA) w celu określenia zachowania próbek obydwu kompozytów jak też czystego polimeru PMMA w zależności od temperatury. Analiza termiczna pokazuje, że czysty PMMA jest stabilny termicznie do temperatury nieco wyższej niż 200°C, następnie w zakresie 200-250°C następuje częściowa depolimerizacja i odparowanie produktów. Całkowity rozkład polimeru zachodzi w zakresie temperatur 260-320°C (RYS. 5). Dodatek nanorurek węglowych do PMMA nie wpływa na poprawę stabilności termicznej. We wszystkich przypadkach najbardziej intensywna utrata masy obserwowana jest w zakresie 250-350°C, jakkolwiek efekty cieplne są różne w zależności od typu nanorurek (RYS. 6 i 7). W przypadku SWCNT zaobserwowano tylko jeden egzotermiczny pik z maksimum w temperaturze 330°C, chociaż niewielki ubytek masy zaczyna się już w temperaturze 80°C (przyczyną może być woda związana w polimerze podczas syntezy).

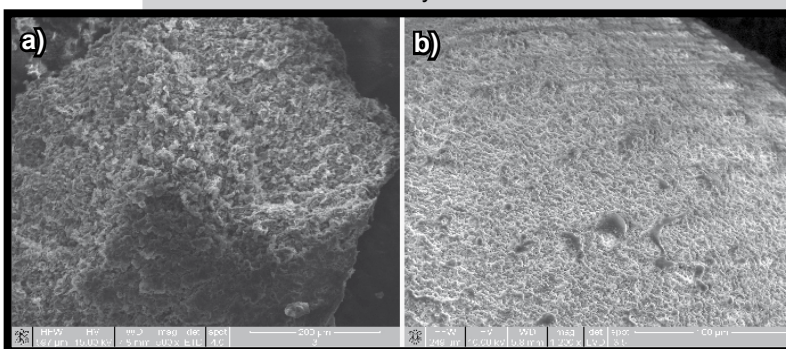


RYS. 3. Mikrofotografie SEM: a) nanorurek węglowych jednościennej, b) nanorurek węglowych wielościennej modyfikowanych grupami hydroksylowymi, c) nanokompozytu PMMA/SWCNT, d) nanokompozytu PMMA/OH-MWCNT.

FIG. 3. SEM images of: a) single-wall carbon nanotubes, b) OH functionalized multi-wall carbon nanotubes, c) PMMA/SWCNT nanocomposite, d) PMMA/OH-MWCNT composite.

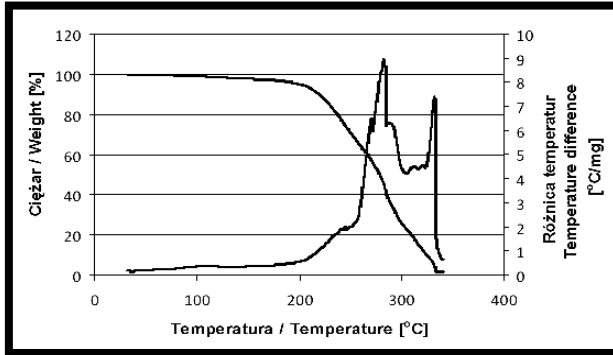
The OH-MWCNT, on the other hand, are fibrous. Morphology of the composites containing either single- or multiwall CNT is bulk and characteristic of pure PMMA. It suggests that the nanotubes are distributed in the whole mass of the sample, and do not create a separate phase.

In FIG. 4 SEM photos of MMT containing composites are presented. They show highly developed layered structure characteristic of montmorillonite. It proves very fine distribution of the MMT in PMMA matrix and its full exfoliation. Uniform distribution of MMT in the composites was confirmed with EDAX analysis.



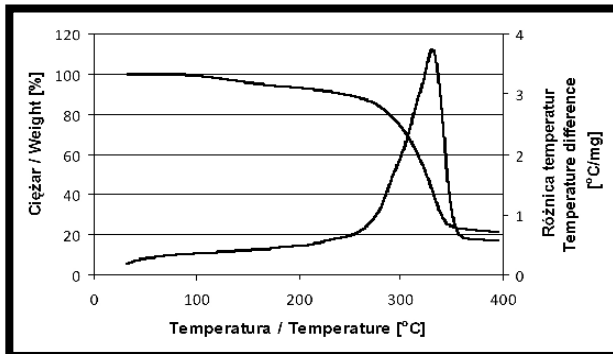
RYS. 4. Mikrofotografie SEM: a) MMT, b) kompozytu PMMA/MMT.
FIG. 4. SEM images of: a) MMT, b) PMMA/MMT composite.

Temperature dependence of the behavior of the obtained composites as well as pure PMMA was investigated with TGA and DTA. The results show that pure PMMA is thermally stable to the temperature slightly higher than 200°C, then in the range of 200-250 partial depolymerization and evaporation of the products occur. Total degradation of the polymer occurs between 260 and 320°C (FIG. 5). Addition of carbon nanotubes to PMMA does not improve thermal stability of the sample. In all cases the most intensive loss of mass is observed in the range of 250-350°C, however the heat effects are different for pure PMMA and the composites dependently on the type of the nanotubes (FIGs. 6 and 7).



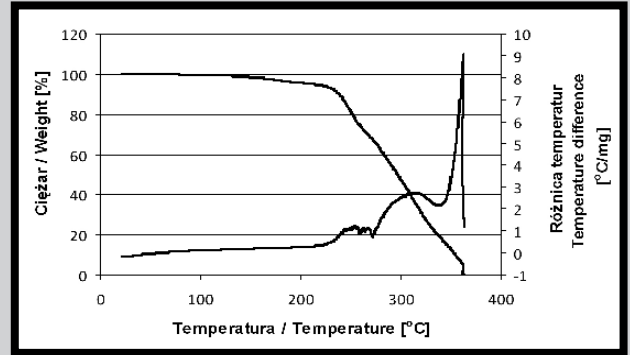
RYS. 5. TGA-DTA czystego PMMA otrzymanego w polimeryzacji suspensyjnej.

FIG. 5. TGA-DTA of pure PMMA synthesized by suspension polymerization.



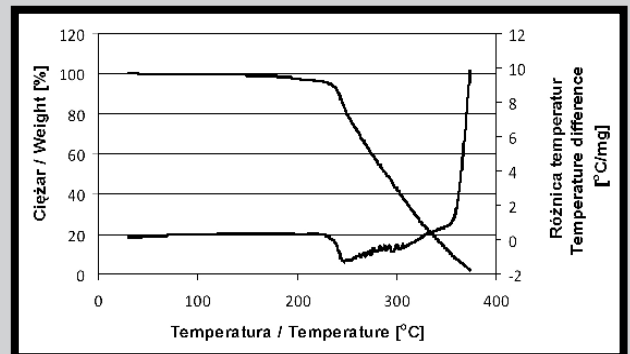
RYS. 6. TGA-DTA kompozytu zawierającego PMMA i SWCNT.

FIG. 6. TGA-DTA of the composite consisting of PMMA and SWCNT.



RYS. 7. TGA-DTA kompozytu zawierającego PMMA i OH-MWCNT.

FIG. 7. TGA-DTA of the composite consisting of PMMA and OH-MWCNT.



RYS. 8. TGA-DTA kompozytu składającego się z PMMA i 2% of MMT.

FIG. 8. TGA-DTA of the composite consisting of PMMA and 2% of MMT.

Nie zaobserwowano charakterystycznego dla PMMA zjawiska odparowania polimeru, a ubytek masy poniżej 300°C wynosi jedynie 20% (RYS. 6). Dla kompozytu z udziałem OH-MWCNT zaobserwowano trzy egzotermiczne efekty (RYS. 7). Odparowanie polimeru zaczyna się w temperaturze 230°C i wiąże się z ubytkiem 50% masy. Szeroki pik występujący pomiędzy 270-350°C jest prawdopodobnie wynikiem egzotermicznej wolnorodnikowej degradacji łańcucha polimerowego. Dwa wspomniane efekty powodują ubytek 95% masy. Trzeci pik jest ostry oraz wąski i jest wynikiem silnego efektu cieplnego, prawdopodobnie ostatecznego rozkładu polimeru i odparowania produktów tego rozkładu lub utleniania. Termiczny rozkład PMMA/MMT nanokompozytów jest nieco podobny do kompozytów zawierających MWCNT (RYS. 8). Utrata masy zaczyna się w niższej temperaturze i około 5% utrata masy jest obserwowana w zakresie 200-240°C. Odparowanie polimeru występujące od 240 do 270°C z endotermicznym efektem powoduje dalszy ubytek 50% masy. Następnie pojawia się szeroki egzotermiczny pik, który jest prawdopodobnie rezultatem egzotermicznej degradacji łańcucha polimerowego. Oba efekty są przyczyną 95% ubytku masy. DTA czystego PMMA jest inne, gdyż nie pojawiają się endotermiczne piki lecz sześć efektów egzotermicznych (RYS. 5). Można zatem wywnioskować, iż dodatek nanocząstek powoduje zmiany w mikrostrukturze polimeru lub silne oddziaływania elektronowe pomiędzy matrycą i nanododatkiem, których wynikiem jest różne zachowanie kompozytów w porównaniu z czystym PMMA. Konieczne są dalsze badania w celu wyjaśnienia odmienności mechanizmów degradacji i różnic w zachowaniu nanokompozytów.

In the case of SWCNT only one exothermic peak with maximum at the temperature of 330°C is observed. Slight loss of mass starting at 80°C most likely is connected with evaporation of water binded to the polymer during the synthesis. No evaporation, so characteristic of PMMA, can be observed and only 20% mass loss occurs below 300°C (FIG. 6). When OH-MWCNT are present in the composite, three effects can be distinguished (FIG. 7). All are exothermic. The evaporation of the polymer starts at 230°C and takes away 50% of the mass, between 270 and 350 a broad peak appears which is probably caused by exothermic free-radical-degradation of the polymer chain. The two effects cause 95% of the mass loss. The third peak is sharp and narrow and is caused by a strong heat effect, probably the final degradation and evaporation of the degradation products. Thermal degradation of PMMA/MMT nanocomposites is slightly similar to that of MWCNT composite (FIG. 8). The mass loss starts at lower temperature, and ca. 5% loss of mass is observed in the range of 200-240°C. The evaporation occurring from 240 to 270°C with the endothermic effect takes further 50%. Then a broad exothermic peak appears, that probably is a result of exothermic degradation of the polymer chain. The two effects cause 95% of the mass loss. The DTA of pure PMMA is different. No endothermic peaks are present in the graph, but six exothermic effects can be distinguished (FIG. 5). We can conclude then, that the nanoparticles cause some changes in polymer microstructure or some electronic interaction occurs between the polymer matrix and a nanoadditive. This results in different behavior of the composite comparing to the pure PMMA. Further study should be done in order to explain the phenomena, as they differs for different nanocompounds.

Badania rentgenograficzne pokazały, iż czysty PMMA jest amorficzny, natomiast nanorurki węglowe oraz nanomontmorillonit są krystaliczne. Piki charakterystyczne dla montmorillonitu występują na rentgenogramach przy wartościach $2\theta = 7^\circ, 20^\circ, 35^\circ$, dla nanorurek przy $2\theta = \sim 25^\circ$. Rentgenogramy obydwu rodzajów kompozytów nie wykazują żadnej krystaliczności i są identyczne jak dla PMMA. Jest to mocny dowód na molekularne rozproszczenie nanocząstek w polimerowej matrycy oraz całkowitą eksfoliację MMT. Przykładowe rentgenogramy pokazano na RYS. 9.

W celu identyfikacji i określenia ugrupowań obecnych w próbkach otrzymanych nanokompozytów oraz czystego polimeru PMMA, przeprowadzono również badania przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. W każdym przypadku pasma charakterystyczne dla PMMA są dominujące. Charakterystyczne dla PMMA pasmo 1732 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających grup karbonylowych, może także pochodzić od drgań C-C w nanorurkach węglowych [23]. Pasma te, pochodzące od nanorurek, są jednak bardzo słabe. Nanorurki typu „fotel” reprezentowane są przez pasma w zakresie $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ [24]. W przypadku nanokompozytu PMMA/MMT widmo w podczerwieni jest złożeniem pasm pochodzących od MMT i PMMA, niemniej jednak dominują również pasma pochodzące od PMMA.

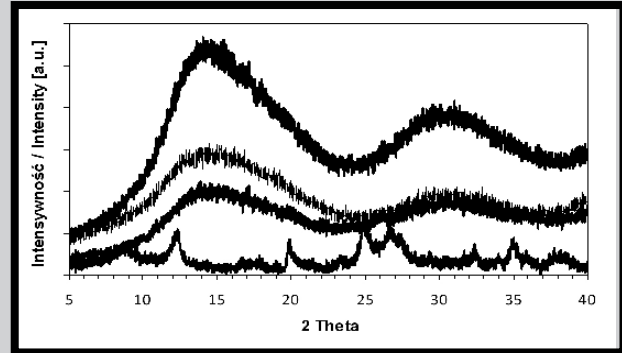
Próby wytrzymałościowe możliwe były do wykonania jedynie dla kompozytów otrzymanych poprzez polimeryzację blokową. Badania mechaniczne obydwu nanokompozytów, PMMA/CNT jak i PMMA/MMT, otrzymanych w polimeryzacji suspensyjnej okazały się niemożliwe do wykonania. Otrzymano perelki o średnicy mniejszej niż 1 mm i próby prasowania polimerów w postaci takich pereltek okazały się nieskuteczne. Zarówno prasowanie na zimno jak i na gorąco nie przyniosło efektu. Niemożliwe także jest stopienie PMMA, gdyż wcześniej rozkłada się i odparowuje (patrz analiza termiczna – RYS. 5-8). Natomiast otrzymanie folii z roztworu prowadzi do separacji fazowej, więc wyniki badań wytrzymałościowych nie dałyby obrazu próbki, która powstała w wyniku polimeryzacji suspensyjnej.

Wyniki testów wytrzymałościowych nanokompozytów blokowych wraz z danymi literaturowymi zebrane są w TABELI 1. Nie zaobserwowano poprawy wytrzymałości na rozciąganie czy modułu Younga nanokompozytów zawierających nanorurki węglowe, aczkolwiek obserwuje się wzrost wytrzymałości mechanicznej w miarę zwiększenia zawartości nanorurek w kompozycie. Dla przykładu moduł Younga dla kompozytu PMMA/MWNT(0,05%) wynosi ok. 300 MPa, podczas gdy dla PMMA/MWNT(0,5%) ok. 600 MPa. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi odpowiednio 7 i 10 MPa. Dla nanokompozytów PMMA/MMT wykonano również próby wytrzymałości na ściskanie i na zginanie i stwierdzono podobne zachowanie do kości gąbczastej (patrz TABELA 1).

Wnioski

Otrzymano nanokompozyty poli(metakrylanu metylu). Jako nanododatki do polimeryzacji zastosowano nanorurki węglowe jednościenne, wielościenne funkcjonalizowane grupami -OH i montmorillonit. Zastosowano montmorillonit wyodrębniony z bentonitu oraz scharakteryzowano go przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii w podczerwieni. Nanokompozyty otrzymano w wyniku polimeryzacji blokowej i suspensyjnej metakrylanu metylu w obecności nanododatku. Otrzymano kompozyty, w których nanododatki były rozprowadzane równomiernie w uzyskiwanych polimerach, co dowiedziono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, EDAX oraz dyfraktometrii rentgenowskiej.

X-ray diffraction analysis of pure PMMA shows it as an amorphous material. On the other hand, carbon nanotubes and nanomontmorillonite are crystalline. Peaks characteristic of montmorillonite appear on X-ray diffraction pattern at $2\theta = 7^\circ, 20^\circ, 35^\circ$ and nanotubes give sharp peak at $2\theta = \sim 25^\circ$. XRD of both kinds of composites are characteristic of amorphous PMMA. It is a strong evidence on the molecular distribution of nanoparticles in the polymer matrix and full exfoliation of MMT with the polymer. Exemplary XRD patterns are shown in FIG. 9.



RYS. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie: od góry - PMMA, PMMA/MMT, PMMA/OH-MWCNT, MMT.
FIG. 9. XRD patterns of: from the top - PMMA, PMMA/MMT, PMMA/OH-MWCNT, MMT.

FTIR spectra of the composites were also collected. In all cases, bands characteristic of PMMA are dominant. The most distinguish bands are: 1732 cm^{-1} coming from carbonyl's vibration. It can overlap with the C-C vibrations in carbon nanotubes [23]. However, bands coming from nanotubes are very weak. „Chair” structure of carbon nanotubes is represented with the bands in the range of $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ [24]. IR spectra of the PMMA/MMT nanocomposites are combination of bands coming from MMT and the polymer, yet also in these cases, bands characteristic of PMMA are predominant.

Mechanical tests were possible to perform only for composites obtained in the block polymerization. The composites obtained through suspension polymerization were in form of spheres of diameter less than 1 mm. It was impossible to process them into pellets or other forms appropriate for mechanical test neither by cold nor hot pressing. Melting was also ineffective, as PMMA tends to decompose and evaporate before melting (see thermal analysis – FIG. 5-8). Processing from a solution leads to separation of the components, and mechanical properties of the material are different after processing comparing to the origin.

The results of the mechanical tests of the composites together with the adequate literature data are presented in TABLE 1. There are no improvement of the tensile strength or modulus of the composites containing nanotubes, however they noticeably depend on the load of the nanoparticles. For example, Young modulus of PMMA/OH-MWNT (0.05%) is $\sim 300\text{ MPa}$, while for PMMA/OH-MWNT (0.5%) $\sim 600\text{ MPa}$. The tensile strength is 7 and 10 MPa, respectively. Compression and flexural strength of the nanocomposites is comparable with that of spongy bone (see TABLE 1).

Conclusions

Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) were obtained. The nanocomponents were singlewall carbon nanotubes, OH-modified multiwall carbon nanotubes and montmorillonite. MMT was separated from bentonite and characterized with XRD and FTIR spectroscopy.

W przypadku montmorillonitu zaobserwowano całkowitą eksfoliację. Obecność nanocząstek w kompozycie zmieniała termiczne zachowanie PMMA, jakkolwiek nie wpłynęła znacząco na poprawę stabilności termicznej. Jak pokazały próby mechanicznej wytrzymałości kompozyty otrzymane na drodze polimeryzacji blokowej, o wysokim stopniu porowatości, mają podobną wytrzymałość na ściskanie i moduł Younga do kości gąbczastej.

Podziękowania

Serdecznie dziękujemy p. Anecie Frączek za użyczenie nam nanorurek węglowych modyfikowanych grupami hydroksylowymi. Badania wykonano w ramach umowy: WIMiC AGH Nr 11.11.160.367.

The nanocomposites were obtained by block and suspension polymerization of methyl methacrylate in the presence of a nanocomponent. The nanocomponents were uniformly distributed in the obtained polymer which was proved by SEM and XRD analysis. In case of montmorillonite full exfoliation of the nanolayers was observed. Presence of the nanoparticles in the composite changed the thermal behavior of PMMA, however did not cause a significant change in thermal stability. Mechanical tests showed that the highly porous block-polymerized composites showed compression strength and modulus similar to the cancellous bone.

Acknowledgments

Aneta Frączek is cordially acknowledged for her kindness of providing us with the OH-modified nanotubes. This research was financially supported by WIMiC AGH, grant No. 11.11.16.367.

Piśmiennictwo

- [1] Lau K.T., Hui D.: Revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotube composites. *Composites. Part B: engineering*, 33, 2002, 263-277.
- [2] Gilbert J.L., Ney D.S., Lautenschlager E.P.: Self-reinforced composite poly(methyl methacrylate): static and fatigue properties. *Biomaterials* 16 (1995) 1043-1055.
- [3] Tsukeokaa T., Suzukia M., Ohtsukib C., Suginob A., Tsuneizumia Y., Miyagia J., Kuramoto K., Moriayaa H.: Mechanical and histological evaluation of a PMMA-based bone cement modified with g-methacryloxypropyltrimethoxysilane and calcium acetate. *Biomaterials* 27 (2006) 3897–3903.
- [4] Xua H.K., Quinn J.B., Smith D.T., Antonucci J.M., Schumacher G.E., Eichmiller F.C.: Dental resin composites containing silica-fused whiskers-effects of whisker-to-silica ratio on fracture toughness and indentation properties. *Biomaterials* 23 (2002) 735–742.
- [5] Lee W.J., Lee S.E., Kim C.G.: The mechanical properties of MWNT/PMMA nanocomposites fabricated by modified injection molding. *Composite Structures* 76 (2006) 406–410.
- [6] Funk M.J., Litsky A.S.: Effect of cement modulus on the shear properties of the bone-cement interface. *Biomaterials* 19 (1998) 1561-1567.
- [7] Revell P.A., Braden M., Freeman M.A.R.: Review of the biological response to a novel bone cement containing poly(ethyl methacrylate) and n-butyl methacrylate. *Biomaterials* 19 (1998) 1579-1586.
- [8] Zeng J., Saltysiak B., Johnson W.S., Schiraldi D.A., Kumar S.: Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nano fiber composites. *Composites: Part B* 35 (2004) 173–178.
- [9] Cooper C.A., Ravich D., Lips D., Mayer J., Wagner H.D.: Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix. *Composites Science and Technology* 62 (2002) 1105–1112.
- [10] Bouslah N., Amrani F.: Miscibility and specific interactions in blends of poly[(styrene)-co-(cinnamic acid)] with poly(methyl methacrylate) and modified poly(methyl methacrylate). *eXPRESS Polymer Letters* Vol.1, No.1 (2007) 44–50.
- [11] Zhao B., Hu H., Mandal S.K., Haddon R.C.: A bone mimic based on the self-assembly of hydroxyapatite on chemically functionalized singlewalled carbon nanotubes. *Chem Mater* 2005, 17(12), 3235–41.
- [12] Zhao Q., Samulski E.T.: A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. *Polymer* 47 (2006) 663-667.

References

- [13] Kim S.S., Park T.S., Shin B.C., Kim Y.B.: Polymethyl methacrylate/montmorillonite nanocomposite beads through a suspension polymerization-derived process. *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 2340-2349.
- [14] Salem N., Shipp D.A.: Polymer-layered silicate nanocomposites prepared through in situ reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer* 46 (2005) 8573-8581.
- [15] Mameri F., Le Bourhis E., Rozes L., Sanchez C.: Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate). *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 259-266.
- [16] Ray S.S., Okamoto M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 1539-1641.
- [17] Kopesky E.T., McKinley G.H., Cohen R.E.: Toughened poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Polymer* 47 (2006) 299-309.
- [18] Tanog˘lu M., Ergu˘n Y.: Porous nanocomposites prepared from layered clay and PMMA [poly(methyl methacrylate)]. *Composites: Part A* 38 (2007) 318–322.
- [19] Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P.: New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 205–212.
- [20] Moniruzzaman M., Winey K.I.: Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 39 (2006) 5194-5205.
- [21] Wang S.F., Shen L., Zhang W.D., Tong Y.J.: Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. *Biomacromolecules* 2005, 6, 3067–72.
- [22] Gibson R.F., Ayorinde E.O., Wen Y.F.: Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1–28.
- [23] Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., Zhu S.: Study on poly(methyl methacrylate): carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering A271* (1999) 395–400.
- [24] Moniruzzaman M., Winey K.I.: Polymer composites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 2006, 39, 5194-5205.

WPŁYW OBRÓBKIE CIEPLNEJ NA MIKROSTRUKTURĘ I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ODKUWEK ZE STOPU Ti-6Al-4V

JULIA BUDNIAK*, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA
* E-MAIL: JULIA.BUDNIAK@MATERIALS.PL

Streszczenie

W pracy analizowano wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę, mikrotwardość oraz wytrzymałość na rozciąganie odkuwek matrycowych ze stopu Ti-6Al-4V. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że sposób chłodzenia materiału po obróbce cieplnej w temperaturze 950°C wpływa na udział objętościowy poszczególnych faz, natomiast nie wpływa na mikrotwardość materiału wygrzewanego w temperaturach 900 i 950°C. Ponadto dwuetapowa obróbka cieplna nie zmienia wytrzymałości na rozciąganie, powoduje natomiast nieznaczny wzrost granicy plastyczności.

Słowa kluczowe: stopy tytanu, kucie matrycowe, obróbka cieplna

[Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 23-26]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, m.in. w lotnictwie, energetyce, motoryzacji, a także inżynierii biomedycznej. Decyduje o tym fakt, że szereg stopów tego metalu charakteryzuje się znacznie wyższym stosunkiem wytrzymałości do gęstości w porównaniu do innych materiałów konstrukcyjnych, wysoką odpornością na korozję w większości środowisk naturalnych i technologicznych oraz podatnością na formowanie plastyczne [1-6].

Stop Ti-6Al-4V jest dwufazowym stopem o strukturze ($\alpha+\beta$), stosowanym między innymi na implanty ortopedyczne i elementy zespołów kostnych [7]. Produkty te wytwarzane są często metodami obróbki plastycznej, między innymi w procesie wysokotemperaturowego kucia. Obróbka cieplna otrzymanych odkuwek ma na celu nadanie materiałowi optymalnego zespołu właściwości fizycznych, mechanicznych i użytkowych [2]. Niniejsza praca miała na celu ocenę zmian zachodzących w mikrostrukturze i wybranych właściwościach mechanicznych wywołanych zastosowaniem wytypowanej obróbki cieplnej.

Materiał i metodyka badań

Jako materiał do badań wykorzystano dwufazowy stop tytanu Ti-6Al-4V (ASTM Grade 5) o składzie chemicznym podanym w TABELI 1. Mikrostrukturę wyjściową przedstawiono na RYS. 1. Stop poddany został kuciu matrycowemu w temperaturze 880°C, a następnie obróbką cieplną. Parametry obróbki cieplnej odkuwek z dwufazowego stopu Ti-6Al-4V wybrano na podstawie analizy literaturowej i przedstawiono w TABELI 2. Próbkę do badań pobrano ze środkowej części odkówki.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-6Al-4V FORGINGS

JULIA BUDNIAK*, MALGORZATA LEWANDOWSKA

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA
* E-MAIL: JULIA.BUDNIAK@MATERIALS.PL

Abstract

The paper analyzes the influence of selected heat treatment on microstructure, microhardness and tensile strength of Ti-6Al-4V die forging. In view of the results it has been reported that cooling after heat treatment at temperature of 950°C influences volume fraction ratio of particular phase, nevertheless does not change microhardness of heat-treated samples at temperature of 900 and 950°C. Beside two-stage heat treatment does not influence tensile strength, however it causes a slight increase in yield strength.

Keywords: titanium alloys, die forging, heat treatment

[Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 23-26]

Introduction

Titanium and titanium alloys are widely used in industry, for example in aerospace, power, transport and also in bio-engineering. It is due to their high strength to density ratio in comparison to other structural materials, high corrosion resistance in most of technical and natural environments and plastic forming workability [1-6].

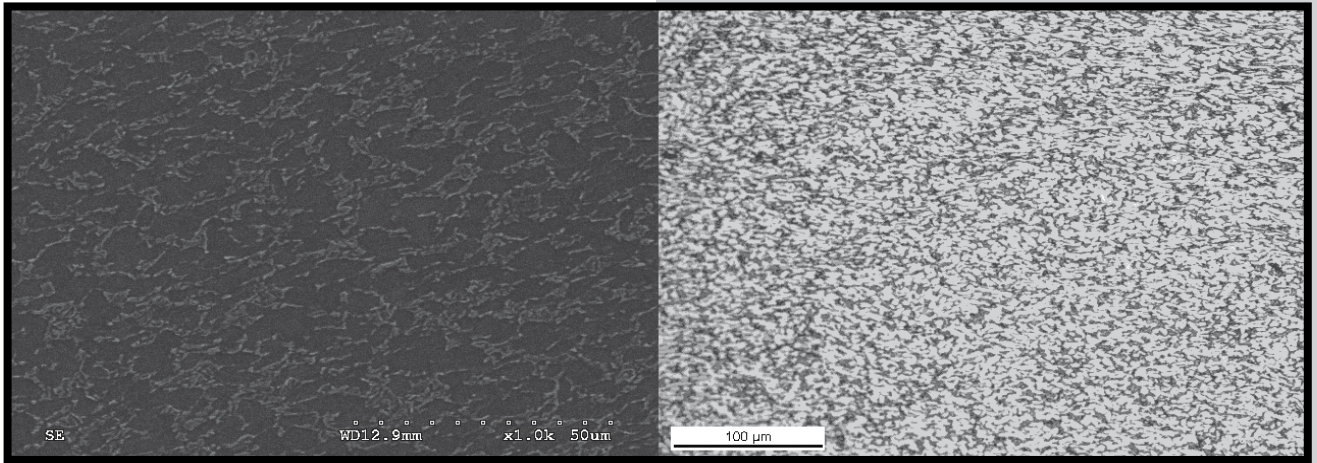
Ti-6Al-4V is a two phase alloy ($\alpha+\beta$) used among others for biomedical applications [7]. Those products are often manufactured by plastic deformation methods, for example by high temperature forging. In order to improve microstructure, mechanical properties and functionality the heat treatments of forgings were carried out [2]. The aim of this study was to investigate the changes in microstructure and mechanical properties induced by the heat treatments from the point of view of their optimization.

Material and research methodology

Two-phase ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-4V titanium alloy (ASTM Grade 5) with the chemical composition as shown in TABLE 1 was tested. The initial microstructures are shown in FIG. 1. Die forging was carried out at temperature of 880°C. Next, samples were heat treated. Based on literature analysis heat treatment parameters of forged two-phase Ti-6Al-4V alloy were selected and given in TABLE 2.

TABELA 1. Skład chemiczny Ti-6Al-4V.
TABLE 1. Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy.

Fe max.	O max.	N max.	C max.	H max.	Al	V	Ti
0.40	0.20	0.05	0.08	0.015	5.5-6.75	3.5-4.5	reszta / rest



RYS. 1. Mikrostruktura odkuwki ze stopu Ti-6Al-4V.
FIG. 1. Microstructure of Ti-6Al-4V forging.

Obserwację mikrostruktury, pomiary mikrotwardości oraz badania wytrzymałościowe prowadzono na przekrojach poprzecznych.

Zdjęcia mikrostruktury wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Nikon Epiphot 200 oraz elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500. Pomiar mikrotwardości przeprowadzono na mikrotwardościomierzu Zwick/Roell Intendec metodą Vickersa na przekrojach poprzecznych, pod obciążeniem 200 g. Próby wytrzymałościowe wykonano na urządzeniu MTS QTest/10 z szybkością odkształcenia wynoszącą $2,3 \cdot 10^{-3} [s^{-1}]$.

Samples were taken from central part of forging. The microstructure observation, microhardness measurements and tensile tests were investigated on cross-sections.

Microstructure images were carried out using light microscope Nikon Epiphot 200 and scanning electron microscope Hitachi S-3500. Microhardness measurements of the material were performed on Zwick/Roell Intendec with the Vickers method on the cross sections under a load of 200 g. The tensile properties were evaluated using MTS QTest/10 machine at a strain rate of $2,3 \cdot 10^{-3} [s^{-1}]$.

TABELA 2. Parametry zastosowanej obróbki cieplnej.
TABLE 2. Parameters of used heat treatment.

Oznaczenie próbki / Sample	Parametry obróbki cieplnej / Heat treatment parameters	Sposób chłodzenia / Type of cooling
1	800°C / 1h	woda / water
2	800°C / 1h	powietrze / air
3	850°C / 1h	woda / water
4	850°C / 1h	powietrze / air
5	900°C / 1h	woda / water
6	900°C / 1h	powietrze / air
7	950°C / 1h	woda / water
8	950°C / 1h	powietrze / air
9	950°C / 1h	woda / water
10	950°C / 1h	powietrze / air

540°C/4h	powietrze
540°C/4h	/ air

Wyniki badań

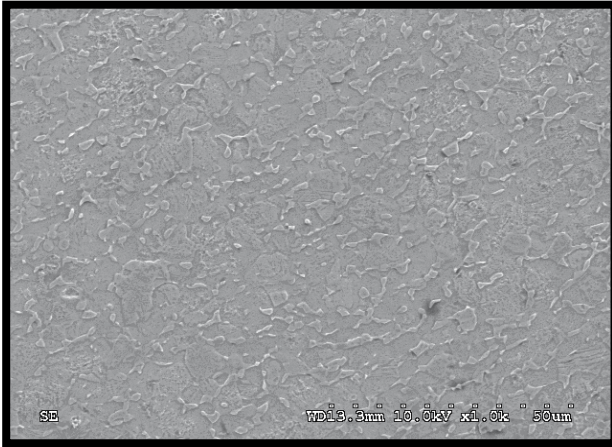
W dwufazowych stopach tytanu wyróżnić można trzy typy mikrostruktury: płytkową, równoosiową i bi-modalną (duplex) [4]. Na implanty i inne elementy zespołów kostnych stosowanych w medycynie wykorzystywany jest stop Ti-6Al-4V o budowie równoosiowej lub bi-modalnej. Materiał po procesie kucia charakteryzował się mikrostrukturą duplex, składającą się z ziaren α w płytkowej osnowie ($\alpha+\beta$) (RYS. 1). Obróbka cieplna spowodowała istotne zmiany mikrostruktury stopów. Na RYSUNKACH 2-5 przedstawiono przykładowe zdjęcia struktury odkuwek ze stopu tytanu obrabianych cieplnie (oznaczenia według TABELI 2).

Obróbka cieplna odkuwek w temperaturze 800 oraz 850°C (próbki 1-4) spowodowała powstanie mikrostruktury składającej się z równoosiowych ziaren fazy α i fazy β . Sposób chłodzenia w tych temperaturach nie wpływa znacząco na stosunek udziału objętościowego obu faz. Począwszy od temperatury 900°C zaobserwować można mikrostrukturą duplex, składającą się z ziaren α w płytkowej osnowie ($\alpha+\beta$). Wraz ze wzrostem temperatury do 950°C wzrasta średnia wielkość ziarna oraz udział objętościowy mieszaniny faz ($\alpha+\beta$), który jest większy dla materiału chłodzonego w wodzie. Zastosowanie drugiego etapu wygrzewania (540°C/4h, powietrze) nie wprowadza znaczących zmian w mikrostrukturze materiału.

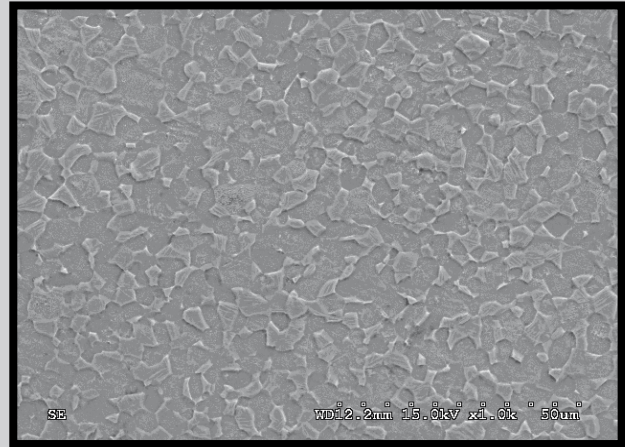
Results and Discussion

In the ($\alpha+\beta$) alloys three different types of microstructure can be obtained: (a) lamellar, (b) equiaxed and (c) bi-modal (duplex) [4]. Ti-6Al-4V titanium alloys with equiaxed or bi-modal microstructure are used in medical applications. The initial duplex microstructure was observed also in the studied samples. This microstructure consists of α grain in lamellar matrix ($\alpha+\beta$) (FIG. 1). Heat treatment caused significant changes in alloy microstructure. FIGURES 2-5 illustrate microstructural changes achieved via thermal treatments of Ti-6Al-4V forgings. The treatments are defined in TABLE 2.

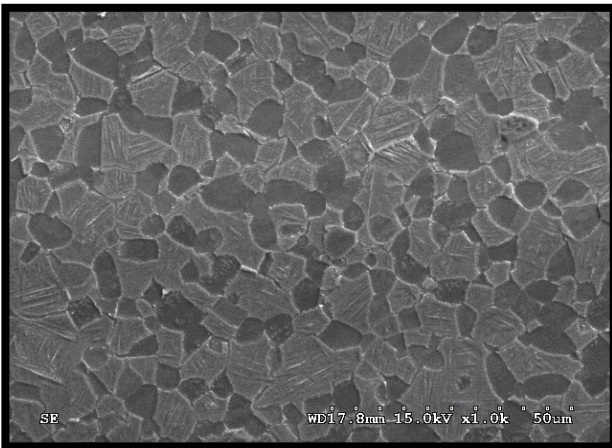
Thermal treatment at temperature of 800 and 850°C (samples 1-4) allowed to obtain microstructure consisting of equiaxed α and β phase areas. The cooling from these temperatures does not significantly influence the volume fraction of the phases. For temperature 900°C and higher, the duplex microstructure is observed. This microstructure consists of α grain in lamellar matrix ($\alpha+\beta$). The average grain size and volume fraction of ($\alpha+\beta$) mixture increase as the temperature increases up to 950°C. For water quenched samples higher volume fraction of ($\alpha+\beta$) mixture can be observed. The second step of heat-treatment (annealing at 540°C/4h, followed by air cooling) does not significantly change the microstructure.



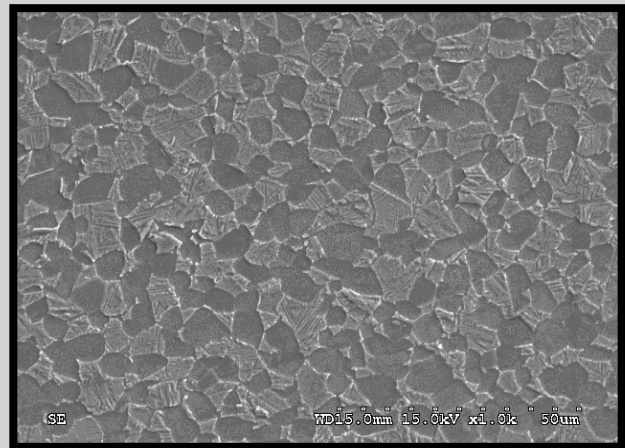
RYS. 2. Odkuwka Ti6Al4V. Próbkę nr 1.
FIG. 2. Ti-6Al-4V forging. Sample 1.



RYS. 3. Odkuwka Ti6Al4V. Próbkę nr 5.
FIG. 3. Ti-6Al-4V forging. Sample 5.



RYS. 4. Odkuwka Ti6Al4V. Próbkę nr 9.
FIG. 4. Ti-6Al-4V forging. Sample 9.



RYS. 5. Odkuwka Ti6Al4V. Próbkę nr 10.
FIG. 5. Ti-6Al-4V forging. Sample 10.

W TABELI 3 zestawiono wyniki uzyskane z pomiarów mikrotwardości próbek ze stopu Ti-6Al-4V. Mikrotwardość próbek wygrzewanych w temperaturze 800 oraz 850°C, a następnie chłodzonych na powietrzu jest nieznacznie wyższa od tych chłodzonych w wodzie. Sposób zastosowanego chłodzenia nie wpływa natomiast na mikrotwardość odkówek wygrzewanych w temperaturze 900 i 950°C (próbki 4-8). Dla materiału obrabianego cieplnie dwustopniowo - najpierw wygrzanego w temperaturze 950°C/1h (chłodzenie w wodzie), a następnie wygrzanego w temp. 540°C (chłodzenie na powietrzu) uzyskano największą wartość mikrotwardości. Spowodowane może to być tym, że w trakcie szybkiego chłodzenia z wysokiej temperatury tworzą się fazy metastabilne. W wyniku rozpadu tych faz podczas drugiego etapu obróbki stop umacnia się dyspersyjnie wydzielniami α i β .

TABELA 3. Wyniki pomiaru mikrotwardości próbek ze stopu Ti-6Al-4V. Oznaczenia wg TABELI 2.

TABLE 3. Microhardness parameters for Ti-6Al-4V. In accordance with TABLE 2.

Oznaczenie próbki / Sample	Mikrotwardość HV _{0,2} / Microhardness HV _{0,2}	Odchylenie standardowe / Standard deviation	Współczynnik zmienności CV / Variation coefficient CV
wyjściowa / initial	347.82	7.05	0.0203
1	318.63	9.92	0.0311
2	329.04	8.14	0.0248
3	322.40	8.32	0.0258
4	341.84	8.83	0.0259
5	345.70	12.73	0.0368
6	342.57	11.38	0.3321
7	346.85	8.67	0.0250
8	341.00	9.50	0.0279
9	398.20	10.20	0.0256
10	354.16	10.86	0.0307

The results of microhardness measurements of Ti-6Al-4V samples are shown in TABLE 3. Microhardness of the samples treated at temperatures of 800 and 850°C (air cooled), is insignificantly higher than those water quenched. For materials heated at temperature 900 and 950°C (samples 4-8) cooling methods do not influence microhardness. For

material after two-stage heat-treatment (heated at 950°C for one hour with water quenching, next heated at 540°C and cooled in air) the highest microhardness was obtained. It can be explained in terms of the formation of metastable phases during quenching (the first stage of the heat-treatment), which disintegrated transform during the second step of the heat-treatment into α and β . The increase in microhardness can result from dispersion hardening of the tested alloy.

Statycznej próbie rozciągania poddano jedynie 2 rodzaje próbek: bezpośrednio po kuciu i po obróbce cieplnej dającej największy wzrost mikrotwardości. Uzyskane wyniki zestawiono w TABELI 4. Wyniki te pokazują, że w rezultacie obróbki cieplnej następuje wzrost plastyczności przy zachowaniu na tym samym poziomie plastyczności badanego materiału.

The tensile tests were carried out on samples after forging and after forging followed by heat treatment (with the highest microhardness). The tensile test results are shown in TABLE 4. It can be noted that as a result of heat treatment the yield strength increases when plasticity does not change.

TABELA 4. Wyniki uzyskane ze statycznej próby rozciągania stopu Ti-6Al-4V. Oznaczenia wg TABELI 2.

TABLE 4. Tensile properties of Ti-6Al-4V. In accordance with TABLE 2.

Oznaczenie próbki / Sample	Wytrzymałość na rozciąganie R_m / Tensile strength [MPa]	Umowna granica plastyczności $R_{0,2}$ / Yield strength $R_{0,2}$ [MPa]	Wydłużenie względne A / Elongation A [%]
wyjściowa / initial	996	880	11.7
9	1005	920	12

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- sposób chłodzenia materiału po obróbce cieplnej w temperaturze 950°C wpływa na udział objętościowy poszczególnych faz;
- mikrotwardość materiału po wygrzewaniu w temperaturach 900 i 950°C nie ulega istotnym zmianom niezależnie od metody chłodzenia;
- wytypowana dwustopniowa obróbka cieplna nie wpłynęła na zmianę wytrzymałości na rozciąganie, powoduje natomiast nieznaczny wzrost granicy plastyczności.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004-2008.

Conclusions

From the results obtained in this study it can be concluded that:

- cooling after heat treatment at temperature of 950°C influences volume fraction ratio of particular phase;
- microhardness of heat-treated materials at temperature of 900 and 950°C does not change as a function of cooling rate;
- selected two-stage heat-treatment does not influence tensile strength however yield strength slightly increases.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education (grant PW-004/ITE/02/2005).

Piśmiennictwo

- [1] Melechow R., Tubielewicz K., Błaszczuk W.: Tytan i jego stopy, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2004.
 [2] Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1985.
 [3] Kaczyński J.: Tytan, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1961.
 [4] Lutjering G., Williams J.C.: Titanium, Springer, 2003.

References

- [5] Kutz M.: Handbook of materials selection, John Wiley&Sons Inc., New York, 2002.
 [6] Pederson R.: Licentiate thesis, 2002.
 [7] Gierzyńska-Dolna M., Wiśniewska-Weinert H.: Rozwój biomateriałów dla potrzeb inżynierii biomedycznej, New materials for advance application, AMAS-ISN, Poznań-Wąsowo, 69-80, 200.

ASPEKTY BIOMECHANICZNE PROCESU ZROSTU KOSTNEGO LECZONEGO ELASTYCZNYM STABILIZATOREM ZEWNĘTRZNYM

JAROSŁAW PIEKARSKI^{1*}, MACIEJ AMBROZIAK²,
GRZEGORZ BENKE², ANDRZEJ GÓRECKI², JAN CHŁOPEK³

¹ AKADEMIA WYCHOWANIA FIZYCZNEGO W WARSZAWIE,
UL. MARYMONCKA 24, 00-986 WARSZAWA, POLSKA

² KATEDRA I KLINIKA ORTOPEDII I TRAUMATOLOGII NARZĄDÓW
RUCHU, WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,
UL. LINDLEYA 4, 02-005 WARSZAWA, POLSKA

³ WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,

AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

*E-MAIL: JAREK.PIEKARSKI@GMAIL.COM

Streszczenie

Przedmiotem artykułu jest analiza numeryczna złamania kości piszczelowej leczonej przy pomocy elastycznego stabilizatora zewnętrznego. Podstawowym celem jest zbadanie wpływu sztywności stabilizatora na rozkład odkształceń/naprężeń w obszarze kostniny, oraz identyfikacja obszarów charakteryzujących się stanem mechanicznym sprzyjającym osyfikacji na poszczególnych etapach leczenia.

W modelu numerycznym zaimplementowano trójwymiarowy model kości piszczelowej oraz model rzeczywistej konstrukcji stabilizatora. Wykonano serie symulacji dla kolejnych konfiguracji tkanek w kostniny przy różnych wartościach sztywności stabilizacji. Obliczenia te prowadzą do wniosku, że: (i) w początkowym okresie leczenia środowisko mechaniczne sprzyjające osyfikacji istnieje w obszarach kostniny odległych od szczeliny złamania, oraz że (ii) kluczowym dla ostatecznego wyniku leczenia jest okres tuż przed połączeniem odłamów kostnych, kiedy jedynie cienka warstwa kostniny pozostaje niezmineralizowana. Na tym etapie zbyt podatny stabilizator może nie zapewnić środowiska mechanicznego sprzyjającego powstawaniu tkanki kostnej.

Słowa kluczowe: leczenie złamań kości, stabilizacja zewnętrzna, modelowanie i analiza numeryczna

[Inżynieria Biomateriałów, 74, (2008), 27-34]

Wprowadzenie

Zapewnienie właściwego środowiska mechanicznego w trakcie leczenia złamań kości długich jest niezbędnym czynnikiem warunkującym pozytywny efekt leczenia. Piśmiennictwo dotyczące tego tematu jest bogate, i wiele rozwiązań konstrukcyjnych stabilizacji było proponowanych. Szeroki przegląd tych konstrukcji można znaleźć w pracy [6].

Ostatnio prowadzone są prace nad stymulacją mechaniczną postępu zrostu kostnego poprzez zastosowanie elastycznej stabilizacji zewnętrznej pozwalającej na wzajemne mikropromieszczenia odłamów kostnych pod wpływem normalnej, dziennej aktywności. Metoda ta jest też nazywana „dynamizacją stabilizacji”. Rodzaj i sztywność systemu stabilizacji muszą być starannie dobrane, gdyż zbyt sztywny stabilizator może zbytnio ograniczyć stymulujące deformacje

EXTERNAL ELASTIC STABILIZATION OF TIBIA FRACTURE – BIOMECHANICAL ASPECTS OF HEALING

JAROSŁAW PIEKARSKI^{1*}, MACIEJ AMBROZIAK²,
GRZEGORZ BENKE², ANDRZEJ GÓRECKI², JAN CHŁOPEK³

¹ THE JOZEF PILSUDSKI UNIVERSITY
OF PHYSICAL EDUCATION IN WARSAW,

MARYMONCKA 24, 00-986 WARSAW, POLAND

² DEPARTMENT OF ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY
OF THE LOCOMOTOR SYSTEM,

MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW,

4 LINDLEY STREET, 02-005 WARSAW, POLAND

³ FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,

AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 CRACOW, POLAND

*E-MAIL: JAREK.PIEKARSKI@GMAIL.COM

Abstract

The paper deals with the numerical modeling and simulations of bone fracture treated with external fixator. The aim of the research is to investigate the influence of the stiffness of the fixator on the stress-strain distribution in the fracture callus and identify the zones with mechanical state promoting ossification at subsequent stages of healing. A realistic, 3-D model of bone is implemented, and existing construction of fixator is modeled. Series of simulations for subsequent callus configurations and with different stiffness of fixator allows to conclude that the initial stage of healing the mechanical environment promoting the ossification occurs only in peripheral zones of callus, and crucial for successful healing is the stage just before bridging, when only thin layer of tissue remains unossified. Too compliant fixator at this stage may not assure proper mechanical conditions for ossification resulting in unsuccessful fracture treatment.

Keywords: fracture healing, external stabilization, numerical modeling and analysis

[Engineering of Biomaterials, 74, (2008), 27-34]

Introduction

A proper mechanical environment during fracture healing is crucial for successful fracture treatment. The literature on this topic is extant, and a number of fixation solutions aiming to assure suitable mechanical conditions have been proposed, for review see [6].

Recent idea on mechanical enhancement of fracture healing is to stimulate mechanically healing process by application of flexible external fixators. Such stabilization allows for relative micromovement of bone fragments and in this way for generation of variable stress/strain state promoting the healing under a daily activity. Sometimes this method is called “dynamization of fixation”.

The kind and stiffness of the stabilization device have to be chosen carefully, as too stiff stabilization results in limited mechanical stimulation, while a very compliant device implies excessive strains/stresses leading to delayed, or even unsuccessful treatment. Let us underline, that terms “stiff” and “compliant” are relative, and depend on individual

obszaru zrostu, natomiast zbyt podatny może pozwolić na zbyt duże odkształcenia/naprężenia opóźniające leczenie. Należy podkreślić, że terminy *sztwywny* i *podatny* system stabilizacji są względne, i zależą od indywidualnych cech pacjenta, takich jak rozmiar i jakość tkanki kostnej, ilość i własności tkanek miękkich, jak również od typu leczonego złamania.

Podstawowym celem naszego projektu jest opracowanie systemu stabilizacji pozwalającego na kontrolowanie środowiska mechanicznego w obszarze zrostu poprzez odpowiednie dostosowanie sztywności systemu stabilizacji. Jednym z elementów tego projektu musi być analiza zjawisk mechanicznych w obszarze kostnicy związanych z mikroruchami odłamów kostnych. W tym artykule przedstawione są wyniki badań dotyczących analizy numerycznej rozkładu odkształceń i naprężeń w kolejnych etapach procesu leczenia, oraz analiza wpływu sztywności stabilizatora na te rozkłady. Obliczenia wykonano przy użyciu model numerycznego obejmującego trójwymiarowy model trzonu kości piszczelowej opracowany na podstawie istniejącego modelu geometrycznego [1], oraz modelu numerycznego prototypowej konstrukcji stabilizatora opracowanego w Katedrze i Klinice Ortopedii i Traumatologii Narządów Ruchu Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego.

Wyniki badań pozwalają na lepsze zrozumienie sekwencji zjawisk towarzyszących procesowi gojenia złamania kości, i mogą uzasadnić od strony biomechanicznej wskazania do właściwego doboru sztywności stabilizacji.

Materiały i metody

Badanie wpływu sztywności system stabilizacji na rozkład naprężeń/odkształceń w obszarze kostnicy złamania zostało przeprowadzone przy wykorzystaniu Metody Elementów Skończonych (MES). Został opracowany trójwymiarowy model numeryczny obejmujący fragment trzonu kości piszczelowej (ze złamaniem), tkanki kostnicy otaczające szczelinę złamania, oraz stabilizator, RYS. 1. Geometria trzonu kości piszczelowej została zaadoptowana z modelu kompozytowego kości piszczelowej do testów mechanicznych wytwarzanego przez Pacific Research Laboratories, Inc. [1]. Oś z układu współrzędnych modelu jest zgodna z kierunkiem wzdłużnym kości, natomiast oś układu współrzędnych modelu jest zgodna z kierunkiem wzdłużnym kości, natomiast oś y modelu jest obrócona o ok. 40° od płaszczyzny czołowej kości, i jest położona w osi symetrii stabilizatora.

Obszar szczeliny złamania, obszar kostnicy wewnętrznej i zewnętrznej, a także obszar kości przylegający do kostnicy jest modelowany przy pomocy 8-węzłowych elementów bryłowych. Natomiast okostna, jak również kość korowa w obszarach odległych od kostnicy oraz płytki stabilizatora są dyskretyzowane przy pomocy elementów powłokowych. Do modelowania śrub kostnych użyto elementów belkowych [2].

Geometrię kostnicy wyznaczono w oparciu o pomiary kliniczne [5]. Jej obszar został podzielony na szereg obwodowych stref, oraz zostało zdefiniowanych 6 konfiguracji różniących się własnościami materiałowymi przypisanymi poszczególnym strefom. Konfiguracje te reprezentują kolejne etapy procesu gojenia złamania, RYS. 3, pierwszy diagram. Rodzaje tkanek, oraz ich własności materiałowe przyjęto w oparciu o [5]. W modelu uwzględniono początkową tkankę łączną (*initial connective tissue: IOC*), miękką kostnicę (*soft callus: SOC*), kostnicę średniotwardą (*intermediate hard callus MSC*), twardą kostnicę (*hard callus: SC*), kość korową (*cortical bone: C*) oraz okostną (*fascia: F*). Początkowa tkanka łączna jest modelowana jako materiał (nieliniowy) Mooneya-Rivilina, jako że jest poddana dużym deformacjom.

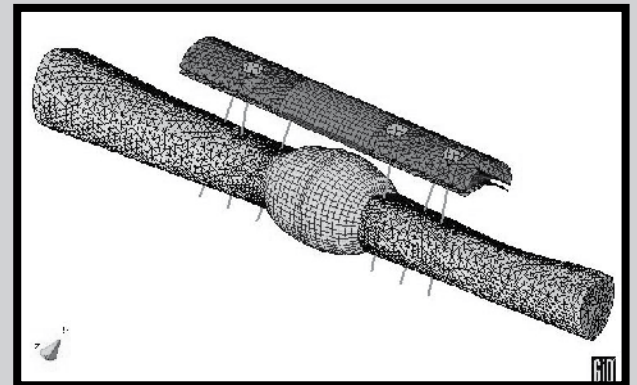
features (bone size, bone quality, soft tissues amount and quality), as well as on the type of bone fracture.

The main objective of our project is to propose the fixation system enabling for the control of mechanical environment by the fixation stiffness adjustment. The system aims to profiting of dynamization of stabilization, therefore we need to investigate deeply the phenomena associated with micro-movements in fracture region. The research presented here analyses numerically stress and strain distribution during subsequent phases of fracture healing and correlates them with the stiffness of external fixator. A 3-dimensional analysis is performed. The geometry of bone has been adopted from the existing geometrical bone model [1], and the model of fixator follows prototype construction developed at the Medical University of Warsaw, Department of Orthopaedics and Traumatology of the Locomotor System.

Results of the analysis provide insight for understanding the sequence of fracture healing process and can biomechanically justified indication for proper adjustment of the stiffness of elastic external stabilization device.

Materials and methods

The Finite Element Method (FEM) have been used to investigate the influence of stiffness of stabilization on stresses/strains in the fracture callus. A three-dimensional finite element model of stabilized fractured tibia has been created, see FIG. 1. The model is composed of fractured bone, the endosteal and periosteal callus, fascia enveloped callus, and also of the stabilization device. The geometry of bone has been adopted from the composite bone for mechanical testing manufactured by Pacific Research Laboratories, Inc. [1]. The z-axis of the coordinate system of the model indicates the longitudinal direction of the bone, y-axis is rotated by about 40° from the anterior-posterior bone plane, and is located in the symmetry plane of the fixator.

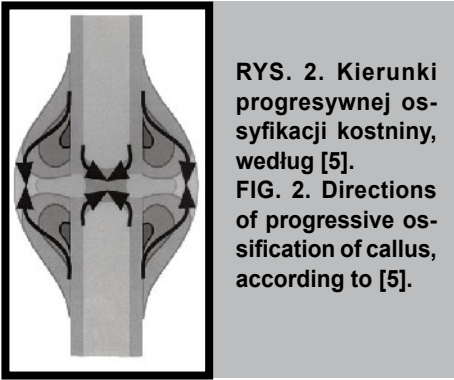


RYS. 1. Model MES strefy złamania leczonej stabilizatorem zewnętrznym.

FIG. 1. Directions Finite Element model of stabilized fracture zone.

The area of periosteal as well as endosteal callus, and also the bone neighboring callus as well as fracture gap zone are modelled using 8 node brick elements, while the fascia, the cortical bone distal from the callus and fixator plates are discretized using shell elements. For bone screws 2-node beam elements are used [2].

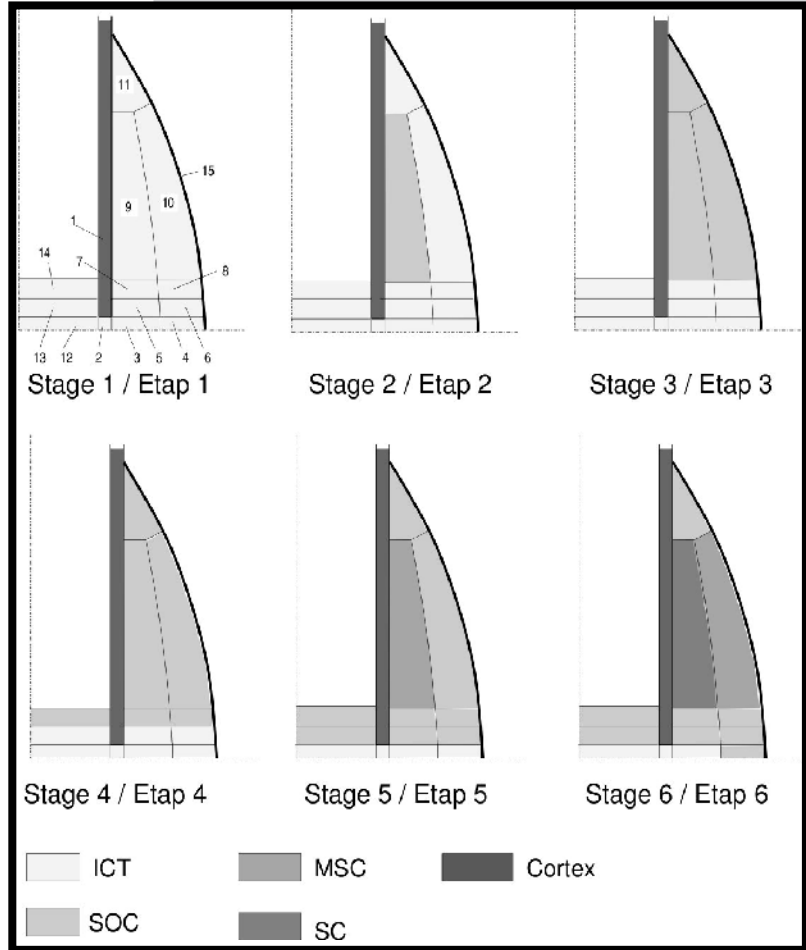
The geometry of callus is based on clinical measurements [5]. Its area has been divided into several circumferential zones, and in each simulation different material properties have been assigned to these zones, modeling subsequent stages of fracture healing, see FIG. 3, first diagram.



RYS. 2. Kierunki progresywnej osyfikacji kostniny, według [5].
FIG. 2. Directions of progressive ossification of callus, according to [5].

Dla pozostałych tkanek modelowanie przy pomocy materiału liniowo-sprężystego okazało się wystarczająco adekwatne. Wartości stałych materiałowych przyjęto w oparciu o dane z pracy [5], i są zamieszczone w TABELI 1.

Jak to zostało wcześniej wspomniane, w obliczeniach uwzględniono 6 konfiguracji tkanek w obszarze kostniny odpowiadających kolejnym etapom procesu gojenia (RYS. 2). W pierwszej konfiguracji cały obszar kostniny, zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej, oraz obszar szczeliny złamania są wypełnione początkową tkanką łączną (ICT). Ta konfiguracja odpowiada etapowi gojenia, gdy faza zapalna jest zakończona, natomiast nie rozpoczął się jeszcze proces mineralizacji. Konfiguracje 2-6 odpowiadają kolejnym etapom fazy reparacyjnej. W konfiguracji 2 kostnina miękka pojawia się w obszarze zewnętrznym sąsiadującym z kością korową, w pewnym oddaleniu od szczeliny złamania. W konfiguracji 2 obszar kostniny miękkiej powiększa się, a w konfiguracji 4 dalszemu rozszerzaniu się obszaru kostniny



RYS. 3. Konfiguracje kostniny dla kolejnych etapów leczenia.
FIG. 3. Callus configurations of subsequent healing stages.

TABELA 1. Własności materiałowe tkanek przyjęte do obliczeń, według [5].

TABLE 1. Material properties of tissues used in calculations, according to [5].

Tissue / Tkanka	Symbol / Symbol	Young modulus / Moduł Younga [MPa]	Poisson ratio / Współczynnik Poissona	Mooney-Rivlin constants / Stałe Mooneya-Rivilina C1, C2
initial connective tissue / początkowa tkanka łączna	ICT	3	0.4	0.293, 0:177
soft callus / miękka kostnina	SOC	1000	0.3	
intermediate stiffness callus / kostnina o pośredniej twardości	MSC	3000	0.3	
stiff callus / kostnina twarda	SC	6000	0.3	
Cortex / kość korowa	C	20000	0.3	
Fascia / okostna	F	250	0.4	

miękkiej towarzyszy pojawienie się tkanki zmineralizowanej także w obszarze wewnętrznym. W konfiguracji 5 niezmineralizowana pozostaje jedynie cienka warstwa kostniny na poziomie szczeliny złamania, oraz pojawia się tkanka średniozmineralizowana w pewnym oddaleniu od szczeliny. W konfiguracji 6 następuje połączenie odłamów kostnych w zewnętrznych warstwach kostniny, postępuje też dalsza mineralizacja w uprzednio słabo zmineralizowanych strefach (RYS. 3 oraz TABELA 2).

By uzyskać wiarygodne wyniki obliczeń, konieczne jest staranne zdefiniowanie obciążeń działających na leczony obszar złamania. Zdefiniowanie sił przenoszonych przez kości jest bardzo trudnym problemem, gdyż (i) kinematyka ruchów jest różnorodna, a geome-

Tissue types considered in these simulations follow [5]. The initial connective tissue (IOC), soft callus (SOC), intermediate hard callus (MSC), hard callus (SC), cortical bone (C) and fascia (F) are included into the model. Initial connective tissue is modeled as Mooney-Rivlin material, as it is subjected to large deformations, and experiments have shown the rubber-like behavior. All other tissues are treated as linear elastic. Values of material constants follow [5], and are specified in TABLE 1.

Six configurations reflecting subsequent stages of healing are considered. These configurations approximate experimentally determined sequence of healing [5], see FIG. 2. At the first configuration the whole area of both, endosteal and periosteal callus, as well as fracture gap is filled with

TABELA 2. Rozkład tkanek w kolejnych etapach procesu leczenia (numery stref zaznaczone na Rys. 3).
TABLE 2. Assumed tissue distribution at subsequent stages of fracture healing (numbers of zones depicted at Fig. 3).

Zone/Strefa Configuration/ Konfiguracja	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT
2	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	SOC	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT
3	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	SOC	SOC	SOC	ICT	ICT	ICT
4	ICT	ICT	ICT	ICT	ICT	SOC	SOC	SOC	SOC	SOC	ICT	ICT	SOC
5	ICT	ICT	ICT	SOC	SOC	SOC	SOC	MSC	SOC	SOC	ICT	SOC	SOC
6	ICT	ICT	SOC	SOC	SOC	SOC	SOC	SC	MSC	SOC	ICT	SOC	SOC

tria obszarów wprowadzania sił jest skomplikowana, oraz (ii) wielkość sił przenoszonych przez kość zależy nie tylko od obciążeń zewnętrznych, ale również od wielkości sił generowanych przez mięśnie pracujące w trakcie ruchu kończyny.

Bardzo pomocne w definiowaniu obciążeń niezbędnych do naszych obliczeń są prace dotyczące obciążeń przenoszonych przez stawy kostne. Praca Taylora i in. [11] zawiera doskonałe studium dotyczące obciążeń przenoszonych przez staw biodrowy w czasie normalnej dziennej aktywności. Podobne, lecz nie tak kompletne prace można znaleźć także dla stawu kolanowego [3,7,11].

Obciążenia zależą od rodzaju i intensywności aktywności, ale również zależą od cech indywidualnych, osobniczych, takich jak geometria systemu szkieletowo-kostnego, sił mięśniowych, wagi ciała, itd. Studia dotyczące siły osiowej i momentu gnącego przenoszonych przez kość piszczelową są dostępne w literaturze [4]. Na podstawie tych analiz wartości siły osiowej oraz momentu gnącego w płaszczyźnie strzałkowej przenieszonego przez leczoną kość oraz stabilizator w trakcie stania oraz normalnego chodzenia oszacowano jako:

$$F_A = (3 \div 3:5) \times [\text{waga ciała}]$$

$$M_y = [\text{waga ciała}] \times (0.05 [\text{m}])$$

Siłę osiową F_A oszacowano na podstawie analizy sił przenoszonych przez staw skokowy przy staniu na jednej nodze/chodzeniu. Moment M_y jest szacowany na podstawie analizy obciążeń przenoszonych przez staw biodrowy przy staniu na jednej nodze. Szczegóły tych analiz można znaleźć w [4]. Wartości liczbowe obciążeń do obliczeń przyjęto jako: $F_A = 3000$ [N]; $M_y = 50$ [Nm]. Obciążenia te były przykładane do środków ciężkości przekrojów końcowych modelu trzonu kości tak, by otrzymać obciążenia samorzównoważone. W obliczeniach stosowano warunki brzegowe przyłożone do przekrojów końcowych modelu trzonu kości tak, by eliminowały one ruch bryły sztywnej i nie wpływały na pola odkształceń i naprężeń.

Symulacje numeryczne zostały wykonane przy pomocy kodu Elementów Skończonych ADINA (ADINA R& D, Inc., Watertown, USA). Tkanka łączna ICT była modelowana jako gumopodobny materiał nieliniowy, dlatego zastosowano do obliczeń przyrostowy algorytm iteracyjny.

Wykonano szereg serii obliczeń przy stałym obciążeniu, ale dla konfiguracji tkanek w obszarze kostniny zdefiniowanych powyżej, oraz dla różnych wartości sztywności stabilizatora. Obliczenia te pozwoliły na wyznaczenie rozkładów pól kinematycznych i dynamicznych dla kolejnych etapów gojenia złamania. Wartości odkształceń/sił wewnętrznych zostały porównane z diagramem gojenia złamania zaproponowanym przez Claesa i Heigele [5], na którym wyznaczone są obszary w przestrzeni sił wewnętrznych/odkształceń sprzyjające tworzeniu się tkanki kostnej. Claes i Heigele za-

the initial connective tissue (ICT). This configuration models the stage, when the inflammation phase is terminated but the mineralization is not present yet. Configurations 2–6 represent subsequent stages of reparation phase.

At configuration 2 the SOC tissue appears in the periosteal area at some distance from the fracture gap. At configuration 3 the SOC tissue spreads, and at configuration 4 following progression of SOC tissue in periosteal area is accompanied by appearance of this tissue in the endosteal callus to. At configuration 5 only thin layer of healing zone remains non-mineralized, and the MSC tissue appears distally from the fracture gap. Configuration 6 represents stage, when bridging is achieved in the outer regions of callus.

Reliable computations require a proper determination of load applied to the fractured bone. Unfortunately, forces transmitted through the tibia during normal daily activity are difficult to specify due to complex geometry, as well as due to undetermined interactions between involved elements of musculoskeletal system and hard to estimate active muscle forces. Very helpful in determination of loads transmitted through lower limb bones are studies of loads carried by bone joints. A fine study dealing with forces in hip joint during different kinds of activity have been done by Taylor et al. [11]. Similar, but not so complete studies are available also for the knee joint [3,7, 11].

The loads vary depending on the kind and the intensity of activity, but also they are dependent on the properties of the individual, such as the geometry of the musculo-skeletal system, muscular forces, body weight, etc. The axial force and the bending moment carried by the tibia shaft have been estimated basing on biomechanical studies available in literature [4]. Here the gait or the standing with full weight bearing was considered, and the axial force and the bending moment in the sagittal plane transmitted through the fractured bone/fixator was estimated as:

$$F_A = (3 \div 3:5) \times [\text{body weight}]$$

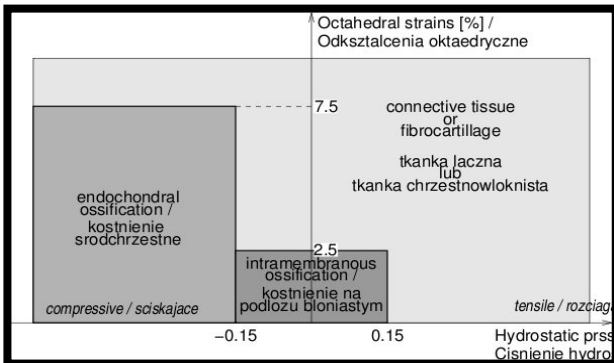
$$M_y = [\text{body weight}] \times (0.05 [\text{m}])$$

The axial force estimation is derived from force analysis in ankle joint during standing, and the moment estimation – from the analysis of forces transmitted through the hip joint. For details see [4]. Numerical values of these quantities used in computations were: $F_A = 3000$ [N]; $M_y = 50$ [Nm]. In all computations the respective load was applied to both ends of bone model, and boundary conditions restricted only D.O.F. necessary for elimination the rigid body motion.

Numerical simulations have been done with Finite Element (commercial) code ADINA (ADINA R& D, Inc., Watertown, USA). As the rubber-like nonlinear elastic material model is used for ICT, incremental, iterative computations have been held.

Series of simulations have been performed under fixed load, but with different tissue types assigned to zones of

proponowali diagram w przestrzeni [ciśnienie hydrostatyczne]-[odkształcenie osiowe]-[odkształcenie osiowe]. Jednak ze względu na złożony stan odkształceń przy analizie trójwymiarowej bezpośrednio zastosowanie tego diagramu nie jest adekwatne. Konieczne było zmodyfikowanie tego diagramu poprzez zastąpienie odkształceń osiowych odkształceniami oktaedrycznymi, i odpowiednie przeskalowanie wartości granicznych dla składnika kinematycznego. Zmodyfikowany diagram jest przedstawiony na RYS. 4.



RYS. 4. Zmodyfikowany diagram obszarów sprzyjających ossyfikacji, wg [5].
FIG. 4. Modified Claes and Heigele [5] healing diagram.

Należy podkreślić, że w ostatnich pracach Simon et al. [9,10] również stosują modyfikację diagramu Claesa i Heigele, przekształcając go do przestrzeni [odkształcenia kuliste] - [odkształcenia oktaedryczne].

W oparciu o wyniki omawianych symulacji wyznaczone zostały także sztywności gięte i osiowe kości wraz z kostniną na poszczególnych etapach gojenia, i porównane z publikowanymi obserwacjami klinicznymi [8]. Otrzymane wyniki pozwalają na ocenę roli stabilizatora na poszczególnych etapach gojenia i mogą być traktowane jako dodatkowe wskazówki przy opracowywaniu metod diagnostyki i leczenia.

Wyniki i dyskusja

Osiowa, gięta i skrętna sztywność gojącej kości

W celu oceny ewolucji własności mechanicznych kości w trakcie procesu gojenia złamania, zostały wyznaczone wartości sztywności osiowej, giętej i skrętnej dla poszczególnych konfiguracji, reprezentujących kolejne etapy gojenia. Obliczenia służące temu celowi wykonano za pomocą modelu MES opisanego w poprzedniej sekcji, zmodyfikowanego poprzez usunięcie stabilizatora oraz zastosowanie warunków obciążenia i podparcia pozwalających na stosunkowo proste wyznaczenie identyfikowanych wartości. Sztywność osiowa była wyznaczana na podstawie symulacji przy obciążeniu siłą osiową środków ciężkości przekrojów końcowych modelu kości, sztywności osiowe na podstawie symulacji pod obciążeniem tych przekrojów odpowiednimi momentami.

Na RYS. 5 pokazane są wykresy siły osiowej w zależności od przemieszczenia osiowego przekrojów końcowych modelu kości. Sztywność osiowa gojącej kości wzrasta wraz z kolejnym numerem konfiguracji, ilustrując w ten sposób postęp gojenia. Należy podkreślić, że model prezentuje zachowanie nieliniowe – nachylenie krzywej *siła-przemieszczenie* zmniejsza się dla większych obciążeń, co jest związane ze zwiększeniem sztywności materiału tkanki przy narastającym odkształceniu. Efekt ten jest wyraźnie

callus, and with different stiffness of stabilization device. These simulations have provided stress/strain distribution in callus tissues during subsequent stages of fracture healing. Values of stresses/strains have been compared with healing diagram derived from the diagram proposed by Claes and Heigele [5], indicating regions of callus where ossification may progress. Claes and Heigele drawn zones promoting tissue differentiation in [hydrostatic pressure] versus [(axial) strain component] plane. Unfortunately, when the stress-strain state is complex (as in considered in this paper problem), single strain component is not suitable to represent the strain state. Therefore the Claes and Heigele's diagram has been modified in such a way that strain coordinate has been replaced by octahedral strains (shear strain intensity) and its limit values have been adequately rescaled, FIG. 4. Note that recently Simon and coworkers [9, 10] also used modified healing diagram of Claes and Heigele, transforming it to [hydrostatic strain] - [octahedral strain] plane.

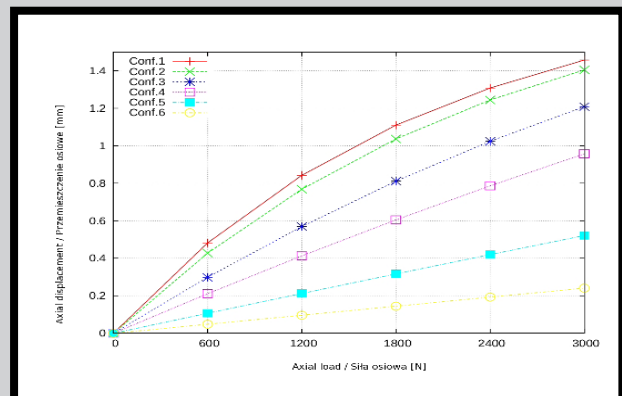
Basing on results of these simulations overall axial and bending stiffness of particular configurations have been evaluated and compared with existing clinical observations [8]. This result provides insight on the mechanical role of the fixator at particular stages of healing, and may be treated as additional indications for development of treatment and diagnostic methods.

Results and Discussions

Axial, flexural and torsional stiffness of healing bone

In order to estimate the evolution of stiffness properties of the bone during a healing process, the axial stiffness, flexural stiffness around the x-axis and y-axis, as well as the torsional stiffness around the z-axis for each configurations have been computed. To achieve it, simulations were performed with use of Finite Element model described in previous section, but with the fixator removed, and with either axial forces or flexural/torsional moments applied to ends of bone model. Stiffness is evaluated by dividing force or moment by corresponding axial or angular relative displacement of middle points of end sections of bone model.

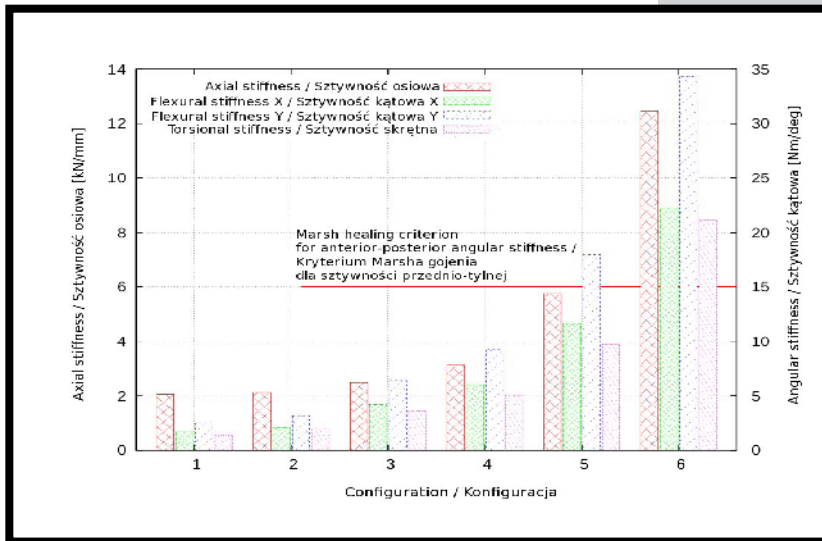
In FIG. 5 diagrams axial force – axial displacement for each configuration are drawn. The stiffness of the bone-callus system increases with the increase of the number of configuration, illustrating the progress of the healing process. Note, that the model behaves non-linearly – the slope of curves load–displacement decreases for greater loads, so the stiffness increases. Such behavior takes place because the non-linear material model is used for ICT.



RYS. 5. Wykresy zależności siła osiowa-przemieszczenie osiowe dla poszczególnych konfiguracji.
FIG. 5. Axial force - axial displacements diagrams for particular configurations.

widoczny dla konfiguracji 1 i 2, dla których większość obszaru kostniny jest wypełniona materiałem nieliniowym: początkową tkanką łączną (ICT). Tkanka ICT występuje w bardzo ograniczonym obszarze dla późniejszych etapów gojenia, dlatego efekt nieliniowy dla konfiguracji 5 i 6 jest trudno obserwowalny.

Na RYSUNKU 6 podsumowane są wyniki obliczeń początkowych sztywności gojącej się kości. Termin *sztywności początkowe* oznacza sztywności w początkowej fazie procesu obciążania, jako iż ze względu na zastosowanie materiału nieliniowego wartości tych sztywności zmieniają się w miarę narastania obciążenia. Pokazane są sztywności osiowa, sztywności giętne względem osi x i y układu współrzędnych modelu (położenie osi y zostało omówione w części dotyczącej modelu) oraz sztywność skrętna. Wartości wszystkich sztywności wzrastają w miarę postępu gojenia, przy czym relatywny przyrost sztywności osiowej jest dużo mniejszy od relatywnego przyrostu sztywności kątowych. Sztywność osiowa dla konfiguracji 6 jest około 6 razy większa od sztywności osiowej konfiguracji 1, podczas gdy sztywności kątowe wzrosły od 13 do 15 razy w stosunku do początkowego okresu gojenia.



RYS. 6. Początkowe sztywności: osiowa, giętne i skrętna dla poszczególnych konfiguracji.

Linia $M = 15$ [Nm/deg] pokazuje kryterium Marsha udanego leczenia. Kryterium to jest spełnione dla konfiguracji 6, gdzie nastąpiło już połączenie odłamów kostnych.

FIG. 6. Axial, flexural and torsional initial stiffnesses for particular configurations.

The line $M = 15$ [Nm/deg] indicating Marsh criterion of healing is also drawn. This criterion is fulfilled for configuration 6, when bridging of fractured bone is achieved.

Rozkłady naprężeń/odkształceń na kolejnych etapach gojenia złamania

Jak to zostało opisane w sekcji 2, przeprowadzono analizę rozkładów naprężeń i odkształceń dla kolejnych konfiguracji pod obciążeniami wywołanymi normalną, codzienną aktywnością (staniem, chodzeniem), oraz porównano te rozkłady z diagramem obszarów sprzyjających powstawaniu tkanki kostnej. Przebadano także wpływ sztywności stabilizacji na te rozkłady. W celu zilustrowania badanych zależności, poniżej zostały przytoczone wyniki obliczeń numerycznych dla poszczególnych konfiguracji przy trzech wartościach sztywności stabilizacji. Wartości sztywności osiowej i giętej stabilizacji przytoczone są w TABELI 3. Sztywność stabilizacji została wyznaczona na drodze obliczeń numerycznych modelu jako iloraz siły osiowej / momentu gnącego obciążającego układ w przekroju końcowym trzonu kości oraz odpowiadającego mu przemieszczenia. W obliczeniach tych wyłączone zostały elementy skończone łączące odłamy kostne, tak że całe obciążenie było przenoszone przez układ stabilizacji.

Dla wszystkich konfiguracji i dla wszystkich warunków stabilizacji zostały wyznaczone odkształcenia oktaedryczne oraz ciśnienia hydrostatyczne, maksymalne w strefach 2, 3 oraz 4. Wartości te, dla stabilizacji o sztywnościach zamieszczonych w TABELI 3, zostały przedstawione na RYSUNKACH 7, 8, 9. Linie łączące punkty obliczeniowe

The effect is clearly observed for configurations 1 or 2, when the most part of callus is filled with the ICT. The amount of ICT is relatively small in configurations representing later stages of healing, and then the nonlinear effect is hard to notice.

In FIG. 6 the results of calculations of initial stiffness are collected. The initial stiffness means stiffness at the beginning of the loading process (as it was explained in the previous paragraph, the stiffness changes with the load increase). The angular stiffness, the flexural stiffness around the x -axis and y -axis, as well as the torsional stiffness are depicted. The increase of all stiffness values for subsequent stages of healing is observed, but relative increase of axial (linear) stiffness is much smaller than increase of angular stiffness. The axial stiffness for configuration 6 is about 6 times greater than for configuration 1, while angular stiffness for configuration 6 are approximately 13-15 times greater than at the initial stage of healing.

Stress/strain distribution at subsequent stages of fracture healing

As it was described in section 2, the stress/strain distributions in each configuration of callus tissues under loads caused by normal daily activity have been analysed and compared with Claes and Heigele [5] healing diagram, and the influence of stiffness of unilateral external fixator on the stress/strain state during healing process has been investigated. In order to illustrate these relations, we provide here results of numerical simulations for each configuration with three values of stiffness of external fixator. Axial and flexural stiffness of fixator used in simulations are presented in TABLE 3.

Stiffness of fixator were evaluated by dividing either axial force or flexion moment applied at midpoints of model bone ends (FIG. 1) by respective relative displacement or rotation. In these computations finite elements bridging bone fragments have been disabled, therefore all loads have been transmitted through the fixator.

For each configuration and each stabilization condition the maximal octahedral strains and hydrostatic pressure in zones 2, 3 and 4 (see FIG. 3) are evaluated. FIGURES 7-9 present results for stabilization conditions listed in the TABLE 3, respectively. Lines illustrates *healing paths* in each monitored zone: they connect [max. octahedral strains] – [max. hydrostatic pressure] in the zone for subsequent

reprezentują ścieżki gojenia. Linie te łączą punkty obliczeniowe w poszczególnych strefach dla kolejnych konfiguracji, ilustrując w ten sposób ewolucję stanu mechanicznego w monitorowanych obszarach kostniny. Na rysunkach tych zaznaczono także obszary sprzyjające tworzeniu się tkanki kostnej, zgodnie z diagramem przedstawionym na RYS. 4.

Dzięki temu jest widoczne, czy dla danej stabilizacji *ścieżka gojenia* wchodzi w obszar umożliwiający wygojenie złamania.

Na RYSUNKACH 7, 8, 9 na lewych diagramach pokazane są pełne zakresy punktów obliczeniowych, natomiast prawe diagramy zawierają powiększenie obszarów kluczowych dla gojenia zakończonego sukcesem.

Należy podkreślić, że w obszarze szczeliny złamania odkształcenia/naprężenia pozostają zbyt duże, by rozpoczął się tam proces mineralizacji do momentu połączenia odłamów kostnych w zewnętrznych obszarach kostniny, nawet przy bardzo sztywnym stabilizatorze zewnętrznym. Odkształcenia/naprężenia w obszarach odległych od

TABELA 3. Sztywności osiowe i kątowe badanych stabilizatorów.

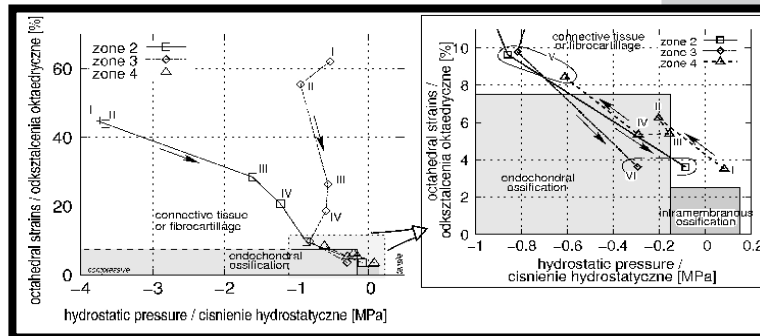
TABLE 3. Axial and flexural stiffness of investigated fixator cases.

Fixator case / Typ stabilizatora	Axial stiffness / Sztywność osiowa [N/mm]	Angular stiffness / Sztywność kąтова [Nm/deg]
A	147.46	2.46
A1	443.85	6.55
A10	1050.24	13.87

callus configurations. In this way they illustrate the evolution of mechanical conditions in each zone when healing progress. In these diagrams also the Claes and Heigele [5] healing diagram is shown in order to illustrate if the actual mechanical state lies in the region promoting the ossification.

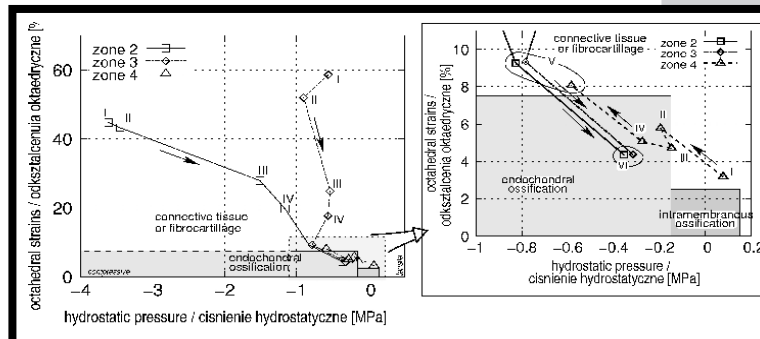
Left diagrams shows a whole range of evaluated points, while right diagrams are enlargements of selected regions, in order to more precisely illustrate the evolution of the stress/strain state at points crucial for successful healing.

Let us note, that the stresses/strains inside the fracture gap remain excessive until fracture bridging even if the stabilizing device is very stiff. On the other hand, in the peripheral area of callus these quantities are small during initial stages of healing (in spite of stabilization stiffness), and drastically increase when the soft layer become thin. When bridging is achieved, the bone matches Marsh's biomechanical healing criterion [8].



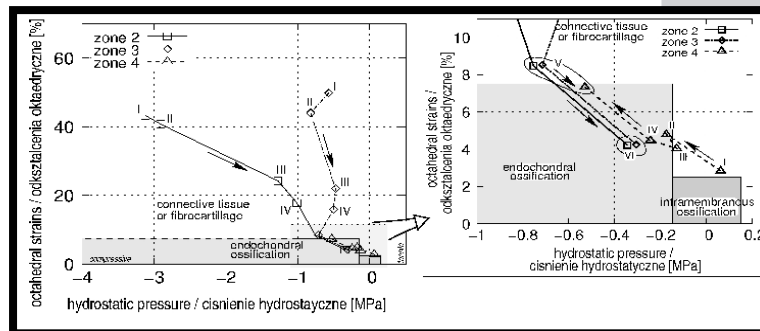
RYS. 7. Wykresy postępu leczenia dla stabilizatora o sztywności A0 (patrz Tabela 3).

FIG. 7. Healing diagram for stabilization stiffness A0 (see Table 3).



RYS. 8. Wykresy postępu leczenia dla stabilizatora o sztywności A1 (patrz Tabela 3).

FIG. 8. Healing diagram for stabilization stiffness A1 (see Table 3).



RYS. 9. Wykresy postępu leczenia dla stabilizatora o sztywności A10 (patrz Tabela 3).

FIG. 9. Healing diagram for stabilization stiffness A10 (see Table 3).

Conclusions

In this paper the analysis of stresses/strains at subsequent stages of fracture healing, and under different stabilization conditions are provided. The calculations reflect as much as possible real situation, as the assumed bone geometry follows geometrical bone model elaborated on the basis of numerous measurements, a true construction of stabilizing device is modeled, and advanced, nonlinear Mooney-Rivlin material model for the Initial Connective Tissue (ICT) is applied.

The results of simulations have been compared with Claes and Heigele healing diagram [5] in order to locate regions where the healing is promoting. In the literature several quantitative biomechanical hypotheses of fracture healing have been proposed. These models take into account different kinematic (strains, fluid flow) and dynamic (stresses, pressure) quantities. The Claes and Heigele model has been chosen as the best coinciding with the type of analysis performed in this research.

Results of our simulations suggest indications for adjustment of stiffness of elastic stabilization according to the stage healing. It seems that it is impossible to assure non-excessive mechanical state inside the fracture gap during first periods of healing (until the fracture bridging) when the external fixator is applied. During these periods the mechanical state promoting healing occurs in peripheral areas of the callus, and a well-formed callus seems to facilitate healing process.

Crucial for the successful treatment is the mo-

szczeliny złamania są niewielkie w początkowym okresie gojenia, natomiast wzrastają bardzo silnie na etapie bliskim połączeniu odłamów kostnych, gdy grubość warstwy niezmineralizowanej tkanki jest niewielka. Po połączeniu odłamów kostnych spełnione jest kryterium Marsha wygojenia złamania [8].

Wnioski

W tym artykule przedstawione zostały wyniki analizy numerycznej ewolucji stanu naprężeń i odkształceń w obszarze kostniny dla różnych warunków stabilizacji. Obliczenia te odzwierciedlają w dużej mierze sytuację rzeczywistą, jako że geometria kości piszczelowej została oparta na modelu geometrycznym opracowanym na podstawie licznych pomiarów, zamodelowana została rzeczywista konstrukcja stabilizatora, jak również został zastosowany zaawansowany nieliniowy model materiału Mooneya-Rivlina dla początkowej tkanki kostnej (ICT).

Wyniki obliczeń zostały porównane z diagramem obszarów sprzyjających gojeniu zaproponowanym przez Claesa i Heigele [5]. W literaturze jest proponowanych kilka hipotez ilościowych dotyczących gojenia złamań. Modele te oparte są o różne parametry kinematyczne (odkształcenia, przepływ płynu międzykomórkowego) i statyczne (naprężenia, ciśnienie). Hipoteza Claesa i Heigele została wybrana jako model porównawczy ze względu na podobieństwo typu analizy w obu analizach.

Wyniki symulacji przedstawione w tym artykule mogą stanowić podstawę do formułowania wskazań dla doboru właściwej sztywności stabilizacji w zależności od postępu procesu gojenia. Na podstawie wyników symulacji można wnioskować, że przy leczeniu zewnętrznym stabilizatorem jednostronnym praktycznie niemożliwe jest zapewnienie stanu mechanicznego sprzyjającego powstawaniu tkanki kostnej w obszarze szczeliny złamania w fazie reparacyjnej (do momentu połączenia odłamów kostnych). W fazie tej stan mechaniczny sprzyjający powstawaniu tkanki kostnej występuje w odległych od szczeliny złamania obszarach kostniny, a dobrze uformowana kostnina jest czynnikiem sprzyjającym postępowi gojenia.

Kluczowym dla sukcesu leczenia jest etap tuż przed połączeniem odłamów kostnych, gdy warstwa niezmineralizowana staje się cienka. Etap ten w obliczeniach jest reprezentowany przez konfigurację V. Wtedy obciążaniu kończyny towarzyszą relatywnie duże odkształcenia/naprężenia w obszarze niezmineralizowanym, co przy zbyt podatnym stabilizatorze może prowadzić do zahamowania gojenia.

Podziękowania

Badania przedstawione w tym artykule były wykonywane częściowo w ramach projektu badawczego nr 2 P05C 027 27 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

ment when the soft region in the callus becomes thin (just before bridging). Then relatively high stresses/strains occur in whole unossified zone, and too soft fixator may lead to an unsuccessful treatment. The configuration V reflects this situation in calculations.

Acknowledgments

The research has been partially supported from the KBN (Polish Scientific Research Committee) grant No. 2 P05C 027 27.

Piśmiennictwo

References

- [1] www.sawbones.com.
- [2] ADINA System Online Manuals. ADINA R&D, Inc., 2005.
- [3] V. Baltzopoulos. Muscular and tibiofemoral joint forces during isokinetic concentric knee extension. *Clinical Biomechanics*, 10(4):208–214, 1995.
- [4] R. Będziński. *Biomechanika Inżynierska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1997.
- [5] LE. Claes and CA. Heigele. Magnitudes of local stress and strain along bony surfaces predict the course and type of fracture healing. *Journal of Biomechanics*, 32(3):255–66, 1999.
- [6] D. Jasińska-Choromańska, D. Kołodziej, W. Choromański, and J.J. Telega. Progress in development of external fixation devices for bone fracture healing. In J.J. Telega, editor, *Orthopaedic Biomechanics*, pages 191–222. IFTR PAS, Warsaw, Poland, 2003.
- [7] E. Kellis. Tibiofemoral joint forces during maximal isokinetic eccentric and concentric efforts of the knee flexors. *Clinical Biomechanics*, 16:229–236, 2001.
- [8] D. Marsh. Concepts of fracture union, delayed union, and nonunion. *Clinical Orthopaedics & Related Research.*, 355 Suppl: S22–30, 1998.
- [9] U. Simon, P. Augat, and L. Claes. Numerical model helps to explain delayed healing of shear loaded compared to axial loaded fractures. *Journal of Biomechanics*, (to be published).
- [10] U. Simon, P. Augat, M. Utz, and L. Claes. Numerical model of the fracture healing process that describes tissue development and revascularisation. *Computer Meth. Biomech. Bioengng*, (to be published).
- [11] W.R. Taylor, M.O. Heller, G. Bergmann, and G.N. Duda. Tibiofemoral loading during human gait and stair climbing. *Journal of Orthopaedic Research*, 22:625–632, 2004.