

ENGINEERING OF BIOMATERIALS

INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW
I WYDZIAŁU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

Number 77-80

Numer 77-80

Volume XI

Rok XI

Wydanie specjalne

Special edition

DECEMBER 2008

GRUDZIEŃ 2008

ISSN 1429-7248

PUBLISHER:

WYDAWCA:

**Polish Society
for Biomaterials
in Cracow**

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

**EDITORIAL
COMMITTEE:**

KOMITET
REDAKCYJNY:

Editor-in-Chief

Redaktor naczelny

Jan Chłopek

Editor

Redaktor

Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial

Sekretarz redakcji

Katarzyna Trała

Design

Projekt

Augustyn Powroźnik

**ADDRESS OF
EDITORIAL OFFICE:**

ADRES REDAKCJI:

AGH-UST

al. Mickiewicza 30/A3

30-059 Cracow, Poland

Akademia

Górnictwo-Hutnicza

al. Mickiewicza 30/A-3

30-059 Kraków

Issue: 200 copies

Nakład: 200 egz.

**Scientific Publishing
House AKAPIT**

Wydawnictwo Naukowe

AKAPIT

e-mail: wn@akapit.krakow.pl



INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

Iulian Antoniac
UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST, ROMANIA

Lucie Bacakova
ACADEMY OF SCIENCE OF THE CZECH REPUBLIC, PRAGUE, CZECH REPUBLIC

Romuald Bedziński
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA / WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Marta Błażewicz
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW

Stanisław Błażewicz
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW

Maria Borczuch-Łączka
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW

Tadeusz Cieślik
ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA

Jan Ryszard Dąbrowski
POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA / BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY

Andrzej Górecki
WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW

Robert Hurt
BROWN UNIVERSITY, PROVIDENCE, USA

James Kirkpatrick
JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITY, MAINZ, GERMANY

Wojciech Maria Kuś
WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW

Małgorzata Lewandowska-Szumieł
WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW

Jan Marciniak
POLITECHNIKA ŚLĄSKA / SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Sergey Mikhailovsky
UNIVERSITY OF BRIGHTON, GREAT BRITAIN

Stanisław Mitura
POLITECHNIKA ŁÓDZKA / TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ

Roman Pampuch
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW

Stanisław Pielka
AKADEMIA MEDYCZNA WE WROCŁAWIU / WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY

Jacek Składzień
UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, COLLEGIUM MEDICUM, KRAKÓW /
JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, CRACOW

Anna Ślósarczyk
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW

Tadeusz Trzaska
AKADEMIA WYCHOWANIA FIZYCZNEGO, POZNAŃ / UNIVERSITY SCHOOL OF PHYSICAL EDUCATION, POZNAŃ

Dimitris Tsipas
ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, GREECE

Wskazówki dla autorów

1. Prace do opublikowania w kwartalniku „Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów” przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcojęzyców obowiązuje tylko język angielski.
2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane*.
(*Prace nierecenzowane, w tym materiały konferencyjne, będą drukowane w numerach specjalnych pod koniec roku kalendarzowego.)
3. Materiały do druku prosimy przysyłać na adres redakcji na płytach CD wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.
4. Struktura artykułu:
• TYTUŁ • Autorzy • Streszczenie (100-200 słów) • Słowa kluczowe • Wprowadzenie • Materiały i metody • Wyniki i dyskusja • Wnioski • Podziękowania • Piśmiennictwo
5. Materiały ilustracyjne powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach. Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarno-białe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie. W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).
6. Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany.
7. Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem.
8. Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.
9. Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.
10. Adres redakcji:

Czasopismo
„Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów”
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38
tel./fax: (48 12) 617 45 41
e-mail: chlopek@agh.edu.pl, apowroz@agh.edu.pl
www.biomat.krakow.pl

Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przysyłać na adres:
apowroz@agh.edu.pl, tel/fax: (48 12) 617 45 41

Konto:
Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
Bank Śląski S.A. O/Kraków,
nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001
Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

Instructions for authors

1. Papers for publication in quarterly magazine „Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów” should be written in English.
2. All articles are reviewed*.
(* Non-reviewed articles, including conference materials, will be printed in special issues at the end of the year.)
3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office on CD with a printout, drawings and photos.
4. A manuscript should be organized in the following order:
• TITLE • Authors and affiliations • Abstract (100-200 words) • Keywords (4-6) • Introduction • Materials and methods • Results and Discussions • Conclusions • Acknowledgements • References
5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2...
6. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif, .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.
7. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text.
8. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.
9. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.
10. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.
11. Manuscripts should be submitted for publication to:

Journal
„Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów”
AGH University of Science and Technology
Faculty of Materials Science and Ceramics
30/A-3, Mickiewicza Avenue, 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38
tel./fax: (48 12) 617 45 41
e-mail: chlopek@agh.edu.pl, apowroz@agh.edu.pl
www.biomat.krakow.pl

Subscription terms

Subscription rates:
Cost of one number: 20 PLN

Payment should be made to:
Polish Society for Biomaterials
30/A3 Mickiewicz Avenue
30-059 Cracow, Poland
Bank Slaski S.A. O/Krakow
account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

SPIS TREŚCI

NEW EXPERIMENTAL MODEL OF CHRONIC TRAUMATIC OSTEOMYELITIS FOR LOWER JAW I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	1
COMPLEX APPROACH FOR DIAGNOSTICS AND TREATMENT OF MANDIBULAR JOINT DYSFUNCTION ACCOMPANIED WITH FACE PAIN I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA, A.Z. BARMUTZKAYA, I.E. SHOTT	2
THE USE OF NEW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF SCOLIOSIS BRACES M. WRIGHT, M. DOUDEROVA	3
METHODS FOR FUNCTIONAL STATE EVALUATION OF THE III BRANCH OF TRIGEMINAL NERVE FOR RABBITS WITH ELECTROODONTOMETRY IN EXPERIMENT E.A. AVDEEVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	5
INFLUENCE OF IONIZING RADIATION LOW DOSES ON EARLY STAGES OF ODONTOGENESIS N.N. CHESHKO, H.A. BERLOV, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	7
MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMER-MATRIX BIOCOMPOSITES MODIFIED BY NANO/MICRO ADDITIVES T. SUCHÝ, K. BALÍK, Z. SUCHARDA, M. ČERNÝ, M. SOCHOR	8
COMPARISON FOR IgA, IgG CHANGES OF THE SERUM OF BLOOD AND ORAL FLUID FOR PATIENTS WITH ODONTOGENIC ABCESSES IN MAXILLOFACIAL AREA WHEN DIFFERENT REHABILITATION PROCRDURES APPLIED Y.M. KAZAKOVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA, E.G. OGANOVA	10
COMPARATIVE ASSESSMENT OF MINERAL METABOLISM INDICES CHANGE FOR EXPERIMENTAL ANIMALS AFTER DENTAL IMPLANTATION WITH DIFFERENT TREATMENT METHODS T.L. SHEVELA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	12
THE EVALUATION OF THE INFLUENCE OF HEAD IMPLANT SURFACE ROUGHNESS ON THE WEAR OF UHMWPE CUP R. SEDLACEK, Z. TUZAROVA	13
FINITE ELEMENT ANALYSIS OF LOWER LIMB L. ZACH, S. KONVICKOVA, P. RUZICKA	15
IMPACT OF MODIFIED HYALURONAN ON BINDING OF BIOLOGICAL MEDIATORS V. HINTZE, U. HEMPE, M. SCHNABELRAUCH, M. RÖSLER, H. WORCH, D. SCHARNWEBER	18

STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS
ABSTRACTED IN APPLIED MECHANICS REVIEWS

CONTENTS

NEW EXPERIMENTAL MODEL OF CHRONIC TRAUMATIC OSTEOMYELITIS FOR LOWER JAW I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	1
COMPLEX APPROACH FOR DIAGNOSTICS AND TREATMENT OF MANDIBULAR JOINT DYSFUNCTION ACCOMPANIED WITH FACE PAIN I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA, A.Z. BARMUTZKAYA, I.E. SHOTT	2
THE USE OF NEW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF SCOLIOSIS BRACES M. WRIGHT, M. DOUDEROVA	3
METHODS FOR FUNCTIONAL STATE EVALUATION OF THE III BRANCH OF TRIGEMINAL NERVE FOR RABBITS WITH ELECTROODONTOMETRY IN EXPERIMENT E.A. AVDEEVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	5
INFLUENCE OF IONIZING RADIATION LOW DOSES ON EARLY STAGES OF ODONTOGENESIS N.N. CHESHKO, H.A. BERLOV, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	7
MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMER-MATRIX BIOCOMPOSITES MODIFIED BY NANO/MICRO ADDITIVES T. SUCHÝ, K. BALÍK, Z. SUCHARDA, M. ČERNÝ, M. SOCHOR	8
COMPARISON FOR IgA, IgG CHANGES OF THE SERUM OF BLOOD AND ORAL FLUID FOR PATIENTS WITH ODONTOGENIC ABCESSES IN MAXILLOFACIAL AREA WHEN DIFFERENT REHABILITATION PROCRDURES APPLIED Y.M. KAZAKOVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA, E.G. OGANOVA	10
COMPARATIVE ASSESSMENT OF MINERAL METABOLISM INDICES CHANGE FOR EXPERIMENTAL ANIMALS AFTER DENTAL IMPLANTATION WITH DIFFERENT TREATMENT METHODS T.L. SHEVELA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA	12
THE EVALUATION OF THE INFLUENCE OF HEAD IMPLANT SURFACE ROUGHNESS ON THE WEAR OF UHMWPE CUP R. SEDLACEK, Z. TUZAROVA	13
FINITE ELEMENT ANALYSIS OF LOWER LIMB L. ZACH, S. KONVICKOVA, P. RUZICKA	15
IMPACT OF MODIFIED HYALURONAN ON BINDING OF BIOLOGICAL MEDIATORS V. HINTZE, U. HEMPE, M. SCHNABELRAUCH, M. RÖSLER, H. WORCH, D. SCHARNWEBER	18

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

THE ROLE OF DECELLULARIZATION IN BIOMATERIALS MANUFACTURING FROM XENOGENEIC TISSUES	19
A. TUREK, B. C WALINA	

BADANIA DZIAŁANIA HEMOLITYCZNEGO WYBRANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH	21
M. SZYMONOWICZ, S. PIELKA, D. PALUCH, B. ŻYWICKA, D. OBLĄKOWSKA, S. BŁAŻEWICZ	

WIĄZANIE JONOWE CYPROFLOKSACYN NA RÓŻNYCH TYPAH PROTEZ NACZYNIOWYCH	23
M. OSIŃSKA-JAROSZUK, G. GINALSKA	

NOWE BIOSZKŁA ZAWIERAJĄCE SREBRO	25
L. CIOŁEK, J. KARAŚ, A. OLSZYNA, S. TRACZYK	

STABILNOŚĆ AZOTOWANO-UTLENIANEJ POWIERZCHNI STOPU NITU WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU	28
T. GORYCZKA, J. LELAŃKO, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC	

BIOMATERIAŁY I TRIBOLOGIA W INSTYTUCIE OBRÓBKI PLASTYCZNEJ	31
J. WENDLAND, H. WIŚNIEWSKA-WEINERT, M. GIERZYŃSKA-DOLNA, V. LESHCHYNSKY	

WSPÓŁCZESNE TRENDY W BIOINŻYNIERSKIM PROJEKTOWANIU MAŁOINWAZYJNYCH ENDOPROTEZ STAWÓW	32
R. UKLEJEWSKI, P. ROGALA, M. WINIECKI, J. MIELNICZUK, A. AUGUŚCIŃSKI, M. BERDYCHOWSKI	

BADANIA SYMULACYJNE STOPU NITU W ROZTWORZE FIZJOLOGICZNYM TYRODE'A	34
M. KACZMAREK	

MIKROTWARDZOŚĆ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH DO WYPEŁNIEŃ W ZĘBACH STAŁYCH	36
K. PAŁKA, A. NIEWCZAS, J. BIENIAŚ	

BADANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE WARSTW BIOCERAMICZNYCH NA TYTANIE WYTWARZANYCH METODĄ HYBRYDOWĄ	39
B. SUROWSKA, J. BIENIAŚ, T. WIERZCHOŃ, M. ROKITA	

ANALIZA ZUŻYCIA WIERTEŁ ENDODONTYCZNYCH	41
W. WALKE, Z. PASZENDA, M. KACZMAREK, M. ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA, R. KUJAWA	

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STENTÓW NACZYNIOWYCH Z BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH	43
W. WALKE, W. JURKIEWICZ, Z. PASZENDA, M. POCHRZĄST	

WPLYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST ANODOWEJ SAMOORGANIZUJĄCEJ SIĘ WARSTWY NANORUREK TiO ₂	46
E. KRASICKA-CYDZIK, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI	

WPLYW SZYBKOŚCI NARASTANIA POTENCJAŁU NA PROCES ANODOWEGO FORMOWANIA NANORUREK TiO ₂	48
E. KRASICKA-CYDZIK, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI	

THE ROLE OF DECELLULARIZATION IN BIOMATERIALS MANUFACTURING FROM XENOGENEIC TISSUES	19
A. TUREK, B. C WALINA	

STUDY OF THE HAEMOLYTIC ACTION OF SELECTED CARBON MATERIALS	21
M. SZYMONOWICZ, S. PIELKA, D. PALUCH, B. ŻYWICKA, D. OBLĄKOWSKA, S. BŁAŻEWICZ	

IONIC CIPROFLOXACIN BINDING TO DIFFERENT TYPES OF VASCULAR PROSTHESES	23
M. OSIŃSKA-JAROSZUK, G. GINALSKA	

NEW SILVER-CONTAINING BIOGLASSES	25
L. CIOŁEK, J. KARAŚ, A. OLSZYNA, S. TRACZYK	

STABILITY OF NITRIDED/OXIDIZED SURFACE OF NIT SHAPE MEMORY ALLOY	28
T. GORYCZKA, J. LELAŃKO, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC	

BIOMATERIAL AND TRIBOLOGY IN THE METAL FORMING INSTITUTE	31
J. WEND, H. WIŚNIEWSKA-WEINERT, M. GIERZYŃSKA-DOLNA, V. LESHCHYNSKY	

MODERN TRENDS IN BIOENGINEERING DESIGN OF LOW-INVASIVE JOINT ENDOPROSTHESES	32
R. UKLEJEWSKI, P. ROGALA, M. WINIECKI, J. MIELNICZUK, A. AUGUŚCIŃSKI, M. BERDYCHOWSKI	

SIMULATED RESEARCH OF NIT ALLOY IN TYRODE'S PHYSIOLOGICAL SOLUTION	34
M. KACZMAREK	

MICROHARDNESS OF COMPOSITE MATERIALS USED IN THE FILLINGS OF PERMANENT TEETH	36
K. PAŁKA, A. NIEWCZAS, J. BIENIAŚ	

THE STUDY OF WEAR RESISTANCE OF BIOCERAMIC LAYERS ON TITANIUM PRODUCED BY HYBRID METHOD	39
B. SUROWSKA, J. BIENIAŚ, T. WIERZCHOŃ, M. ROKITA	

WEAR ANALYSIS OF ENDODONTIC FILES	41
W. WALKE, Z. PASZENDA, M. KACZMAREK, M. ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA, R. KUJAWA	

CORROSION RESISTANCE OF VASCULAR STENTS MADE OF METALLIC BIOMATERIALS	43
W. WALKE, W. JURKIEWICZ, Z. PASZENDA, M. POCHRZĄST	

FLUORIDE CONCENTRATION EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF-ALIGNED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES	46
E. KRASICKA-CYDZIK, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI	

SCAN RATE EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF-ALIGNED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES	48
E. KRASICKA-CYDZIK, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI	

SYNTEZA W POLU PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO I CHARAKTERYSTYKA BIOMEDYCZNYCH HYDROŻELI OTRZYMANYCH Z KWASU AKRYLOWEGO I POLI(GLIKOLU ETYLENOWEGO)

B. TYLISZCZAK, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

51

KLAMRY NiTi Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU DO ZESPOŁEN ZŁAMAŃ WYROSTKA KŁYKCIOWEGO ŻUCHWY

Z. LEKSTON, M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA, J. DRUGACZ, T. CIEŚLIK

54

ZACISKI Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU DO ZESPOŁEŃ JELIT

H. MORAWIEC, Z. LEKSTON, P. LAMPE, K. KUŚNIERZ, D. ZHAVORONKOV

58

BADANIA WSTĘPNE NAD DOBOREM MATERIAŁÓW BIODEGRADOWALNYCH NA STENT NACZYNIOWY

M. BARTKOWIAK, R. BĘDZIŃSKI, J. CHŁOPEK, J. FILIPIAK

60

WPLYW WARSTW TiO₂ OTRZYMANYCH METODĄ ZOL-ŻEL W RÓŻNYCH TEMPERATURACH NA WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE BIOMEDYCZNEGO STOPU REX 734

B. BURNAT, T. BŁASZCZYK, H. SCHOLL, L. KLIMEK

63

WARSTWA PLATYNOWA DLA OCHRONY TAŚM STOPU NiTiCo WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA, J. LELĄTKO, D. VOKOUN, P. OCHIN

67

NOWA METODA OSTEOSYNTAZY ZŁAMAŃ WYROSTKÓW KŁYKCIOWYCH ŻUCHWY PRZY UŻYCIU IMPLANTÓW ZE STOPÓW NiTi

M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA, Z. LEKSTON, M. KROMKA-SZYDEK, J. DRUGACZ, T. CIEŚLIK

70

WYTRZYMAŁOŚĆ TWORZYWA POLIMEROWO-AKRYLOWEGO WZBOGAĆONEGO NANOSREBREM

J. JURASZEK, M. GRZESIAK

72

OSTEOSYNTESA ŚRÓDSZPIKOWA GWOŹDZIAMI ROZPRĘŻNYMI

A. KAJZER, W. KAJZER, J. MARCINIAK

74

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STOPU Co-Cr-W-Ni (L605) W WYBRANYCH PŁYNACH FIZJOLOGICZNYCH

W. KAJZER, J. MARCINIAK

76

PRZYSPIESZONA OCENA USZKODZEŃ ZMĘCZENIOWYCH ZĘBÓW LECZONYCH ZACHOWAWCZO

A. NIEWCZAS, T. BACHANEK, J. HUNICZ, D. PIENIAK

79

POLIASPARAGINIANY JAKO NOWE MATERIAŁY POLIMEROWE DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII BIOMATERIAŁOWEJ

J. POLACZEK, J. PIELICHOWSKI, M. PIĄTKOWSKI

84

BIOAKTYWNOŚĆ WARSTW TLENOAZOTOWANYCH NA STOPIE TYTANU Ti6Al4V

J.R. SOBIECKI, M. OSSOWSKI, J. SOBCEK, A. ZAJĄCZKOWSKA, E. CZARNOWSKA, T. WIERZCHOŃ

86

WNIOSEKOWANIE ROZMYTE DO OKREŚLENIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW Z HYDROKSYAPATYTU POCHODZENIA NATURALNEGO ORAZ TLENKU CYNKU

S. SOBIESZCZYK

89

MICROWAVE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMEDICAL HYDROGELS BASED ON ACRYLIC ACID AND POLY(ETHYLENE GLYCOL)

B. TYLISZCZAK, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

51

NiTi SHAPE MEMORY STAPLES FOR MANDIBULAR CONDYLE FRACTURES JOINING

Z. LEKSTON, M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA, J. DRUGACZ, T. CIEŚLIK

54

SHAPE MEMORY-CLIPS FOR COLONIC ANASTOMOSIS

H. MORAWIEC, Z. LEKSTON, P. LAMPE, K. KUŚNIERZ, D. ZHAVORONKOV

58

SELECTION OF THE BIODEGRADABLE STENT MATERIALS – PRELIMINARY RESEARCH

M. BARTKOWIAK, R. BĘDZIŃSKI, J. CHŁOPEK, J. FILIPIAK

60

THE INFLUENCE OF TiO₂ SOL-GEL LAYERS OBTAINED IN DIFFERENT TEMPERATURES ON CORROSION PROPERTIES OF BIOMEDICAL REX 734 ALLOY

B. BURNAT, T. BŁASZCZYK, H. SCHOLL, L. KLIMEK

63

PLATINUM LAYER FOR PROTECTION OF NiTiCo SHAPE MEMORY STRIP

T. GORYCZKA, J. LELĄTKO, D. VOKOUN, P. OCHIN

67

NiTi SHAPE MEMORY STAPLES AS A NOVEL SURGICAL FIXATION METHOD FOR CONDYLAR PROCESS FRACTURES

M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA, Z. LEKSTON, M. KROMKA-SZYDEK, J. DRUGACZ, T. CIEŚLIK

70

STRENGTH OF POLYMER-ACRYLIC MATERIAL ENRICHED BY NANOSILVER

J. JURASZEK, M. GRZESIAK

72

OSTEOSYNTHESIS WITH THE USE OF EXPANSION INTRAMEDULLARY NAILS

A. KAJZER, W. KAJZER, J. MARCINIAK

74

CORROSION RESISTANCE OF Co-Cr-W-Ni (L605) ALLOY IN SIMULATED BODY FLUIDS

W. KAJZER, J. MARCINIAK

76

ACCELERATED EVALUATION OF FATIGUE FAILURES IN TEETH TREATED CONSERVATIVELY

A. NIEWCZAS, T. BACHANEK, J. HUNICZ, D. PIENIAK

79

POLYASPARTATES AS A NEW POLYMERIC MATERIALS APPLICABLE IN BIOMATERIAL ENGINEERING

J. POLACZEK, J. PIELICHOWSKI, M. PIĄTKOWSKI

84

BIOACTIVITY OF OXYNITRIDED LAYERS PRODUCED ON THE Ti6Al4V TITANIUM ALLOY

J.R. SOBIECKI, M. OSSOWSKI, J. SOBCEK, A. ZAJĄCZKOWSKA, E. CZARNOWSKA, T. WIERZCHOŃ

86

USING FUZZY REASONING APPROACH TO MECHANICAL PROPERTIES DETERMINATION OF BOVINE HYDROXYAPATITE AND ZnO COMPOSITES

S. SOBIESZCZYK

89

DEGRADACJA IN VIVO KRÓTKO-OKRESOWYCH IMPLANTÓW 92

B. ŚWIECZKO-ŻUREK, M. KRZEMIŃSKI

WPLYW FOTOUTLENIEŃ POWIERZCHNI FILMÓW POLI(METAKRYLANU METYLU) NA ICH BIOKOMPATYBILNOŚĆ 93

H. CHABERSKA, J. SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA,
M. POKRYWCZYŃSKA, A. SIONKOWSKA

ODDZIAŁYWANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTOWYCH WYTWORZONYCH RÓŻNYMI METODAMI NA Ti_3P NA AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ OSTEObLASTÓW LINII SAOS-2 96

A. ZAJĄCZKOWSKA, W. MRÓZ, A. STOCH, E. DŁUGOŃ,
T. BOROWSKI, T. WIERZCHOŃ, E. CZARNOWSKA

ODPOWIEDŹ BIOLOGICZNA OSTEObLASTÓW LINII SAOS-2 INKUBOWANYCH NA WARSTWIE $Ti_3P+(Ti-Ni)$ IMPLANTOWANEJ JONAMI WAPNIA 99

A. ZAJĄCZKOWSKA, T. BOROWSKI, B. RAJCHEL, T. WIERZCHOŃ,
E. CZARNOWSKA

PARAMETRYCZNA OCENA POROWATYCH POKRYĆ IMPLANTÓW DOKOSTNYCH – PRZYKŁADOWE WYNIKI POMIARÓW REPREZENTATYWNYCH TRZPIENI ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO 101

R. UKLEJEWSKI, M. WINIECKI, T. CZAPSKI,
P. ROGALA, J. KOCHAŃSKI

BADANIA POTENCJODYNAMICZNE DRUTÓW ZE STALI NIERDZEWNYCH W ŚRODOWISKU PŁYNÓW USTROJOWYCH 104

J. PRZONDZIOŃ, W. WALKE, K. KULAK

ODPORNOŚĆ NA KORÓZJĘ WŻEROWĄ DRUTÓW PROWADZĄCYCH STOSOWANYCH W ENDOUROLOGII 107

J. PRZONDZIOŃ, W. WALKE, A. SOŁTYSEK, A. GRABIWODA

WŁAŚCIWOŚCI BIOCHEMICZNE I MORFOLOGICZNE TKANEK OSIERDZIA PO USUNIĘCIU KOMÓREK 110

A. TUREK, B. C WALINA, J. NOŻYŃSKI

ODDZIAŁYWANIE ŚRODOWISKA KOSTNO-MIĘŚNIOWEGO Z UKŁADEM PODPOROWO-CIĘGNOWYM W ALLOPLASTYCE SEGMENTU KRĘGOSŁUPA/KRĘGOMOSTU ZWIERZĘCEGO 113

A. KIERZKOWSKA, J. STERNA, L.F. CIUPIK, W. BIELECKI

WPLYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA TERMICZNE WŁAŚCIWOŚCI SEGMENTOWYCH POLIURETANÓW DO CELÓW BIOMEDYCZNYCH 117

M. WALO, G. PRZYBYTNIK

IN VIVO DEGRADATION OF SHORT-TERM IMPLANTS 92

B. ŚWIECZKO-ŻUREK, M. KRZEMIŃSKI

INFLUENCE OF PHOTO-OXIDATION OF SURFACE POLI(METHYL METHACRYLATE) FILMS ON ITS BIOCOMPATIBILITY 93

H. CHABERSKA, J. SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA,
M. POKRYWCZYŃSKA, A. SIONKOWSKA

EFFECTS OF HAP PRODUCED BY DIFFERENT METHODS ON Ti_3P SURFACE LAYER ON BIOLOGICAL ACTIVITY OF OSTEObLASTS SAOS-2 LINE 96

A. ZAJĄCZKOWSKA, W. MRÓZ, A. STOCH, E. DŁUGOŃ,
T. BOROWSKI, T. WIERZCHOŃ, E. CZARNOWSKA

BIOLOGICAL RESPONSE OF OSTEObLAST SAOS-2 LINE TO CALCIUM IONS IMPLANTED SURFACE LAYER $Ti_3P+(Ti-Ni)$ TYPE 99

A. ZAJĄCZKOWSKA, T. BOROWSKI, B. RAJCHEL, T. WIERZCHOŃ,
E. CZARNOWSKA

PARAMETRIC EVALUATION OF IMPLANT POROUS COATINGS – THE RESULTS FROM REPRESENTATIVE EXAMPLES OF FEMORAL STEMS MEASUREMENTS 101

R. UKLEJEWSKI, M. WINIECKI, T. CZAPSKI,
P. ROGALA, J. KOCHAŃSKI

POTENTIODYNAMIC RESEARCH OF WIRES MADE OF STAINLESS STEELS IN THE ENVIRONMENT OF BODY FLUIDS 104

J. PRZONDZIOŃ, W. WALKE, K. KULAK

PITTING CORROSION RESISTANCE OF WIRES USED IN ENDOUROLOGY 107

J. PRZONDZIOŃ, W. WALKE, A. SOŁTYSEK, A. GRABIWODA

BIOCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF PERICARDIUM TISSUES AFTER DECELLULARIZATION 110

A. TUREK, B. C WALINA, J. NOŻYŃSKI

THE INFLUENCE OF MUSCULOSKELETAL ENVIRONMENT ON BEARING-TENSIONING SYSTEM IN ALLOPLASTY OF THE ANIMAL SPINE 113

A. KIERZKOWSKA, J. STERNA, L.F. CIUPIK, W. BIELECKI

THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON THE THERMAL PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANES FOR BIOMEDICAL PURPOSES 117

M. WALO, G. PRZYBYTNIK

NEW EXPERIMENTAL MODEL OF CHRONIC TRAUMATIC OSTEOMYELITIS FOR LOWER JAW

I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA

BELARUSIAN COLLABORATING CENTRE OF EACMFS,
BELARUSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190;
220092 MINSK, BELARUS
E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 1-2]

Introduction

Problem of inflammatory complications prophylaxis and treatment for lower jaw remains one of actual in maxillofacial surgery [3,6,8]. Wide application of modern methods for osteogenesis, allowed to reduce terms of treatment and improve results, found new perspectives for lower jaw fractures as well as for face multitrauma treatment. When analyzing results of osteosynthesis, we noted frequent complications (2-18,5%) during operations for patients went for surgical treatment at once after injury [4]. Treatment of lower jaw fractures complicated by traumatic osteomyelitis makes great problem and met in 8-41% of cases. It extends considerably terms of incapacity for work and common terms of rehabilitation [5,7], what has social and economic importance.

Further experimental examinations for improvement of modern and elaboration of new methods of surgical treatment and postoperative rehabilitation are important.

The aim of work is to generate model of chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw.

Objects and methods

We examined 10 experimental animals (outbred dogs). Taking into consideration anatomico-topographic and functional characteristics of teeth and jaw, dog is an optimal animal for experimental models of surgical pathological processes for jaw making and for treatment effectiveness with new methods [1,2]. All animals underwent surgical treatment. Operation performed under intravenous anaesthesia of 10% water solution of thiopental sodium, 40-45 mg per 1 kg of animal weight. This method of anaesthesia allowed to perform operation on the lower jaw during 1,5-2 hours without additional anaesthesia preparations. When operating dogs were injected with 15 ml of 10% solution of thiopental sodium. We succeeded to avoid complications during anaesthesia preparations application and after operation due to this anaesthesia method. During the operation, the surgeon have done the following incision performed with scalpel parallel to the lower edge of the lower jaw. Skin, subcutaneous fat, platysma were also cut. Than we performed periostomie, skeletonization of horizontal segment of the jaw with dental drilling machine under the angle of 80-90° in the region of 36 and 36 teeth cutting neurovascular fascicle what disturbed bone trophism, so had negative influence on the jaw parts consolidation. No cooling applied during drilling machine functioning what provoked bone burn and osteomyelitis development. Than, alveolar process of mucous membrane was broken in order to form additional seepage of the wound.

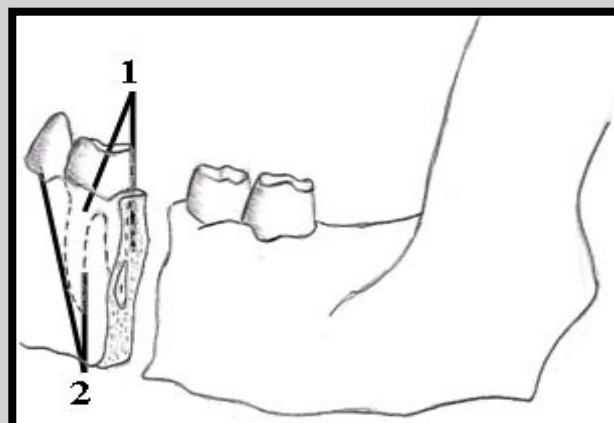


FIG. 1. Experimental model of chronic traumatic osteomyelitis formation, 1 - fragment of lower jaw, 2 - fang in the line of osteotomical cut.

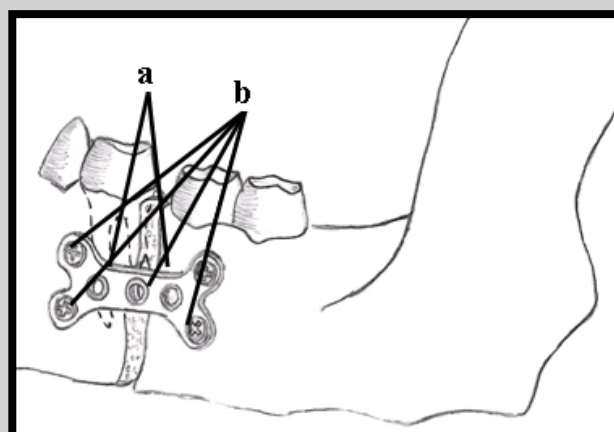


FIG. 2. Model of osteosynthesis when forming experimental model of chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw, a - system of titanium miniplates, b - screws for fixation.

Furthermore, teeth in the line of osteotomy cut, were not extracted (FIG. 1), what also provoked chronic traumatic osteomyelitis development on the lower jaw. Than we performed osteosynthesis operation with titanium miniplates, fixed with screw by standard model (FIG. 2).

Operative wound was sew up layer by layer. Animals were feed by roughage postoperatively. Roughage was permanently traumatic factor brining to the mobility of miniplates which fixed fragments of the jaw, blocked there consolidation and formed conditions for chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw formation.

Results

Operated animals had sinus tract with purulent discharge in 100% of cases 1,5 months postoperatively. When doing second surgical operation, we noted:

- 1) bone sequestrum and big quantity of granulation tissue during skeletonization of horizontal segments of jaw in the region where osteosynthesis operation performed before;
- 2) mobility titanium plates and screws;
- 3) bared fangs in the wound.

Described above sings are typical symptoms and when we used them in diagnostics, it is easy to confirm chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw.

Conclusion

Offered method for experimental model of chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw formation:

- 1) allows to obtain the model of chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw in 100% of cases;
- 2) gives possibility for human use of animals for experiments;
- 3) is economically effective.

References

- [1] Kozlov V.A., Nekatchalov V.V., Tzimbaliostov A.V. Bone structures of lower jaw condyle after osteosynthesis and reimplantation in experiment. Stomatology. 1981. №5. p. 18-19.
- [2] Kozlov V.A., Vassiliev A.V., Semenov M.G. Treatment of fractures. StP.: STPMAPO, 2000.
- [3] Nektarevskaya I.B. Immunocorrection in complex treatment for patients with chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw: Abstracts. diss. ... candit. med. sciences: 14.00.21. Voronez. med. acad.- Voronez, 2001. 23 p.
- [4] Nikitin G.D., Rak A., Linnik S.A. etc. Surgical treatment for osteomyelitis. StP.: Rus. grafika, 2000. 286 p.
- [5] Orechkin A.V., Nektorevskaya I.B. Complex treatment of chronic traumatic osteomyelitis of lower jaw with electro-magnetotherapy procedures. New technologies in experimental and clinic surgery: Rev. of scient. works. Voronez. st. med. acad. Voronez, 1998. Issue. 1. p. 44-45.
- [6] Rajnauli L.V. Multi-stage antibacterial therapy in complex treatment of traumatic osteomyelitis of lower jaw: Abstr. diss. ... cand. med. sciences: 14.00.21. Smolen. med. acad.- Smolensk, 1999. 21 p.
- [7] Shepel M.A. Methods for prediction of traumatic osteomyelitis of lower jaw risks development: Abstr. diss. ... cand. med. scienc: 14.00.21. Mosc. med. stomatol. univ. M., 2004. 27 p.
- [8] Stepanov I.V. Biologically active film application for prophylaxis and complex treatment for traumatic osteomyelitis of lower jaw: Abstr. diss. ... cand. med. scien.: 14.00.21. Voronez. med. acad. Voronez, 2001. 19 p.

COMPLEX APPROACH FOR DIAGNOSTICS AND TREATMENT OF MANDIBULAR JOINT DYSFUNCTION ACCOMPANIED WITH FACE PAIN

I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA*, A.Z. BARMUTZKAYA, I.E. SHOTT

BELARUSIAN COLLABORATING CENTRE OF EACMFS,
BELARUSSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
BELARUS MEDICAL ACADEMY FOR POSTGRADUATE EDUCATION,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190; 220092 MINSK, BELARUS
* E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 2-3]

Introduction

Patients with mandibular joint diseases (arthritis, arthrosis) have mastication muscle injury in 75% of case. It is one of etiological factors for sensibility derangement development. Mentioned above pathology is named musculojoint dysfunction, all age groups are subjected to it. But women have this disease 2 times more, than men [4,8].

It is well known that long terms activity and permanent masticatory muscle tension can lead to the local ischemia development and provoke paroxysm of pain [2,7]. Special medical literature contains information that the main factor contributing to this pathological process development is occlusive disorder [3].

The aim of research is to specify complex approaches for rehabilitation of patients with face pains developed due to the musculojoint dysfunction and to determine complex rehabilitation effectiveness for those patients.

Objects and methods

We have examined 11 patients with pain in maxillofacial area which were ill within 1-3 years.

All patients had passed treatment course of different doctors (stomatologist, neurologist, rheumatologist, otolaryngologist).

Patients were examined before and treatment course. Treatment course consisted of: questioning, objective studying of general and stomatological status of the patient, functional examination of teeth and maxillary system. Doing examination, we paid attention to the pain intensity, its localization, characteristics, terms and presence or absence of pain irradiation. Than we appreciated status of mandibular joint and mastication muscles. During examination of the mastication muscles we paid attention to the lower jaw mobility, consistence and volume of the muscles.

Functional testes of the teeth and maxillary system had aim to appreciate the bite and determine dental occlusion of the lower and upper jaws. Bite and occlusion teeth contacts were appreciated on the patients and on the jaws models [1,5].

All patients underwent complex treatment course taking into consideration etiological and pathogenetic factors. Orthopedic correction make the base of treatment. It consisted of two stages. First stage (preparation for prosthesis) consists of:

- levelling of occlusive teeth surface;
- reconstruction of bite height and placement into the correct position of the lower jaw displaced into the ordinary occlusion;
- elimination of the parafunction of muscles;
- elimination of deformed teeth range.

Second stage consisted of prosthesis procedures:

- teeth reconstruction;
- keeping of the moved teeth and lower jaw in correct position;
- formation of necessary occlusal space.

Optimization or correction of occlusion were performed with removable, fixed and splint orthopedic constructions. We also used methods of direct adhesive restoration of teeth with composite material.

During the orthopedic treatment patients were prescribed for treatment with antiphlogistic preparation, chondroprotectors according to the patient's indications. A part of patients 7 (64%) underwent treatment with Dia-DENS keeping indications and contra-indications for this treatment.

Results

When palpating the mastication muscle, all patients had infiltration and hypertrophy of the temporal muscle.

Bruxism was evident for 50% of patients. The most of patients (9 persons (82%)) had possibility to open the mouth which was higher than physiologic standard. Distance between cutting edges of corner teeth of the lower and upper jaws was $40 \pm 0,3$ mm. But when patient tried to

open the mouth, lower point of the corner teeth make zigzag movement. When patients opened the mouth at maximum (4 patients (36%)), they had pain attack increasing. It is determined by muscles tension increasing and could be considered as myalgia by Y.A.Petrossova, O.Y.Kalpakjantz, N.Y.Seferjan (1996) [6].

During the functional test (mastication test – patient was to bite the cotton swab) the pain attack increased for 5 patients.

All patients had dentition defects from I to IV classes by Kennedy. Teeth were also complicated by plural occlusive surface destruction, pathological dental abrasion, dental arches deformation, periodontitis. Inter-occlusive height reduces in 90% of cases.

Radiomethods of examination allowed to reveal articular head deformation and constriction of joint space of different intensity degree for patients. A part of patients (6 persons (55%)) had flattening of glenoid fossa and articular head what corresponds to the informations by V.N.Semkin, N.A.Rabuhin, A.M.Rassadin (1998) [9]. When the most of patients (8 persons (73%)) tried to open the mouth, articular heads were placed on the clivus of the articular tubercle of temporal bone or in front of it.

During patients orthopedic treatment underwent, we provided the following conditions:

- 1) maximal contact of dentition in the central occlusion;
- 2) plural contacts of dentition in the anterior and lateral occlusion;
- 3) free sliding of dentition when passing from one occlusion to other one;
- 4) restoration of the physiological occlusive height,
- 5) soft tissue injury of the oral cavity with teeth was excluded.

Pain in the region of temporomandibular joint of the face disappeared clinically, tension in the region of mastication muscle reduced, zig-zag movement of the lower intermaxillary point was corrected when patient tried to open the mouth. According to the radiomethods of examination, articular heads of the most of patients (6 persons (55%)) jointed the back clivus articular tubercle of temporal bone and was on the clivus of the articular tubercle of temporal bone (4 patients (36%)).

Conclusion

In order to remove the pain in the face region caused by functional changes of temporomandibular joint it is advisable to use treatment procedures obligatory combined with rational prosthesis which provides traumatic occlusion removal, plural balance contacts restoration of the lower and upper jaws and Dia-DENS therapy.

References

- [1] Carlsson G.E., Magnusson T. Behandlung Temporomandibular Funktionsstorungen in der Praxis-Berlin: Quintessenz, 2000-201 s.
- [2] Face neurology/Under red. V.A.Karlova. M.: Medicina, 1991. 288 p.
- [3] Hvatova V.L. Temporomandibular join diseases. M.: Medicina, 1982. 160 p.
- [4] Kuttilla M., Niemi P.M., Kuttilla S. et al. TMD treatment need in relation to age, gender, stress, and diagnostic subgroup. Journal of Orfacial Pain. 1998. Vol.12. p. 67-74.
- [5] Okeson J. The Management of Temporomandibular Disorders and Occlusion. 5th Ed. Mosby, 2000. 685 p.
- [6] Petrossova Y.A., Kalpakjantz O.Y., Seferjan N.Y. Temporomandibular joint diseases. Krasnodar, 1996. 352 p.

[7] Pohodenko-Chudakova I.O. Acupuncture in complex treatment of musculojoint disfunctions of temporomandibular joint. Rev. scient. works intern. conf. on the actual problems of arthrology and vertebrology consecrate for 100 years of Institute for spinal column and joints named prof. M.I.Sitenka Medical Sciences Academy of Ukrain. 2007. p. 165-168.

[8] Scarsella S., Di Fabio D., Placidi D. et al. Muscular disorders of temporomandibular joint with electroacupuncture. Abstracts 3rd international congress on acupuncture. ICMART 2007. International symposium of medical acupuncture and related techniques «Acupuncture: art, evidence and challenges». Barcelona, 2007. p. 146.

[9] Semkin V.N., Rabuhina N.A., Rassadin A.M. Temporomandibular joint disfunction, diagnostics and treatment. Mat. Vseros. scient.-pract. conf. «Actual problems of stomatology». M., 1998. p. 74-75.

THE USE OF NEW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF SCOLIOSIS BRACES

MICHAEL WRIGHT, MARGITA DOUDEROVA*

DUNDALK INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
DUNDALK, CO. LOUTH, IRELAND

* E-MAIL: MDOUDEROVA@BBEHEALTHCARE.COM

Abstract

Scoliosis is defined as a lateral curvature of the spine [1], the presence of which is abnormal. The term scoliosis is derived from the Greek word for curvature [2]. It can give the body a disfigured appearance because when the spine bends to the side, the vertebrae become twisted and pull the ribs round with them, which sometimes form a "hump" on the back and cause protrusion of the shoulder blade.

At present, there are two options in the treatment of scoliosis (bracing or surgery) [3]. The current practice to prevent curves from getting worse is to wear a brace. However, due to present materials and manufacturing methods, braces tend to be heavy and bulky and wearing a brace for a self-conscious teenager is not an easy treatment. This paper presents the main findings of research and analysis conducted on other materials which are potentially suitable for spinal brace production. It concludes that with the use of a new materials and manufacturing method the production of a more user-friendly brace is possible.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 3-5]

Background

The brace in most instances can not cure scoliosis. It can stop the curve from getting worse. The most commonly used brace is known as the Boston Brace. The Boston Brace is used for non operative treatment of idiopathic scoliosis [4]. Such a brace can be worn under the clothes. A typical brace is shown in FIGURE 1. Braces are normally worn 23.5 hours a day after preliminary period.

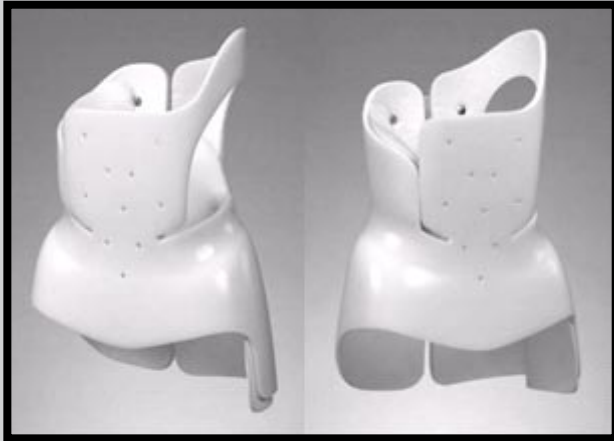


FIG. 1. Typical Boston Brace.

The Boston brace is made from polyolefin based materials, hard plastic co-polymer polypropylene outer shell together with polyethylene foam liner and correction pads located on the inner side of the brace. These materials have been used for brace production since the 1970's. The thickness of the polypropylene outer shell is approximately 4.5mm and the thickness of the liner is 4.5mm so the final product has total wall thickness of approximately 9 millimetres. The Boston Brace is manufactured in 30 stock sizes where all sizes are made from material of the same thickness. Each brace is finished from a module, similar to the one shown in FIGURE 2, by use of standard cutting tools. Different types



FIG. 2. Module.

of scoliosis braces can be achieved from one module. The final trim lines correspond to the X-ray picture of the patient's spine. Additional adjustments required during the fitting of the brace to the patient by the orthotist are usually made after the initial days of wearing the brace. Most common adjustment is to remove excessive material or thermally flare edges or deflect material on special locations on the brace to make it as comfortable as possible. The more the brace is worn the more effective it becomes in correcting the curve of the spine.

Demands for a more user-friendly brace are very high. The main demands are for an overall thinner, lighter and more breathable brace. However, any new material must be in keeping with hypo-allergy and hygienic aspects for everyday use.

Methods

This study was performed on an evaluation of the current Boston Brace. The smallest stock size called J1 was used. The most important property of the brace is its ability to keep its shape when put on to the asymmetric patient's trunk. This means that the stiffness and brace design has to be kept at all stages.

From the Equation 1 describing equilibrium between Modulus of Elasticity E and Moment of Inertia I follows that reducing of the wall thickness has to be compensated by increasing of the modulus.

$$E \times I = \text{const} \quad (\text{Equation 1})$$

Reduction of the wall thickness should automatically lead to the reduction of the weight while using the same material. This is true only if the density of the material is same or lower than the original one. The group of materials which can offer significant increase in modulus of elasticity, reduction of wall thickness and possibly reduction of the weight at the same time with post-manufacture thermal adjustability is called thermoplastic composites, also denoted as thermoformable composites.

It is well known that composite materials can be customised to the level where required properties are met. To be able to do this, a proper analysis of the current product and material needs to be done. The same analysis follows for the suggested new thermoplastic composites and to this end the Finite Element Method (FEM) is a very suitable tool. To commence the analysis the following data were required:

1. 3D model of the product,
2. Mechanical properties of evaluated materials as:
 - a. Tensile modulus in longitudinal and transverse direction
 - b. Shear modulus in longitudinal and transverse direction
 - c. Poisson's ration in longitudinal and transverse direction
3. Loading cases.

A three dimensional model of the brace was gained from a CT (computerised tomography) scanner and transferred in to IGES (Initial Graphic Exchange Specification) file format readable in CAD (Computer-Aided Design) software, see FIGURE 3.

Mechanical properties of evaluated materials were obtained from material supplier and literature [5,6].

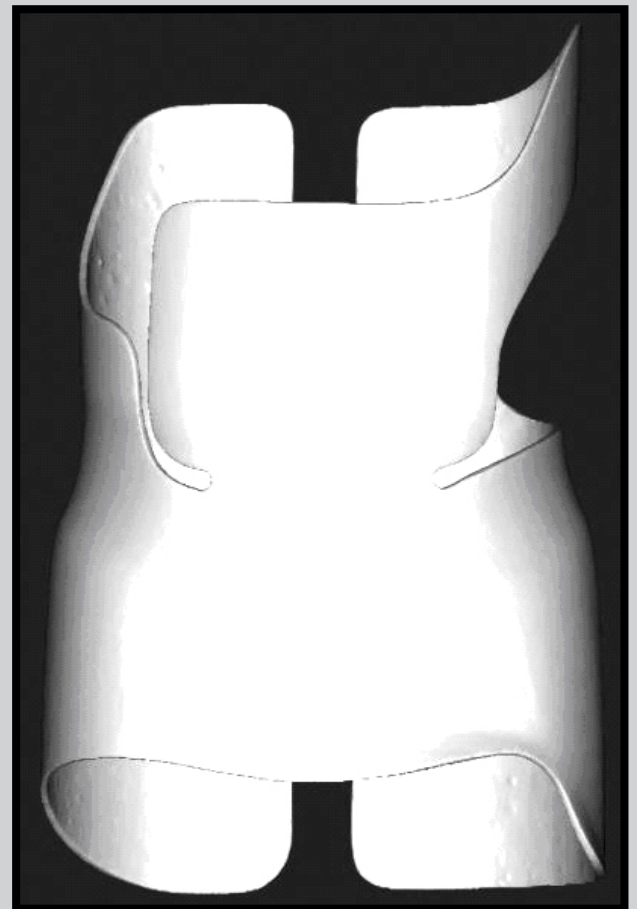


FIG. 3. 3D model of scanned brace.

Loading cases were considered for two conditions. Firstly, a simulation loading of when the brace is put on and taken off the patient's trunk. In this case the brace is loaded by bending in the horizontal direction. The second loading case simulated the internal pressure from an asymmetrical body shape for the interface between the body and the brace. Pressures are generally scattered on the overall torso. But pressures higher than threshold of 4.000 Pascal are on five distinct regions of the patient's trunk: right thoracic, left lumbar, abdominal, right and left side of the pelvis [7].

Suggested new materials are, as mentioned above, thermoplastic composites. In this case continuous fibre reinforced thermoplastic matrix. Regarding mechanical properties required for this application the dispersed phase is made from glass and carbon fibres. The chosen thermoplastic matrices had to correspond to the ones which are currently used and available in range of thermoplastic composites, to the range of required melting temperatures, stability and mechanical and physical properties. Thus the selected ones were polypropylene (PP), polyamide 6 (PA6) and polyamide 66 (PA66), see TABLE 1.

TABLE 1. Evaluated materials.

Material	Orientation
Co-polymer Polypropylene	-
Roving Glass 45% / PP	80:20
Roving Glass 45% / PA6	80:20
Carbon 45% / PA66	100:0

Results

The finite element analysis gave results of optimal wall thickness for these new composite materials. For the consideration of what material to use the density and consequently the weight of the particular composite has to be evaluated together with the economic aspect. It is well known that carbon composites are much more expensive than the glass composites but they can offer higher mechanical properties with higher weight reduction which results in a thinner material and therefore a thinner brace.

The manufacture of the brace from this new material requires a different processing method and the results of research carried out to date into a new manufacturing process is very encouraging. At the time of writing it is patent pending. However, the new process will make the production of the brace much less labour intensive.

Acknowledgements

This research has been supported by Enterprise Ireland, Innovation Partnership Project IP/2005/0692.

References

- [1] British Scoliosis Research Foundation; www.bsrf.co.uk
- [2] Scoliosis Association UK; www.sauk.org.uk
- [3] Scoliosis Research Institute; www.scoliosisrx.com
- [4] BBE Healthcare, Ltd.; www.bbehealthcare.com
- [5] Berthelot J.M., Sefrani Y. Longitudinal and Transverse Damping of Unidirectional Fibre Composites. *Composites Structures* 79 (2007) 423-431.
- [6] Botelho E.C., Figiel L., Rezende M.C., Lauke B. Mechanical Behaviour of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Composites. *Composite Science and Technology* 63 (2003) 1843-1855.
- [7] Perie D., Aubin C.E., Petit Y. Labelle H., Dansereau J. Personalized Biomechanical Simulations of Orthotic Scoliosis. *Clinical Biomechanics* 19 (2004) 190-195.

METHODS FOR FUNCTIONAL STATE EVALUATION OF THE III BRANCH OF TRIGEMINAL NERVE FOR RABBITS WITH ELECTRODONTOMETRY IN EXPERIMENT

E.A. AVDEEVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA*

BELARUSIAN COLLABORATING CENTRE OF EACMFS,
BELARUSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190; 220092 MINSK, BELARUS
* E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 5-6]

Introduction

Last decades, they observed permanent increase of traumatic injuries of peripheral branches of the trigeminal nerve due to: 1) facial bone fractures (93%), 2) iatrogenic injuries (7%) [1]. Neuroreflex disorders related to the trigeminal nerve branches injuries have the main role in the pathogenesis of the big part of complications in traumatic injuries and surgical operations of the facial bone [6]. Methods for evaluation of the functional state of craniofacial nerves: facial, glossopharyngeal, optic nerves [5, 8], are well described in the medical literature. But description of the available methods for objective evaluation of the functional state of trigeminal nerve system totally and its peripheral branches particularly in experiment and in clinic is not found. It is well known that passive electric properties of skin are determined by their morphological structure and depend on the functional state of the underlying tissues [7]. Before, for diagnostic purposes they used level changes and bilateral asymmetry indices of the skin potentials in projection of peripheral branches of trigeminal nerve outlet. Changes of the mentioned electrophysiological parameters show pathological process development when peripheral branches of the trigeminal nerve are damaged [3]. Taking into consideration that innervations of skin and mucous tunic of the lower lip, mucus tunic of the alveolar appendix are provided by the inferior alveolar nerves, examination of electrosensitivity (ES) of soft tissues innervated with inferior alveolar nerves by application of the electric current as irritant, could be used as one of indices of its functional activity. The nature of the test consists of the skin nerves receptors irritation with electric current provided by an electroodontodiagnosis device when before-threshold (provided) sensation – pricking [4] is achieved by certain electric current. Our days, acupuncture is considered as physiological method correction of the disturbed functions [2]. But there is no information in the special medical literature about study of the functional state rehabilitation of the trigeminal nerve peripheral branches in traumatic injuries of the trigeminal nerve in different time of treatment when acupuncture applied as part of the complex treatment.

The aim of the work is to elaborate methods for the functional state evaluation of the injured inferior alveolar nerves in experiment and to study the process of the functional state of the inferior alveolar nerve restoration in experiment, to make comparative appreciation of restoration results for standard treatment and treatment combined with acupuncture.

Objectives and methods

We examined 8 healthy rabbits of breed Shinshilla. Examination was performed with device «Averon ЭОТ-01». Passive electrode was placed behind the cheek, the probe was put on the soft tissues, innervated with inferior alveolar nerves (mucous tunic of the alveolar appendix under the incisor of the lower jaw, upper lip) on the side of the injured nerve and on the healthy side (FIG. 1).



FIG. 1. ES indices checking of the soft tissue of the upper lip in experiment.

We fixed indices showing the light trembling of the upper lip of the animal. Model of the traumatic neuritis of the inferior alveolar nerves was made on the 16 animals, divided into 2 groups in 8 rabbits per group. Group «A» had standard antiphlogistic treatment course, group «B» had the same treatment combined with acupuncture. Checking of the ES indices of the soft tissues of the upper lip of rabbits was performed in different days: 3-4 days after the operation which caused nerve trunk injury, 7 and 14 days later. Evaluation of the ES indices of the soft tissues innervated by inferior alveolar nerves was done according to the coefficient of asymmetry of electroexcitability (C_{as}) calculated by the formula:

$$C_{ac} = (ES_2 - ES_1) / ES_1$$

where ES_1 – electrosensitivity of the soft tissues of the healthy side, ES_2 – indices of the side of inferior alveolar nerves injury.

Results

When examining 8 healthy rabbits, mean value of the electrosensitivity made $44,3 \pm 2,63$ мкА. Indices of the ES in the group «A» consisted $84,88 \pm 18,9$ мкА by 3-4 day, in the group «B» – $79,4 \pm 20,63$ мкА. Indices of the both groups were authentically different from the initial indices ($p < 0,001$), but there was no significant difference between indices of the groups. The mean value of ES consisted $81,0 \pm 11,2$ мкА in the group «A», in the group «B» – $65,5 \pm 10,08$ мкА ($p < 0,05$) by 7 day. The mean value of ES consisted $81,6 \pm 10,0$ мкА the group «A», in the group «B» – $55,0 \pm 7,33$ мкА by 14 days. Indices have no difference with indices of the first examinations ($p < 0,01$). Indices change of ES is shown in the FIG. 2.

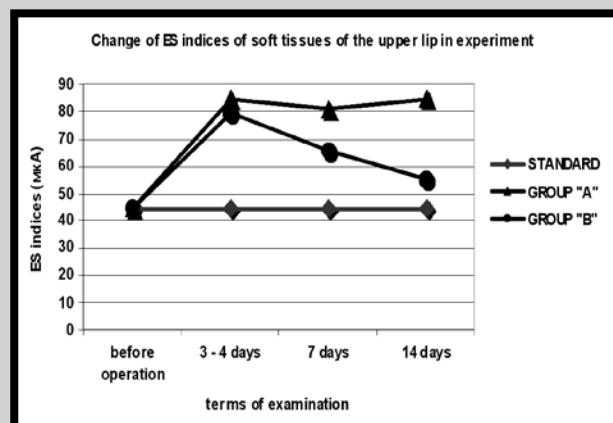


FIG. 2. ES indices of the soft tissue of the upper lip in experiment.

Conclusion

- 1) achieved results let to make conclusion about advisability of the electroodontodiagnostics devise application for study of the indices of the functional state of the inferior alveolar nerves;
- 2) indices for restoration of the functional state of the inferior alveolar nerves when acupuncture was applied in the complex treatment in experiment by ES indices level and coefficient of asymmetry electroexcitability of the soft tissues innervated by inferior alveolar nerves, are authentically different from indices when standard treatment applied only.

References

- [1] Avdeeva E.A., Petchurskiy A.I. Quantity of traumatic neuritis of the trigeminal nerve subject to the etiological factors. Materials of III congress for cranio-maxillofacial surgeons of the Republic of Belarus. «Organization, prophylaxis, treatment and rehabilitation». Vitebsk: VSMU, 2007. p. 91-93.
- [2] Jellinger K.A. Principles and application of acupuncture in neurology. Wien Med. Wochenschr. 2000. Vol.150, №14. 278-285.
- [3] Obizaev A.A. Clinico-physiological examinations of the peripheral branched of the trigeminal nerve in traumatic injuries and swelling of the upper jaw: Thes. dis. ... cand. med. sciences. Novossibirsk, 1998. 31 p.
- [4] Orlov M.N. Glossalgia treatment with application of the method of through skin electroneurostimulation: Thes. dis.cand. med. sciences. Krasnodar, 1997. 20 p.
- [5] Perkin G.D. Diagnostics tests in neurology. M.: Medicina, 1994. 235 p.
- [6] Pusin M.N. Neurology of face. M.: Medicina, 1997. 368 p.
- [7] Schargorodskiy A.G., Stefatzov N.M. Soft tissues and facil bone injuries. Moscow: VUNMZ, 2000. 238 p.
- [8] Zenkov L.P., Ronin M.A. Functional diagnostics for nerve diseases. M.: Medicine, 1991. 639 p.

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION LOW DOSES ON EARLY STAGES OF ODONTOGENESIS

N.N. CHESHKO, H.A. BERLOV, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA*

BELARUSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190; 220092 MINSK, BELARUS

* E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 7-8]

Introduction

The problem of ionizing radiation low doses (IRLD) biologic activity is not still investigated enough. The data on tooth germ (TG) cell proliferative activity also are absent both in handbooks on embryology and histology and in most works, generalized indices being presented in some of them irrespective of definite cellular TG type.

Aim of our investigation is to reveal TG structural changes, induced with LDIR by light-microscopic examination in the experiment.

Objects and methods

The experiments were carried out on albino rats mongrel gregarious breeding. Irradiation of rats was carried out at the Institute of Radiobiology National Academy of Science Republic of Belarus by the Gamma-defectoscope GAMMA-RID (manufactured by the «Isotop» Enterprise, Leningrad) - 192/120 unit at 110 m R/h power of exposition from the first day up to material selection on 16th day of pregnancy (in 3 experiments). The foetuses absorbed dose was 0,38 Gy. The controls were not irradiated.

The specimens were fixed in 10% neutral formalin then embedded in paraffin according to the standard method. Sagittal «serial-selective» sections [1] were stained with hematoxylin and eosin, picrofuchsin after van Gieson sum content of DNA and RNA, which was evaluated by 5-mark scale, revealed by the method of Einarson, elastic fibers - by Hart, argyrophil ones - by Bilshovsky (H.Berlov's modification) [2].

Proliferative activity was determined according to the method of A.Kazantseva [3]. The number of cellular layers also was counted. The square, thickness and length of TG were measured with automatic image analyser BIOSCAN AT (model was constructed in Central Scientific-Research Laboratory, Medical Institute, Minsk) [4].

The measurements were carried in each case of control and experiment 10 times as a minimum. On the whole 327 histologic specimens were studied. The data were analysed by variation statistics with the Student's test.

Results

16-day-old rat control foetuses had dental lamina formed by several layers of epithelial cell of cuboidal or polygonal shape having poor, intensively stained cytoplasm, large-sized nuclei with dense fine-grained chromatin and single small punctate nucleolus. In dental lamina the spherical accumulations of epithelial cells occurred, they being deposited one on the other and slightly reminding sectioned onions – «concentric structures» that frequently were arranged on basement membrane.

In the group of experimental animals dental lamina was sharply and irregularly thinned here and there to single layer of condensed somehow atrophic epithelial cells. The ratio of the number of layers in the control dental lamina to that in the experimental one was equal to 2,67: 5,33±0,42 and 2,00±0,23 respectively ($p<0,001$). The above mentioned «concentric structures» were not observed in any of 171 serial sections. Here and there the cells of mesenchyme destroyed the basement membrane and the dental lamina and grew into oral cavity. More often dental buds jutted out from of dental lamina, sinking into it only in a few cases (FIG. 1).

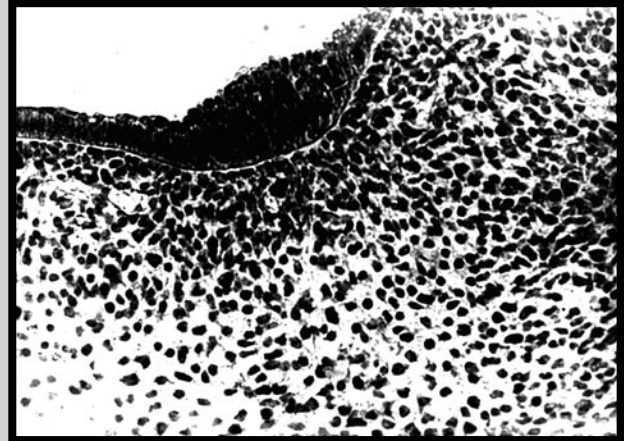


FIG. 1. The tooth bud intruding into the oral cavity without submerged growth in underlying mesenchyme (experiment, Einarson staining, 200x).

Columnar cells of inner enamel epithelium of unirradiated animals were observed on well outlined basement membrane. The cells of outer enamel epithelium had smaller dimensions and were hyperchromic, almost spherical and did not form accurate layers. Scarce «concentric structures» were found in the inner enamel epithelium, «pressing into» stellate reticulum, these structures almost being not differentiated from those in dental lamina (FIG. 2).

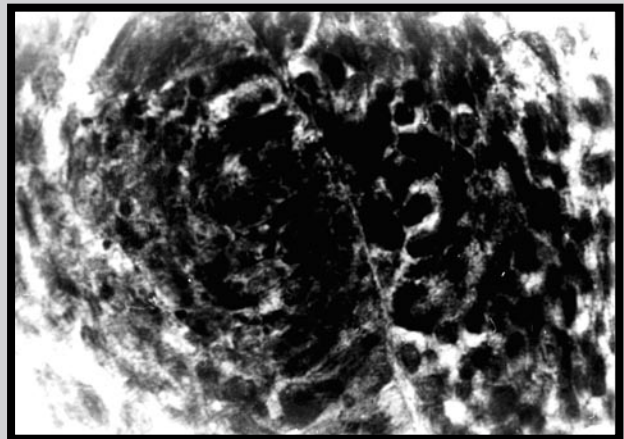


FIG. 2. The «concentric structure» in the inner enamel epithelium. Absence of mitosis, karyorrhexis (control, stained with hematoxyline and eosin, 600x).

Enamel organ in experiment had poor pronounced neck and irregular trapezium shape on longitudinal section. The ratio of its square in the control to that in experiment was equal to 2,79:4,02*±0,66 and 1,44±0,10 μm^2 ($p<0,001$) (*all parameters of squares text must be multiplied by 10^4).

Mitotic index in the inner enamel epithelium was equal to $8,91 \pm 2,96$ and $20,88 \pm 1,69\%$ ($p < 0,05$), it being 2,34 times greater in the control group. The ratio of number of cellular layers in the controls to that in the experimental one was $1,61:3,70 \pm 0,39$ and $2,30 \pm 0,18$ ($p < 0,01$). Its thickness in the control and experimental groups was $46,17 \pm 3,84$ and $24,99 \pm 1,51$ μm respectively ($p < 0,001$), the ratio being 1,85.

The ratio of thickness of outer enamel epithelium of unirradiated animals to that of experimental ones was $1,84:46,44 \pm 4,80$ and $25,26 \pm 1,56$ μm respectively ($p < 0,001$).

The pulp of enamel organ of irradiated foetuses seemed more dense. Mitotic index in the control and in experimental groups was equal to $41,09 \pm 0,94$ and $10,88 \pm 0,99\%$ respectively ($p < 0,001$), ratio was equal to 3,78. The pulp in the experiment seemed noticeably narrower. Their square of unirradiated foetuses was 2,05 times more, than that of the experimental ones: $1,35 \pm 0,20$ and $0,66 \pm 0,08$ μm^2 ($p < 0,01$).

In the dental papilla of irradiated animals the large cells, having big hyperchromic nuclei, predominated. There were many fragments of chromatin in it. Control mitotic index in dental papilla was 5,05 times more than in the experimental one: $15,10 \pm 0,65$ and $2,99 \pm 0\%$ ($p < 0,001$). The number of layers cellular ratio was equal $1,87:11,33 \pm 0,99$ and $6,05 \pm 0,34$ ($p < 0,001$), respectively. Its length was equal to $50,24 \pm 2,97$ and $47,32 \pm 2,00$ μm ($p > 0,05$) respectively, it being decreased 1,06 times in the experimental group. The experimental dental papilla was of a smaller size: its square proved to be 1,91 times less, than in the control group $3,90 \pm 0,61$ and $2,04 \pm 0,13$ μm^2 ($p < 0,05$).

At impregnation by silver nitrate thin fragments of argyrophil fibers were detected only between the dental papilla cells, but the collagenic or elastic fibers in TG were not found.

By means of the Einarson staining method content of nucleic acids in all of the TG cells in the control group could be evaluated, it being 4-5 marks and only in pulp – 3 to 4 marks. In the experimental group decrease of these marks on the average to 1 was observed.

References

- [1] Cheshko NN. Methods of investigation of odontogenesis. Zdravookhr Belarus 1993; 1: 35-36.
- [2] Berlov HA. The Bilshovsky's method three modifications for impregnation of argyrophil fibers in celloidin-embedded specimens. Arch Path 1956; 18(2): 124-125.
- [3] Kazantseva IA. Tumor mitosis pathology in the human organism. Novosibirsk: Nauka; 1981. 144 p.
- [4] Melnichenko EM, Cheshko NN, Berlov HA et al. Morphometric changes in rats odontogenesis caused by low dose ionizing radiation. Zdravookhr 1997; 10: 19-21.

MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMER-MATRIX BIOCOMPOSITES MODIFIED BY NANO/MICRO ADDITIVES

T. SUCHÝ^{1,2*}, K. BALÍK², Z. SUCHARDA², M. ČERNÝ², M. SOCHOR¹

¹ CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, LABORATORY OF BIOMECHANICS, PRAGUE, CZECH REPUBLIC,

² INSTITUTE OF ROCK STRUCTURE AND MECHANICS, CZECH ACADEMY OF SCIENCES, DEPARTMENT OF COMPOSITES AND CARBON MATERIALS, PRAGUE, CZECH REPUBLIC

* E-MAIL: SUCHYT@BIOMED.FSID.CVUT.CZ

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 8-10]

Introduction

A successful product of tissue engineering must necessarily result from combining several disciplines dealing with mechanical properties, the interaction of the implant with the surrounding tissue, and also practical clinical experience. With composites consisting of a polymer reinforcement and a polymer matrix with the possibility of selecting the volume ratio of the fiber reinforcement to the matrix and also a suitable orientation, mechanical properties identical with those of human bone can be obtained [1-6]. The reason for their wide use in various medical applications is firstly the availability of materials with various properties, in various forms and compositions, as well as the fact that they can be hardened directly into the required shape or structure with the most suitable fiber orientation, e.g., with respect to the direction of the acting load. Their biocompatibility and mechanical properties can also be enhanced by inserting a bioactive component into the matrix. The aim of our study is to test the effect of bioactive powder additives to the matrix on the behavior of the composite, which – thanks to its mechanical properties similar to human cortical bone and its biocompatibility – is potentially suitable for application as a filling material or as a substitute element in the human body. We were looking for a compromise between the optimum high amount of fillers to increase the bioactivity of the resulting composite and suitable mechanical properties, which in this case depend on changes in the internal structure of the composite enriched with added powders (possible influence on fragility, formation of cracks, lower resistance to fracture). The aim of this study is just to describe the mechanical behavior and the changes in the structure of the composite.

Materials and methods

Composite materials based on a polyamide fabric (Aramid balanced fabric, based on aromatic polyamide fibers HM 215, Hexcel, FR) and a polysiloxane matrix M130 (Lučební závody Kolín, CR) were designed for application in bone surgery. In order to increase the bioactivity, 2, 5, 10, 15, 20 and 25 vol.% (powder/matrix) of nano/micro tricalcium phosphate (TCP); see TABLE 1, were added into the matrix before impregnation.

TABLE 1. Nano and micro particles used for composite matrix modifications (Berkeley Advanced Biomaterials Inc., San Leandro, CA, USA).

Sample designation	Particle size	Material	Designation of procedure
n-TCP	avg.100nm	Tri-Calcium Phosphate; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	BABI-TCP-N100
m-TCP	avg.100 μm	Tri-Calcium Phosphate; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	BABI-TCP-G2

For this purpose, the DI 18 Basic homogenizer (IKA Werke GmbH) was used. A weighed amount of additive was gradually inserted into a weighed amount of polysiloxane matrix, so that uniform dispersion of the additive filler in the matrix was achieved (running speed of the homogenizer 17 500min⁻¹, dispersion time 6 hours). This homogenization was followed by kneading in a HAAKE kneading machine (Thermo Electron Corporation, USA), at RT and at a rotation speed of 50min⁻¹ for 24 hours. After these procedures, the fabric was impregnated with the matrix/additives blend and then, after 24 hours, cut into square pieces with dimensions of 60x7 mm.

Eleven impregnated layers were placed into the curing mould, taking into account the axis of the fibers (each layer has the same orientation of the warp, with ply direction (0°) and the fill weft, with ply direction (90°)). The green composite was heated in a mould at a temperature of 135°C for two hours and then cured under a pressure of 1.1 MPa at a temperature of 225°C in the air atmosphere for 4.5 hours and finally cured without applying pressure at a temperature of 250°C for 4 hours. This pressing cycle corresponds to the observed viscosity rise of the matrix used here with temperature. After curing, the cured plates were cut with a diamond saw to an appropriate size according to further 4-point bending mechanical tests. The ultimate strength in bending (R_m) and the modulus of elasticity in bending (E_f) in the direction of the fiber axis were determined by a four-point bending set-up with the Inspekt 100 HT material tester (Hagewald & Peschke, Germany), in accordance with ISO 14125. Six samples from each group with dimensions of 60x7x2.2mm (length x width x thickness) were applied.

Results

The ultimate strength in bending (modulus of elasticity in bending)/TCP volume fraction relationships were determined (see FIGs. 1,2). Additions of nano powders in the range of 2-5vol.% increase the strength in bending by 20-30%. With further additions above 15vol.% the strength in bending decreases slightly, and with 20-25vol.% distinct cracks appear in the matrix. A similar course (with lower values of strength in bending) is observed when micro powders are added. It seems that the optimum amount of additives with both fillings is in the range of 10-15vol.%.

The following conclusions can be drawn from the image analysis of all added composite samples. With the composites with both types of added powders, cracks (both horizontal and vertical) appear with volumes higher than 20 and especially 20% (see FIG. 3, arrows). A greater number of cracks can be observed on polished sections of composites added with micro powders. It seems that micro powders

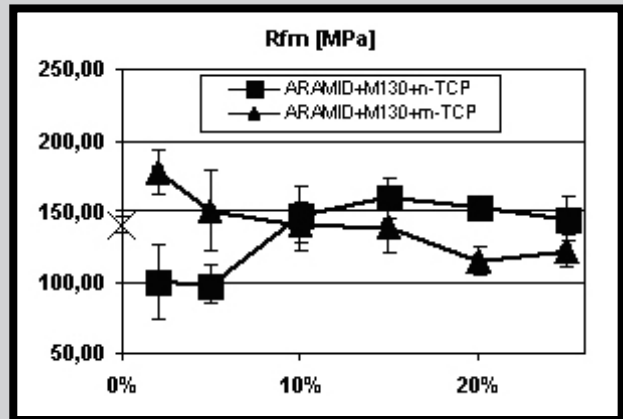


FIG. 1. Ultimate strength in bending (R_m) of composites with modified and unmodified (x) matrix.

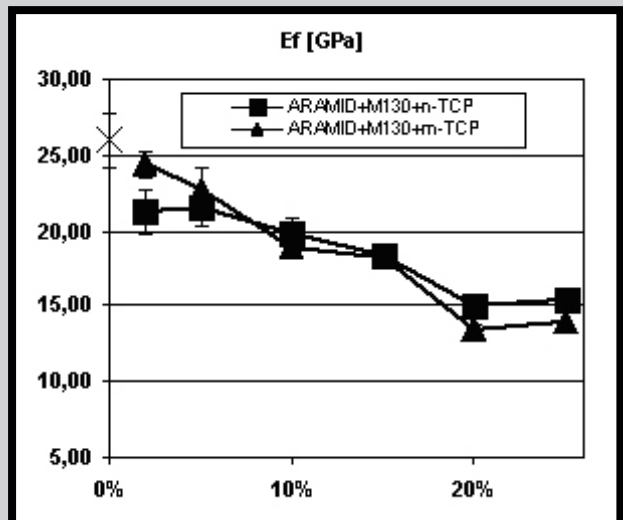


FIG. 2. Modulus of elasticity in bending (E_f) of composites with modified and unmodified (x) matrix.

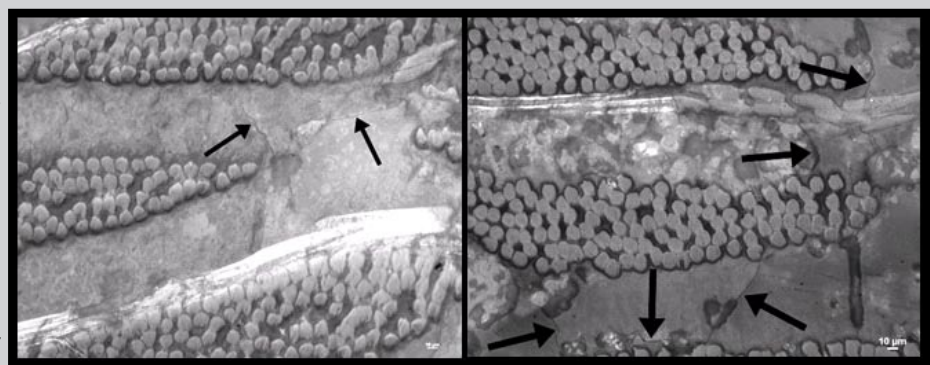


FIG. 3. Micrograph of polished section of composite with added nano powder (ARAMID+M130+n-TCP, 25vol.%) and micro powder (right: ARAMID+M130+m-TCP, 25vol.%).

form aggregates in the matrix of the composites (see FIG.3). On the other hand, nano powders exhibit better dispersion with less frequent formation of aggregates ("maps"). From the prepared polished sections we can draw the conclusion that the nano powders, with their better dispersion, are in closer proximity to the fibers.

This paper has investigated the effect of micro and nano powder additives on the mechanical properties of a fiber composite designed for applications in bone surgery. The aim was to find and verify a suitable ratio of powder additives that can be used to increase the biocompatibility, aiming at optimum mechanical properties for the assumed final application as substitutes for hard tissues, mainly taking into account toughness and bending characteristics. It has been shown that in general both the micro and nano fillers reduce the modulus of elasticity in bending (when these values are compared with those of the cortical bone), which appears to be an advantage. The strength in bending is increased by the addition of nano powders. On the other hand, micro particles tend to produce a negative effect, which is probably due to their non-uniform dispersion in the composite matrix or due to the formulation of the aggregates, as has been shown by image analysis. For this reason, it can in general be stated that nano powders have a more favourable effect on the mechanical properties than do micro fillers. From the point of view of mechanical properties, the addition of 10-15 vol. % appears to be the optimum amount with which a suitable optimization of the mechanical properties is achieved without any changes in the inner structure of the composite. The formation of cracks with additive volumes above 20 vol. % (or in case of micro fillers the formation of aggregates) could have a negative effect on the long-term properties of the composite, especially on the further propagation of cracks and on the fatigue strength.

Acknowledgements

This study was supported by the Czech Science Foundation under project No. 106/06/1576, and by Ministry of Education project Transdisciplinary Research in Biomedical Engineering II., No. MSM 6840770012.

References

- [1] Rose F.R., Cyster L.A., Grant D.M., Scotchford C.A., Howdle S.M., Shakesheff K.M.: *Biomaterials* 25, 5507-5514 (2004).
- [2] Bačáková L., Starý V., Kofroňová O., Lisá V.: *J. Biomed. Mater. Res.* 54, 567-578 (2001).
- [3] Suchanek W., Yoshimura M.: *J. Mater. Res.* 13, 94-117 (1998).
- [4] Springer I.N.G., Bernd Fleiner B., Jepsen S., Açı Y.: *Biomaterials* 22, 2569-2577 (2001).
- [5] Chavarria F., Paul D. R.: *Polymer* 45, 8501-8515 (2004).
- [6] Ramakrishna S., Huang Z.-M., Kumar G.V., Batchelor A.W., Mayer J.: *An Introduction to Biocomposites - Vol.1, 1st ed.*, Imperial College Press, London 2004.

COMPARISON FOR IgA, IgG CHANGES OF THE SERUM OF BLOOD AND ORAL FLUID FOR PATIENTS WITH ODONTOGENIC ABCESSES IN MAXILLOFACIAL AREA WHEN DIFFERENT REHABILITATION PROCEDURES APPLIED

Y.M. KAZAKOVA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA*, E.G. OGANOVA

BELARUSIAN COLLABORATING CENTRE OF EACMFS,
BELARUSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190; 220092 MINSK, BELARUS
* E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 10-11]

Introduction

Pyoinflammatory diseases of odontogenic aetiology present one of complicated part of maxillofacial surgery our days. This situation is aggravated by increasing number of hard complications of the odontogenic infection, increase in quantity of people with allergic reactions on the medicines and having contradictions for physiotherapy treatment. The fact that etiologically significant microorganisms acquire resistance to many modern antibacterial medicines very quickly. Microorganism, its resistance, sufficient adaptive potential have determinative role in pyoinflammatory diseases of this localization development at the modern stage. [7]. All this determines necessity to find out new effective methods of rehabilitation for patients with this pathology. Modern national and foreign literature say about effective human body homeostasis normalization with acupuncture (A) for general pathology and treatment of maxillofacial diseases [2,5]. There are many confirmations about successful acupuncture application separately and in complex treatment for diseases of inflammatory genesis of different localization [1,4]. Our days, one of perspective directions in different diseases diagnostics is oral fluid (OF) examination. Its indices describe oral cavity homeostasis as well as human body state in general [3,6]. Examination of the oral fluid indices has advantages. It is noninvasive, informative, practically harmless, can be reproduced many times. Problem of advisability for acupuncture application in pyoinflammatory diseases treatment in maxillofacial area and of the neck is not resolved till now. There is no scientific foundations for this treatment application based on immunological indices of OF as one of fluid mediums of the human body. Mentioned above determine topicality of the work.

Aim of the work is to examine comparative changes of the IgA, IgG indices in the serum of blood and oral fluid for patients with odontogenic abscesses in maxillofacial area when different rehabilitation procedures applying.

Objects and methods

We examined 40 patients with odontogenic abscesses in maxillofacial area. 20 patients of them had abscesses of mylohyoideus area and 20 patients – abscesses of pterygoid mandibular space pterygoideus mandibularis area. All patients passed treatment course in Septic Department of Maxillofacial Surgery. When patients went for the medical

care in the admission office, they underwent primary surgical d-bridement of the suppurative focus (PDB) orally. This procedure included abscess exposure, wound instillation with antiseptic solution, rubber drainage installation. Patients also passed standard course of complex antiphlogistic therapy consisted of antibacterial medicines, nonsteroid antiphlogistic preparations, desensitizing and tonic drugs of common action application. Patients had wound bandaging daily. All patients were divided into 2 groups in 20 persons per group. Patients of the group I had only standard rehabilitation course postoperatively. Patients of the group II had standard rehabilitation course and acupuncture treatment postoperatively consisted of 5 sessions. Group of 10 persons make the group of control. Oral fluid sampling was made in sterile test-tubes. Samplings were kept in liquid nitrogen under temperature of -196°C . IgA, IgG level in the serum of blood and oral fluid was determined with methods on the base of Mancini using the set «DIALAB» for quantitative determination of IgA, IgG in biological mediums of man. Results were checked in g/l. we examined all indices in different time: before primary surgical d-bridement and 5 days after treatment began.

Results

During the 1st examination IgA level in the serum of blood (SB) consisted $2,62 \pm 0,28$ in the group I and $2,83 \pm 0,21$ in the group II. These indices have no authentic difference between of them and indices of the group of control. During the second examination 5 days after the treatment began, IgA level consisted $2,84 \pm 0,27$ for patients of the group I and had no significant difference with initial indices. At the same period IgA in the SB for patients of the group II consisted $3,65 \pm 0,26$. This indices was authentically different from initial indices ($p < 0,05$) and indices of control ($p < 0,001$). During the 1st examination IgG level consisted $14,42 \pm 0,71$ and $13,55 \pm 0,4$ for the patients of the groups I and II correspondingly. These indices have no difference between of them but have authentic difference with the group of control ($p < 0,001$, $p < 0,001$ correspondingly). When testing IgG for the next time we determined that patients of the group I IgG indices consisted $14,22 \pm 0,9$. It means there were no authentic differences with initial indices. IgG level in the SB consisted $16,26 \pm 0,13$ for patients treated with acupuncture additionally what was different from initial indices ($p < 0,001$). Comparative appreciation of IgA and IgG indices in BS at the 2nd examination for patients treated with acupuncture additionally showed authentic difference with indices of the group I ($p < 0,05$). During the 1st examination the level of IgA in the OF consisted $0,15 \pm 0,02$ at the group I and $0,1 \pm 0,02$ at the group II. These indices have no authentic difference between of them but they have authentic difference with indices of the group of control ($p < 0,001$). By the second examination 5 days after treatment began IgA level indices consisted $0,14 \pm 0,02$ for the patients of the group I and had no significant difference with initial indices. At the same period of examination indices of IgA level consisted $0,37 \pm 0,1$ for the patients of the group II what was authentically different with initial indices ($p < 0,01$) and had no authentic difference with control indices. Comparative appreciation of the IgA indices in the OF at the 2nd examination for patients treated with acupuncture showed authentic difference with I group indices ($p < 0,05$). Indices of IgG consisted $0,98 \pm 0,38$ and $1,02 \pm 0,34$ correspondingly during the 1st examination for the patients of the I and II groups. These indices had no authentic difference. IgG was not found in the normal state. During the second examination of IgG indices we found that IgG consisted $0,71 \pm 0,12$ for patients of the group I what has no

authentic difference with initial indices. IgG indices in the OF consisted $2,12 \pm 0,51$ for patients treated with acupuncture what demonstrated the tendency to the authentic difference with initial indices and indices if the group I. Results we achieved have important practical meaning as we know well IgA and IgG influence considerably to the microorganism protection from the infectious agents. In the secretion of the mucous tunic IgA forms local immunity, prevents adhesion microorganisms into epithelium of mucous tunic, forms bacteriotropins for microbial cells, intensifies phagocytosis, prevents from adsorption and viruses reproduction in cells of epithelium. IgG makes the main quantity of the serum of blood antibody, appears in big quantity while the second immune response, consists the main large amount of the antibody against bacteriums, there toxins and viruses. Its activates the complement by classic type when forming the complex with antigen.

Conclusions

Presented materials and its detailed analysis let to conclude the following: 1) when odontogenic abscesses in maxillofacial area developing, IgA quantity in the oral fluid is reducing and remain practically the same in the serum of blood; quantity of IgG is reducing in the serum of blood and increasing in the oral fluid; 2) indices of IgA, IgG in OF and SB are similar by direction but different by intensity during rehabilitation; 3) oral fluid could be used for diagnostics purposes and process changes appreciation for patients with perimandibular soft tissues of odontogenic etiology; 4) acupuncture application in rehabilitation complex for patients with odontogenic abscesses of perimandibular soft tissues contributes to the increase of immune responsiveness of the human body; 5) basing on the results of IgA, IgG changes in the OF for patients with odontogenic abscesses in the maxillofacial area we can make conclusion that acupuncture has positive influence on the postoperative disease development and could be recommended to be included in the rehabilitation complex for patients with odontogenic abscesses of perimandibular soft tissues.

References

- [1] Erohin A.N., Martel I.I., Tchepeleva M.V. Acupuncture of the peripheral traumatic neuritis ib conditions of the through skin osteosynthesis. Modern problems of medicine and biology: Mat. XXIX obl. scient.- pract. conf.- Kurgan, 1997. p. 151-153.
- [2] Mori H., Nishijo K., Kawamura H. et al. Unique immunomodulation by electro-acupuncture in humans possibly via stimulation of the autonomic nervous system. *Neurosci Let.* 2002. Vol.320, №2. p. 21-24.
- [3] Pohodenko-Chudakova I.O. Prophylaxis, treatment and rehabilitation of stomatological diseases with acupuncture: Thesit. rep. ... doctor med. sciences. Moscow, 2005. 44 p.
- [4] Quyang H., Yin J., Wang Z. et al. Electroacupuncture accelerates gastric emptying in association with changes in vagal activity. *Am J. physiol. gastr. liver physiol.* 2002. Vol.282, №2. p. 390-396.
- [5] Samosuk I.Z., Lisenjuk V.P. Acupuncture. M: ACT – PRESS KNIGA, 2004. 528 p.
- [6] Suntzov V.G., Puzikova O.Y., Korchunov A.P. et al. Microcrystallization and electroconductivity of the oral fluid in children health. *Stomatol. and children health: Thes. rep. M., 1996. p. 111-112.*
- [7] Surgical infections: manual/Under red. A.I.Erjuhin, B.R.Gelfand, S.A.Shlyapnikov. StP: Peter, 2003. 864 p.

COMPARATIVE ASSESSMENT OF MINERAL METABOLISM INDICES CHANGE FOR EXPERIMENTAL ANIMALS AFTER DENTAL IMPLANTATION WITH DIFFERENT TREATMENT METHODS

T.L. SHEVELA, I.O. POHODENKO-CHUDAKOVA*

BELARUSIAN COLLABORATING CENTRE OF EACMFS,
BELARUSIAN STATE MEDICAL UNIVERSITY,
33-239 PUSHKIN AV.; PO BOX 190; 220092 MINSK, BELARUS
* E-MAIL: IP-C@YANDEX.RU

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 12-13]

Introduction

Problem of human body tissue regeneration remain actual for many years. Bone tissue restoration after injuries is met during many years and is not studied till our days [5]. Active application of intrabone dental implantation method provoked new unknown complications: tissue inflammation near the implant, implant placement into maxillary sinus and mandibular canal, acute osteomyelitis of lower jaw right after implantation [2]. In order to resolve mentioned above problems as factors contributing to the osteointegration, they use widely different types of physiotherapy. But, they could have contra-indications very often, have factors aggravating the main or concomitant diseases what reduce quantity of there use separately and in complex with other treatment procedures. At the same time, acupuncture influence on the morphological description of bone under different musculoskeletal system diseases is studying. Only some works found on the study of acupuncture influence on the morphological indices for patients with lower jaw diseases [3,4]. Morphological description effectiveness of mentioned treatment method for implantation according to the reparative regeneration terms of jaw is not studied too. There is no common system of clinico-laboratory tests which describe osteointegration processes in the system jaw-dental implant. Thus, it is necessary to perform examinations in this field and mentioned material determines urgency of this work.

Aim of examination is to make comparative assessment of mineral metabolism indices change for experimental animals after dental implantation accompanied with classic acupuncture and laseracupuncture treatment combined with the complex treatment; scientific bases for acupuncture application in order to activate osteosynthesis processes in the system «jaw-dental implant» according to the experimental examination indices.

Objects and methods

Examination performed on the 69 rabbits of Shinshilla breed, same sex and weight. Animals were divided into 4 groups. Group 1 consisted of 21 animals. Blood sampling performed once in order to examine ion level of Ca^{2+} , pH level of oral cavity was also checked. It was a model group. The rest, 48 rabbits underwent operation for right central lower incisor extraction under anaesthesia with further dental implantation with VERLINE implants. These animals consisted experimental groups 2, 3 and 4, 16 rabbits per group. Group 2 was a group of control and did not performed additional treatment procedures. Group 3 underwent 10 days

acupuncture treatment course postoperatively. Acupoint GI4 was irritated with strong brake method, exposure consisted 30 minutes. Animals of the group 4 underwent laseracupuncture treatment (acupoint GI4 was irritated) with new acupuncture needle (patent № 924 of Republic of Belarus) [1]. We checked ions level of Ca^{2+} , acid phosphatase activity level before operation, 3, 7, 14, 21 days postoperatively for the animals of the groups 2, 3, 4. During all examination we estimated common and local clinical state of experimental animals. Received results were processed with variation statistics method with PC using program «STATISTIKA».

Results

Ions level of Ca^{2+} for animals of the group 1 achieved $0,94 \pm 0,01$, acid phosphatase activity level was $17,54 \pm 1,73$.

Ions level of Ca^{2+} for 13 animal (81%) of the group 2 achieved $0,79 \pm 0,07$ by 3 day after operation. This result was authentically less than initial level ($p < 0,05$). Ions level of Ca^{2+} in the serum of blood began to rise and achieved $0,86 \pm 0,02$ by 14 day postoperatively. But this result continued to be different with model group indices ($p < 0,001$) and had no significant differences with level of previous examination. These indices became normal by 21 day of examination and make $1,02 \pm 0,02$ what was authentically different from the initial indices ($p < 0,001$) and did not show difference with model indices. At the same time, indices of the groups 3 and 4 demonstrated authentic differences with initial indices by 14 day ($p < 0,05$ and $0,02$, accordingly). It is to mention that ions level of Ca^{2+} for animals of the groups 3 and 4 was authentically different with indices of the group 2 ($p < 0,05$ and $p < 0,05$, accordingly) by the same terms of examination and had no significant differences with model group indices (FIG. 1).

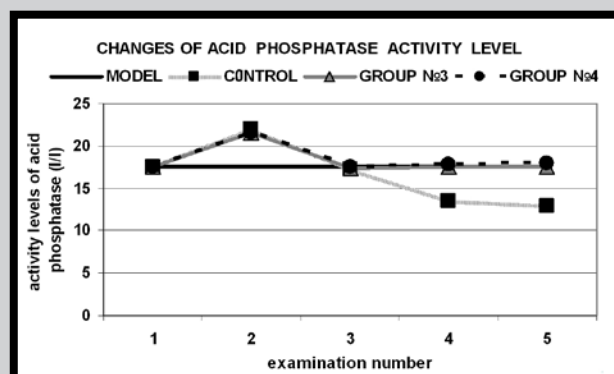


FIG. 1. Changes of acid phosphatase activity level.

When studying acid phosphatase activity level 3 days after operation, we noticed acid phosphatase activity level rising for the rabbits of the group 2 according to the group of standard ($p < 0,001$) and as well as to the initial indices ($p < 0,05$), what corresponded to the after operation inflammatory reaction for all animals. There was no authentic difference indices found according to the standard and initial indices from the 7 day. At the same time, clinical indices showed stopping of the after operation inflammation reaction for the most of experimental animals 11 (69%). By 14 days, acid phosphatase activity level reduction was noticed. It was authentic according to the standard and indices of the previous examination. The same results of the acid phosphatase activity level were achieved in the groups 3 and 4 during first 7 days (FIG. 2). Achieve results was stable and had no neive changes during next examinations.

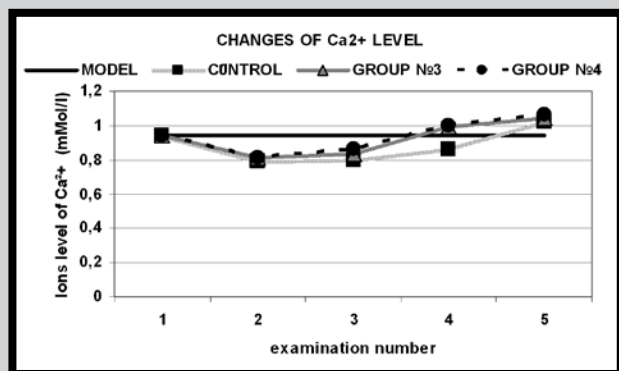


FIG. 2. Changes of ions Ca²⁺ level.

Conclusion

Results we received demonstrated:

- 1) positive influence of acupuncture and laseracupuncture to the organism homeostasis of experimental animals underwent dental implantations course;
- 2) insignificant indices advantages of the groups underwent complex treatment combined with acupuncture;
- 3) necessity and advisability of further studying of acupuncture influence on the oral cavity homeostasis indices and human organism as well as on the osteointegration processes in the system jaw-dental implant.

References

- [1] Acupuncture needle: (51) A61H 39/08 (21) and 20020271 (22) 2003.01.03. (71) UO BSMU (BY) I.O.Pohodenko-Chudakova, A.V.Lashin.- № 924 (u). Ofic. Bul. stat pav. vedomostvi of Belarus. 2003. № 2. p. 238.
- [2] Grigorjan A., Toporkova A. Problems of implants integration into the bone tissue (theoretical aspects). M.: Tehnosfera, 2007. 128 p.
- [3] List T., Helkimo M. Acupuncture and occlusal splint therapy in the treatment of craniomandibular disorders II. A 1-year follow-up study. Acta Odontol. Scand. 1992. Vol.50, №6. p. 375-385.
- [4] Pohodenko-Chudakova I.O., Bezzubik S.D. Acupuncture influence on the regeneration of the traumatic injuries of the lower jaw in experiment. Is. scient. art Rep. scien.-pract. conf.«Actual problems of medicine», 15th scient. sess. GSMU, devoted to the 60-th anniversary of Victory in the World War II. Gomel: GSMU, 2005. V.3. Issue 6. p. 89-90.
- [5] Vortington F., Lang B., Lavelle V. Osteointegration in stomatology. M., 1994. p. 15-38.

THE EVALUATION OF THE INFLUENCE OF HEAD IMPLANT SURFACE ROUGHNESS ON THE WEAR OF UHMWPE CUP

R. SEDLACEK*, Z. TUZAROVA

CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
LABORATORY OF BIOMECHANICS, PRAGUE, CZECH REPUBLIC
* E-MAIL: RADEK.SEDLACEK@FS.CVUT.CZ

Abstract

The aim of this study was the evaluation of the influence of head surface roughness on the wear of the acetabular component of implant. The experiments were executed for the combination of UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) implant cup and metal head of implant with several different surface roughnesses. Testing method was based on Pin-on-Disc principle. Finally the recommendation for head surface roughness was established. The special experiments were carried out in accredited "Mechanical Testing Laboratory" (quality system ISO 17025) in collaboration with the Academy of Sciences of the Czech Republic and company BEZNOSKA Corporation - developing and producing bone-substitute biomaterials and implants.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 13-14]

Introduction

No known surgical implant material has ever been shown to be completely free of adverse reactions in the human body. However, long-time clinical experience of use of the biomaterials has shown that an acceptable level of biological response can be expected, when the properties and applications of materials are appropriate. This article deals with specific wear resistance testing of materials used for producing of hip joint replacements. The aim of this study was determined the influence roughness of metal head joint surface on the wear of polyethylene acetabular component. The surface roughness is very important parameter which significantly influences this wear. The special experiments were carried out in accredited "Mechanical Testing Laboratory" (quality system in accordance with EN ISO/IEC 17025) in collaboration with The Academy of Sciences of the Czech Republic and company BEZNOSKA Corporation - developing and producing bone-substitute biomaterials and implants.

Materials and methods

There are several groups of materials used for producing of hip joint replacements. The suitable combinations of materials are described in the international standard EN 12010 [5]. The combination which is very often used is metal head of joint and Polyethylene acetabular component of implant.

The materials used for this study were corrosion proof steel (ISO 5832), chemical composition 15÷17%Cr, 1.25÷2.5%N, max 0.2%C and UHMWPE - Ultra High Molecular Weight Polyethylene (ISO 5834). We decided to use the UHMWPE in "natural stage", without crosslink (radiation) modification.

The method used in this study is called Pin on Disc and is based on the multi directional motion with axial loading. The pin is cylindrical specimen made from UHMWPE. The diameter is 6 mm, the length is 8 mm. The disc is cylindrical specimen too, but with much bigger diameter. The diameter of the disc is 200 mm, thickness is 5 mm. The disc was made from the corrosion proof steel. There were made several groups of these discs with different surface roughness. Required surface roughness ($R_a=0.30; 0.15; 0.11; 0.03 \mu\text{m}$) was made on the disc by special grinding machine.

The three pieces of pins are fixed in to the rotating satellite. The axial load is applied on the satellite and is all time constant. The disc is rotated too, but the axis of disc rotation is not identical with the axis of satellite rotation. There is the distance between these two axes. This principle is the reason of multi-directional motion between the pin and the disc. As a surrounding medium the distilled water was used. The special device (FIG. 1) for tests executing was made by the cooperating company BEZNOSKA Corporation. The tests were executed 48 hours per each pair of specimens.

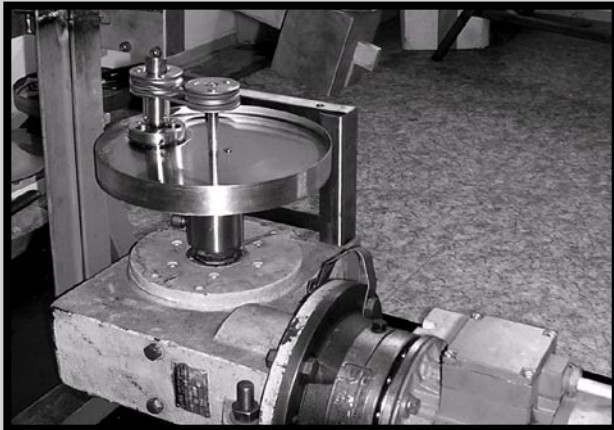


FIG. 1. Pin on Disc testing device.

The evaluation of the influence of implant surface roughness on the wear of implant's cup was based on mass loss measurement. The mass loss was determined from the pins weighting before and after finishing testing. The pins were cleaned in distilled water in ultrasonic washing machine before every weighting. The resolution of used scale was 10^{-5}g . The surface roughness R_a was measured before every testing too.

Results and discussion

The experiments were executed on the 16 pairs of specimens. There were 4 groups of specimens with significant differences of the surface roughness. The measured surface roughness parameters R_a with determined mass loss are shown in the TABLE 1. There is graphic representation in the chart (FIGURE 2).

Conclusions

This study was addit on the evaluation of the influence of metal head joint surface roughness on the wear of UHMWPE acetabular component. The method was based on the principle of Pin on Disc testing with multi-directional motion. The mass loss was used as a measure of the wear.

The dependence of UHMWPE mass loss on the metal head joint surface roughness R_a is significant from measured data. But very important information is that this dependence is much more significant between surface roughnesses R_a greater than $0.10 \mu\text{m}$. The mass loss for $R_a=0.30 \mu\text{m}$ is aprox.

TABLE 1. Mass Loss of specimens.

Disc Surface Roughness [μm]	Mass Loss [%]	Average of Mass Loss [%]
0.32	101.52	84.97
0.32	98.94	
0.31	67.75	
0.31	71.67	
0.17	7.57	5.59
0.16	5.21	
0.15	5.12	
0.15	4.45	
0.11	2.36	2.20
0.11	2.05	
0.11	2.12	
0.11	2.28	
0.04	1.52	1.34
0.03	1.04	
0.03	1.35	
0.03	1.46	

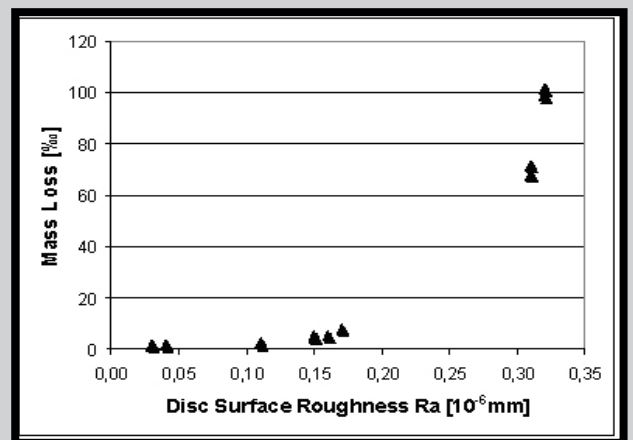


FIG. 2. Mass loss after finishing experiments.

40 times larger than mass loss for $R_a=0.11 \mu\text{m}$. However the differences between mass loss for surface roughness $R_a=0.11 \mu\text{m}$ and $R_a=0.03 \mu\text{m}$ are much less – only 1.5 times.

These results allow making conclusion that it is not necessary produced joint replacements from specified metal materials with the surface roughness parameter R_a less than $0.10 \mu\text{m}$. Moreover producing implant surfaces with R_a less than mentioned value is very expensive.

Acknowledgements

This research has been supported by the Ministry of Education of Czech Republic project No. MSM 6840770012.

References

- [1] Saikko V., Keränen J.: Wear simulation of Alumina-on-alumina prosthetic hip joints using a multidirectional motion Pin-on-disk device, Journal of American Ceramic Society, 2002, vol. 85, p. 2785-2791.
- [2] Lappalainen R., Santavirta S.: Potential of coatings in total hip replacement, Clinical Orthopaedics and Related Research, 2005, vol. 430, p. 72-79.
- [3] Sedlacek R., Vondrova J.: The Analysis of Crosslink Influence on the Wear Resistance of UHMWPE, Human Biomechanics, Brno 2006, p. 182-183.
- [4] Sedlacek R., Rosenkrancova J.: Experimental Analysis of Tribological Properties of Biomaterials Used for Orthopedical Implants. 13th Biennial Conference for the Canadian Society for Biomechanics, Canadian Society for Biomechanics, Halifax, Nova Scotia, Canada, 2004.
- [5] EN 12010 Non-active surgical implants - Joint replacement implants - Particular requirements. 1998.

FINITE ELEMENT ANALYSIS OF LOWER LIMB

LUKAS ZACH*, SVATAVA KONVICKOVA, PAVEL RUZICKA

LABORATORY OF BIOMECHANICS
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
CTU IN PRAGUE,
TECHNICKA 4, 166 07 PRAHA 6, CZECH REPUBLIC
* E-MAIL: LUKAS.ZACH@FS.CVUT.CZ

Abstract

This paper presents a finite element simulation of a human lower limb in a full extension after a knee joint arthroplasty. Aside a total knee endoprosthesis Medin Modulár (size 76, right knee) provided by Medin Orthopedics, a.s., Czech Republic, two long bones, femur and tibia were used. As for a load, more than 30 most important muscles of the lower limb and 8 knee ligaments were designed. Compared with our former results, this model gives reduced stress and contact pressures values which were given by more realistic ankle and hip joint definition. Their distributions correspond our former findings.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 15-17]

Introduction

There are two groups of finite element lower extremity models. The first ones are used to simulate a behavior of a healthy knee joint in-vivo [1,2,3,4] and the second group which deals with a knee joint after a knee prosthesis implantation [5,6].

Since we participate on development of total knee endoprosthesis (TKE) MedinModulár (by Medin Orthopedics, a.s., Czech republic) [7], our aim is to assemble such a complex model, consisting of all bones of the knee and main muscle and ligamentous units, which could realistically simulate behavior of the human knee joint in order to predict contact pressure and stress distribution for the TKE. In this article, 3D geometrical model of the leg is presented. It is represented by all it's main bones, a total knee endoprosthesis (size 76, right leg) and more than 30 the most important muscles of the leg and 8 ligaments. This work follows our previous published research [8,9,10,11].

Finite element (FE) is commonly used in mechanics but in biomechanics, using FEA means to undergo many compromises and simplifications. All these simplifications have to be reasonable and must take into account as many tissue characteristics as possible. With respect to this fact we are trying to set up a valuable finite element analysis serving for total knee joint development and verification.

Materials and methods

For our nonlinear static analyses, solved in Abaqus CAE, a size 76 of a knee endoprosthesis Medin Modulár (produced by Medin Orthopedics, a.s., Czech Republic) have been chosen to fit the best a femoral and a tibial bone of a male cadaver reconstructed from CT scans provided by a National Library of Medicine, Visible Human Project [12,14]. For future analyses we also implemented into the model a pelvic bone. It has been taken from a model library of the BEL Repository, managed by the Istituti Ortopedici Rizzoli, Bologna, Italy [15]. The collected model served for designing the mechanical axis of the leg. It was positioned regarding positions of several anatomic points (FIG. 1,2).

The Medin Modulár endoprosthesis itself is made up of several parts to cover various operation demands but for our model we used only its three main components, i.e. a metal femoral component and a tibial component, which consists of a plastic tibial plateau and a metal tibial tray (see FIG. 3).

Position of the TKR on the corresponding bones has been made on the basis of the formerly designed mechanical axis. We respected producer's recommendations to a surgeon concerning an endoprosthesis implantation which arise in fact from the mechanical axis direction.

Having already the replacement well positioned on the mechanical axis as well as on the bones, we used the data provided by White [16] and Brand [17] to specify muscles origins and attachments and also some main knee ligaments [18].

Despite of some mechanical tests made in our laboratory with all common materials used for the TKR production, former isotropic homogenous material models remain the same as before [1,2,3] in order to be able to see the difference between the analyses results (see TABLE 1). The metal components behave ading to Hook's low; the tibial plateau is defined as an ideal elasto-plastic material.

The main modification, compared with our former models, is a use of muscle forces. The magnitudes of the forces were adopted from Vilímek [19]. In his work, muscle forces calculated by static optimisation were presented for a group of 31 musculotendon actuators. These were two parts of gluteus medius (GL MED), two parts of gluteus minimus (GL MIN), semimembranosus (SM), semitendinosus (ST), biceps femoris long head (BFL), biceps femoris short head (BFS), sartorius (SR), adductor longus (ADL), adductor breve (ADB), three parts of adductor magnus (ADM), tensor fascia lata (TFL), pectineus (PCT), gracilis (GRC), three parts of gluteus maximus (GL MAX), iliacus (IL), psoas (PS), rectus femoris (RF), vastus medialis (VM), vastus intermedius (VI), vastus lateralis (VL), medial gastrocnemius (MG), lateral gastrocnemius (LG), soleus (SOL), tibialis anterior (TA) and tibialis posterior (TP).

There were defined two contacts in the analysis: the first between the tibial and femoral component of the TKR and the second between the femoral component and the patella.

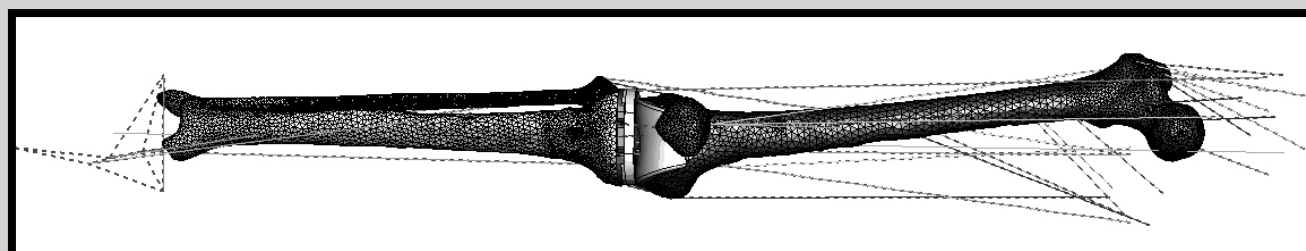


FIG. 1. Lower limb geometric model.

The contacts were solved as a "hard-contact" with a coefficient of friction equalled to 0.1. There was defined in fact another contact; it was the one between the tibial plateau and the tibial tray which was supposed to be a tied contact.

A mesh was created semi-automatically using tetrahedral elements. See a FIGURE 3 for detailed view of the TKR assembly.

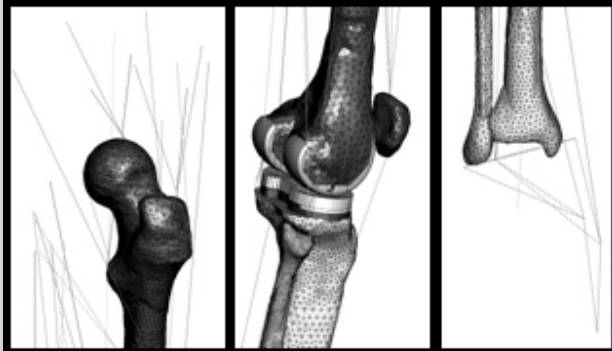


FIG. 2. Detailed view of lower limb geometric model.

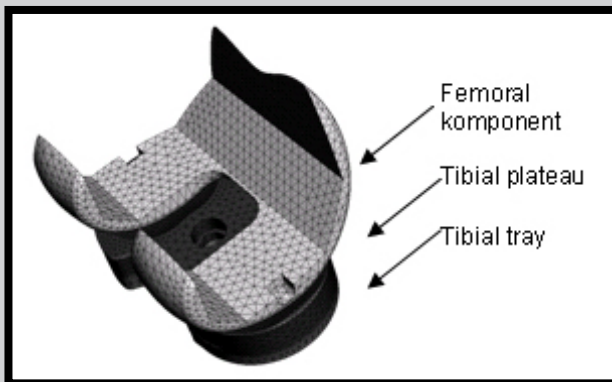
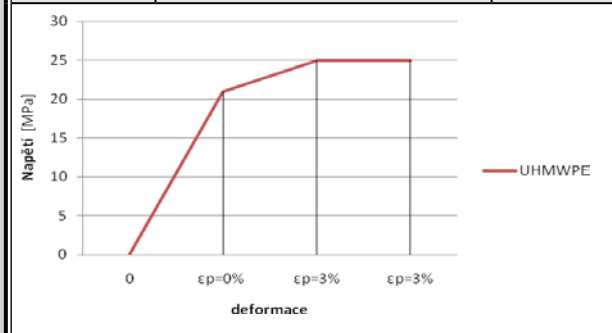


FIG. 3. Detailed view of the mesh of the TKR assembly.

TABLE 1. Material properties (including a graph of UHMWPE behavior).

Entity	Young's modulus / elasto-plastic model [MPa] / [MPa]...[%]	Poisson's ratio
Femoral component	113000	0,342
Tibial plateau	820 / $\sigma=21... \epsilon=0$, $\sigma=35... \epsilon=3$	0,44
Tibial tray	113000	0,342
Bones	14000	0,36



Results

Since the magnitudes of contact pressures and stresses and even their distributions can significantly change a lifespan of the replacement and the weakest part of an endoprosthesis using UHMWPE plateau is the tibial plateau itself, firstly only results directly related to the plateau are published; these are contact pressure between tibial and femoral component and stress field on the polyethylene plateau.

Contact pressure results between a femoral and a tibial component can be seen in the FIGURE 4. As for magnitudes, maximum value is approx. 15 MPa. In comparison to our former analyses, the contact pressures are lower due to different boundary conditions matching better the reality. These values also better corresponds the producer findings and experience.

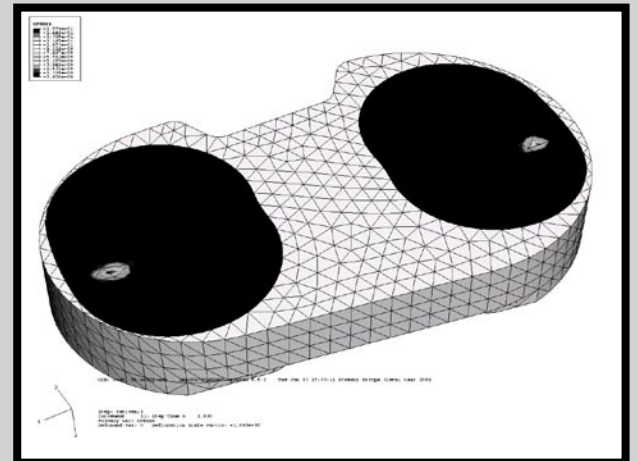


FIG. 4. Contact pressure results between the femoral component and the tibial plateau [MPa].

In the matter of stress values and distributions (FIG. 5), the highest value (21.1 MPa) was calculated under an impact of a lateral condyle, but as well as for the contact stress there is not a big difference between the results on the lateral and the medial side. The maximal values on both condyles are slightly under the contact surface which was expected.

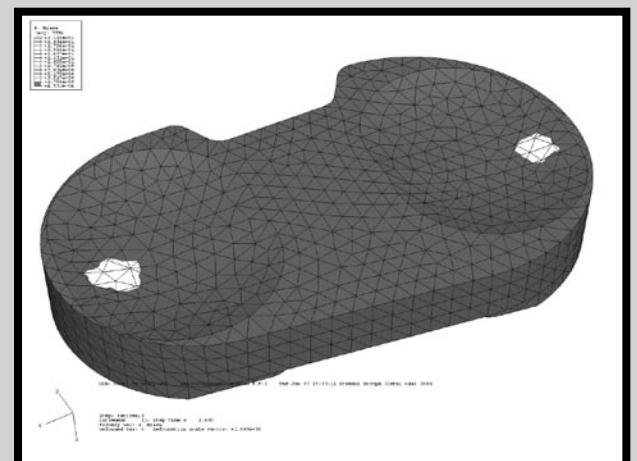


FIG. 5. Stress distribution (HMH) on the surface of the tibial plateau [MPa].

Conclusions

Since Laboratory of Biomechanics participates among others on a development of a zirconia knee joint endoprosthesis, already constructed and even implanted, our aim is to introduce a valuable complex lower limb model serving for further innovation of this implant.

Main advantages of a presented model are obvious. Since there are already main muscles of a lower limb and some knee ligaments in the model, and a femur and a tibia with their endoprothetic components move independently around the corresponding reference points and axis defined on hip and ankle joints, a very realistic analysis can be made. It could be used not only for static or quasi-static analysis and simulations but also for dynamic ones. Unfortunately, no relevant comparison of this finite element analysis (FEA) results could be done with other authors analyzing the knee endoprosthesis by means of the FEA especially because of different designs of the replacements.

Acknowledgements

This research is supported by a grant of Ministry of Education of the Czech Republic: MSM 6840770012.

References

- [1] Chu J.M.T. Penrose, „Development of an accurate three dimensional finite element knee model,” *Comp. Meth. in Biomech. and Biomed. Eng.* 5, pp. 291-300, 2002.
- [2] T.L.H. Donahue, et al., „A finite element model of the Human knee joint for the study of tibio-femoral contact,” *J. Biomech. Eng.* 124, pp. 279-280, 2002.
- [3] J.A. Heegaard, „A computer model to simulate patellar biomechanics following total knee replacement: the effects of femoral component alignment,” *Clinical Biomech.* 16, pp. 415-423, 2001.
- [4] P. Beillas, et al., „A new method to investigate in vivo knee behavior using a finite element model of the lower limb,” *J Biomech.* 37, pp. 1019-1030, 2004.
- [5] A.C. Godest, „Simulation of a knee joint replacement during a gait cycle using explicit finite element analysis,” *J. Biomech.* 35, pp. 267-275, 2002.
- [6] J.P. Halloran, „Explicit finite element modeling of total knee replacement mechanics,” *J. Biomech.* 38, pp. 323-331, 2004.
- [7] Medin Orthopedics, a.s., <http://www.endoimplant.cz>
- [8] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, „FEM model of the total knee replacement – stress analysis (part 1),” in *Proc. of the Workshop of Applied Mechanics 2004*, Prague, pp. 360-368, June 2004.
- [9] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, „FEM model of the total knee replacement – stress analysis (part 2),” in *Summer Workshop of Applied Mechanics - Book of Abstracts [CDROM]*, Prague, pp. 149-155. ISBN 80-01-03200-0, June 2005.
- [10] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, „FEM model of the total knee replacement – stress analysis (part 3),” in *Winter Workshop of Applied Mechanics - Book of Abstracts [CDROM]*, Prague, pp. 26-28. ISBN 80-01-03455-0, February 2006.
- [11] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, „Static Finite Element Analysis of Lower Limb,” in *Inżynieria Biomaterialów*, vol. 10, no. 63, pp. 6-9. ISSN 1429-7248, 2007.
- [12] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, L. Cheze „Geometrical model of Lower Extremity,” in *Summer Workshop of Applied Mechanics - Book of Abstracts [CDROM]*, Prague, pp. 136-137. ISBN 80-01-03453-4, October 2006.
- [13] L. Zach, S. Konvickova, P. Ruzicka, „Finite element analyses and other tests of ceramic knee joint replacement (WDM system),” in *Proc. IFMBE [CDROM]*, vol. 11. ISSN 1727-1983, Prague, 20-25 November 2005.
- [14] National Library of Medicine, Visible Human Project [Online], http://www.nlm.nih.gov/research/visible/visible_human.html
- [15] Viceconti, „Visible Human Male - Bone surfaces,” From The BEL Repository [Online], Available: <http://www.tecno.ior.it/VRLAB/>.
- [16] S.C. White, et al., „A Three Dimensional Musculoskeletal Model for Gait Analysis. Anatomical Variability Estimates,” *J. Biomech.* 22, pp. 885-893, 1989.
- [17] R.A. Brand, et al., „A model of lower extremity muscular anatomy,” *J. Biomech. Eng.*, 104, pp. 304-310, 1982.
- [18] R. Crowninshield, M.H. Pope, R.J. Johnson, „An Analytical Model of The Knee,” *J. Biomech.* 9, pp. 397-405, 1976.
- [19] M. Vilimek, „The challenges of musculotendon forces estimation in multiple muscle systems,” [PhD Thesis]. Prague: Czech Technical University - Fac. of Mechanical Engineering, 2005. 108 p.

IMPACT OF MODIFIED HYALURONAN ON BINDING OF BIOLOGICAL MEDIATORS

VERA HINTZE^{1*}, UTE HEMPEL², MATTHIAS SCHNABELRAUCH³,
MANUELA RÖSLER², HARTMUT WORCH¹, DIETER SCHARNWEBER¹

¹ TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN,
MAX-BERGMANN-CENTER OF BIOMATERIALS,
BUDAPESTER STR. 27, 01069 DRESDEN, GERMANY

² TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN,
INSTITUTE OF PHYSIOLOGICAL CHEMISTRY, GERMANY

³ INNOVENT E.V., JENA, GERMANY

* E-MAIL: VERA.HINTZE@TU-DRESDEN.DE

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 18-19]

Introduction

Titanium and its alloys exhibit sound biocompatibility and are widely used as implant materials. However there is still the need for improving the integration of implants into the surrounding tissue. The cells between the interface of the implant and the tissue are mainly held responsible for this integration. Besides direct interactions with the extracellular matrix (ECM) they are mainly influenced by growth factors and cytokines (biological mediators). In tissues the ECM serves as a scaffold for cells and also as a reservoir of growth factors. Through targeted use of ECM components we aim on creating implant coatings with a defined micro-environment to selectively influence in vivo mediators and thereby improving cell adhesion, proliferation and differentiation (FIGURE 1) [1,2,3,4]. The artificial extracellular matrices are mainly based on collagen-I and modified hyaluronic acid derivatives (HAD).

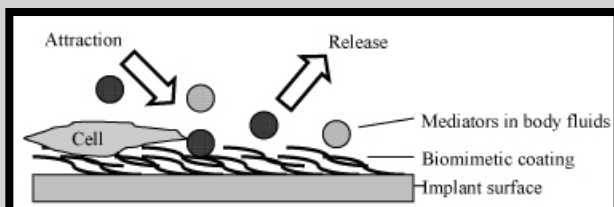


FIG. 1. Biomimetic implant coatings as attachment sites for cells and as reservoir for growth factors.

While the binding of GAGs and proteins mainly depends on electrostatic interactions of the negatively charged sulfate groups with the positively charged amino acids we have focused our investigation on HADs with different degrees of sulfate modification.

Through binding mediators can be 1) accumulated close to the implant, 2) activated by conformational change and/or 3) protected from degradation. We have emphasized on growth factors and interleukins involved in healing and remodeling of bone (i.e. BMP-2) [5,6,7,8]. We will present the newest developments in characterizing the differently modified model substances on binding and activity of selected mediators and their impact on osteoblastic cells.

Materials and methods

In vitro fibrillogenesis: Collagen was prepared as described in [1]. For copolymerization different HADs were added before starting fibrillogenesis. Fibril formation was monitored at 313 nm. The amount of collagen integrated as

well as the integration of HADs into fibrils was determined as described in [1].

Atomic force microscopy (AFM): The morphology of the fibrils was examined by AFM with collagen fibril suspensions on Glimmer using a Bioscope instrument (Digital Instruments/Veeco) as described in [9].

ELISA: HADs were chemically coupled to polystyrol plates. Mediators were incubated in different concentrations for 24h at 4°C. Supernatants were used for Sandwich-ELISA analysis, while bound growth factors were analyzed by Direct-ELISA.

Surface Plasmon Resonance (SPR): Growth factors were amine coupled to a CM-5 chip and varying concentrations of different HADs were injected over the surface.

Cell experiments (in preparation): Osteoblastic cell lines and hMSCs will be seeded on collagen/HAD coated polystyrol plates with and without biological mediators and the metabolic activity will be determined by MTS-formazan assay after 24h. We will further investigate cell attachment, collagen synthesis, Ca phosphate accumulation and proliferation.

Results and discussion

The integration of collagen monomers during in vitro-fibrillogenesis is not significantly changed by the amount of HADs added and the derivatives are integrated according to the amount of HAD used.

Therefore it is feasible to regulate the amount of HAD in collagen fibrils by adjusting the ratio without disturbing collagen fibrillogenesis. However, with increasing HAD/collagen ratio the kinetics of fibril formation is altered and fibril diameters is changed as determined by turbidimetric measurements at 313 nm and atomic force microscopy. This is in compliance with published data on chondroitin sulfate derivatives [9]. Nevertheless fibrils exhibited a natural banding pattern and seemed to be equally stable even at higher HAD to collagen ratios. Interaction studies with HAD and different biological mediators revealed differences in binding depending on which mediator and sugar derivative used: As expected the degree of sulfate modification plays an important role in mediator binding of HADs (FIGURE 2).

These findings were confirmed by a biophysical- (SPR) as well as an immuno-biochemical assay (ELISA).

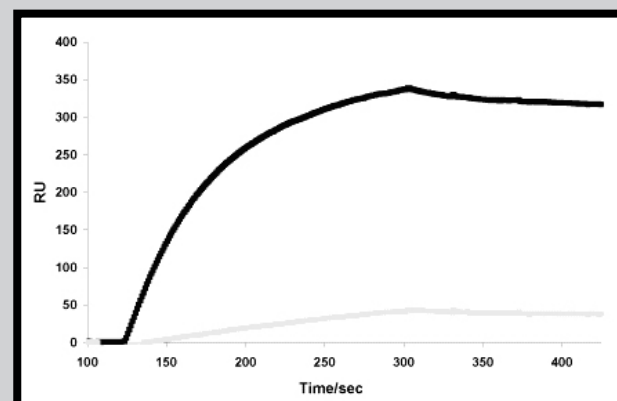


FIG. 2. SPR- interaction study of immobilized recombinant human growth factor with 50µg/ml soluble sulfated (black) or unmodified (grey) HAD. RU: Resonance Units.

Conclusion/Summary

By varying the HAD type and composition with copolymerizing fibrillar collagens our approach seems feasible to create customized artificial extracellular matrices. These matrices can be used to establish a defined environment at the implant surface selectively attracting and storing biological mediators relevant for bone healing and remodeling. Coating titanium implants with these matrices seems promising to improve healing of bone prosthesis and therefore to enhance stability of the regenerated tissue.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge financial support by the DFG (PAK 105) and the BMBF (01EZ0748).

The authors like to thank Dipl.-Ing. Sascha Heinemann for support in AFM investigations.

References

- [1] Bierbaum S, Douglas T, Hanke T, Scharnweber D, Tippet S, Monsees TK, Funk RH, Worch H. Journal of Biomedical Material Research 2006, 77, 551.
- [2] Douglas T, Hempel U, Mietrach C, Heinemann S, Scharnweber D, Worch H. Biomol Eng. 2007, 24, 455.
- [3] Wolf-Brandstetter C, Lode A, Hanke T, Scharnweber D, Worch H. J Biomed Mater Res A. 2006, 79, 882.
- [4] Stadlinger B, Pilling E, Huhle M, Mai R, Bierbaum S, Scharnweber D, Kuhlisch E, Loukota R, Eckelt U. Int J Oral Maxillofac Surg. 2008, 37, 54.
- [5] Bessho K, Cames DL, Cavin R, Chen HY, Ong JL. Clin Oral Implants Res 1999, 10, 212.
- [6] Boyne PJ. J Bone Joint Surg Am 2001, 83-A Suppl 1(Pt 2): S146-150.
- [7] Raschke M, Wildemann B, Inden P, Bail H, Flyvbjerg A, Hoffmann J, Haas NP, Schmidmaier G. Bone 2002 30, 144.
- [8] Szczesny G. Pol J Pathol 2002, 53, 145.
- [9] Douglas T, Heinemann S, Mietrach C, Hempel U, Bierbaum S, Scharnweber D, Worch H. Biomacromolecules 2007, 8, 1085.

THE ROLE OF DECELLULARIZATION IN BIOMATERIALS MANUFACTURING FROM XENOGENEIC TISSUES

ARTUR TUREK^{1*}, BEATA C WALINA²

¹ MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA,
DEPARTMENT OF BIOPHARMACY,
SOSNOWIEC, POLAND

² SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY DEPARTMENT,
GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: ATUREK@VIP.INTERIA.PL

Abstract

Biological heart valves have represented an important area of the tissue-derived biomaterials. Decellularization processes are considered to be useful for manufacturing of biodegradable scaffolds which make it possible to create living and functioning tissues. These processes result in elimination of most disadvantages of GA-stabilized tissues. Acellular tissues may be obtained using various chemical, enzymatic and mechanical methods. Decellularization processes give the possibility of creating biomaterials for cell seeding which are not immunogenic, cytotoxic and calcifying.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 19-20]

Introduction

Biological heart valves manufacturing has represented an important area of the tissue-derived biomaterials use over the past 40 years. During this time period, various allogeneic and xenogeneic tissues have been investigated and applied for this purpose [1]. Although many allograft features such as relative resistance to infection and also hemodynamic properties are very important for biomaterials fabrication [2-4], these tissues have limited supply.

On the other hand, fabrication of xenografts is not limited. The immunological barrier has been broken due to various stabilization processes [5].

Glutaraldehyde (GA) is a chemical cross-linking reagent routinely used in stabilization processes. Apart from stabilization of extracellular matrix, GA-treatment leads to reduction of immunological response [5]. However, GA in tissue-derived biomaterials is responsible for their premature calcification as well as thrombosis [6] and cytotoxicity [7]. Although GA-modified biomaterials are biologically inert, cellular debris is not completely removed from them.

Decellularization processes are considered to be useful for manufacturing of biodegradable scaffolds which make it possible to create living and functioning tissues [8]. It is widely accepted that decellularization processes result in elimination of most disadvantages of GA-stabilized tissues. However, till now little is known about the safety of decellularized xenogeneic tissues.

Both porcine heart valves and bovine fibrous pericardium are often used in cardiosurgery. The main component of their tissue structures is collagen type I. Xenogeneic collagen antigenicity is known to be low because of inter-species similarity of amino-acid sequences [9]. It is very important from preparative point of view that the pericardium structure is more homogenous than heart valve structure. Pericardium is composed of two layers of fibrous tissue whereas the heart valve cusp has three distinct layers: fibrous, spongy and ventricular. Moreover, porcine aortic valve anatomical structure is more complicated than the pericardium one. Thus, both the cell debris extraction and prosthetic valve manufacturing from pericardium tissues are simpler than the processing of whole heart valves.

Some authors point out that application of biomaterials made of porcine and bovine tissues may increase the risk of some cross-species disease transmission [10-12]. Even decellularized porcine valves may be responsible for transmission of porcine endogenous retroviruses [11]. However, Leyh and co-workers [12] have shown (using sheep model) that decellularized porcine matrix did not cause such health hazard. On the other hand, the bone grafts are considered to be a possible source of dangerous prion proteins [10].

Tissues decellularization

The tissue stabilization method depends on the tissue type. Decellularization is one of important steps belonging to stabilization processes, consisting in extraction of immunogenic agents [1]. Low molecular components are removed from extracellular matrix during this process, which does not result in the tissue preservation.

Acellular tissues may be obtained using various chemical, enzymatic and mechanical methods [8,13]. One of chemical reagents used for this purpose is sodium dodecyl sulfate (SDS) which is considered to play an important role in the tissues decellularization as well as prevention of their calcification. SDS influences cells, proteoglycans and phospholipids extraction. For decellularization procedures, SDS is dissolved in 0.09% NaCl solution to obtain SDS concentrations of 0.03-0.5%.

Histological observations performed after such treatment showed extracellular matrix without cells. Besides, no degradations of collagen, elastin and glycosaminoglycans were observed [13].

The tissues may also be decellularized using solutions containing trypsin and ethylenediaminetetraacetic acid [8]. The trypsin 0.05%-0.25% solutions in EDTA allow to obtain acellular matrix scaffolds to cells seeding [14]. Synergistic effect was observed in the experiment performed with the usage of SDS and trypsin combination to the xenogeneic tissues treatment [15]. It is worth denoting that decellularization processes do not always result in removing all cells and cell debris.

Conclusions

Decellularized porcine valve and bovine pericardium may be employed as scaffolds in the tissue engineering. Decellularization processes give the possibility of creating biomaterials for cell seeding which are not immunogenic, cytotoxic and calcifying.

References

- [1] Schmidt CE, Baier JM. Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. *Biomaterials* 2000, 21: 2215-31.
- [2] Yacoub M, Rasmi NR, Sundt TM, Lund O, Boyland E, Radley-Smith R, Khaghani A, Mitchell A. Fourteen-year experience with homovital homografts for aortic valve replacement. *J Thorac Cardiovasc Surg* 1995, 110: 186-93.
- [3] Doty JR, Salazar JD, Liddicoat JR, Flores JH, Doty DB. Aortic valve replacement with cryopreserved aortic allograft: ten-year experience. *J Thorac Cardiovasc Surg* 1998, 115: 371-9.
- [4] Yankah AC, Klose H, Petzina R, Musci M, Siniawski H, Hetzer R. Surgical management of acute aortic root endocarditis with viable homograft: 13-year experience. *Eur J Cardiothorac Surg* 2002, 21: 260-7.
- [5] Khor E. Methods for the treatment of collagenous tissue for bioprotheses. *Biomaterials* 1997, 18: 95-105.
- [6] Thoma RJ, Phillips RE. The role of material surface chemistry in implant device calcification: a hypothesis. *J Heart Valve Dis* 1995, 4: 214-21.
- [7] Gendler E, Gendler S, Nimni ME. Toxic reactions evoked by glutaraldehyde – fixed pericardium and cardiac valve tissue bioprosthesis. *J Biomed Mater Res* 1984, 18: 727-36.
- [8] Bader A, Schilling T, Teebken O, Brandes G, Steinhoff G, Haverich A. Tissue engineering of heart valves - human endothelial cell seeding of detergent acellularized porcine valves. *Eur J Cardiothorac Surg* 1998, 14: 129-284.
- [9] Timpl R. Immunology of the collagens. In: Piez KA, Reddi AH (Eds.) *Extracellular matrix biochemistry*. Elsevier, New York, 1984.
- [10] Wenz B, Oesch B, Host M. Analysis of the risk of transmitting bovine spongiform encephalopathy through bone grafts derived from bovine bone. *Biomaterials* 2001, 22: 1599-1606.
- [11] Moza AK, Mertsching H, Herden T, Bader A, Haverich A. Heart valves from pig and the porcine endogenous retrovirus: experimental and clinical data to assess the probability of porcine endogenous retrovirus infection in human subjects. *J Thorac Cardiovasc Surg* 2001, 121: 697-701.
- [12] Leyh RG, Wilhelmi M, Walles T, Kallenbach K, Rebe P, Oberbeck A, Herden T, Haverich A, Mertsching H. Acellularized porcine heart valve scaffolds for heart valve tissue engineering and the risk of cross-species transmission of porcine endogenous retrovirus. *J Thorac Cardiovasc Surg* 2003, 126: 1000-1004.
- [13] Booth C, Korossis SA, Wilcox HE, Watterson KG, Kearney JN, Fisher J, Ingham E. Tissue engineering of cardiac valve prostheses. I: development and histological characterization of an acellular porcine scaffold. *J Heart Valve Dis* 2002, 11: 457-462.
- [14] Steinhoff G, Stock U, Karim N, Mertsching H, Timke A, Meliss RR, Pethig K, Haverich A, Bader A. Tissue engineering of pulmonary heart valves on allogenic acellular matrix conduits: in vivo restoration of valve tissue. *Circulation* 2000, 102: III50-III55.
- [15] Korossis SA, Wilcox HE, Watterson KG, Kearney JN, Ingham E, Fisher J. In-vitro assessment of the functional performance of the decellularized intact porcine aortic root. *J Heart Valve Dis* 2005, 14: 408-422.

BADANIA DZIAŁANIA HEMOLITYCZNEGO WYBRANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

MARIA SZYMONOWICZ^{1*}, STANISŁAW PIELKA¹, DANUTA PALUCH¹,
BOGUSŁAWA ŻYWIKA¹, DOROTA OBLĄKOWSKA²,
STANISŁAW BŁĄŻEWICZ²

¹AKADEMIA MEDYCZNA,
ZAKŁAD CHIRURGII EKSPERYMENTALNEJ I BADANIA BIOMATERIAŁÓW
UL. PONIATOWSKIEGO 2, 50-326 WROCŁAW, POLSKA

²AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

* E-MAIL: BIOCHEM@CHEKSP.AM.WROC.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 21-22]

Wprowadzenie

Biozgodność materiałów syntetycznych w kontakcie z krwią jest zagadnieniem bardziej złożonym, niż typowa ocena oddziaływania powierzchni implantu z tkanką miękką lub kostną. Problemy interpretacyjne wyników badań medycznych dotyczące zachowania się węgla w kontakcie z krwią, wynikają m.in. z faktu, że syntetyczny węgiel, o strukturze grafitu może być wytwarzany różnymi metodami i z różnorodnych substratów: stałych, ciekłych i gazowych. W rezultacie stosowania różnych technik wytwarzania, oraz w zależności od stosowanego źródła węgla, można otrzymać węgiel o tej samej strukturze heksagonalnej, jednakże silnie zróżnicowany, zarówno pod względem parametrów strukturalnych jak i właściwości fizyko-chemicznych. Istotnym czynnikiem fizycznym, który może odgrywać ważną rolę w ocenie implantu przeznaczonego do kontaktu z krwią jest struktura elektronowa materiału węglowego, o strukturze grafitu. W tym znaczeniu o biozgodności z krwią może decydować nie tylko powierzchnia, lecz również wnętrze materiału stosowanego do konstrukcji danej formy implantu.

Podstawowym badaniem in vitro zgodności materiału z krwią są badania działania hemolitycznego na erythrocyty. Pozwalają one wykazać toksyczne oddziaływanie ocenianych materiałów i dokonać wstępnej ich selekcji przed zastosowaniem do badań klinicznych.

Celem badań była porównawcza ocena właściwości hemolitycznych wybranych materiałów węglowych.

Materiały

Do badań użyto następujące materiały węglowe: węgiel reaktorowy, węgiel typu HOPG, węgiel magnetronowy, węgiel szklisty i węgiel typu LTI.

Metody

Badania wykonano na krwi ludzkiej pobranej na cytrynian sodu (1:10, V:V). Działanie hemolityczne określono poprzez oznaczenie indeksu hemolizy, pomiaru odsetka hemolizy erythrocytów oraz ocenę morfologiczną krwinek czerwonych [1-5].

Badanie działania hemolitycznego metodą bezpośredniego kontaktu

Krew cytrynianową z materiałem węglowym oraz bez materiału (kontrola) inkubowano przez 4 h w temp. 37°C. Następnie krew wirowano i oddzielono osocze od składników krwi. W osoczu oznaczono stężenie hemoglobiny po-

STUDY OF THE HAEMOLYTIC ACTION OF SELECTED CARBON MATERIALS

MARIA SZYMONOWICZ^{1*}, STANISŁAW PIELKA¹, DANUTA PALUCH¹,
BOGUSŁAWA ŻYWIKA¹, DOROTA OBLĄKOWSKA²,
STANISŁAW BŁĄŻEWICZ²

¹MEDICAL UNIVERSITY, DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL SURGERY
AND BIOMATERIALS RESEARCH

2, PONIATOWSKIEGO STR., 50-326 WROCŁAW, POLAND

²AGH-UST, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS

30, MICKIEWICZA AV., 30-059 CRACOW, POLAND

* E-MAIL: BIOCHEM@CHEKSP.AM.WROC.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 21-22]

Introduction

Biocompatibility of synthetic materials after contact with blood is a more complex problem than a typical evaluation of reaction of the surface of an implant with soft or bone tissue. The interpretative problems of the results of medical studies concerning the behaviour of carbon after contact with blood arise, among others, from the fact that synthetic carbon with the graphite structure can be produced with various methods and from various substrates: solid, liquid and gaseous. As a result of application of various technologies of production in dependence of the used source of carbon it is possible to obtain with the same hexagonal structure, but strongly differentiated, both in structural parameters and physico-chemical properties. An essential physical factor which can play an important role in the evaluation of the implant assigned for contact with blood is the electronic structure of the carbonic material with the graphite structure. In this context, not only the surface but also the inside of the material used for the construction of the given form of implant can decide about biocompatibility with blood.

Studies of the haemolytic influence are the basic tests in vitro of the compatibility of the material with blood. They allow to observe the toxic influence of the evaluated materials with erythrocytes and to make their preliminary selection before application for clinical tests.

The purpose of the studies was the comparative evaluation of the haemolytic properties of selected carbon materials.

Materials

The following carbonic materials were used for the studies: reactor carbon, HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite) carbon, magnetron carbon, glass-like carbon and LTI carbon (low-temperature isotropic carbon).

Methods

The tests were performed on human blood sampled for sodium citrate (1:10, V:V). The haemolytic action was defined by determination of the haemolysis index, measurement of the haemolysis degree of erythrocytes and morphological evaluation of the erythrocytes [1-5].

Study of the haemolytic action with the method of direct contact

Citrate blood with the carbonic material and without material (control) was incubated over 4 h at temp. 37°C. Next, the blood was centrifuged and the plasma was sepa-

zakrętkowej. W oparciu o obliczony indeks hemolizy (H.I.) określono działanie uszkadzające materiałów węglowych na ludzkie krwinki czerwone. Wartość H.I. powinna mieścić się w zakresie od 0 do 2 [2,3].

Badanie działania hemolitycznego metodą pośredniego kontaktu

Izotoniczny roztwór chlorku sodu z materiałem węglowym oraz bez materiału inkubowano przez 24h w temp. 37°C. Następnie dodano zgęszczonych erytrocytów i ponownie inkubowano w temp. 37°C na okres 24h. Z oznaczenia absorbancji w próbce badanej i kontroli obliczono odsetek hemolizy. Odsetek hemolizy nie może przekroczyć wartości 3% [4,5]. Osad krwinek czerwonych poddano ocenie mikroskopowej. Zmiany kształt krwinek czerwonych po czasowym kontakcie z materiałami węglowymi określono w skali: „-” brak zmian; „+” małe zmiany; „++” wyraźne zmiany.

Wyniki

Indeks hemolizy wszystkich ocenianych materiałów węglowych był niższy od wartości 2, co świadczy o braku działania hemolitycznego. Najniższą wartość indeksu stwierdzono dla węgla HOPG i magnetron, a najwyższą dla węgla reaktorowego. W badaniach działania hemolitycznego z użyciem zagęszczonych krwinek czerwonych nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach odsetka hemolizy. Średnia wartość odsetka hemolizy, bez względu na rodzaj użytego materiału, nie przekroczyła dopuszczalnej wartości, 3%. Najmniejsze działanie hemolityczne wywoływał węgiel szklisty, a największe węgiel reaktorowy. Działanie hemolityczne materiałów węglowych HOPG, magnetronowego i LTI były porównywalne i mieściły się w granicach 0,77 - 0,90 (TAB. 1).

TABELA 1. Badania działania hemolitycznego materiałów węglowych.
TABLE 1. Study of the haemolytic action of carbon materials.

Material Material	Działanie hemolityczne Haemolytic action		
	Indeks hemolizy Haemolysis index [I.H.]	Odsetek hemolizy Haemolysis percentage [%H]	Zmiany kształtu krwinek czerwonych Change of erythrocytes shape
nuclear carbon	1,20 ± 0,05	1,82 ± 0,08	+
HOPG carbon	0,41 ± 0,03	0,87 ± 0,08	-
Magnetron carbon	0,57 ± 0,03	0,90 ± 0,07	+
Glass-like carbon	0,89 ± 0,04	0,08 ± 0,01	++
LTI carbon	0,95 ± 0,03	0,77 ± 0,05	+

Wnioski

Poszczególne materiały wykazywały niewielkie różnicowane oddziaływania na krwinki czerwone. Działanie hemolityczne wszystkich materiałów węglowych mieściło się w granicach normy. Najwyższe wartości oznaczono dla węgla reaktorowego, a najniższe dla węgla HOPG.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr ST-116 Akademii Medycznej we Wrocławiu.

Piśmiennictwo

- [1] Biological evaluation of medical devices. Part 12: Sample preparation and reference materials. PN-EN ISO 10993-12, (2005), 1-15.
- [2] Biological evaluation of medical devices. Part 4. Selection of tests for interactions with blood. PN-EN ISO 10993-4, (2003), 1-19.
- [3] Standard practice for assessment of hemolytic properties of materials. Norma ASTM F 756-00, (2000), 1-5.

rated from the blood elements. The extracellular haemoglobin concentration was determined in the plasma. The damaging action of carbonic materials on human erythrocytes was determined on the basis of the calculated haemolysis index (H.I.). The value of H.I. should be contained in the range from 0 to 2 [2,3].

Study of the haemolytic action with the method of indirect contact

Isotonic solution of sodium chloride with the carbonic material and without material was incubated over 24h at temp. 37°C. Next, condensed erythrocytes were added and incubated again at temp. 37°C over 24h. The percentage of haemolysis was calculated from the absorbance determination in the tested sample and control. The haemolysis percentage cannot exceed the value 3% [4,5]. The sediment of erythrocytes was subjected to the microscopic evaluation. The changes of erythrocytes shape after temporal contact with carbon materials were determined in the scale: “-” no changes, “+” small changes, “++” significant changes.

Results

The haemolysis index of all evaluated carbon materials was lower than value 2 which proves the lack of haemolytic action. The lowest value of the haemolysis index was observed for HOPG carbon and magnetron carbon and the highest – for nuclear carbon.

In the studies of the haemolytic action with use of condensed erythrocytes, essential differences in the values of the haemolysis percentage were not observed. The mean value of haemolysis percentage, no matter what material was used, did not exceed the permissible value (3%). The smallest haemolytic action was caused by glass-like carbon, and the largest one – nuclear carbon. The haemolytic action of carbon materials HOPG, magnetron carbon and LTI were comparable and were contained in the range 0.77 – 0.90% (TAB. 1).

Conclusions

Particular materials showed small differentiation of the action on erythrocytes. The haemolytic action of all carbon materials was contained in the limits of the standard. The highest values were determined for reactor carbon, and the smallest ones – for HOPG carbon.

Acknowledgements

The work was supported by the project No. ST-116 of the Wrocław Medical University.

References

- [4] Szymonowicz M., Pielka S., Owczarek A., Haznar D., Pluta J.: Study on influence of gelatin-alginate matrixes on the coagulation system and morphotic blood elements. Macromolecular Symposia 253, (2007), 71-76.
- [5] Szelest -Lewandowska A., Masiulanis M., Szymonowicz M., Pielka S., Paluch D.: Modified Poly(carbonateurethane). Synthesis, properties and biological investigation in vitro. J. Biomed. Mat. Res. Part A, 82, 12, (2007), 509-520.

WIĄZANIE JONOWE CYPROFLOKSACyny NA RÓŻNYCH TYPAch PROTEZ NACZYNIOWYch

MONIKA OSIŃSKA-JAROSZUK^{1*}, GRAŻYNA GINALSKA²

¹ UNIWERSYTET M. CURIE-SKŁODOWSKIEJ, ZAKŁAD BIOCHEMII,
20-031 LUBLIN, POLSKA

² UNIWERSYTET MEDYCZNY, KATEDRA I ZAKŁAD BIOCHEMII,
LUBLIN, POLSKA

* E-MAIL: MONIOSI@POCZTA.ONET.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 23-24]

Stosowane w chirurgii naczyniowej syntetyczne protezy naczyniowe wykonane z biomateriałów poliestrowych są szczególnie podatne na pooperacyjne zakażenia bakteryjne. Tego typu infekcje stanowią istotne zagrożenie dla życia pacjenta ze śmiertelnością sięgającą od 25 do 75%. Obecnie, w celu uniknięcia problemu zakażeń naczyniowych stosuje się systemową antybiotykoterapię lub wymienia się zakażoną protezę na biomateriały wzbogacone solami srebra, Triclosanem® lub nasączone roztworami antybiotyków. Modyfikowane antybiotykiem implanty charakteryzują się jednak brakiem stabilności wiązania leku i w związku z tym krótkotrwałym efektem leczniczym [1-3].

Głównym celem pracy była ocena możliwości immobilizacji cyprofloksacyny oraz wstępna optymalizacja warunków tego procesu na materiałach poliestrowych stosowanych do produkcji syntetycznych protez naczyniowych.

Cyprofloksacynę wiązano jonowo z wybranymi biomateriałami wykonanymi z poliestru i dodatkowo powlekanyymi żelatyną. Ilość chinolonu związanego do poszczególnych typów biomateriałów oraz wydajność procesu immobilizacji określono metodą spektrofotometryczną w opracowaniu własnym. Uzyskane wyniki przedstawia TABELA 1.

TABELA 1. Rezultaty jonowego wiązania cyprofloksacyny na poliestrowych protezach naczyniowych.
TABLE 1. Results of ionic ciprofloxacin binding to polyester vascular prostheses.

Rodzaj protezy Kind of prosthesis	Stężenie leku przed immobilizacją Concentration of ciprofloxacin before immobilization (mg/ml)	Wydajność immobilizacji Immobilization yield (%)	Cyprofloksacyna związana z protezą Ciprofloxacin bound to prosthesis (mg/g)
Tricogel® (Tricomed)	1,98	49,5	24,9
Gelsoft™ (Vascutek)	1,98	95,1	33,8
Uni-Graft® DV straight (Braun)	2,00	85,3	31,2

Stwierdzono możliwość wiązania cyprofloksacyny do wszystkich badanych protez naczyniowych, przy czym spośród wybranych do badań biomateriałów najlepsze rezultaty wiązania jonowego zaobserwowano w przypadku protezy Gelsoft™. Następnie dokonano doboru odpowiedniego rodzaju i pH środowiska jonowej reakcji wiązania cyprofloksacyny do biomateriałów poliestrowych (TABELA 2). Najlepsze rezultaty wiązania uzyskano po zastosowaniu 0,1M buforu octanowego o pH=3,6 tylko w przypadku protezy Tricogel® optymalne warunki reakcji otrzymano po użyciu 0,05M buforu glicynowego o pH=3,6.

IONIC CIPROFLOXACIN BINDING TO DIFFERENT TYPES OF VASCULAR PROSTHESES

MONIKA OSIŃSKA-JAROSZUK^{1*}, GRAŻYNA GINALSKA²

¹ MARIA CURIE-SKŁODOWSKA UNIVERSITY,
DEPARTMENT OF BIOCHEMISTRY, 20-031 LUBLIN, POLAND

² MEDICAL UNIVERSITY OF LUBLIN,
CHAIR AND DEPARTMENT OF BIOCHEMISTRY,
20-093 LUBLIN, POLAND

* E-MAIL: MONIOSI@POCZTA.ONET.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 23-24]

Synthetic vascular prostheses made of polyester biomaterials, used in vascular surgery, are specially susceptible to post-operative bacterial infections. The infections of this kind are of significant risk for a patients, with mortality ranging from 25 to 75% of all cases. At present, to avoid this problem, the surgeons apply systemic antibiotic therapy or replace the infected prosthesis by a new one, enriched with silver salts, Triclosan® or soaked with antibiotic solutions. However, the antibiotics-modified implants reveal only low drug-binding stability and therefore they show short-time healing effect [1-3].

Main aim of this research was the evaluation of possibilities of ciprofloxacin binding to polyester materials used for synthetic vascular prostheses production and pilot optimization of conditions of this process.

Ciprofloxacin was ionically bound to selected biomaterials made of polyester and additionally sealed with gelatin. Amount of quinolone bound to particular biomaterials and drug immobilization yield was estimated according to spectrophotometric method in our own modification. The results are presented in TABLE 1.

Ciprofloxacin was found to be immobilized on all tested vascular prostheses; however, the highest capacity of ionic drug binding were observed for Gelsoft™ prosthesis. In further step, the type of solvent and pH for drug immobilization process via ionic interactions were optimized (TABLE 2). The best results were obtained using 0.1M acetate buffer pH 3.6. Only in case of Tricogel® prosthesis, the optimal reaction results were found for 0.05M glycine buffer pH 3.6.

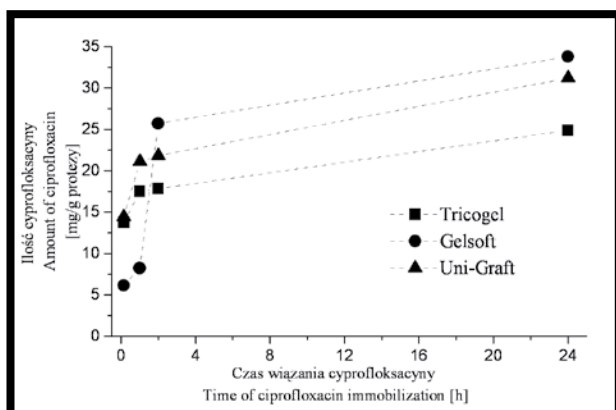
TABELA 2. Dobór optymalnego typu buforu do wiązania jonowego cyprofloksacyny.
TABLE 2. Results of ionic ciprofloxacin binding to polyester vascular prostheses.

Rodzaj buforu Kind of buffer	Cyprofloksacyna związana z protezą Ciprofloxacin bound with prosthesis [mg/g]		
	Tricogel®	Gelsoft™	Uni-Graft®
0,05 M bufor cytrynianowy, pH=3,6	24,3	33,1	27,5
0,05 M bufor glicynowy, pH=3,6	24,9	29,6	30,5
0,1 M bufor octanowy, pH=3,6	22,5	33,8	31,2

Next, the time of ciprofloxacin binding to particular types of tested biomaterials was optimized. The results are presented on FIGURE 1.

In case of all tested prostheses, the optimal results of ciprofloxacin binding were obtained due to 24h immobilization reaction.

W kolejnym eksperymencie określono optymalne czasy procesu wiązania cyprofloksacyny do poszczególnych typów badanych biomateriałów. Uzyskane wyniki przedstawiono na RYSUNKU 1.



RYS. 1. Zależność ilości związanej cyprofloksacyny od czasu reakcji.
FIG. 1. Amount of bound ciprofloxacin in relation to reaction time.

W przypadku wszystkich badanych biomateriałów optymalnym czasem wiązania cyprofloksacyny okazał się czas 24 godzin.

W następnym etapie badań sprawdzono działanie bakteriobójcze cyprofloksacyny związanej jonowo do wybranymi protezami naczyniowymi. Na podstawie otrzymanych wyników (TABELA 3, RYS. 2) stwierdzono zahamowanie wzrostu testowanych szczepów bakterii (*E. coli*, *S. aureus* i *P. aeruginosa*) wobec wszystkich biomateriałów modyfikowanych lekiem.

Reasumując: wykazano możliwość wiązania jonowego cyprofloksacyny do biomateriałów naczyniowych. Określono optymalne warunki wiązania cyprofloksacyny w celu uzyskania najbardziej efektywnego wiązania leku z protezami naczyniowymi. Ustalono między innymi: optymalne środowisko reakcji (0,1M bufor octanowy, pH=3,6) oraz czas wiązania chinolonu (24h). Ponadto wykazano, iż biomateriały zawierające związaną cyprofloksacynę wykazywały skuteczną ochronę przeciwbakteryjną.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego Nr T09B05229 (2005), finansowanego przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Piśmiennictwo

- [1] F. Sardelic, P.Y. Ao, D.A. Taylor, J.P. Fletcher, Prophylaxis against *Staphylococcus epidermidis* vascular graft infection with rifampicin – soaked, gelatin-sealed Dacron, *Cardiovasc. Surgery* 4 (1996) 389-392.
- [2] M. Batt. J.L. Magne, P. Alric, A. Muzj, C. Ruotolo, K.G. Ljungstrom, R. Garcia-Casas, M. Simms In situ revascularization with silver-coated polyester grafts to treat aortic infection: early and midterm results, *J. Vasc. Surg.* 38 (2003). 983-989.
- [3] T. Hernández-Richter, H.M. Schardey, F. Wittmann, S. Mayr, M. Schmidt-Sody, S. Blasenbren, M.M. Heiss, C. Gabka, M.K. Angele, Rifampin and Triclosan but not silver is effective in preventing bacterial infection of vascular dacron graft material. *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.* 26 (2003) 550-557.

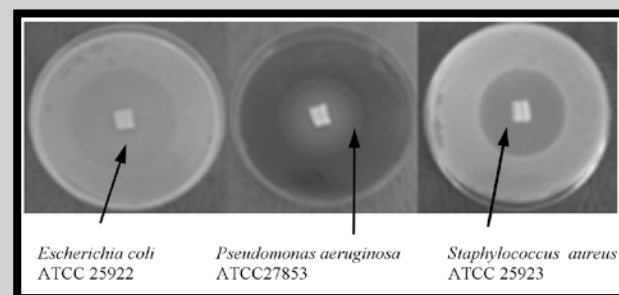
References

Bactericidal activity of ciprofloxacin bound ionically to different types of prostheses was estimated in the next step of research. It was found on a base of obtained results (TABLE 3, FIG. 2) that growth of all tested bacterial strains (*E. coli*, *S. aureus* and *P. aeruginosa*) was inhibited in a presence of all drug-modified biomaterials.

TABELA 3. Strefy zahamowania wzrostu wyznaczone dla cyprofloksacyny związanej jonowo do różnych typów protez naczyniowych.

TABLE 3. Zones of inhibition of bacterial growth for ciprofloxacin bound ionically to different types of vascular prostheses.

Szczep bakteryjny Strain	Strefy zahamowania wzrostu (mm) Zones of bacterial growth inhibition		
	Tricogel®	Gelsoft™	Uni-Graft®
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, MIC < 5µg	46	44	45
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923, MIC < 5µg	32	34	33
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC27853, MIC 5-10µg	38	34	33



RYS. 2. Zdjęcie ilustrujące strefy zahamowania wzrostu *E. coli*, *P. aeruginosa* i *S. aureus* na podłożu Mueller-Hinton w obecności protez Tricogel® zmodyfikowanych cyprofloksacyną.

FIG. 2. Illustration of zones of bacterial growth inhibition observed for *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* cultured on Mueller-Hinton agar broth in presence of Tricogel® vascular prostheses ionically modified with ciprofloxacin.

In summary: The possibility of ionic ciprofloxacin immobilization to vascular biomaterials was shown. The optimal parameters of ciprofloxacin immobilization reaction were estimated for the most effective drug binding to vascular prostheses, as, for example: optimal reaction buffer (0.1M acetate buffer pH 3.6) and binding time (24h). Moreover, it was shown that biomaterials modified with ionically bound ciprofloxacin revealed the effective antibacterial properties.

Acknowledgements

The work was supported by Polish scientific grant no T09B05229 (2005) financed by Ministry of Science and Higher Education.

NOWE BIOSZKŁA ZAWIERAJĄCE SREBRO

LIDIA CIOŁEK^{1*}, JOANNA KARAŚ¹, ANDRZEJ OLSZYNA²,
STANISŁAW TRACZYK¹

¹ INSTYTUT SZKŁA, CERAMIKI, MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH
I BUDOWLANYCH,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA, POLSKA

² POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA

* E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 25-27]

Wprowadzenie

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie bioszkieł w postaci nanoproszków zawierających w składzie chemicznym srebro. Właściwości lecznicze srebra znane są od dawna, gdyż wykazuje ono działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i grzybobójcze. Z tego powodu stosowane jest w leczeniu wielu chorób m.in. grzybic, chorób infekcyjnych czy trudno gojących się ran. Działanie to wykazuje srebro zarówno w postaci jonowej, elementarnej jak i w formie zawiesiny koloidalnej. Jony Ag^+ mają zdolność przenikania do bakterii i zobojętniania ich enzymów [1,2]. Ponadto srebro nie tylko zabija mikroorganizmy wywołujące choroby, ale również bardzo silnie stymuluje procesy gojenia się skóry i innych tkanek miękkich [3,4].

Materiały

W ramach pracy opracowano osiem składów bioszkieł glinokrzemianowych zawierających różne udziały srebra. W wagowym składzie chemicznym tych bioszkieł obliczony udział SiO_2 mieścił się w przedziale 89%-98,2%, tlenku glinu 0,8%-7,5%, zaś tlenku srebra 1%-3,5%. Materiał odniesienia stanowiło bioszko o składzie 99,2% SiO_2 i 0,8% Al_2O_3 oznaczone symbolem Z-01.

Prowadząc syntezy opracowanych bioszkieł niskotemperaturową metodą zol-żel stosowano ortokrzemian tetraetylu (TEOS) jako prekursor krzemionki oraz inne odczynniki jak: izopropylan glinu, azotan srebra oraz bezwodny alkohol etylowy i wodę amoniakalną 25% wag. Syntezy prowadzono w różnych temperaturach mieszczących się w zakresie od 20°C do 26°C, w szczelnych szerokootworowych butlach polipropylenowych, stosując ciągłe mieszanie. Po zakończeniu syntezy wytrącone bioszka w formie osadu oddzielano od fazy ciekłej w wirówce szybkoobrotowej. Następnie otrzymane w ten sposób proszki pochodzenia żelowego wygrzewano w temperaturze 1000°C, w powietrzu przez 2h.

Metodyka badań

Do badań morfologii i wymiaru ziaren nanoproszków wykorzystano wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy Nova NanoSEM 200 firmy FEI z systemem EDS. Amorficzność bioszkieł badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu aparatu D 5000 produkcji Siemens. Natomiast do wykonania jakościowej analizy składu chemicznego wykorzystano spektrofotometr fluorescencyjno-rentgenowski Mini Pal firmy Philips i spektrofotometr absorpcji atomowej Spektre AA – 200 firmy Varian.

NEW SILVER-CONTAINING BIOGLASSES

LIDIA CIOŁEK^{1*}, JOANNA KARAŚ¹, ANDRZEJ OLSZYNA²,
STANISŁAW TRACZYK¹

¹ INSTITUTE OF GLASS, CERAMICS, REFRACTORIES
AND BUILDING MATERIALS,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA, POLAND

² WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLAND

* E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 25-27]

Introduction

The purpose of the study was to obtain silver-containing bioactive glasses in nanopowder form. Therapeutic properties of silver have been long known before as it is an antibacterial, antiviral and fungicidal agent. Therefore it is widely used to treat numerous diseases, including mycosis, infections or injuries difficult to heal. Such qualities are characteristic for silver in both ionic and elementary form, as well as in colloidal suspension. Ag^+ ions can penetrate bacteria and neutralise their enzymes [1,2]. Furthermore, not only does silver eliminate disease-generating microorganisms, but also it is a very strong stimulant of healing processes in skin and other soft tissues [3,4].

Materials

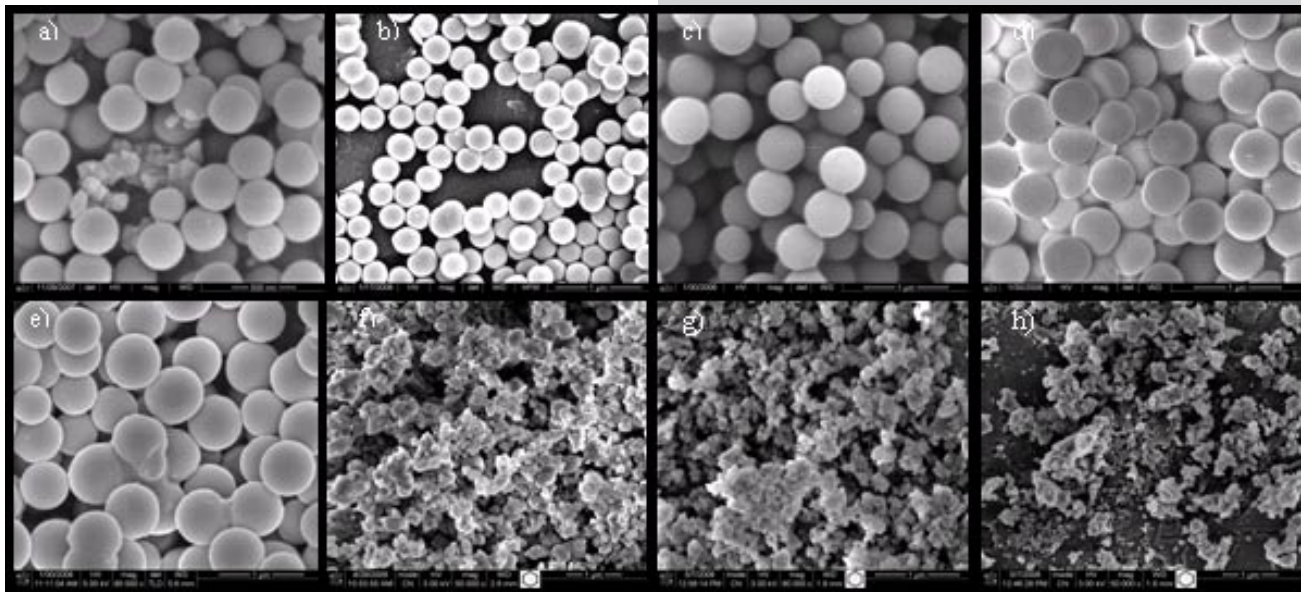
Eight different aluminosilicate bioglasses with various silver concentrations have been prepared during the study. In regard to the chemical composition of these bioglass matrices by weight, the calculated portion of SiO_2 ranged 89%-98.2%, aluminum oxide 0.8%-7.5%, whereas silver oxide 1%-3.5%. The bioglass containing 99.2% SiO_2 and 0.8% Al_2O_3 number Z-01 was used as reference material.

The syntheses of the developed bioglasses were based on a low-temperature sol-gel method, where tetraethyl orthosilicate (TEOS) was applied as a silica precursor, together with other reagents: aluminum isopropyl, silver nitrate, anhydrous ethyl alcohol and ammonia water 25wt%. The syntheses were conducted in various temperatures ranging from 20°C to 26°C, in tight broad-mouthed polypropylene flasks with constant agitation. Upon completion of the syntheses, the precipitated bioglasses were separated from the liquid phase in a high-speed centrifuge. The gel-derived powder samples thus prepared were then held at a temperature of 1000°C in air for 2 hours.

Methodology

The morphology and grain size of the nanopowder samples were determined using a high-resolution scanning electron microscope (SEM) Nova NanoSEM 200 by FEI with the EDS system. Amorphous character of bioglass samples was examined by way of X-ray diffraction using a D 5000 apparatus by Siemens. The qualitative analysis of the chemical composition was performed with an X-ray fluorescence spectrophotometer Mini Pal by Philips and atomic absorption spectrophotometer Spektre AA – 200 by Varian.

Na podstawie otrzymanych obrazów z mikroskopu skaningowego, przedstawionych na RYS. 1: a) – h), oceniono morfologię uzyskanych materiałów. Stwierdzono, że wytworzone bioszklą oznaczone symbolami Z-01, Z-2, Z-3, Z-4 i Z-5 zawierają sferyczne ziarna o średnicach mieszczących się w zakresie od 200nm do 600nm. Te bioszklą uzyskano w wyniku prowadzonych w temperaturach z zakresu (23-26)°C syntez, w których stosunek objętościowy substratów: TEOS-u do wody amoniakalnej 25% i do wody redestylowanej wynosił (1,375:8,5:1). Natomiast bioszklą o symbolach Z-6, Z-7 i Z-8 wykazują obecność aglomeratów drobnych, nieregularnych cząstek chociaż synteza tych bioszkieł przebiegała przy takim samym udziale w/w substratów i w takich samych warunkach temperaturowych.



RYS. 1. Obrazy bioszkieł z mikroskopu skaningowego: a) bioszklą Z-01, b) bioszklą Z-2, c) bioszklą Z-3, d) bioszklą Z-4, e) bioszklą Z-5, f) bioszklą Z-6, g) bioszklą Z-7, h) bioszklą Z-8.

FIG. 1. SEM images of bioglasses: a) bioglass Z-01, b) bioglass Z-2, c) bioglass Z-3, d) bioglass Z-4, e) bioglass Z-5, f) bioglass Z-6, g) bioglass Z-7, h) bioglass Z-8.

Otrzymane dyfraktogramy potwierdziły amorficzność wszystkich otrzymanych bioszkieł, a jakościowa analiza składu chemicznego wykonana metodą EDS jak i z użyciem spektrofotometru fluorescencyjno-rentgenowskiego wykazała obecność srebra w bioszklach o symbolach od Z-2 do Z-8. Na RYS. 2 przedstawiono analizę rentgenofluorescencyjną bioszkieł odniesienia Z-01, wytworzonego bez udziału substratu zawierającego srebro, a na RYS. 3 przedstawiono analizę bioszkieł o symbolu Z-4, jednego z wielu zawierających srebro.

Wnioski

1. Na właściwości fizykochemiczne bioszkieł otrzymanych metodą zol-żel w postaci nanoproszków istotny wpływ ma skład chemiczny substratów oraz warunki prowadzenia syntezy.
2. Przeprowadzone badania SEM wykazały, że wytworzone bioszklą w postaci proszków zbudowane są ze sferycznych ziaren o różnych średnicach mieszczących się w zakresie od 200nm do 600nm lub tworzą aglomeraty drobnych, nieregularnych ziaren.
3. Jakościowa analiza rentgenofluorescencyjna składu chemicznego potwierdziła obecność srebra w bioszklach o symbolach: od Z-2 do Z-8.

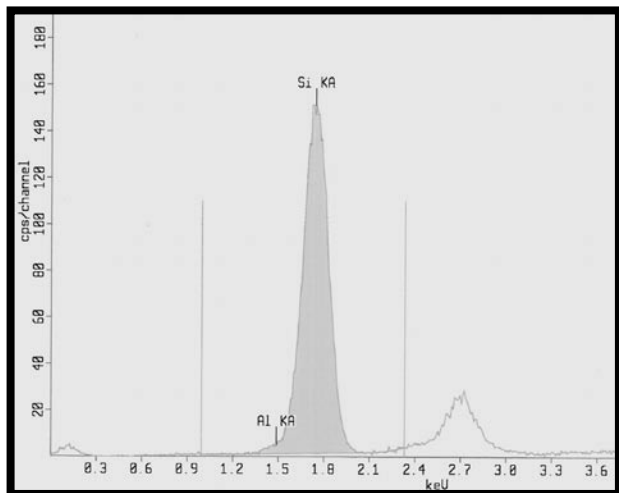
Study results

The morphology of the produced materials was analysed based on the obtained SEM images, shown in FIG. 1: (a) – (h). It was determined that the prepared bioglass samples number Z-01, Z-2, Z-3, Z-4 and Z-5 contained spherical grains with diameters falling within the range of 200nm to 600nm. These samples of bioactive glass were developed during syntheses carried out within the (23-26)°C temperature range, where the volumetric ratio of the substrates, TEOS to 25% ammonia water and to redistilled water, was (1,375:8,5:1). The other bioglass samples, number Z-6, Z-7 and Z-8, were shown to contain small-size agglomerates and irregularly shaped particles, although they were synthesised with identical substrate ratios and under the same temperature conditions.

The amorphous character of all synthesised bioglass samples was positively verified using the obtained diffraction patterns. The bioglass samples numbered from Z-2 to Z-8 were found to contain silver by way of the EDS-based qualitative chemical analysis and X-ray fluorescence spectrophotometric procedure. The results produced in the course of the X-ray fluorescence spectrophotometric analysis of the bioglass Z-01, prepared without a silver-containing substrate, are shown in FIG. 2, and the respective results for the bioglass Z-4, one of many prepared using a silver-containing substrate, are shown in FIG. 3.

Conclusions

1. Physicochemical properties of bioactive glasses, produced by the sol-gel method, in nanopowder form are significantly affected by the chemical composition of substrates and synthesis conditions.
2. The conducted SEM examination showed that the prepared nanopowder bioglasses are composed of spherical grains with various diameters ranging from 200nm to 600nm, or agglomerates of small-size and irregularly shaped particles.
3. Silver presence in the bioglasses Z-2 – Z-8 was positively verified based on the qualitative x-ray fluorescence analysis of the chemical composition.



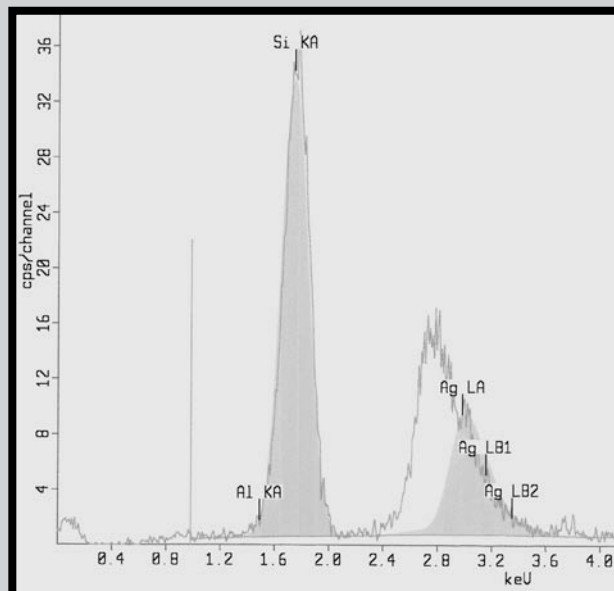
RYS. 2. Analiza rentgenofluorescencyjna bioszklą Z-01.

FIG. 2. Bioglass Z-01 – X-ray fluorescence spectrophotometric analysis.

4. Aktualnie prowadzone są dalsze badania kinetyki uwalniania jonów srebra z wytworzonych bioszkieł

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy rozwojowy Nr R08 010 02.



RYS. 3. Analiza rentgenofluorescencyjna bioszklą Z-4.

FIG. 3. Bioglass Z-04 – X-ray fluorescence spectrophotometric analysis.

4. The studies currently in progress are focused on the kinetics of silver ion releasing mechanism from the produced bioglass compounds.

Acknowledgements

Scientific study financed from the science funds as a research and development project no. R08 010 02 by Polish Ministry of Science and Higher Education.

Piśmiennictwo

- [1] Kim T.N. i in.: Antimicrobial effects of metal ions (Ag^+ , Zn^{2+} i Cu^{2+}) J. Mat. Sci.: Mater. in Med.: 1998, 9(3), 129-134.
- [2] Iroha I.R. i in.: In vitro evaluation of the activity of colloidal silver concentrate against *Pseudomonas aeruginosa* isolated from postoperative wound infection, Sci. Res. and Essay, 2008, 3(5), 209-211.

References

- [3] Blaker J.J. i in.: Development and characterisation of silver-doped bioactive glass-coated surfaces for tissue engineering and wound healing applications, Biomaterials, 2004, 25(7-8), 1319-1329.
- [4] Clupper D. C. et al.: Bioactive response of Ag-doped tape cast Bioglass® 45S5 following heat treatment. J. Mat. Sci.: Mater. in Med.: 2001, 12(10-12), 917-921 Part A, 82, 12, (2007), 509-520.

STABILNOŚĆ AZOTOWANO-UTLENIANEJ POWIERZCHNI STOPU NiTi WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA, J. LELĄTKO*, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC

UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

* E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 28-30]

Wstęp

Stopy NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego wykazujące efekt pamięci kształtu są znane z licznych zastosowań w medycynie. Takie właściwości jak efekt pamięci kształtu, a w szczególności pseudosprężystość, otwierają szerokie możliwości ich zastosowania jako biomateriału w ortopedii, stomatologii czy chirurgii naczyń bądź narządów wewnętrznych [1]. Jednakże zastosowanie stopów NiTi na długoterminowe implanty budzi wątpliwości ze względu na ich odporność korozyjną oraz obecność niklu.

W celu ograniczenia korozji i równoczesnego zwiększenia biokompatybilności powierzchnia stopów pokrywana jest warstwami ochronnymi. Zarówno tlenki jak i azotki tytanu okazały się być dobrymi kandydatami na warstwy, które skutecznie chronią ludzki organizm [2,3]. Dodatkowo na polepszenie biokompatybilności i odporności korozyjnej wpływa sekwencja tworzonych warstw [4,5].

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań warstw azotowano-utlenianej powierzchni stopu NiTi. Oprócz struktury i sekwencji tworzących się warstw również zbadano, w podwyższonej temperaturze, stabilność składu chemicznego powierzchni.

Część eksperymentalna

Stop NiTi o składzie zbliżonym do równoatomowego poddano azotowaniu w temperaturze 380°C metodą jarzeniową. Pod koniec tego procesu wprowadzono dodatkowo tlen.

Strukturę warstw badano stosując dyfrakcję rentgenowską przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Grubość, chropowatość oraz gęstość warstw obliczono z rentgenowskich krzywych reflektometrycznych.

Możliwość dyfuzji atomów niklu do powierzchni była badana za pomocą pomiaru składu chemicznego stosując spektrometr elektronów Augera (SEA 02). Badania przeprowadzono na powierzchni próbki, która wynosiła 0.8cm² przy próżni rzędu 10⁻⁹hPa. Próbkę wygrzewano w komorze pomiarowej spektrometru w temperaturze 42°C przez 10 tygodni. Jakościową analizę chemiczną przeprowadzono w oparciu o różniczkowe widma elektronów Augera otrzymane z powierzchni próbki przy energii wiązki pierwotnej 3keV i prądzie 1.4nA.

Wyniki i ich dyskusja

Sekwencja tworzących się warstw tlenowo-azotkowych na powierzchni stopu NiTi była wyznaczona z pomiarów dyfrakcyjnych techniką SKP. Dyfraktogramy mierzono przy stałych kątach padania wiązki pierwotnej w zakresie od 0.8 do 0.3°. Zmniejszanie kąta padania pozwoliło na

STABILITY OF NITRIDED / OXIDIZED SURFACE OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

T. GORYCZKA, J. LELĄTKO*, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC

UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE,
12, BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

* E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 28-30]

Introduction

NiTi shape memory alloy with chemical composition close to equiatomic has been known from its numerous applications in medicine. Unique properties of the shape memory effect, especially superelasticity, open possibility to use them as an excellent biomaterial for orthopedics, dental application, vascular and organ surgeries [1]. However, their applications as a long term implants are limited by corrosion resistance and possibility of nickel release.

In order to reduce corrosion of nickel-titanium alloy and simultaneously increase biocompatibility its surface has been covered by protective layers. Titanium oxide and nitride has been found as a good candidate for layers, which sufficiently protect human body [2,3]. Additionally, combining the sequence of the layers increases corrosion resistance and biocompatibility [4,5].

In the present work the nitride-oxide layers covering the NiTi alloy were investigated. The studies were focused on layers structure and the stability of the chemical composition in elevated temperature.

Experimental procedure

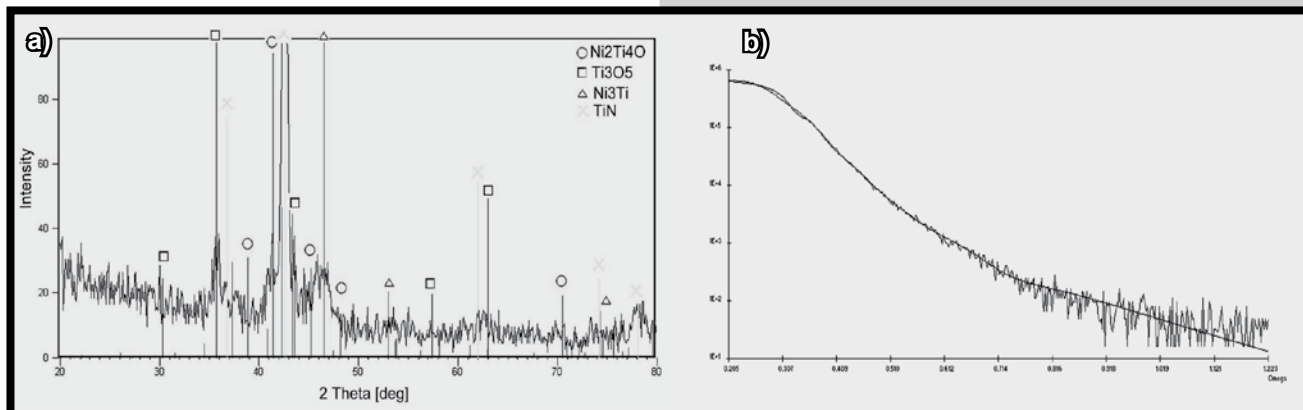
The nearly-equiatomic NiTi (50.6at.%Ni) alloy was nitrided at temperatures: 380°C using glow discharge method. At the end of the process some amount of oxygen was added.

The structure of the layers were studied using the grazing X-ray diffraction technique (GIXD). The thickness, surface roughness, interface roughness and density of the layers and the metal matrix were calculated from X-ray reflectivity measurement (XRR).

The atom diffusion was studied by means of chemical analysis using Auger electron spectrometer (SEA 02). Studied area of the sample surface was 0.8cm² at a vacuum of 10⁻⁹hPa. Inside of the spectrometer sample was heated up to 42°C and kept for 10 weeks. Chemical analysis was carried out on the base of derivative Auger's spectra obtained from measurement using energy of the electron primary beam of 3keV and current of 1.4nA.

Results and discussion

Sequence of the layers, which were formed during nitriding/oxidizing process on the NiTi surface, was determined from GIXD measurements. The X-ray diffraction patterns were collected at constant angle of primary beam, which ranged from 0.8 down to 0.3°. Such procedure allowed to decrease deepness of penetration of X-ray beam revealing the diffraction lines from phases, which form the layers. An example of the X-ray diffraction pattern taken at incidence angle of 0.35° is shown in FIGURE 1a. It was found that at



RYS. 1. Dyfraktogram otrzymany przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej 0.3° (a) oraz krzywa reflektometryczna (b).

FIG. 1. X-ray diffraction pattern taken at incidence angle of 0.35° (a) and reflectivity curve (b).

zmniejszanie głębokości penetracji wiązki rentgenowskiej ujawniając na dyfraktogramach linie pochodzące od faz tworzących poszczególne warstwy. Przykładowy dyfraktogram zarejestrowanego pod kątem 0.35° padania wiązki pierwotnej przedstawiono na rysunku 1a. W oparciu o wyniki identyfikacji fazowej ustalono następującą kolejność warstw utworzonych z faz, licząc od powierzchni próbki. Pierwsza została wytworzona warstwa składająca się z tlenku tytanu Ti_3O_5 . Pod nią stwierdzono obecność azotku tytanu, a następnie fazy Ni_2Ti_4O . Faza Ni_3Ti tworzyła warstwę przejściową pomiędzy TiN a osnową $NiTi$. Szczegóły dotyczące grubości, gęstości oraz chropowatości podwarstw uzyskano z przeprowadzonych obliczeń na podstawie zarejestrowanej krzywej reflektometrycznej (RYS. 1b). Otrzymane wyniki zestawiono w TABELI 1. Całkowita grubość warstwy składającej się z tlenku oraz azotku tytanu wyniosła około 20nm. Warto podkreślić, że fazy te są pozbawione obecności atomów niklu. W warstwach leżących głębiej nikiel wchodzi zarówno w skład zidentyfikowanej fazy Ni_2Ti_4O jak i fazy Ni_3Ti . Względnie niska wartość chropowatości wskazuje na dobrą jakość otrzymanych warstw.

Powszechnie znany jest fakt, że po umieszczeniu implantu w organizmie ludzkim następuje lokalne podwyższenie temperatury, która może prowadzić do procesów dyfuzji lub segregacji pierwiastków a zwłaszcza toksycznego niklu. W tym celu szczególnie zwrócono uwagę na badania obecności niklu na powierzchni próbki. Temperaturę próbki podwyższono do $42^\circ C$ w komorze pomiarowej spektrometru SEA 02 i następnie przetrzymywano ją przez 10 tygodni. Wyniki pomiarów spektralnych przedstawiono na RYS. 2. Przeprowadzona jakościowa analiza chemiczna wykazała, że powierzchnia próbki w stanie wyjściowym pokryta jest dodatkową warstwą węgla. Szczegółowa analiza kształtu głównej linii spektralnej węgla wykazała, że warstwę ma strukturę podobną do grafitu (RYS. 2a). Pomimo wygrzania próbki przez 10 tygodni nadal obserwowano warstwę grafitu. W celu zbadania obecności niklu w warstwie tlenkowo-azotkowej usuwano kolejne warstwy grafitu poprzez trawienie jonami argonu przy energii 4 keV aż do 120 minut (RYS. 2b). Po tym trawieniu na powierzchni zaobserwowano pojawienie się dodatkowych linii spektralnych pochodzące od takich pierwiastków jak azot, tlen i tytan pochodzący od warstwy tlenkowo-azotkowej. Nie stwierdzono w tych warstwach, tj. grafitowej i tlenkowo-azotkowej, obecności niklu. Można zatem stwierdzić, że wytworzone warstwy tlenkowo-azotkowe stanowią, w badanych warunkach, dobrą „barierę” dla dyfuzji czy segregacji niklu z wewnętrznych warstw uformowanych przez fazy Ni_2Ti_4O i Ni_3Ti .

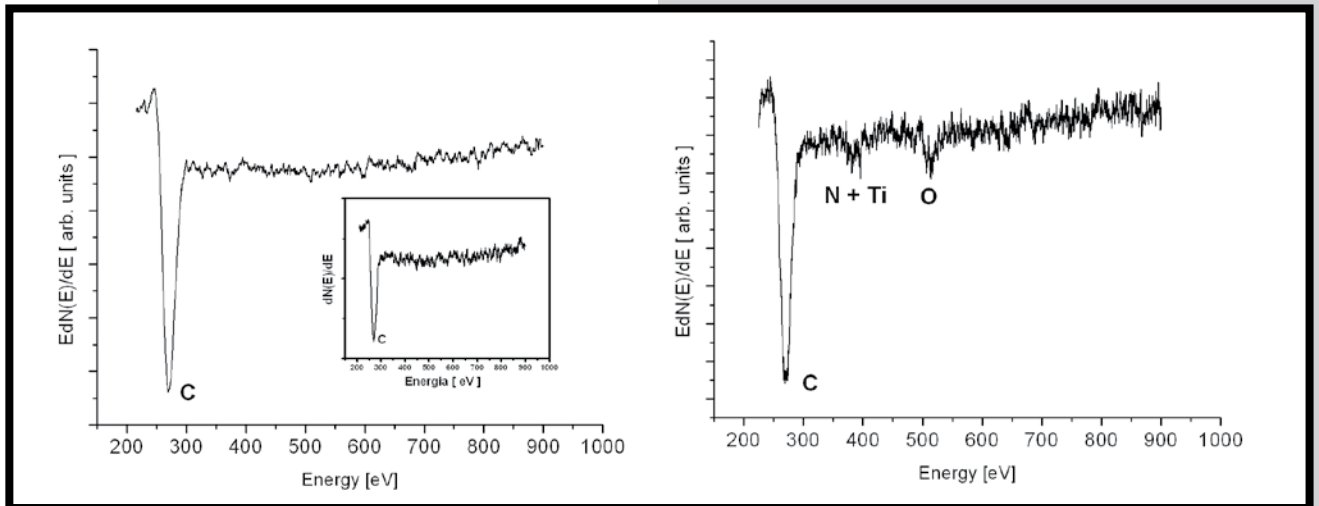
TABELA 1. Wyniki obliczeń uzyskanych z pomiarów reflektometrycznych.

TABLE 1. The results obtained from the XRR measurements.

Warstwa Layer	Grubość Thickness [nm]	Chropowatość Surface roughness [nm]	Gęstość Density [g cm ⁻³]
Ni_3Ti	---	4.66	7.181
Ni_2Ti_4O	19.17	3.44	4.172
TiN	9.48	2.89	5.406
Ti_3O_5	9.72	0.91	2.743

the top Ti_3O_5 thin layer was created. Further, the TiN and Ni_2Ti_4O phases were formed. Finally, the Ni_3Ti phase was found between the outer layer and the $NiTi$ matrix. More details of the layers were obtained from the X-ray reflectivity measurement (FIG. 1b). Using registered reflectivity curves thickness, roughness and density were calculated. Obtained values are presented in TABLE 1. Total thickness of the layer, which is formed from the TiN and Ti_3O_5 phases, was about 20nm. This thickness is free from nickel atom. Below these layers nickel is present as a one of the components in the Ni_2Ti_4O as well as the Ni_3Ti phase. The relatively low value of the surface roughness obtained for the layers proves theirs high quality.

It has been known that human body locally increase the temperature in the area around implant. In order to check possibility of nickel diffusion, from the inner sub-layers to top of the protective layer, chemical analysis was carried out using Auger spectroscopy. The temperature was increased to $42^\circ C$ and kept for 10 weeks. The results are shown in FIGURE 2. Qualitative analysis revealed that on the top of layers in as-received sample additional layer, made from carbon, was formed. Shape of the main spectral line indicates that layer can consist of a few mono-layer of graphite (Inset in FIG. 2a). For the sample in state as-received the top of layer was free from nickel. After 10 weeks of annealing mono-layers of carbon were still present. In aim to get information about possibility of nickel release from the Ni_2Ti_4O and/or the Ni_3Ti phase the sample was argon ion etching at 4keV during 120 minutes. Such procedure allowed to etch the carbon mono-layers and reveal nitrated/oxidized surface (FIG. 2b). It can be clearly seen that only nitrogen, oxygen and titanium peaks were registered. No nickel peak was observed.



RYS. 2. Różniczkowe widma Augera otrzymane z powierzchni próbki wygrzewanej w temperaturze 42°C przez 10 tygodni: a - bez trawienia argonową wiązką jonową, wstawka przedstawia spektrogram dla wyjściowej próbki, b - z trawieniem argonową wiązką jonową przez 120 minut.

FIG. 2. Derivative Auger's spectra obtained from sample surface after annealing at temperature of 42°C for 10 weeks: a - without argon ion beam bombardment, b - with argon ion beam bombardment after 120 min.

Wnioski

- Proces jarzeniowego tleno-azotowania, prowadzony w temperaturze 380°C, pozwala na otrzymanie warstwy wierzchniej, która składa się z fazy TiN pokrytej fazą Ti_3O_5 .
- Powierzchnia w stanie wyjściowym nie wykazuje obecności atomów niklu.
- Wygrzewanie przez 10 tygodni w warunkach symulujących podwyższenie temperatury ciała ludzkiego nie powoduje uwolnienia niklu na azotowano-utlenianą powierzchnię stopu NiTi.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N507 4587 33).

Conclusions

- The nitriding/oxidizing glow discharge process carried out at temperature of 380°C allowed to obtain the surface layer, which consists of the TiN phase with the Ti_3O_5 phase on its top.
- The surface in the as-received state does not reveal the presence of nickel atoms.
- Annealing of the surface at condition reminding elevation temperature in human body for 10 weeks does not cause nickel release to the surface of nitrided/oxidized layer of NiTi alloy.

Acknowledgement

This work was supported financially by the Ministry of Science and High Education (project no. N N507 4587 33).

Piśmiennictwo

- [1] C.M. Wayman, J. Met., 6 (1980), p. 129.
- [2] D. Starosvetsky, I. Gotman, Surf. and Coat. Tech., 148 (2001), p. 268.
- [3] Ying Fu, Xingfang Wu, Yue Wang, Bin Li, Si-ze Yang, App. Surf. Sci., 157 (2000), p. 167.

References

- [4] H. Morawiec, J. Lelatto, G. Stergioudis, T. Goryczka, A. Winiarski, P. Paczkowski, Engin. of Biomat., 37 (2004), p. 32.
- [5] J. Lelatto, P. Paczkowski, T. Goryczka, T. Wierzchoń, Z. Paszen-da, H. Morawiec, Engin. of Biomat., 47-53 (2005), p. 133.

BIOMATERIAŁY I TRIBOLOGIA W INSTYTUCIE OBRÓBKII PLASTYCZNEJ

JUSTYNA WENDLAND, HANNA WIŚNIEWSKA-WEINERT,
MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA, VOLF LESHCHYNSKY

INSTYTUT OBRÓBKII PLASTYCZNEJ
UL. JANA PAWŁA II 14, 61-139 POZNAŃ, POLSKA

Streszczenie

Badania w zakresie biomateriałów i tribologii są jednym z najnowszych kierunków badawczych Instytutu.

Od kilku lat w ramach kolejnych prac statutowych zespół Instytutu podjął się budowy stanowiska do badań elementów ciernych endoprotez stawu biodrowego i kolanowego. Prace te kontynuowane są w ramach zadania II.3.2 Projektu Zamawianego PBZ-KBN-114/T08/2004 p.t.: Optymalizacja właściwości tribologicznych i nanostrukturalnych warstw wierzchnich wykonanych z nanofazowych materiałów proszkowych dla części konstrukcyjnych pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych, w tym części przeznaczonych na implanty.

Zadanie Instytutu w ww. projekcie podzielone jest na dwa zasadnicze kierunki, z których pierwszy dotyczy badań właściwości mechanicznych i tribologicznych wybranych części konstrukcyjnych impregnowanych nano- i mikrocząstkami smarów stałych. Drugi nurt badań ukierunkowany jest na opracowanie nowego biomateriału o dobrych własnościach tribologicznych, celem zastąpienia dotychczas stosowanych w praktyce medycznej elementów ślizgowych (np. panewki endoprotez) wykonywanych z polietylenu o ultra wysokiej masie cząsteczkowej i małej odporności na zużycie.

Badania tribologiczne smarów stałych przeznaczonych do impregnacji części konstrukcyjnych przeprowadzane są na testerze T-05 w układzie pierścień-kłodek w stylu skoncentrowanym. Części konstrukcyjne testowane są natomiast na zmodernizowanym przez zespół Instytutu testerze MBT-01 w układzie tuleja-walek. Zespół badawczy Instytutu zbudował również tester wysokotemperaturowy TT-10, który pozwala na badania tribologiczne w temperaturach do 600°C.

Badania tarciowo-zużyciowe biomateriałów przeznaczonych na panewki prowadzone są natomiast w fazie wstępnej na testerze T-05 w styku rozłożonym. Następnie z wybranych materiałów wytwarzane są panewki, które testowane są na symulatorze biotribologicznym SBT-01 w układzie głowa-panewka.

Opisane prace badawcze prowadzone są w utworzonym pod koniec 2006 roku Laboratorium Inżynierii Powierzchni i Tribologii Instytutu.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 31]

BIOMATERIAL AND TRIBOLOGY IN THE METAL FORMING INSTITUTE

JUSTYNA WENDLAND, HANNA WIŚNIEWSKA-WEINERT,
MONIKA GIERZYŃSKA-DOLNA, VOLF LESHCHYNSKY

METAL FORMING INSTITUTE
14, JANA PAWŁA II STR., 61-139 POZNAN, POLAND

Abstract

Research in range of biomaterials and tribology is one of the most recent research priorities of Metal Forming Institute.

For a few years, within a couple of statutory works, INOP's team has started the construction of a stand for testing friction elements of hip and knee endoprosthesis. These works have been continued within Task II.3.2 of the research project PBZ-KBN-114/T08/2004 entitled: Optimization of tribological and nanostructural properties of upper layers made of nanophase powder materials for construction parts working in difficult operating conditions, including parts designed for implants.

Institute's task in the above mentioned project is divided into two directions, the former of which concerns mechanical properties and tribological tests of selected construction parts impregnated with solid lubricants nano- and microparticles. The latter is aimed at elaboration of a novel biomaterial with good tribological properties in order to substitute polyethylene sliding elements (e.g. endoprosthesis cup) with ultra high molecule mass and low wear resistance currently used in medical practice.

Tribological tests of solid lubricants designed for impregnating construction parts are performed on a T-05 tester in ring-on-block mode. Construction parts are tested on a modernized by INOP's team MBT-01 tester in sleeve-shaft mode. The team have also constructed high temperature TT-10 tester which allows to perform tribological tests in temperature up to 600°C.

Friction-wear tests of biomaterials designed for cups are carried out in the initial phase on T-05 tester in surface contact. Afterwards, cups are made from selected materials, which are tested on a biotribological SBT-01 simulator in head-cup mode.

Described research works are carried out in the Institute's Laboratory of Surface Engineering and Tribology established at the end of 2006.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 31]

WSPÓŁCZESNE TRENDY W BIOINŻYNIERSKIM PROJEKTO- WANIU MAŁOINWAZYJNYCH ENDOPROTEZ STAWÓW

RYSZARD UKLEJEWSKI¹, PIOTR ROGALA², MARIUSZ WINIECKI^{1*},
JANUSZ MIELNICZUK³, ANDRZEJ AUGUŚCIŃSKI³,
MACIEJ BERDYCHOWSKI³

¹ UNIWERSYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO, INSTYTUT TECHNIKI,
ZAKŁAD PODSTAW BIOINŻYNIERII MEDYCZNEJ,
UL. CHODKIEWICZA 30 85-064 BYDGOSZCZ, POLSKA

² UNIWERSYTET MEDYCZNY IM. KAROLA MARCINKOWSKIEGO, KLINI-
KA CHIRURGII KRĘGOSŁUPA, ORTOPEDII ONKOLOGICZNEJ
I TRAUMATOLOGII, UL. FREDRY 10, 61-701 POZNAŃ, POLSKA

³ POLITECHNIKA POZNAŃSKA,
KATEDRA PODSTAW KONSTRUKCJI MASZYN,
UL. PIOTROWO 3, 60-965 POZNAŃ, POLSKA

* E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 32-33]

Streszczenie

Obecnie badania, zarówno bioinżynierskie jak i kliniczne, w zakresie endoprotezowania stawów prowadzone są dwutorowo: 1) w kierunku doskonalenia strukturalnych i osteoindukcyjnych właściwości powierzchni implantów współpracujących z kością i porowatych pokryw elementów endoprotez mocowanych bezcementowo oraz aktualnie nastąpił 2) renesans tzw. 'kapoplastyki powierzchniowej' – polegającej na wymianie powierzchni stawowych, np.: powierzchni panewkowej i udowej stawu biodrowego bez uszkodzenia kości gąbczastej głowy i szyjki kości udowej oraz przynasady i kanału szpikowego.

Współczesne trendy w bioinżynierskim projektowaniu małoinwazyjnych endoprotez stawów przedstawiono 1) na tle przeglądu historycznych rozwiązań tradycyjnych długotrzeniowych endoprotez stawu biodrowego i krytycznej charakterystyki obecnie stosowanych endoprotez powierzchniowych stawu biodrowego oraz 2) na podstawie współczesnego dwufazowego poroelastycznego modelu biomechanicznego kości.

W szczególności zaprezentowano biomechaniczne założenia i prototypy nowego rodzaju małoinwazyjnej, mocowanej całkowicie bezcementowo, endoprotezy powierzchniowej z oryginalnym systemem mocującym zaprojektowanym metodą Stereolitografii (SLA), zob. RYS. 1, oraz wytworzonym metodą selektywnego stapiania proszków wiązką lasera (SLM). Prototypy endoprotezy zostały zaprojektowane i wytworzone w ramach zakończonego w lutym 2008 roku naszego projektu badawczego nr 4 T07C 056 29: pt.: „Badanie i projektowanie cech konstrukcyjnych połączeń porowatych implantów ortopedycznych z kośćmi”. Całkowita endoproteza powierzchniowa THRA (total hip resurfacing arthroplasty) ze szpilkowo-palisadowym systemem mocowania powierzchni stawowych oparta jest na koncepcji P. Rogali (patent europejski nr 072418B1: „Endoprosthesis”, patent USA nr 5,91,759: „Acetabulum endoprosthesis and head”, patent kanadyjski nr 2,200,064, 2002). Rozwiązanie to proponuje radykalną zmianę techniki mocowania elementów endoprotezy w kości. Umożliwia bezcementowe (bez

MODERN TRENDS IN BIOENGINEERING DESIGN OF LOW-INVASIVE JOINT ENDOPROSTHESES

RYSZARD UKLEJEWSKI¹, PIOTR ROGALA², MARIUSZ WINIECKI^{1*},
JANUSZ MIELNICZUK³, ANDRZEJ AUGUŚCIŃSKI³,
MACIEJ BERDYCHOWSKI³

¹ KAZIMIERZ WIELKI UNIVERSITY IN BYDGOSZCZ,
INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
DEPT. OF FUNDAMENTALS OF MEDICAL BIOENGINEERING,
30, CHODKIEWICZ STR., 85-064 BYDGOSZCZ, POLAND.

² POZNAŃ UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES, DEPT. OF SPINE
SURGERY, ONCOLOGIC ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY,
10, FREDRO STR., 61-701 POZNAŃ, POLAND

³ POZNAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
CHAIR OF MACHINE DESIGN FUNDAMENTALS,
3, PIOTROWO STR., 60-965 POZNAŃ, POLAND

* E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 32-33]

Abstract

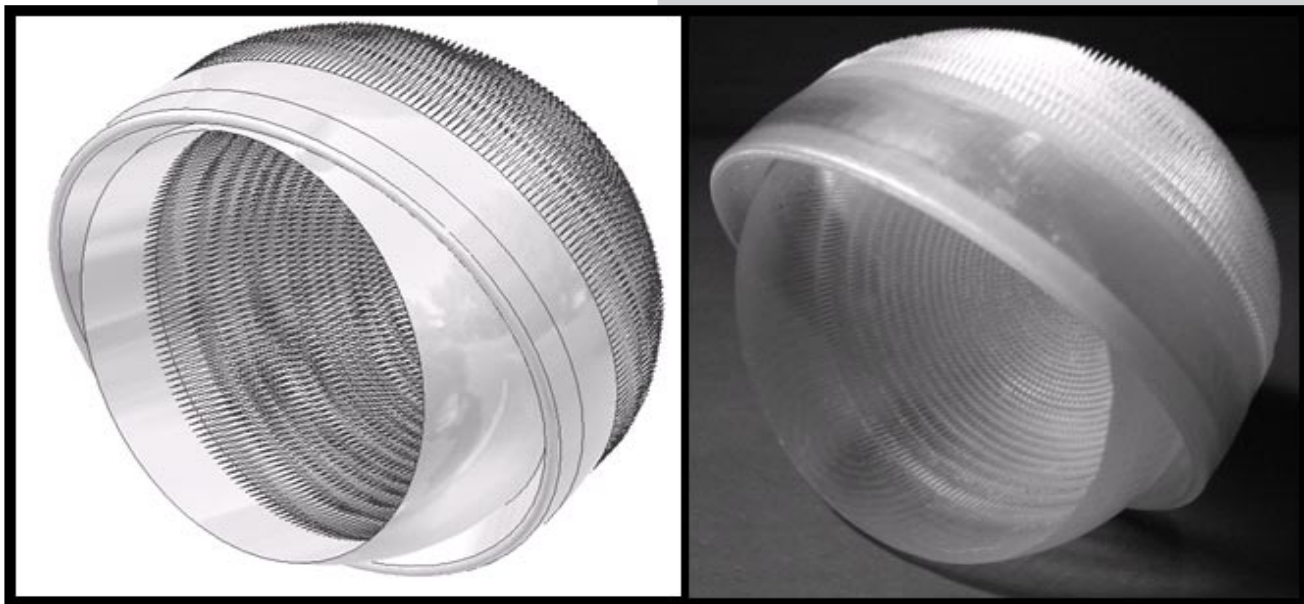
Currently the bioengineering and clinical research on joint endoprosthesis is proceeding in two directions: 1) to improve the structural and osteoinductive properties of implant surfaces and porous coatings of cementless endoprosthesis elements, and 2) there have occurred the renaissance of so-called "capoplasty of joints" (resurfacing arthroplasty RA) – the procedure of replacement of joint articular surfaces e.g. in hip joint replacement of acetabulae and femoral head articular surfaces, preserving the femoral neck, the epiphyseal cancellous bone and femoral marrow canal.

The modern trends in the bioengineering design of low-invasive joint endoprosthesis are presented 1) on the historical review background of various models of traditional long-stem hip endoprosthesis including critical review of construction of contemporary used resurfacing hip endoprosthesis, and 2) on the basis of modern two-phase poroelastic biomechanical model of bone.

In particular the biomechanical principles and prototypes of new kind of low-invasive, totally cementless hip resurfacing endoprosthesis with original (grounding) fixation system manufactured by SLA (Stereolithography), see FIG. 1, and by SLM (Selective Laser Melting) technology are presented. The prototypes of the endoprosthesis were designed and manufactured within the framework of the finished in February 2008 our research project no 4 T07C 056 29: "Experimental investigation and design of the constructional properties of bone-porous implant fixation". This total hip resurfacing endoprosthesis with original needle-palisade fixation system, based on the concept by P. Rogala (European patent no 072418 B1: "Endoprosthesis", US patent no 5,91,759: "Acetabulum endoprosthesis and head", Canadian patent no 2,200,064, dated 2002) proposes radical change in fixation technique of the endoprosthesis components in bone. It presents 1) close-to-natural grounding way – without use of bone cement – safer operative procedure-press-fit technique by the successive introduction of multilate-

użycia kleju kostnego) zamocowanie endoprotezy stawu metodą press-fit przez sukcesywne wprowadzanie wielobocznych igieł w kość gąbczastą (np. głowy kości udowej) na określoną głębokość pozwalając, aby pozostała przestrzeń pomiędzy tymi igłami wypełniana została przez narastającą kość. Ponadto rozwiązanie to zakłada łatwiejszą operację rewizyjną endoprotezy oraz znaczne zwiększenie współpracy adhezyjnej pomiędzy implantem a kością, co ma szczególne znaczenie w przypadku osteoporozy, a także zachowanie fizjologicznej możliwości przenoszenia obciążenia w stawie przez głowę kości udowej do kości gąbczastej i następnie do kości korowej bliższej nasady, co pozwoli na redukcję zjawiska stress shielding i promocję adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej w przestrzeń międzyszpilkową endoprotezy.

ral needles into the spongy bone (the remaining free space between needles is filled up by ingrowing new formed bone tissue), 2) easier revision arthroplasty, 3) good adhesion system (important for example in case of osteoporosis), 4) cortical and cancellous load transmission system preventing the stress-shielding and promoting bone-tissue ingrowth.



RYS. 1. Model geometryczny CAD endoprotezy THRA zaprojektowany w ramach projektu badawczego MNiSW nr 4 T07C 056 29 w oprogramowaniu Autodesk Inventor® Professional 9 oraz preprototyp SLA wytworzony na drukarce Viper Si2 SLA 3D (3D Systems) z żywicy Accura SI 10 (drukowanie zlecono Laboratorium Szybkiego Prototypowania Katedry Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji Politechniki Gdańskiej).

FIG. 1. The geometrical CAD model of the THRA endoprosthesis designed within the framework of research project no 4 T07C 056 29 in Autodesk Inventor® Professional 9 CAD software (left) and the SLA pre-prototype of THRA endoprosthesis printed on Viper Si2 SLA 3D printer (3D Systems) of Accura SI 10 resin (right) – SLA printing was subcontracted to the Rapid Prototyping Laboratory, Department of Manufacturing Engineering and Automation at Gdansk University of Technology.

Piśmiennictwo

- [1] Mielniczuk J, Rogala P, Uklejewski R, Winięcki M, Jokaś G, Auguściński A, Berdychowski M. Modelling of the needle-palisade fixation system for the total hip resurfacing arthroplasty endoprosthesis. Trans VŠB-TU Ostrava, ISSN 0474-8484, 2008, Vol. 51 (1): 160-166.
- [2] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W. New needle-palisade technology for hip and other joints endoprostheses fixation. Implications for postoperative rehabilitation. International Journal of Rehabilitation Research 2007 Vol. 30, Suppl. 1, s. 57-58.
- [3] Rogala P, Uklejewski R, Winięcki M, Mielniczuk J, Auguściński A. The concept and geometrical model of modern endoprosthesis concerning minimal invasive total hip resurfacing arthroplasty (THRA). Machine Dynamics Problems 2006;30(4):89-96.
- [4] Rogala P, Uklejewski R. Needle-palisade fixation for total resurfacing arthroplasties of hip and other joints. – Biomechanical principles (Extended Summary). In: 5th World Congress of Biomechanics – Volume of Selected Papers (ed. Dieter Liepsch), MEDIMOND, Bologna, Italy, 2006 /monografia ISBN 88-7587-271-6 z indeksacją ISI – Index of Scientific and Technical Proceedings ISI Philadelphia.

References

- [5] Rogala P, Uklejewski R.: Needle-palisade fixation for total resurfacing arthroplasties of hip and other joints – Biomechanical principles. Journal of Biomechanics 2006; Vol. 39 Suppl. 1, p.S 513
- [6] Rogala P, European patent nr 072418 b1: „Endoprosthesis”.
- [7] Rogala P, United States of America patent nr 5,91,759: „Acetabulum endoprosthesis and head”.
- [8] Rogala P, Canadian patent nr 2,200,064: “Method and endoprosthesis to apply this implantation”. 2002.
- [9] Uklejewski R, Rogala P, Mielniczuk J, Stryła W. Współczesne trendy w konstruowaniu małoinwazyjnych endoprotez stawów układu kostnego człowieka - na podstawie nietradycyjnego porosprężystego modelu biomechanicznego kości. W: Malujda I., (red): Kierunki projektowania i badania cech konstrukcyjnych elementów maszyn. Części III „Projektowanie Biomechaniczne” Wyd. Politechnika Poznańska. Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn, 2006, p. 217-244.

BADANIA SYMULACYJNE STOPU NiTi W ROZTWORZE FIZJOLOGICZNYM TYRODE'A

MARCIN KACZMAREK

INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, 44-100, GLIWICE, POLSKA
E-MAIL: MARCIN.KACZMAREK@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 34-35]

Wprowadzenie

W ostatnich latach zaznacza się wzmożone zainteresowanie stopami z pamięcią kształtu, głównie w obszarze urządzeń oraz implantów wykorzystywanych w chirurgii małoinwazyjnej. Urządzenia te pokrywają szeroki zakres zastosowań klinicznych [1].

Odporność korozyjna implantów metalowych stanowi podstawowe kryterium ich biokompatybilności. Istotny wpływ na odporność korozyjną wywiera środowisko, w którym działają implanty oraz zastosowany rodzaj ich obróbki powierzchniowej [2-9]. Większość informacji na temat zagadnień korozyjnych stopów NiTi pochodzi z „bezpośrednich” badań odporności korozyjnej. Jednakże informacje dotyczące zachowania korozyjnego stopów NiTi wewnątrz organizmu są ograniczone. Dlatego zasadniczym celem przeprowadzonych badań było określenie odporności korozyjnej stopu Ni-Ti o zmodyfikowanej powierzchni poddanego 6-cio miesięcznej ekspozycji na działanie płynów ustrojowych.

Materiał i metody

W celu określenia wpływu różnych metod modyfikacji powierzchni na odporność korozyjną stopu Ni-Ti, próbki poddano obróbce powierzchniowej składającej się z następujących operacji technologicznych:

- polerowanie elektrolityczne,
- pasywacja chemiczna,
- naniesienie warstwy węglowej.

Badania przeprowadzono dwuetapowo. Pierwszy etap polegał na określeniu odporności korozyjnej próbek ze stopu Ni-Ti o zmodyfikowanych powierzchniach w roztworze fizjologicznym Tyrode'a. Celem drugiego etapu było określenie odporności korozyjnej próbek ze stopu Ni-Ti poddanych 6-cio miesięcznej ekspozycji na działanie roztworu Tyrode'a. W celu przeprowadzenia badań odporności korozyjnej stopu Ni-Ti w warunkach in vitro, zaprojektowano oraz wykonano stanowisko badawcze. Zaprojektowane stanowisko pozwoliło na zasymulowanie warunków panujących w organizmie pacjenta. Przepływ medium fizjologicznego realizowany był poprzez wykorzystanie pompy zapewniającej odpowiednie natężenie, adekwatne do warunków fizjologicznych. Ponadto, zaprojektowane stanowisko pozwalało na ciągłą kontrolę pH oraz zapewniało stałą temperaturę równą $37\pm 1^\circ\text{C}$.

Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej stopu Ni-Ti wykonano metodą potencjodynamiczną poprzez rejestrację krzywych polaryzacji anodowej, prowadzone ze stałą szybkością zmian potencjału wynoszącą 1mV/s.

Wyniki

Wyniki badań odporności na korozję wżerową próbek ze stopu Ni-Ti badanych w roztworze fizjologicznym Tyrode'a zarówno przed, jak i po 6-cio miesięcznej ekspozycji na działanie wytypowanego medium przedstawiono w TABELI 1.

SIMULATED RESEARCH OF NiTi ALLOY IN TYRODE'S PHYSIOLOGICAL SOLUTION

MARCIN KACZMAREK

INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND
E-MAIL: MARCIN.KACZMAREK@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 34-35]

Introduction

In recent years, shape memory and superelastic nickel-titanium alloys have been increasingly used in minimally invasive medical devices. These devices cover a wide range of clinical applications but have predominantly been in the fields of vascular and non-vascular stenting [1].

The corrosion resistance of the implant alloy is a very important determinant of its biocompatibility. The nature of an environment and surface treatments have a significant influence on corrosion [2-9]. Most of the knowledge on the corrosion behavior of NiTi is from studies of "direct" corrosion tests. In fact, the knowledge of the corrosion behavior of NiTi inside the body is very limited. The main aim of the research was evaluation of corrosion resistance of NiTi alloy after long-term exposure to Tyrode's physiological solution.

Material and methods

The corrosion tests were carried out on NiTi alloy intended for implants. The chemical composition of the alloy (Ni – 55,5%, Ti – balance) met the requirements of the ASTM 2063 standard. In order to evaluate the influence of diverse methods of surface modification on the corrosion resistance of the alloy, the following surface treatments were applied:

- electropolishing,
- passivation,
- deposition of carbon layer.

The research was divided into two main stages. The first stage was determination of corrosion resistance of NiTi (comparative) samples of modified surfaces in Tyrode's physiological solution. The aim of the second stage of the research was determination of corrosion resistance of the NiTi alloy after the 6 months exposure to the Tyrode's solution. In order to carry out this stage of research an experimental stand was designed and worked out. The designed stand allowed to simulate flow conditions adequate to physiological ones. Furthermore, pH value and temperature ($37\pm 1^\circ\text{C}$) were continuously controlled.

The electrochemical tests of the investigated alloy were performed with the use of a potentiodynamic method by recording anodic polarization curves. In the tests the scan rate was equal to 1mV/sec.

Results

Results of pitting corrosion resistance of the NiTi samples tested in the Tyrode's solution, both before and after the 6 months exposure to the selected solution were presented in TABLE 1.

TABELA 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową próbek porównawczych oraz próbek po 6-cio miesięcznej ekspozycji na działanie roztworu Tyrode'a.

TABLE 1. Pitting corrosion resistance of the comparative samples and the samples after the 6 months exposure to the Tyrode's physiological solution.

Powierzchnia próbki Surface	Próbki porównawcze Comparative samples			Próbki po okresowym przebywaniu w roztworze Tyrode'a Samples after the 6 months exposure		
	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał trans-pasywacji Transpassivation potential E_{tr} [mV]	Potencjał repasywacji Repassivation potential E_{rp} [mV]	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał trans-pasywacji Transpassivation potential E_{tr} [mV]	Potencjał repasywacji Repassivation potential E_{rp} [mV]
polerowana elektrolitycznie electropolished	-106	1222	1382	-228	$E_{\text{rp}} = 757$	-129
pasywowana chemicznie passivated	-106	1292	1394	-108	1373	1447
z warstwą węglową carbon coated	-111	1496	1191	-146	1375	1184

Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu określenie odporności na korozję wżerową próbek ze stopu Ni-Ti poddanego różnym zabiegom modyfikacji powierzchni i po długotrwałym przebywaniu w roztworze fizjologicznym Tyrode'a.

Badania elektrochemiczne wykazały, iż dla próbek o powierzchni polerowanej elektrolitycznie zaobserwowano spadek odporności na korozję wżerową. Wszystkie wartości charakterystycznych potencjałów (korozyjnego, transpasywacji, repasywacji) dla próbek poddanych 6-cio miesięcznej ekspozycji na działanie roztworu fizjologicznego Tyrode'a uległy zmniejszeniu. Potencjał korozyjny próbek porównawczych wynosił $E_{\text{kor}} = -106\text{mV}$, natomiast dla próbek przebywających w roztworze Tyrode'a przez 6 miesięcy $E_{\text{kor}} = -228\text{mV}$. Zmianie uległ także potencjał transpasywacji ($E_{\text{tr.por.}} = 1222\text{mV}$; do $E_{\text{prz. 6 miesięcy}} = 757\text{mV}$) oraz repasywacji ($E_{\text{rp.por.}} = 1382\text{mV}$; $E_{\text{rp. 6 miesięcy}} = -129\text{mV}$).

Dla próbek spasywowanych nie zaobserwowano pogorszenia odporności korozyjnej. Potencjały korozyjne próbek porównawczych oraz próbek poddanych 6-cio miesięcznej ekspozycji w roztworze fizjologicznym Tyrode'a wynosiły odpowiednio $E_{\text{kor}} = -106\text{mV}$ oraz -108mV . Wartości potencjałów transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio $E_{\text{tr}} = 1292\text{mV}$ i 1373mV , oraz $E_{\text{rp}} = 1394\text{mV}$ i 1447mV .

Próbki z naniesioną warstwą węglową również wykazywały zbliżoną odporność korozyjną. Potencjał korozyjny zmienił się nieznacznie z wartości $E_{\text{kor}} = -111\text{mV}$ dla próbek porównawczych do wartości $E_{\text{kor}} = -146\text{mV}$ dla próbek długotrwałe przebywających w roztworze Tyrode'a. Również potencjały transpasywacji oraz repasywacji nie uległy istotnej zmianie. Wartości potencjału transpasywacji dla próbek porównawczych oraz próbek poddanych 6-cio miesięcznej ekspozycji w badanym roztworze wynosiły odpowiednio $E_{\text{tr}} = 1496\text{mV}$ i 1375mV . Wartości potencjałów repasywacji dla wszystkich badanych próbek wynosiły ok. 1190mV .

Summary

The aim of the performed research was determination of corrosion resistance of the NiTi samples with modified surfaces and exposed to the Tyrode's physiological solution.

The electrochemical tests carried out in the Tyrode's solution revealed the decrease of the corrosion resistance for the electropolished samples. All the characteristic potentials (corrosion, transpassivation and repassivation) of the samples after the 6 months exposure to the Tyrode's solution decreased. The corrosion potential of the comparative samples was equal to $E_{\text{corr}} = -106\text{mV}$. However the corrosion potential of the samples after the 6 months exposure to the Tyrode's solution decreased to the value of $E_{\text{corr}} = -228\text{mV}$. The transpassivation and repassivation potentials were equal to $E_{\text{tr}} = 1222\text{mV}$ / $E_{\text{tr}} = 757\text{mV}$ and $E_{\text{rp}} = 1382\text{mV}$ / $E_{\text{rp}} = 129\text{mV}$ respectively.

For the passivated samples tested in the Tyrode's solution no significant changes of the corrosion resistance were observed. The corrosion, transpassivation and repassivation potentials were equal to $E_{\text{corr}} = -106\text{mV}$ / -108mV ; $E_{\text{tr}} = 1292\text{mV}$ / $E_{\text{tr}} = 1373\text{mV}$ and $E_{\text{rp}} = 1394\text{mV}$ / $E_{\text{rp}} = 1447\text{mV}$ respectively.

Also for the carbon coated samples tested in the Tyrode's solution no significant changes of the corrosion resistance were observed. The corrosion, transpassivation and repassivation potentials were similar and equal to $E_{\text{corr}} = -111\text{mV}$ / -146mV ; $E_{\text{tr}} = 1496\text{mV}$ / $E_{\text{tr}} = 1375\text{mV}$ and $E_{\text{rp}} = 1191\text{mV}$ / $E_{\text{rp}} = 1184\text{mV}$ respectively.

Piśmiennictwo

- [1] B. O'Brien, W.M. Carroll, M.J. Kelly, Passivation of nitinol wire for vascular implants: A demonstration of the benefits, *Biomaterials* 23 (2002), 1739–1748.
- [2] Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, J. Marciniak, A. Włodarczyk, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel intended for implants used in operative cardiology, *Proceedings of the 9th International Scientific Conference „Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000”*, Gliwice-Sopot-Gdańsk, 2000, 425–428.
- [3] J. Szewczenko, J. Marciniak, Corrosion of Cr-Ni-Mo steel implants electrically stimulated, *Journal of Materials Processing Technology*, 175, 2006, 404–410.
- [4] W. Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Corrosion resistance and chemical composition investigations of passive layer on the implants surface of Co-Cr-W-Ni alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2006, vol. 16, 1-2, 74–79.

References

- [5] W. Chrzanowski, Corrosion behavior of Ti6Al7Nb alloy after different surface treatments, *Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering*, Vol 18, Issue 1-2, September-October 2006, 67–70.
- [6] W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke, J. Marciniak, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 18 (1-2), 2006, 115–118.
- [7] A. Krauze, A. Ziębowicz, J. Marciniak, Corrosion resistance of intramedullary nails used in elastic osteosynthesis of children, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 13, 355–358.
- [8] S. A. Shabalovskaya, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, *Bio-Medical Materials and Engineering* 12 (2002) 69–109.
- [9] F. J. Gil, J. A. Planell, Shape memory alloys for medical applications, *Proc Instn Mech Engrs Vol 212 Part H*, 473–488.

MIKROTWARDOŚĆ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH DO WYPEŁNIEŃ W ZĘBACH STAŁYCH

KRZYSZTOF PAŁKA¹, AGATA NIEWCZAS², JAROSŁAW BIENIAŚ¹

¹ POLITECHNIKA LUBELSKA,
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN, POLSKA

² UNIWERSYTET MEDYCZNY,
KATEDRA I ZAKŁAD STOMATOLOGII ZACHOWAWCZEJ,
UL. KARMELICKA 7, 20-081 LUBLIN, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 36-38]

Wprowadzenie

Kompozyty z nanowypełniaczem są obecnie jedną z najczęściej stosowanych grup materiałów stomatologicznych. Charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami fizyko-chemicznymi i mechanicznymi. Mają również dobre właściwości użytkowe i estetyczne. Istotną właściwością, którą powinny odznaczać się materiały kompozytowe jest ich mikrotwardość.

Mikrotwardość materiałów kompozytowych do wypełnień jest ważnym wskaźnikiem jakości zarówno materiału, jak i sposobu utwardzania. Ma ona zasadniczy wpływ na trwałość wypełnienia. Głównym czynnikiem wpływającym na mikrotwardość materiałów jest ilość i rodzaj wypełniacza, duży wpływ ma również sposób i czas utwardzania [1].

Wielu producentów preferuje krótki czas utwardzania kompozytów (ok. 20sek.) lub też oferuje możliwość skrócenia tego czasu w praktyce stomatologicznej. Doniesienia literaturowe [2] wskazują na obniżenie twardości materiałów do wypełnień przy skróceniu zalecanego czasu utwardzania z 20 do 10 sekund. Również typ lampy jest istotnym czynnikiem wpływającym na proces utwardzania ze względu na emitowany różny zakres długości fali świetlnej [3-5].

Celem pracy było określenie wpływu sposobu utwardzania na mikrotwardość materiałów do wypełnień stomatologicznych z nanowypełniaczem.

Do badań wykorzystano 3 materiały: Ceram X (Dentsply), Grandio (Voco GmbH) i Filtek Supreme (3M ESPE AG) utwardzane 2 rodzajami światła: lampą diodową L.E. Demetron 1 (SDS/Kerr) oraz lampą halogenową Astralis 7 (Ivoclar Vivadent) przy dwóch czasach utwardzania: 20 i 40 sekund. Dane charakteryzujące użyte materiały oraz dane techniczne lamp zamieszczono w TABELI 1.

MICROHARDNESS OF COMPOSITE MATERIALS USED IN THE FILLINGS OF PERMANENT TEETH

KRZYSZTOF PAŁKA¹, AGATA NIEWCZAS², JAROSŁAW BIENIAŚ¹

¹ LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE,
36, NADBYSTRZYCKA STR., 20-618 LUBLIN, POLAND

² MEDICAL UNIVERSITY OF LUBLIN,
DEPARTMENT OF CONSERVATIVE DENTISTRY
7, KARMELICKA STR., 20-081 LUBLIN, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 36-38]

Introduction

At present composites with nano-filler are one of the most frequently used groups of dental materials. They can be characterized by having very good physical, chemical and mechanical properties. They also have right utilitarian and esthetic values. The most Essentials feature that all composite materials should have in common is their microhardness.

Microhardness of composite materials in fillings is an important indicator of both material and a way it is hardened. It also exerts a crucial influence on a durability and quality of a filling. The main factor affecting microhardness of materials is quantity and type of a filler. However, the procedure and time of hardening are also of great importance [1].

Numerous manufacturers prefer a short time of composite hardening (about 20 seconds) or they offer to shorten that time in dental practice. The literature [2] points out to the decrease in hardness of materials used in the fillings when the time of advised hardening was shortened from 20 to 10 seconds. Another crucial factor influencing the process of hardening due to the emitted various range of light wave length is a type of lamp [3-5].

The aim of his work was to establish the influence of a way of hardening on material microhardness in the dental fillings with nano-filler. Three materials were used in the study: Ceram X (Dentsply), Grandio (Voco GmbH) and Filtek Supreme (3M ESPE AG), all of them hardened with two types of light: diode lamp (L.E. Demetron 1 (SDS/Kerr) and Astralis 7 halogen lamp (Ivoclar Vivadent) at the two times of hardening: 20 and 40 seconds. The data characterizing the materials used in the study are shown in TABLE 1.

TABELA 1. Charakterystyka materiałów i lamp stosowanych w badaniach.

TABLE 1. Characteristics of materials and lamps used in the study.

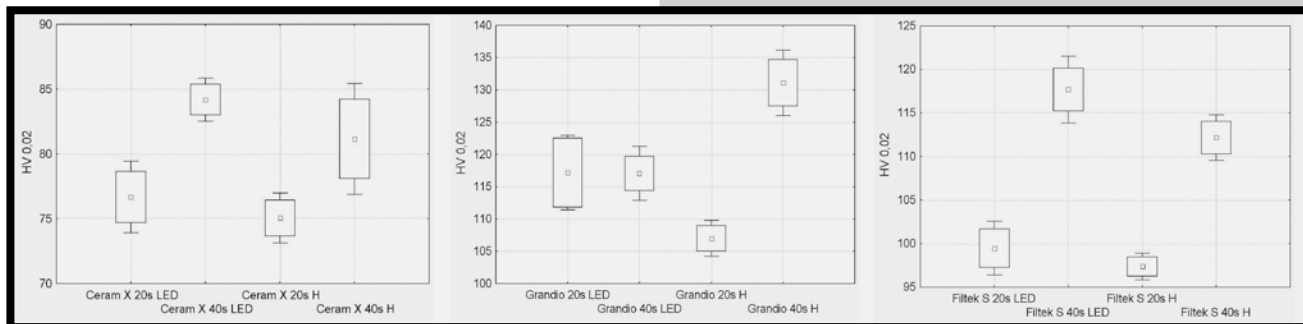
Material Material	Producent Manufacturer	Ilość i rodzaj wypełniacza [%obj.] Quantity and type of Filler [%vol.]		
Ceram X	Dentsply	57%; organicznie modyfikowane nano-cząstki ceramiczne (2,3nm) i nanowypełniacz (10nm) oraz wypełniacz szklany ~1 µm (1,1-1,5µm), 57%; organic modified ceramic nano cells (2,3nm) and nano-filler (10nm) and glass filler ~1µm (1,1-1,5µm)		
Grandio	Voco GmbH	71,4%; SiO ₂ (20+50nm) oraz selekcjonowana wzgl. średnicy ceramika szklana 71,4%; SiO ₂ (20+50nm) and selected with respect to diameter glass ceramics		
Filtek Supreme	3M ESPE AG	59,5%; cyrkonowo-krzemianowy (5+75nm) 59,5%; zirconium-silicate(5+75nm)		
Lampa Lamp	Typ Type	Producent Manufacturer	Długość fali Wave length [nm]	Moc Power [mW/cm ²]
L.E. Demetron 1	LED	SDS/Kerr	450+470	200+800
Astralis 7	halogen	Ivoclar - Vivadent	400+510	750

Badania mikrotwardości

Wszystkie materiały zastosowane do badań otrzymano w postaci handlowej. Utwardzanie prowadzono jednostronnie w formie z PMMA, grubość próbek wynosiła 1mm. Odległość głowicy światłowodu od próbek była stała i wynosiła ~0,5mm. Po utwardzaniu w czasie określonym warunkami badań próbki przechowywane były w cieplarni (37°) przez 24 godz., po czym poddano je badaniom mikrotwardości. Zastosowano metodę Vickersa używając mikrotwardościomierza Hannemanna (Zeiss). Wartości obciążenia wynosiły 20g). Wykonano po 10 pomiarów mikrotwardości każdej próbki. Wyniki opracowano statystycznie przy użyciu pakietu Statistica 8 (StatSoft Inc.). Wyniki pomiarów zamieszczono w TABELI 2 i na RYS. 1.

Study of microhardness

All the materials used in the study were obtained in their commercial state. Hardening was performed on one side in the form made of PMMA, specimen thickness amounted to ~1mm. The distance between the head of light pipe and the samples was steady and amounted to ~0,5mm. After hardening within the time specified by the study conditions the specimens were situated in the incubator (37°) for 24 hours. Next they underwent the microhardness tests. Vicker's method with the use of Hanneman hardness tester (Zeiss) was used. Loading values equaled 20g. There were 10 microhardness measurements taken in each specimen. The result were statistically analyzed with the use of Statistica 8 (StatSoft Inc.). The measurements results are presented in TABLE 2 and FIGURE 1.



RYS. 1. Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych materiałów w zależności od rodzaju lampy i czasu utwardzania.
FIG. 1. The results of microhardness measurements of the studied materials with respect to the type of light and hardening time.

TABELA 2. Wyniki pomiarów mikrotwardości.
TABLE 2. Results of microhardness measurements.

Material Material	Sposób utwardzania / Way of hardening							
	Lampa LED / LED lamp				Lampa halogenowa / Halogen lamp			
	20 sek.		40 sek		20 sek.		40 sek	
	HV0,02	Odch.std. Standard deviation	HV0,02	Odch.std. Standard deviation	HV0,02	odch.std. Standard deviation	HV0,02	odch.std. Standard deviation
Ceram X	77	2,75	84	1,65	75	1,93	81	4,29
Grandio	117	5,78	117	4,16	107	2,78	131	5,04
Filtek Supreme	99	3,09	118	3,85	97	1,52	112	2,62

Mikrotwardość materiału Ceram X wykazuje statystycznie istotne różnice w zależności od czasu utwardzania, przy czym średnia twardość po naświetlaniu lampą halogenową jest nieznacznie niższa niż po naświetlaniu lampą LED. Dłuższe naświetlanie pozwala uzyskać w obydwu przypadkach mikrotwardość o ok. 7 jednostek HV wyższą.

Materiał Grandio wykazuje dużą zależność mikrotwardości od typu lampy, a w przypadku lampy halogenowej również od czasu utwardzania – różnica jest statystycznie istotna i wynosi 24 jednostki HV. W przypadku lampy LED uzyskano taką samą wartość mikrotwardości, przy czym przy dłuższym czasie naświetlania rozrzut wyników był znacznie mniejszy. Wpływ rodzaju lampy może być spowodowany użyciem specyficznych fotoaktywatorów, czułych na określoną długość fali świetlnej. Lampa halogenowa daje szersze widmo światła niż lampa LED (TAB.1), a wzrost mikrotwardości po dłuższym czasie naświetlania sugeruje większą efektywność szerszego zakresu widma (większa czułość fotoaktywatorów).

Microhardness of Ceram X shows statistically important differences in relation to the time of hardening, where the average hardness after the exposure to halogen light is a bit smaller than after exposure to LED lamp. The longer light exposure allows to obtain microhardness of about 7 HV units higher in both cases.

Grandio shows a big dependence of microhardness on the type of lamp, and – in the case of halogen lamp on the time of hardening – the difference remains statistically significant and amounts to 24 HV units. In the case of LED lamp the same value of microhardness was obtained but with the longer time of light exposure the dispersion of results was considerably smaller. The influence of lamp may be caused by the use of specific photo activators which are sensitive to a certain light wave length. Halogen lamp produces a wider light spectrum than LED lamp (TABLE 1), and the increase in microhardness after a longer light exposure suggests a greater effectiveness of the wider spectrum (greater sensitivity of photo activators).

Korzystnym byłoby zatem w przypadku tego materiału stosowanie lampy halogenowej i dłuższych czasów naświetlania.

Materiał Filtek Supreme wykazuje podobne zależności mikrotwardości do materiału Ceram X, przy czym obserwowano większy wzrost mikrotwardości po dłuższym czasie naświetlania, (dla lampy LED 19 jednostek, a dla lampy halogenowej 15 HV0,02). Niższe twardości materiałów Ceram X i Filtek Supreme po naświetlaniu lampą halogenową można również tłumaczyć wpływem czułości fotoaktywatorów na szerokie widmo fali świetlnej przy porównywalnej mocy źródeł.

Porównanie wartości mikrotwardości badanych materiałów pozwala na uszeregowanie ich w kolejności rosnącej: Ceram X < Filtek Supreme < Grandio. Mikrotwardość wynika tu przede wszystkim z ilości wypełniacza w materiale, który wynosił odpowiednio 57%, 59,5% oraz 71,4%. Przy podobnych ilościach wypełniacza co Ceram X, Filtek S wykazywał jednak znacznie wyższą mikrotwardość.

Wnioski

1. Najwyższą mikrotwardość (we wszystkich przypadkach zastosowania lamp i czasu utwardzania) odnotowano dla nano-kompozytu Grandio (107-131 HV0,02).
2. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania zarówno lampą diodową jak i halogenową kompozytów z nano-wypełniaczem obserwuje się znaczący wzrost mikrotwardości materiałów.
3. Nie stwierdzono istotnych różnic wpływu rodzaju lampy (diodowa, halogenowa) na mikrotwardość materiałów kompozytowych.

Thus, it would be very useful to use a halogen lamp and a longer period of light exposure in the case of this material.

Filtek Supreme shows similar relation of microhardness as Ceram X, however, a greater increase of microhardness was observed after a longer time of light exposure (for LED lamp 19 units and for halogen lamp 15 HV0,02). Lower material hardnesses of Ceram X and Filtek Supreme after exposure to the halogen lamp may be explained by the influence of photo activators sensitivity on the wide spectrum of light wave at the comparable power of the sources.

The comparison of microhardness values of the studied materials allows to order them in the increasing sequence: Ceram X < Filtek Supreme < Grandio. Microhardness results from the quantity of a filler in the material, which amounted to respectively: 57%, 59,5% and 71,4%. With similar quantities of the filler, Filtek S showed a considerably higher microhardness as compared with Ceram X.

Conclusions

1. The highest microhardness (in all cases of lamps and the period of hardening) were observed for Grandio (107-131 HV0,02 nano-composite).
2. The considerable increase in materials microhardness can be observed along with the prolonging of time during which the composites with nano-filler are exposed to the activity of both the diode and the halogen lamp.
3. No statistically important differences in the influence of the type of lamp (diode, halogen) on composite material microhardness were observed.

Piśmiennictwo

- [1] Price R.B.T, Felix C.A., Andreou P.: Knoop hardness of ten resin composites irradiated with high power LED and quartz-tungsten-halogen lights. *Biomater.* 2005, Vol.26, pp 2631-2641.
- [2] Lodhi T.A.: Surface hardness of different shades and types of resin composite cured with a high power led light curing unit. University of Western Cape, 2006.
- [3] Dunn W.J., Bush A.C.: A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light curing units. *J.Am.Dent. Assoc.* 2002, Vol. 122, pp.335-341.

References

- [4] Peris A.R., Mitsui F.H.O., Amaral C.M., Ambrosano G.M.B., Pimenta L.A.F.: The effect of composite type on microhardness when using quartz-tungsten-halogen (QTH) or LED lights. *Oper. Dent.* 2005;Vol. 30(5), pp.649-654.
- [5] Niewczas A., Bachanek T., Bienias J., Pałka K., Surowska B.: Badanie twardości wybranych materiałów kompozytowych do wypełnień stałych. IX Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Inżynieria Stomatologiczna – Biomateriały”, Ustroń 2008, pp.55.

BADANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE WARSTW BIOCERAMICZNYCH NA TYTANIE WYTWARZANYCH METODĄ HYBRYDOWĄ

BARBARA SUROWSKA¹, JAROSŁAW BIENIAŚ¹,
TADEUSZ WIERZCHOŃ², MAGDALENA ROKITA³

¹ POLITECHNIKA LUBELSKA,

KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, LUBLIN, POLSKA

² POLITECHNIKA WARSZAWSKA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WARSZAWA, POLSKA

³ AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KRAKÓW, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 39-40]

Wprowadzenie

W ostatnich latach warstwy bioceramiczne stanowią nowoczesny kierunek w biomateriałach [1-3]. Szczególnie istotne znaczenie mają warstwy hydroksyapatytu na tytanie, odznaczające się doskonałą biokompatybilnością i bioaktywnością [1,4]. Warstwy te posiadają jednak pewne wady do których zalicza się niskie właściwości mechaniczne i niewystarczającą przyczepność do materiału podłoża [5].

Jedną z nowych technik wytwarzania warstw bioceramicznych jest metoda hybrydowa (azotowanie jarzeniowe, żol-żel, elektroforeza). Warstwy wytwarzane tą metodą charakteryzują się zadawalającą stabilnością mechaniczną i chemiczną, wysoką biokompatybilnością, odpornością na korozję, zdefiniowaną strukturą i dobrą przyczepnością do podłoża [4,6-8].

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na zużycie warstw bioceramicznych wytwarzanych metodą hybrydową.

Materiał i metody

Przedmiot badań stanowiły warstwy $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ i HA na czystym technicznie tytanie (ASTM-grade 2) wytwarzane metodą hybrydową. Warstwę $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ wytworzono techniką azotowania jarzeniowego (temp. 800°C, ciśnienie 4hPa, czas procesu 3h). Następnie próbki dwukrotnie pokryto warstwą $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ techniką żol-żel (obróbka cieplna warstwy w temp. 500°C). Warstwę zewnętrzną stanowił hydroksyapatyt (Chema-Elektromet Co, Rzeszów) naniesiony metodą elektroforezy i wygrzewany w 750°C.

Odporność na zużycie warstw bioceramicznych wykonano metodą pin-on-disc. Obciążenie kulki podczas próby zużycia: 0,5N, kulka z WC-6%Co o średnicy 0,5 m. Prędkość podczas testów zużycia warstw wynosiła 50 mm/s. Badania zużycia wykonano przy 16000 cyklach (~750m). Testy przeprowadzono w warunkach wilgotności powietrza pomiędzy 27-34% (temperatura 25°C), a także w środowisku sztucznego osocza (SBF) w temperaturze 37°C. Wielkość zużycia została oceniona z profilu chropowatości śladów wytarcia próbki po testach, za pomocą profilometru Taylor Hobson.

Badania mikrostruktury i morfologii powierzchni warstw bioceramicznych (przed i po testach zużycia) przeprowadzono z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego (LEO 1430VP).

THE STUDY OF WEAR RESISTANCE OF BIO-CERAMIC LAYERS ON TITANIUM PRODUCED BY HYBRID METHOD

BARBARA SUROWSKA¹, JAROSŁAW BIENIAŚ¹,
TADEUSZ WIERZCHOŃ², MAGDALENA ROKITA³

¹ LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE, LUBLIN, POLAND,

² WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS
SCIENCE AND ENGINEERING, WARSAW, POLAND

³ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF
MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, KRAKÓW, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 39-40]

Introduction

In the recent years, bio-ceramic layers are a modern trend in biomaterials [1-3]. The hydroxyapatite (HA) layers on titanium are particularly important, due to their excellent biocompatibility and bioactivity [1,4]. On the other hand, HA layers have certain disadvantages, such as poor mechanical properties and insufficient bonding to the substrate materials [5].

One of the new techniques of producing bio-ceramic layers is hybrid method (glow-discharge nitriding, sol-gel and electrophoresis). The layers produced in this method are characterized by satisfactory mechanical and chemical stability, high biocompatibility and corrosion resistance, specific structure and good bonding with the substrate [4,6-8].

The paper presents the study of wear resistance of bio-ceramic layers manufactured by hybrid method.

Materials and methods

The $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ and HA layers on commercial pure titanium cpTi (ASTM-grade 2) produced by hybrid method were investigated. The $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ layer on cpTi was manufactured by glow-discharge, assisted by nitriding in pure nitrogen atmosphere (at a temperature 800°C and 4hPa pressure for 3h). Next, the specimens were twice precovered with the $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel layer (heat treated of the layer at 500°C). Finally, hydroxyapatite (Chema-Elektromet Co, Rzeszów) produced by electrophoresis method was deposited and annealed at 750°C.

The wear resistance of the bio-ceramic layers was determined using a pin-on-disc method. A load (normal force) of 0,5 N was applied on the ball (0.5mm diameter WC-6%Co). The sliding speeds between the rubbing surface was 50mm/s. The test were performed for 16000 cycles (~750m). All wear experiments were conducted under atmospheric humidity conditions ranging between 27 and 34% at the room temperature (about 25°C) and in simulated body fluid environment (SBF) at 37°C. The wear test were evaluated from the cross-sectional profiles of the wear tracks measured by means of a Taylor Hobson Profilometer.

The microstructure and morphology of surface of bio-ceramic layers (before and after wear tests) were studied with the use of scanning electron microscope (LEO 1430VP).

Wear resistance

Results of wear resistance of bio-ceramic layers produced by hybrid method are listed in TABLE 1. The highest wear resistance were observed for structures with TiN layers

Odporność na zużycie

Wyniki badań odporności na zużycie warstw bioceramicznych wytworzonych metodą hybrydową przedstawiono w TABELI 1. Najwyższą odporność na zużycie odnotowano dla struktur z warstwą TiN ($117-283\mu\text{m}^2$), a także dla warstw bioceramicznych w środowisku SBF (poniżej $300\mu\text{m}^2$). Dane wskazują, że zużycie czystego technicznie tytanu w SBF jest znacznie wyższe niż w powietrzu. Różnice w odporności na zużycie warstw bioceramicznych może być związana z mikrostrukturą, właściwościami, topografią powierzchni, charakterem zużycia oraz wpływem środowiska SBF.

RYSUNEK 1 przedstawia topografię powierzchni badanych materiałów po przeprowadzonych testach zużycia. Podczas obserwacji SEM torów zużycia odnotowano występowanie ścinania wierzchołków nierówności powierzchni, mikroskrawanie oraz odkształcenia plastyczne.

TABELA 1. Wyniki badań odporności na zużycie warstw bioceramicznych.
TABLE 1. Results of wear resistance of bio-ceramic layers.

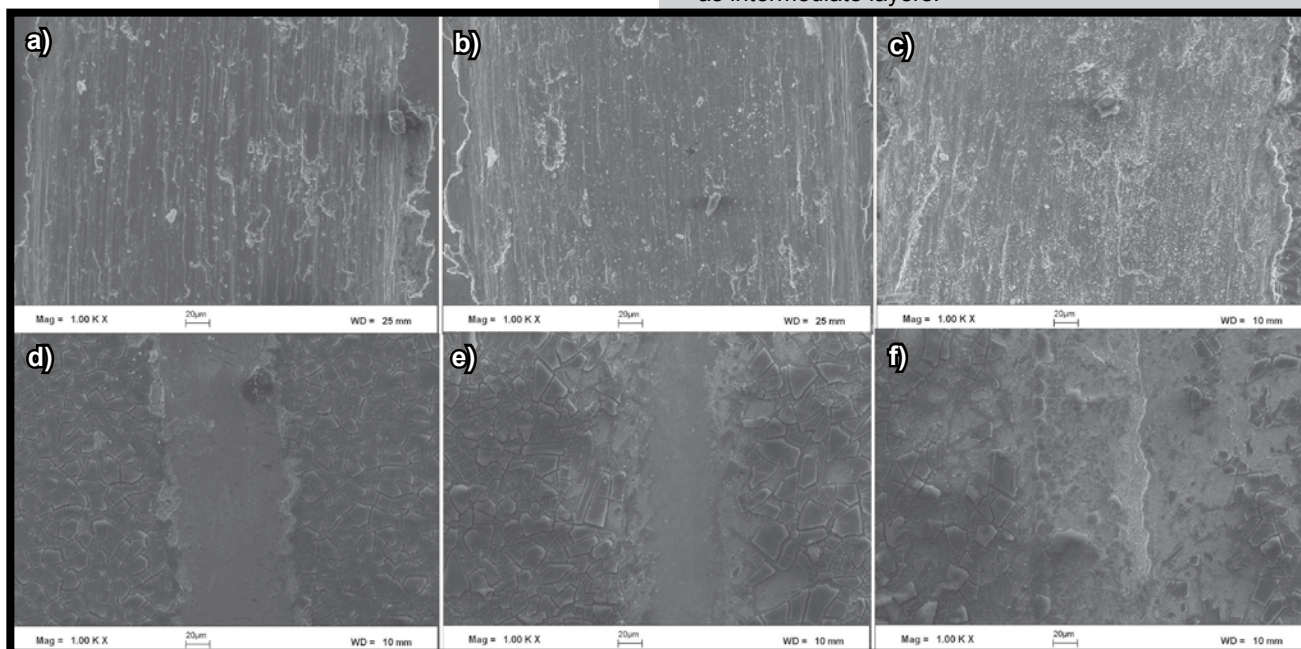
	Powietrze / air [μm^2]	SBF [μm^2]
cpTi	4680	10951
cpTi/TiN	283	290
cpTi/SiO ₂ -TiO ₂ /HA	4109	257
cpTi/TiN/SiO ₂ -TiO ₂ /HA	117	288

($117-283\mu\text{m}^2$) and also for bio-ceramic layers in SBF environment (below $300\mu\text{m}^2$). The data shows that the wear of commercially pure titanium in SBF is considerably higher than that cpTi in air. The difference in the wear resistance of bio-ceramic layers may be connected to microstructure, properties, surface topography, character of wear and influence of SBF environment.

The surface topography (wear tracks) of the studied materials after wear tests are shown in FIGURE 1. During the SEM analysis of wear tracks, shear of the highest peaks of roughness, micro-machining and plastic deformations were observed.

Summary

The hybrid method (glow-discharge nitriding, sol-gel and electrophoresis) allows the manufacture of the bio-ceramic composite layers with definite microstructure, chemical composition, surface topography and high properties. The bio-ceramic layer produced by hybrid method are characterized by good wear resistance, particularly in SBF environment. Taking into consideration high wear resistance, it is advantageous to produce composite systems with TiN+Ti₂N+ α Ti as intermediate layers.



RYC. 1. Powierzchnia zużycia: cpTi (a)-powietrze, (b)-SBF; cpTi/SiO₂-TiO₂/HA (c)-powietrze, (d)-SBF; cpTi/TiN+SiO₂-TiO₂/HA (e)-powietrze, (f)-SBF.

FIG. 1. Worn surface of: cpTi (a)-air, (b)-SBF; cpTi/SiO₂-TiO₂/HA (c)-air, (d)-SBF; cpTi/TiN+SiO₂-TiO₂/HA (e)-air, (f)-SBF.

Podsumowanie

Metoda hybrydowa (azotowanie jarzeniowe, zol-żel, elektroforeza) pozwala na wytwarzanie kompozytowych warstw bioceramicznych o określonej mikrostrukturze, składzie chemicznym, topografii powierzchni i wysokich właściwościach. Warstwy bioceramiczne wytwarzane metodą hybrydową charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie, szczególnie w środowisku SBF. Dla zapewnienia wysokiej odporności na zużycie korzystne jest wytwarzanie układu kompozytowego z warstwą przejściową TiN+Ti₂N+ α Ti.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy nr 3T08C05430.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education: grant 3 T08C 054 30.

Piśmiennictwo

References

- [1] Liu X, Chu PK, Ding Ch. Mater Sci Eng 2004; R 47:49-121.
- [2] Jones FH. Surf Sci Rep 2001; 42:75-205.
- [3] Tirrell M, Kokkoli E, Biesalski M. Surf Sci 2002; 500:61-83.
- [4] Montenero A., Gnappi G., Ferrari F., Cesari M., Salvioli E., Mattogno L., Kaciulis S., Fini M., J Mater Sci 2000; 35:2791-2797.
- [5] Guo L, Li H. Surf Coat Tech 2004; 185:268-274.
- [6] Wierchoń T. Surf Coat Tech 2004; 180-181: 458-456.
- [7] Surowska B, Bienias J, Walczak M, Sangwal K, Stoch A. Appl Surf Sci 2004; 238:288-294.
- [8] Stoch A, Brożek A, Kmita G, Stoch J, Jastrzębski W, Rakowska A. J Mol Struct 2001; 596:191-200.

ANALIZA ZUŻYCIA WIERTEL ENDODONTYCZNYCH

W. WALKE¹, Z. PASZENDA¹, M. KACZMAREK¹,
M. ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA², R. KUJAWA³

¹POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA

²UNIwersytet Medyczny w Łodzi,
ZAKŁAD PROPEDEUTYKI I DIAGNOSTYKI STOMATOLOGICZNEJ,
UL. POMORSKA 251, 92-213 ŁÓDŹ, POLSKA

³POLITECHNIKA ŚLĄSKA, STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE
„HYBRYDA”, 44-100 GLIWICE, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 41-43]

Wprowadzenie

Wieloletnie doświadczenia kliniczne umożliwiły określenie cech geometrycznych różnych postaci wiertel wykorzystywanych do opracowania kanałów korzeniowych. Wprowadzenie wiertel palcowych wykonanych ze stopu Ni-Ti zmniejszyło opór, jaki stawiają narzędzia wykonane ze stali martenzytycznych w trakcie zabiegu [1-4]. Jednak nie zawsze wprowadzenie nowego tworzywa metalowego, nowego rozwiązania geometrycznego, jak i propozycji wynikającej z prawidłowej zasady leczenia poparte jest analizami wytrzymałościowymi. Prezentowane dotychczasowe kryteria jakościowe dla biomateriałów nie precyzują zaleceń dla takich postaci narzędzi. Nie akcentuje się również roli zabiegów technologicznych czy procesu obróbki powierzchniowej narzędzi stomatologicznych warunkujących ich odporność korozyjną oraz odporność na ścieranie. Wyjaśnienie tej kwestii stwarza warunki do optymalnego kształtowania własności użytkowych tej postaci narzędzi. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu krotności użytkowania wytypowanych postaci wiertel endodontycznych na ich własności fizykochemiczne.

Materiał i metodyka badań

Do badań wytypowano wiertła K3 Endo do mechanicznego opracowania ubytku kanałowego wykonane ze stopu Ni-Ti. W pracy analizowano narzędzia o kącie wierzchołkowym 4° i 6° oraz długości części roboczej l=40mm (40/04 i 40/06) o zróżnicowanej krotności ich użytkowania (odpowiednio 6x i 8x) oraz w stanie wyjściowym. Zakres badań obejmował pomiary twardości, badania odporności korozyjnej oraz obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym.

Pomiary twardości wiertel na ich przekroju poprzecznym realizowano metodą Vickersa przy obciążeniu 0,49 N. Do badań wykorzystano mikrotwardościomierz firmy ZWICK. Badania odporności korozyjnej realizowano w 0,9% roztworze NaCl w temperaturze 55±1°C. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK). Pomiary zrealizowano z wykorzystaniem systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab PGP 2001 firmy Radiometr. Obserwacje powierzchni analizowanych w pracy postaci wiertel realizowano w elektronowym mikroskopie skaningowym SUPRA 25 firmy Zeiss.

Wyniki badań

Przeprowadzone pomiary twardości dla obydwu postaci wiertel używanych wykazały zróżnicowany stopień umocnienia materiału narzędzi na ich przekroju poprzecznym.

WEAR ANALYSIS OF ENDODONTIC FILES

W. WALKE¹, Z. PASZENDA¹, M. KACZMAREK¹,
M. ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA², R. KUJAWA³

¹SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A, KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

²MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ, DEPARTMENT OF PRE-CLINICAL
DENTISTRY AND DENTAL DIAGNOSIS,
251, POMORSKA STR., 92-213 LODZ, POLAND

³SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
STUDENTS' SCIENTIFIC SOCIETY „HYBRYDA”,
44-100 GLIWICE, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 41-43]

Introduction

Long term clinical experiences allowed to determine geometrical features of diverse endodontic files. Introduction of NiTi endodontic files decreased the resistance, observed for files made of martensitic steels, during procedures [1-4]. However, introduction of a new metallic material, a new geometry or suggestions resulting from appropriate treatment, are not always supported by strength analyses. Hitherto prevailing quality criteria for biomaterials do not specify requirements for such tools. Also the influence of technological operations or surface treatment of stomatological tools on corrosion and wear resistance are not emphasized. Explanation of this matter enables an optimal usable properties formation of these tools. The aim of the work was determination of influence of number of uses of the selected endodontic files on their physicochemical properties.

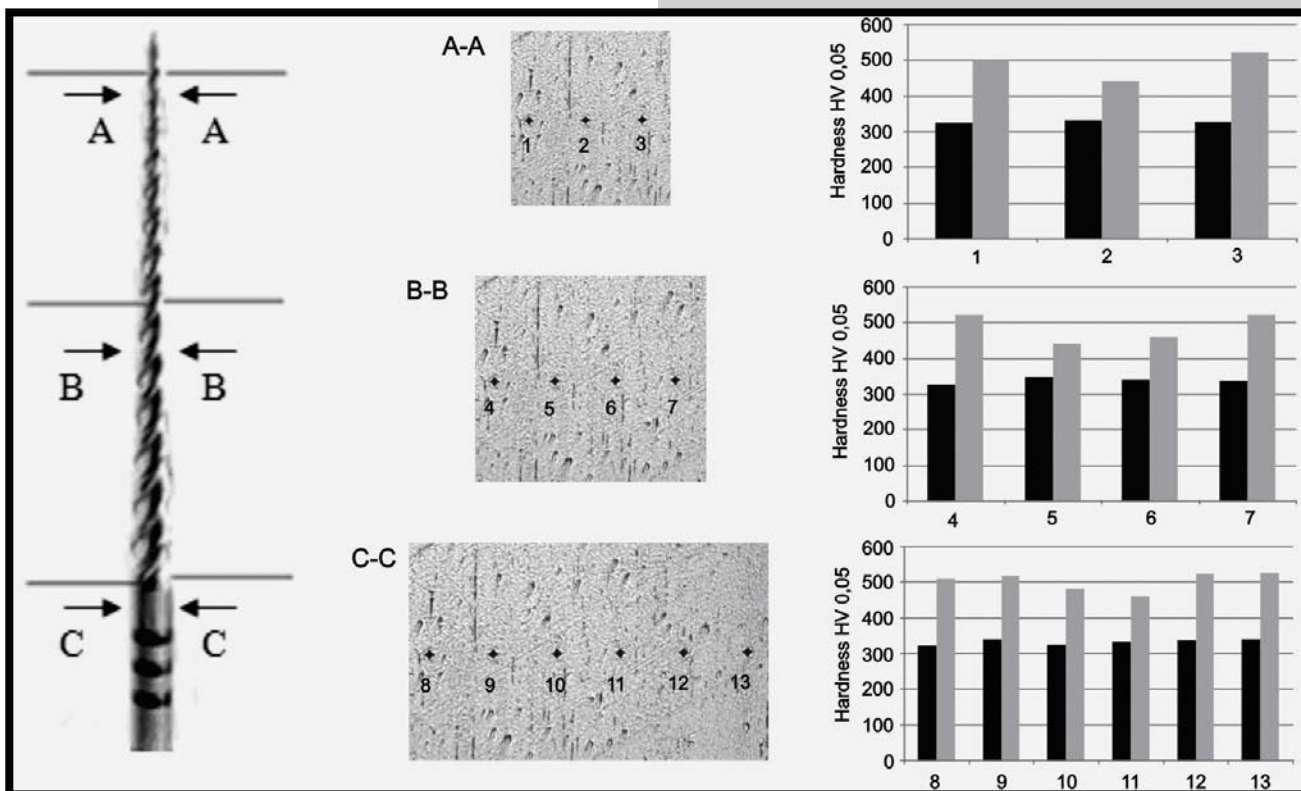
Material and methods

K3 Endo files for mechanical root canal treatment made of NiTi alloy were selected. Two instruments of different vertical angles 4° and 6° and the working length l=40mm (40/04 and 40/06) after different number of uses (6x and 8x respectively) were analyzed in the work. The research consisted of hardness and corrosion resistance testing, and observations in scanning electron microscope. Cross-section hardness of the files was tested with the use of Vickers method with applied loading equal to 0,49 N. The ZWICK microhardness meter was applied. Corrosion resistance tests were realized in 0,9% NaCl solution at the temperature 55±1°C. Saturated calomel electrode (SCE) was applied as the reference. The test were realized with the use of the VoltaLab PGP 201 (Radiometr) system for electrochemical tests. Surface observations of the analyzed files were realized in the SUPRA 25 (Zeiss) scanning electron microscope.

Results

Hardness tests carried out on the cross-section for both files revealed diverse degree of hardening of the material. With reference to the files in the initial state, no significant differences of hardness in individual analyzed regions were observed. Results of hardness tests of the analyzed files were presented in FIG.1.

The electrochemical tests of the endodontic files in the initial state revealed similar corrosion resistance aside from the values of the vertical angle. But results for the files after specific time of use, revealed significant differences in cor-



RYS. 1. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym wiertel o kącie rozwarcia 4° (40/04).
FIG. 1. Hardness distribution on the cross-section for the files of vertical angle 4° (40/04).

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej wiertel endodontycznych w 0,9% roztworze NaCl.
TABLE 1. Corrosion resistance of endodontic files in 0,9% NaCl.

Typ wiertła File type	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{kor} [mV]	Potencjał przebicia Breakdown potential E_{br} [mV]	Gęstość prądu korozyjnego Anodic current density i_{kor} , [nA/cm ²]	Opór polaryzacyjny Polarization resistance R_p , [kΩcm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate [μm/year]
Wiertła używane / Used files					
40/04	-188 ± +179	+316 ± +347	30 ± 42	622 ± 858	0,35 ± 0,48
40/06	-102 ± +84	+332 ± +334	28 ± 102	253 ± 917	0,33 ± 1,18
Wiertła w stanie wyjściowym / Files in the initial state					
40/04	-126 ± -124	+279 ± +285	37 ± 39	650 ± 668	0,44 ± 0,46
40/06	-128 ± -126	+266 ± +282	37 ± 38	650 ± 659	0,44 ± 0,45

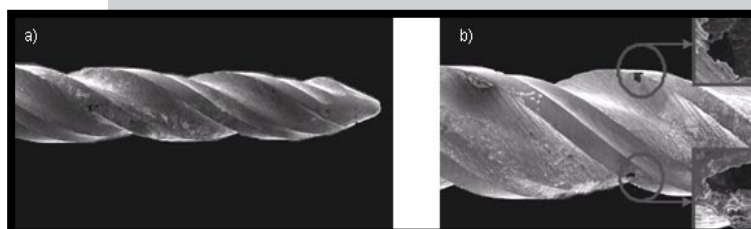
W odniesieniu do wiertel w stanie wyjściowym nie stwierdzono znaczących różnic twardości materiału wiertła w poszczególnych analizowanych obszarach. Wyniki pomiarów twardości wiertel przedstawiono na RYS. 1.

Przeprowadzone badania elektrochemiczne wiertel endodontycznych w stanie wyjściowym wykazały zbliżoną ich odporność korozyjną niezależnie od wartości kąta wierzchołkowego. Z kolei badania narzędzi po określonym czasie ich użytkowania wykazują dość znaczne zróżnicowanie odporności korozyjnej poszczególnych wiertel o kącie wierzchołkowym 4° (40/04), jak i 6° (40/06). Jest to efektem zróżnicowanego stopnia zużycia poszczególnych narzędzi. Wyniki badań odporności korozyjnej przedstawiono w TABELI 1.

Obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym wykazały nierównomierny stopień zużycia krawędzi tnących w poszczególnych obszarach części roboczej wiertel. Stwierdzono miejscowe wybienia krawędzi tnących. Po badaniach odporności korozyjnej wiertel w stanie wyjściowym i używanych stwierdzono występowanie wżerów na powierzchni narzędzi głównie w obszarze ich krawędzi tnących – RYS. 2.

Corrosion resistance for both types of files (vertical angle 4° (40/04) and 6° (40/06)). It results from different wear degree of the individual files. Corrosion resistance results were presented in TABLE 1.

SEM observations showed non-uniform wear degree of cutting edges in the individual regions. Local deformations of the cutting edges were observed. After the corrosion tests of the files, corrosion pits, mainly in the cutting edge regions, were observed – FIG. 2.



RYS. 2. Obraz powierzchni używanych wiertel endodontycznych: a) przed badaniami korozyjnymi, b) po badaniami korozyjnymi.

FIG. 2. Surface of the used endodontic files: a) before corrosion tests, b) after corrosion tests.

Podsumowanie

Występujące w praktyce stomatologicznej przypadki łamania się wiertel do opracowania ubytku kanałowego w trakcie realizowanego zabiegu skłoniły autorów do podjęcia wstępnej analizy przyczyn ich występowania. Uszkodzenia te powodują duże powikłania prowadzące nawet do resekcji korzenia leczonego zęba. Dla tej postaci narzędzi wymagana jest ich duża giętkość. Przeprowadzone w pracy badania własności mechanicznych wykazały istotną różnicę w umocnieniu materiału części roboczej wiertel po określonym okresie ich eksploatacji. Większą twardość stwierdzono w obszarach przypowierzchniowych narzędzi. Powoduje to zmniejszenie podatności do odkształceń analizowanej postaci narzędzi. Może to stanowić przyczynę łamania się wiertel w obszarze ich wierzchołka szczególnie w przypadku obróbki wąskich i zakrzywionych kanałów korzeniowych.

Summary

File fractures observed in clinical practice during canal treatment prompted the authors to undertake an initial study on occurrence causes. These fractures cause complications, leading even to resection of a tooth root. For this type of tools, a good elasticity is needed. Determination of mechanical properties showed a significant difference in hardening of the files, after specific time of use. Greater hardness was observed in surface regions of the files. This causes a decrease of deformability of the analyzed tool. This could be the cause of fractures, especially during treatment of narrow and curved canals.

Piśmiennictwo

- [1] Stock C.: Current status of the use of ultrasound in endodontics. *Int. Dent. J.*, 1991, vol. 41, pp. 175-182.
[2] Arabska-Przedpelska A., Pawlicka H.: Endodoncja – morfologia, diagnostyka, leczenie. Wydawnictwo Medyczne, Warszawa 2004.

References

- [3] Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: *Instrumentarium chirurgiczne*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
[4] Scow W.: Comparison of ultrasonic and mechanical cleaning of primary root canals using a novel radiometric method. *Pediatr. Dent.* 1991, vol. 13, pp. 136-141.

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STENTÓW NACZYNIOWYCH Z BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH

WITOLD WALKE¹, WITOLD JURKIEWICZ², ZBIGNIEW PASZENDA¹,
MAGDALENA POCHRZĄST³

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

² DRG MEDTEK, UL. WITA STWOSZA 24, 02-661 WARSZAWA

³ POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE „HYBRYDA”,
44-100 GLIWICE, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 43-45*]

Wprowadzenie

Zastosowanie wewnątrznaczyniowych implantów, zwanych stentami, stało się jednym z najważniejszych osiągnięć lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia w leczeniu choroby niedokrwiennej serca. Do ich wytwarzania stosowane są głównie biomateriały metalowe (stal Cr-Ni-Mo, stopy Co-Cr-W-Ni i Ni-Ti). Na podstawie dotychczasowych doświadczeń w literaturze prezentowane są podstawowe własności, którymi powinien charakteryzować się prawidłowy stent. Zalicza się do nich przede wszystkim dobrą odporność korozyjną implantów w środowisku krwi w warunkach ich trwałych odkształceń w trakcie zabiegu angioplastyki. Ponadto z uwagi na stosowaną technikę implantacji wymagana jest również ich dobra widzialność fluoroskopowa [1-4].

Obecnie najczęściej na stenty naczyniowe stosowane są gatunki stali austenitycznej Cr-Ni-Mo. Ten rodzaj biomateriału metalowego nie gwarantuje dobrej widzialności fluoroskopowej. Dlatego też w ostatnim okresie zaproponowano

CORROSION RESISTANCE OF VASCULAR STENTS MADE OF METALLIC BIOMATERIALS

WITOLD WALKE¹, WITOLD JURKIEWICZ², ZBIGNIEW PASZENDA¹,
MAGDALENA POCHRZĄST³

¹ SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A, KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE

² DRG MEDTEK, 24, WITA STWOSZA STR., 02-661 WARSZAWA

³ SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, STUDENTS' SCIENTIFIC
SOCIETY „HYBRYDA”, 44-100 GLIWICE,

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 43-45*]

Introduction

One of the most important advances of the 1990s in the treatment of ischemic heart disease was the use of intravascular implants, referred to as stents. They are made mainly from metallic biomaterials (Cr-Ni-Mo steel, Co-Cr-W-Ni and Ni-Ti alloys). Basing on previous experience, the literature presents basic properties that a proper stent should have. They principally include good implant corrosion resistance in the blood environment, under conditions of their permanent deformation during the angioplasty procedure. Furthermore, due to the technique of implantation, they must have good fluoroscopic opacification [1-4].

Currently, vascular stents are most commonly made of the austenitic Cr-Ni-Mo steel. This type of metallic biomaterial does not guarantee good fluoroscopic opacification. Thus recently a three-layer vascular stent TRIMAXX, made of Cr-Ni-Mo steel, has been launched. Its middle layer is composed of tantalum. This type of metallic material has higher absorption of X-rays.

postać stentu trójwarstwowego typu TRIMAXX ze stali Cr-Ni-Mo, którego warstwa centralna wykonana jest z tantalu. Ten rodzaj materiału metalowego charakteryzuje większa zdolność absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Uwzględniając wymienione uwarunkowania związane ze zastosowaniem biomateriałów metalowych na stenty naczyniowe w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej wytypowanych postaci stentów naczyniowych w warunkach symulujących technikę implantacji. Ponadto podjęto próbę oceny wpływu warstwy tantalu na odporność korozyjną stentu typu TRIMAXX.

Materiał i metodyka badań

Badania odporności korozyjnej prowadzono metodą potencjodynamiczną, rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. Do badań wytypowano dwie postaci stentów naczyniowych stosowanych aktualnie w kardiologii zabiegowej:

- stent trójwarstwowy TRIMAXX wykonany ze stali Cr-Ni-Mo i Ta o długości $l=23\text{mm}$, średnicy $d=1\text{mm}$ i grubości ścianki $g=0,074\text{mm}$,
- stent JASONICS Flex wykonany ze stali Cr-Ni-Mo o długości $l=19\text{mm}$, średnicy $d=1,2\text{mm}$ i grubości ścianki $g=0,1\text{mm}$.

Pomiary dla stentów nierozprężonych i rozprężonych realizowano w roztworze symulującym osocze krwi ludzkiej o temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH}=7,0\pm 0,2$. Do badań wykorzystano potencjostat PGP 201 firmy Radiometr. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Proces rozprężania implantów realizowano za pomocą zestawu stosowanego w zabiegach angioplastyki. Obserwacje powierzchni stentów przed i po badaniach odporności korozyjnej przeprowadzono w elektronowym mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy ZEISS.

Wyniki badań

Przeprowadzone badania wykazały niekorzystny wpływ procesu rozprężania stentów na ich odporność korozyjną w roztworze sztucznego osocza. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w TABELI 1 i na RYS. 1.

Obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym badanych stentów w stanie wyjściowym wykazały dużą gładkość ich powierzchni. Po badaniach korozyjnych stwierdzono znaczne ubytki masy, głównie w obszarach zagięć

Taking into account the above considerations related to the use of metallic biomaterials to manufacture vascular stents, this study presents results of corrosion resistance of selected vascular stents under conditions simulating the implantation technique. Furthermore, attempts were undertaken to assess an effect of tantalum layer on the corrosive resistance of the TRIMAXX stent.

Material and methods

Corrosion resistance studies were conducted with the use of potentiodynamic method: anodic polarization curves were recorded. Two types of vascular stents that are currently used in interventional cardiology, were selected for the study:

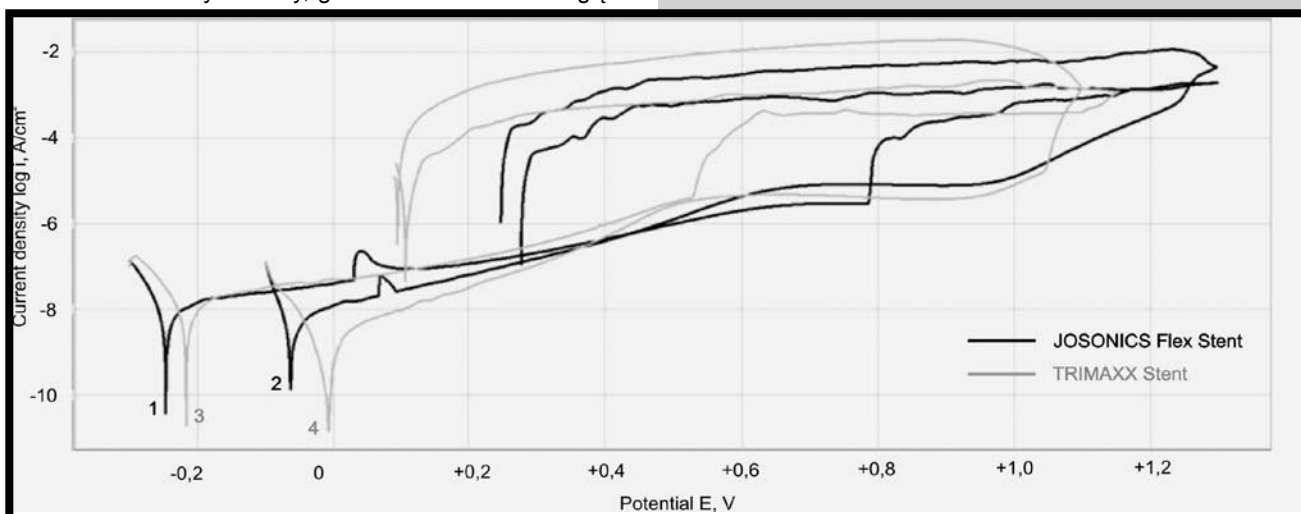
- a three-layer vascular stent TRIMAXX, made of Cr-Ni-Mo steel and Ta, length $l=23\text{mm}$, diameter $d=1\text{mm}$ and wall thickness $g=0.074\text{mm}$,
- stent JASONICS Flex made of Cr-Ni-Mo steel, length $l=19\text{mm}$, diameter $d=1.2\text{mm}$ and wall thickness $g=0.1\text{mm}$.

Measurements for non-expanded and expanded stents were performed in a solution that simulated the human plasma at $37\pm 1^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=7.0\pm 0.2$. Potentiostat PGP 201 (Radiometr) was used in the study. Saturated calomel electrode was used as a reference electrode. The stent was expanded using a kit used in the angioplasty procedures. Stent surface was observed before and after the corrosion test in a scanning electron microscope SUPRA 35 (Zeiss).

Results

The conducted studies demonstrated an adverse effect of the stent expansion process on their corrosion resistance in an artificial plasma solution. Results of conducted measurements are presented in TABLE 1 and FIGURE 1.

Baseline observations of the tested stents in a scanning electron microscope revealed high smoothness of their surface. Significant mass decrease was detected after the corrosion testing, in particular at the sites of bending of respective arms, leading to loss of integrity of geometry of non-expanded and expanded JASONICS Flex stents. Observations of TRIMAXX stents (expanded and non-expanded) also demonstrated significant mass reduction on their surface, however only within the stent layer made of Cr-Ni-Mo steel - FIG. 2.



RYS. 1. Krzywe polaryzacji anodowej: 1 – rozprężony stent JASONICS Flex, 2 – nierozprężony stent JASONICS Flex, 3 – rozprężony stent TRIMAXX, 4 – nierozprężony stent TRIMAXX.

FIG. 1. Anodic polarization curve: 1 – expanded JASONICS Flex stent, 2 – non-expanded JASONICS Flex stent, 3 – expanded TRIMAXX stent, 4 – non-expanded TRIMAXX stent.

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej stentów naczyniowych w roztworze sztucznego osocza.
TABLE 1. Results of corrosion resistance testing of vascular stents in artificial plasma solution.

Badany stent Tested stent	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{kor} [mV]	Potencjał przebicia Breakdown potential E_b [mV]	Gęstość prądu korozyjnego Corrosion current density i_{kor} [nA/cm ²]	Opór polaryzacyjny Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Szybkość korozji corr., Corrosion rate [μm/rok]
stent JOSONICS Flex	-78÷-52	+1190÷+1235	9,1÷9,9	2550,1÷2630,2	0,09÷0,11
	-255÷-235*	+725÷+790*	14,5÷15,6*	1610,2÷1660,3*	0,15÷0,18*
stent TRIMAXX	-10÷+5	+1020÷+1065	9,2÷10,3	2450,2÷2590,4	0,10÷0,12
	-230÷-205*	+510÷+545*	14,9÷16,2*	1580,1÷1630,2*	0,17÷0,19*

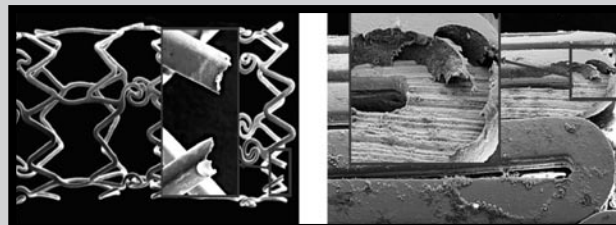
*stenty rozprężone / *expanded stents

poszczególnych ramion, powodujące przerwanie ciągłości geometrii nierozprężonych i rozprężonych stentów JOSONICS Flex. Obserwacje stentów TRIMAXX (rozprężonych i nierozprężonych) również ujawniły znaczne ubytki masy na ich powierzchni. Występowały one jedynie w obrębie warstwy stentu wykonanej ze stali Cr-Ni-Mo – RYS. 2.

Podsumowanie

Przeprowadzone w pracy badania stanowią podstawę do dalszych analiz związanych z zagadnieniem biokompatybilności biomateriałów metalowych stosowanych na implanty w kardiologii zabiegowej. Na podstawie licznych danych literaturowych można stwierdzić, że dobra biotolerancja związana jest z dobrą odpornością korozyjną biomateriałów metalowych. Zatem odporność korozyjna stentów naczyniowych stanowi istotny czynnik wpływający na inicjowanie niekorzystnych procesów w obrębie układu naczyń krwionośnych – proces wykrzepiania krwi i restenozu.

Badania w roztworze symulującym środowisko osocza krwi ludzkiej wykazały niekorzystny wpływ procesu rozprężania na charakterystykę korozyjną wytypowanych postaci stentów naczyniowych (stent typu TRIMAXX i JOSONICS Flex) – RYS. 1, TABELA 1. Analizując kształt zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej oraz wartości wyznaczonych parametrów można stwierdzić, że proces trwałego odkształcenia w większym stopniu wpływa na zmniejszenie odporności korozyjnej stentu trójwarstwowego typu TRIMAXX. Przeprowadzone obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym stentu TRIMAXX wykazały znaczne ubytki korozyjne jedynie w obszarze warstwy ze stali Cr-Ni-Mo – RYS. 2. Jest to związane ze zróżnicowaną odpornością korozyjną Ta i stali Cr-Ni-Mo (ogniwo aktywno-pasywne). Z tego też względu dalsze badania będą ukierunkowane na ocenę intensywności procesu korozji galwanicznej tej postaci stentu.



RYS. 2. Obraz powierzchni stentów naczyniowych po badaniach odporności korozyjnej: a) stent JOSONICS Flex, b) stent TRIMAXX.

FIG. 2. An image of surface of non-expanded vascular stents after corrosion test: a) JOSONICS Flex stent, b) TRIMAXX stent.

Summary

The testing performed in this study forms a basis for further analyses related to biocompatibility of metallic biomaterials used in implants in invasive cardiology. Basing on numerous literature data we can conclude that good biocompatibility is related to good corrosion resistance of metallic biomaterials. Thus corrosion resistance of vascular stents is a significant factor that affects initiation of adverse processes in the blood vessels – the process of thrombosis and restenosis.

The studies performed in a solution that simulated human plasma demonstrated adverse effect of the expansion process on the corrosion performance of selected vascular stents (stents TRIMAXX and JOSONICS Flex) – FIG. 1, TABLE 1. After analysis of registered anodic polarization curve and the calculated parameters we can conclude that the process of permanent deformity more significantly decreases the corrosion resistance of a three-layer stent TRIMAXX.

The observations of the TRIMAXX stent carried out in a scanning electron microscope, demonstrated significant corrosion defects only in the layer made of Cr-Ni-Mo steel – FIG.2. This is related to different corrosion resistance of Ta and Cr-Ni-Mo steel (active-passive cell). Thus further studies will be directed to evaluation of the intensity of the process of galvanic corrosion of this stent.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J., Paszenda Z., Walke W., Kaczmarek M., Tylik-Held J., Kajzer W.: Stenty w chirurgii małoinwazyjnej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
- [2] Serruys P.: Handbook of coronary stents. Martin Dunitz, 2002.

References

- [3] Zhao H., van Humbeeck J.: Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002, 13, pp. 911-916.
- [4] Walke W., Paszenda Z., Jurkiewicz W.: Numerical analysis of three-layer vessel stent made from Cr-Ni-Mo steel and tantalum. International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering, 2007, vol. 1, 1, pp. 129-139.

WPLYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST ANODOWEJ SAMOORGANIZUJĄCEJ SIĘ WARSTWY NANORUREK TiO_2

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, POLSKA

* E-MAIL: KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 46-48]

Wprowadzenie

W ostatnich latach dokonano znacznego postępu w zastosowaniu anodowania jako metody formowania nanostrukturalnych warstw tlenkowych na metalach [1-4]. Wiele prac poświęcono uzyskaniu samoorganizujących się nanorurek TiO_2 o wysokim uporządkowaniu porów na dużej powierzchni oraz kontroli wymiarów i rozmieszczenia tych porów. Choć wiele uwagi poświęcono określeniu relacji mikrostruktury dwutlenku tytanu z parametrami anodowania [5,6] i stężeniem jonów fluorkowych w różnych elektrolitach [7,8], dokładne kontrolowanie morfologii i topografii nanorurek nadal pozostaje otwartym zadaniem. W pracy przedstawiono wpływ stężenia jonów fluorkowych na wzrost samoorganizującej się warstwy nanorurek tytanowych TiO_2 , tworzonych przez anodowanie [9]. Wzrost nanorurek badano zmieniając stężenie HF w 1M roztworze kwasu fosforowego, w którym polaryzowano próbki tytanowe w zakresie od OCP do 20V w czasie 2h. W ocenie efektów anodowania uwagę skierowano na rozkład wielkości porów oraz na analizę krzywych prąd-potencjał, zarejestrowanych w pierwszym etapie tworzenia się nanorurek. Celem pracy było ustalenie związku pomiędzy morfologią nanorurek, a stężeniem jonów HF.

Materiał i metodyka

Proces anodowania przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, składającym się z: elektrody roboczej (folia tytanowa o wysokiej czystości 99,99%, 10x10x0,1 [mm], Sigma Aldrich), przeciwelektrody (folia platynowa, 20x20x0,1 [mm]) oraz elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa wyposażona w kapilarę Luggin'a). Wszystkie wartości potencjału zarejestrowano względem elektrody odniesienia, a odległość pomiędzy anodą i katodą wynosiła 15mm. Próbki były przemywane w izopropanolu, metanolu oraz wodzie dejonizowanej i suszone przed użyciem w strumieniu azotu. Zastosowane roztwory wodne przygotowano z podwójnie destylowanej i dejonizowanej wody oraz odczynników o stopniu czystości (czda). Do badań użyto potencjostat/galwanostat PGSTAT 302N firmy AutoLab. Anodowanie próbek tytanowych przeprowadzono w temperaturze 25°C polaryzując je w zakresie od OCP do 20V (500 mV/s) dla różnych wartości stężenia roztworu HF (0,2%, 0,3% i 0,4%) w 1M roztworze H_3PO_4 .

Rezultaty i dyskusja

RYS. 1 przedstawia obrazy SEM nanorurek TiO_2 tworzonych przez anodowanie w 1M roztworze H_3PO_4 dla różnych wartości stężenia HF (0,2%, 0,3%, 0,4% wag.).

FLUORIDE CONCENTRATION EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF-ALIGNED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK, K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA, POLAND

* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 46-48]

Introduction

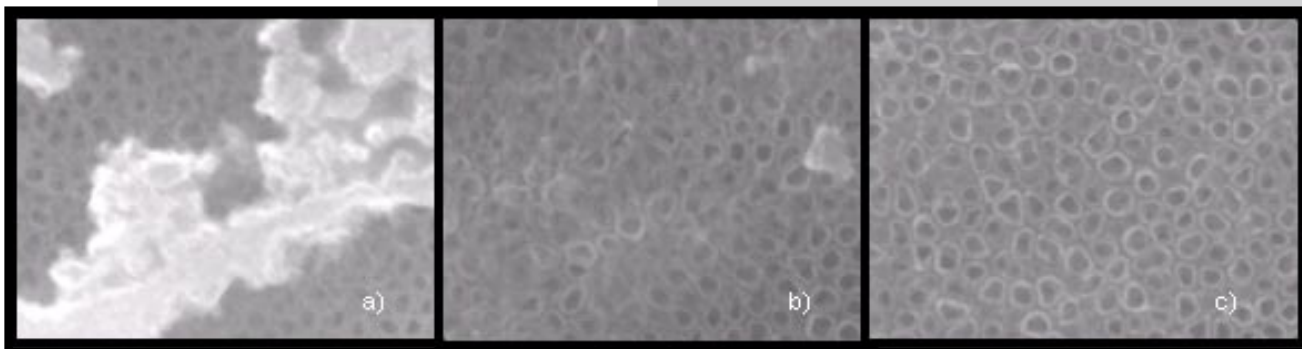
Over the past few years, much progress has been achieved in using the anodising as the formation method of metal oxide nanostructures [1-4]. A lot of effort has been made up to obtain self-ordered nanotubes of TiO_2 with high quality pore arrays over large surface areas and also, with an accurate control of the pore sizes and distributions. However, although much attention has been paid on the determining of titania microstructure with the anodising parameters [5,6] and fluoride ions concentration in various electrolyte solutions [7,8], the accurate controlling of nanotubes morphology and topography still remains as an open task. In this work we report about the fluoride ions concentration influence on the growth of self aligned titania TiO_2 nanotube arrays, formed by a simple anodizing procedure [9]. We have studied the titania nanotube growth by varying the HF concentrations in 1M phosphoric acidic electrolyte polarizing samples from OCP to 20V. We have focused on the pore size distribution and the analysis of current-potential curves recorded during formation. Titanium specimens were anodized in 0.2-0.4% wt. HF in $1\text{M}\text{H}_3\text{PO}_4$ at 20V 2h. We aimed in establishing the relationship between nanotube surface morphology and HF ion concentration.

Experimental

In our anodization experiments we used the high purity titanium foil 99.99% (10mmx10mmx0.1mm, Sigma Aldrich) as working electrode, a platinum foil (20mmx20mmx0.1mm) as a counter electrode and the saturated calomel electrode equipped with a Luggin capillary as a reference electrode. All potential values in this work were recorded with respect to the SCE, the distance between cathodic and anodic electrode was 15mm. The samples were sonicated in isopropanol, methanol, and DI water, and dried in N_2 stream before use. Aqueous solutions used in this work were prepared with twice distilled and deionized water and certified analytical-grade reagents. The anodising was performed with the use of AutoLab (PGSTAT 302N) at 25°C by scanning the applied potential with a scan rate 500mV/s from OCP to 20V and then kept at that potential for further 2h then carrying out polarization of samples for another 2h in 0.2%; 0.3%; 0.4% wt. HF solutions in $1\text{M}\text{H}_3\text{PO}_4$.

Results and discussion

FIG. 1 shows the SEM images of anodic TiO_2 nanotubes formed in 1M H_3PO_4 with a various concentration of HF - 0.2; 0.3; 0.4% wt. respectively. In FIG. 1 we observe the different surface morphologies for different HF concentrations. If anodization is carried out in a 0.2 % wt. HF electrolyte at 20V, nearly whole surface of nanotubes are covered with



RYS. 1. Obrazy SEM nanorurek TiO_2 otrzymanych przez anodowanie w 20V przez 2h w 1M H_3PO_4 zawierającym: (a) 0.2% HF, (b) 0.3% HF, (c) 0.4% HF.

FIG. 1. SEM images of TiO_2 nanotubes produced by anodization at 20V for 2h in 1M H_3PO_4 containing (a) 0.2% HF, (b) 0.3% HF, (c) 0.4% wt. HF.

Z obserwacji wynika, że różnym stężeniom HF odpowiadają powierzchnie o innej morfologii. Przykładowo, jeśli anodowanie prowadzone jest w elektrolicie z 0,2% HF, prawie cała powierzchnia nanorurek przykryta jest wydzieleniami granulek TiO_2 (RYS. 1a). Oznacza to, że tlenek formujący się w pierwszym etapie anodowania nie został rozpuszczony, co wskazuje to na fakt, że 0,2% HF nie jest wystarczającym stężeniem jonów fluorkowych w 1M roztworze H_3PO_4 przy zadanym potencjale anodowania. W miarę wzrostu stężenia HF w H_3PO_4 ilość wydzielonych granulek TiO_2 na powierzchni maleje (RYS. 1b). Dalsze zwiększanie stężenia HF w roztworze H_3PO_4 (RYS. 1c) prowadzi do otrzymania nanorurek wolnych od wszelkich wydzieli o średnicy około 100nm (TABELA 1). Na uwagę zasługuje również fakt, że struktura nanorurkowa może być otrzymana dla wszystkich trzech warunków eksperymentu.

Z wartości przedstawionych w TABELI 1 wynika jasno, że średnica nanorurek rośnie wraz ze wzrostem stężenia HF. Ponadto, różnice pomiędzy średnicami nanorurek uzyskanych dla 0,2% i 0,3% HF są większe, niż średnicami uzyskanymi dla 0,3% i 0,4%, co wskazuje na słabnący wpływ fluorków w elektrolicie H_3PO_4 na rozpuszczanie tworzących się porów.

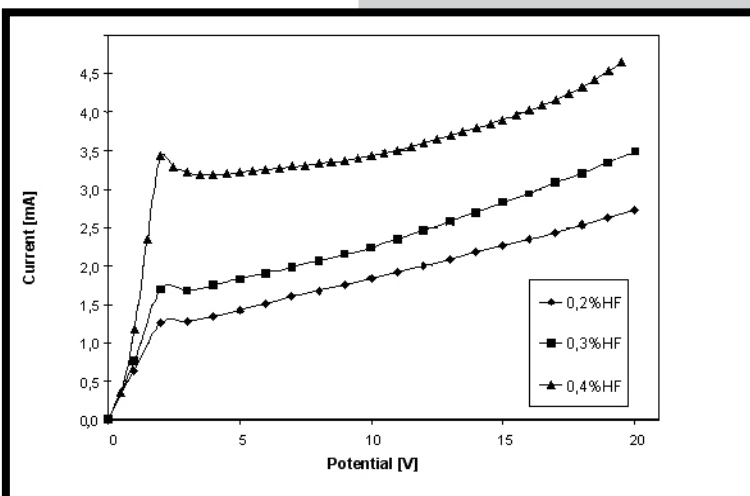
RYS. 2 przedstawia pierwszy etap przebiegu prądu dla próbek tytanowych anodowanych w 1M H_3PO_4 zawierającym odpowiednio 0,2%, 0,3% i 0,4% HF. Uzyskany przebieg wykazuje prawie liniową zależność między prądem, a potencjałem, związaną z procesem wzrostu i rozpuszczania tlenku na metalach [10]. Za tworzenie struktur nanorurkowych odpowiedzialny jest polowy (high-field) mechanizm rozpuszczania tlenku zintensyfikowany w elektrolitach zawierających HF dodatkowym rozpuszczaniem powstającego tlenku pod wpływem jonów fluorkowych [11]. W takich warunkach w zwartej warstwie tlenkowej, tworzonej w początkowym etapie anodowania, generują się małe wżery. Z RYS. 2 wynika, że dla przyjętej w I etapie anodowania szybkości polaryzacji 500mV/s, wyznaczającej inicjację wżerów, dalszy proces formowania nanorurek przebiega efektywniej dla wyższych wartości prądów osiąganych przy potencjale 20V w 0,4% roztworze HF.

powder consisting of TiO_2 granules (FIG. 1a). This indicates that oxide formed during the first stage of anodising is not dissolved in the solution, supporting that 0.2% wt. HF is not sufficient fluoride ions concentration in 1M H_3PO_4 electrolyte at the applied anodising potential. As the concentration of HF in H_3PO_4 increases the amount of TiO_2 granules on nanotubes surface decreases (FIG. 1b). Further increase in the concentration of HF in H_3PO_4 electrolyte (FIG. 1c) leads to the formation of nanotubes free of any deposits with a diameter of around 100nm (TABLE 1). It is worth to note that nanotubular structures can be obtained in all three experimental conditions.

However, as it can be seen in TABLE 1, the diameter of nanotubes grown in these conditions, increase with HF concentration. Moreover, the difference between nanotubes diameter obtained in 0.2 and 0.3%wt. HF is bigger, than between 0.3 and 0.4%, which indicates the weakening effect of fluorides in H_3PO_4 electrolyte.

**TABELA 1.
TABLE 1.**

Nr próbki Sample number	Concentration HF [wt. %] Stężenie HF [wag. %]	Średnica 10 [nm] Diameter [nm]
1	0,2	66±10
2	0,3	94±10
3	0,4	100±10



RYS. 2. Zarejestrowany przebieg prądu dla różnych stężeń HF.

FIG. 2. Current transients recorded at various HF concentration.

FIG. 2 presents the first stage of current transients for titanium specimens anodised in 1M H_3PO_4 solutions containing 0.2%, 0.3% and 0.4% wt. HF, respectively. The current transients in FIG. 2 illustrate nearly linear relationship corresponding to oxide growth-dissolution on metals [10], whereas in the HF containing electrolytes the field enhanced oxide dissolution mechanism is responsible for the formation of nanotubular structure [11].

W roztworze zawierającym więcej jonów fluorkowych proces rozpuszczania pierwotnego tlenku przebiega intensywniej (brak wydzieliń na powierzchni) i uzyskuje się większe średnice nanorurek (TABELA 1).

Zakończenie

Do formowania na powierzchni tytanu nanorurek TiO_2 optymalne stężenie jonów HF w 1M H_3PO_4 wynosi 0,4% HF. Otrzymane podczas anodowania w 20V w ciągu 2h nanorurki są wolne od wszelkich wydzieliń, a ich średnica wynosi 100 ± 10 [nm]. Takie parametry anodowania gwarantują właściwe warunki rozpuszczania i wzrostu tlenku podczas I etapu polaryzacji, gdy w zwartym tlenku inicjowane są wżery, będące podstawą przyszłych nanorurek.

Podziękowania

Praca finansowana przez MNiSW w ramach grantu N507 082 31/2009. Autorzy dziękują Mariuszowi Michalskiemu za dyskusję i wykonanie analiz SEM.

In such conditions a compact oxide layer formed at the initial stage of anodising must be followed by the generation of small pits on it and the process is more likely at higher currents achieved at 20V in 0.4% HF solution (FIG. 2). It explains both the bigger diameters and the lack of powder deposits over nanotubes in this solution.

Conclusions

0.4% wt. HF is the optimal HF ions concentration in 1M H_3PO_4 for the formation of titanium oxide nanotubes on titanium when regular $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ nanotubes free of any deposits are obtained by anodizing at 20V for 2h. Such parameters of anodising assure proper conditions of oxide growth-dissolution during the initial stage of polarization when in compact oxide pits of further tubes are formed.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Polish Committee of Science under the N507 082 31/2009 grant. We also acknowledge Mariusz Michalski's help with SEM analysis.

Piśmiennictwo

- [1] info@titaniananotubes.com
- [2] G.K. Mor, O.Varghese, M.Paulose, N.Mukherjee, C.A.Grimes, J.Mater.Res. 18 (2003) 2588.
- [3] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Solid State Commun. 134 (2005) 705.
- [4] L. Taveira, J. Macak, H. Tsuchiya, L. Dick, P. Schmuki, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B405.
- [5] Y. Park, K. Shin, H. Song, Applied Surface Science 253 (2007) 6013–6018.
- [6] X. Chen, M. Schriver, T. Suen, S. Mao, JSMThin Solid Films 515 (2007) 8511–8514.

References

- [7] J.M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, Electrochim. Acta 50 (2005) 629.
- [8] D.S. Kong, Langmuir 2008, 24, 5324–5331.
- [9] E. Krasicka, I. Glazowska, A. Kaczmarek, K. Białas-Heltowski, this journal. in press.
- [10] Z. Yunhai, H. Fu, F. Xiaoyan, IntJModern Physics B 21 (18-19), pp. 3506–3510.
- [11] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18.

WPŁYW SZYBKOŚCI NARASTANIA POTENCJAŁU NA PROCES ANODOWEGO FORMOWANIA NANORUREK TiO_2

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK,
K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIwersytet Zielonogórski, POLSKA

* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 48-51]

Wstęp

Nanorurki TiO_2 stanowią bardzo pożądany materiał o wielu znakomitych właściwościach, takich jak np.: wysoka biokompatybilność [1-3], zdolność wykrywania gazów [4,5] oraz zdolności fotokatalityczne [5]. Mimo wykorzystywania w formowaniu nanorurek metod sol-gel, nanodrukowania lub procesów nakładania elektrochemicznego, najbardziej powszechną metodą jest anodowanie w różnych elektrolitach, zawierających niewielkie ilości HF. W wielu pracach na ten temat [6-8] przedstawiono efekty anodowania w roztworach o różnym stężeniu HF, jednak większą uwagę zwracano w

SCAN RATE EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF- ALIGNED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK,
K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIVERSITY OF ZIELONA GORA, POLAND

* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 48-51]

Introduction

TiO_2 is a highly desired material in its nanotubular form due to many advantageous properties, such as: excellent biocompatibility [1-3], gas sensitivity [4,5] and photocatalytic [5] capabilities. Although self-ordered TiO_2 nanotubes are produced by sol-gel coating, nanoimprint or electrochemical processes, the most common method is anodizing in various electrolytes, containing some amounts of HF. Many studies concerning the effect of fluoride concentration on the behaviour of the anodized titanium have been reported [6-8], but the increased attention has been paid mainly

nich na sam proces wytwarzania nanorurek, niż na analizę optymalnych warunków formowania lub mechanizmu procesu. Celem przeprowadzonych eksperymentów było określenie wpływu szybkości narastania potencjału na proces formowania nanorurek w pierwszych minutach anodowania. Próbki tytanowe były polaryzowane z szybkością 400, 500 i 600 mV/s do wartości 25V, a następnie utrzymywane w tym potencjale w 1M roztworze H_3PO_4 zawierającym 0,3% HF. W ostatecznej ocenie wpływu szybkości narastania potencjału uwagę skupiono na krzywych prąd-potencjał oraz na rozkładzie średnic porów, otrzymanych podczas anodowego wzrostu TiO_2 dla różnych warunków.

Eksperyment

Eksperymenty zostały przeprowadzone w układzie trójelektrodowym: elektroda robocza (folia tytanowa 99,99%, $10 \times 10 \times 0,1$ [mm], Sigma Aldrich), przeciw elektroda (folia platynowa, $20 \times 20 \times 0,1$ [mm]) oraz elektroda odniesienia (NEK z kapilarą Luggin'a). Odległość pomiędzy katodą i anodą wynosiła 15mm. Próbki były oczyszczane w płuczce ultradźwiękowej w izopropanolu, metanolu i wodzie dejonizowanej, a następnie suszone w strumieniu azotu. Roztwory wodne zostały przygotowane z odczynników czda. Proces anodowania, prowadzony w temperaturze 25°C , składał się z dwóch części: (i) w pierwszym etapie zadawano potencjał w zakresie od OCP do 25V dla różnych szybkości narastania potencjału (400-600 mV/s), (ii) w drugim etapie próbki były utrzymywane w stałym potencjale (25V) przez 2h. Do badań użyty został potencjostat/galwanostat PGSTAT 302N firmy AutoLab z multiplikatorem ECO CHEMIE, sterowany oprogramowaniem Nova 3.

Wyniki i dyskusja

Morfologię i mikroanalizę chemiczną warstwy nanorurek tytanowych wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym SEM (JSM-5600, JEOL Inc.). RYS. 1 przedstawia obrazy SEM nanorurek TiO_2 formowanych w 1M H_3PO_4 z dodatkiem 0,3% HF dla różnych prędkości narastania potencjału (odpowiednio 400, 500 i 600 mV/s) przy potencjale docelowym 25V i czasie trwania eksperymentu 2h. Otrzymane w tych warunkach nanorurki charakteryzowały się średnicami rzędu 100 ± 10 [nm]. Zaobserwowano jednakże, że nanorurki wytworzone przy prędkości narastania potencjału 600 mV/s nie wykazują jednorodności, a wartości ich średnic nie można odnieść do danych literaturowych [9].

to produce nanotubes, not to investigate the selection of optimal formation conditions or to explain the mechanism of the process. In our studies we have tried to explain the influence of a scan rate during the first minutes of anodising when titanium samples are being polarized with scan rates of 400, 500 and 600 mV/s respectively to 25V and then kept for 2h in 1M H_3PO_4 containing 0,3% wt HF. Evaluating the effect of scan rate we have focused on current-potential curves and the pore size distribution obtained during the TiO_2 anodic growth under different conditions.

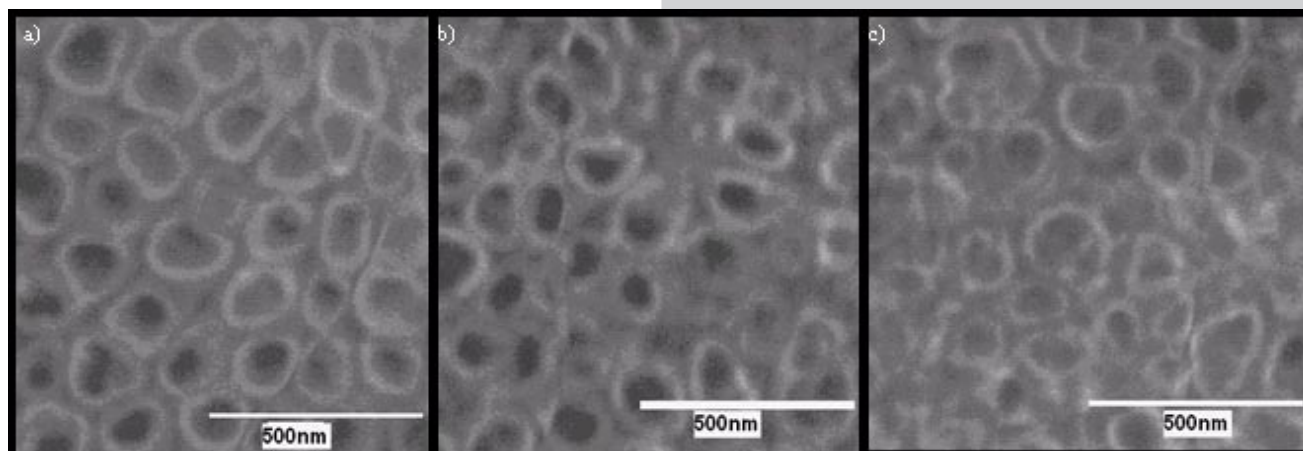
Experimental

The high purity titanium foils 99.99% ($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$, Sigma Aldrich) were used as a working electrodes, a platinum foil ($20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.1\text{mm}$) as a counter electrode and a SCE with Luggin capillary as a reference electrode. The distance between cathodic and anodic electrode was 15mm. The samples were sonicated in isopropanol, methanol, and DI water, and dried in N_2 stream before use. Aqueous solutions were prepared with twice distilled and deionized water and certified analytical -grade reagents. The specimens were anodized at 25°C by first scanning the applied potential from OCP to 25 V with different scan rates (400-600 mV/s) followed by further 2h at 25 V using an AutoLab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302N equipped with an ECO CHEMIE voltage multiplier, which was controlled by the Nova3 software.

Results and discussion

The morphology and chemical microanalysis of the so-obtained anodised titanium dioxide nanotube layers were characterized with a scanning electron microscope SEM (JSM-5600, JEOL Inc.). FIG. 1 shows the SEM images of TiO_2 nanotubes formed in 1M H_3PO_4 (cont. 0.3 wt% HF) with the sweep rates of 400, 500 and 600 mV/s, respectively, followed by a constant potential at 25V for 2h. Uniform titania nanotubes with diameters $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ were fabricated in these conditions. However, as it can be clearly seen in FIG. 1 the nanotubes fabricated at 600mV/s are not uniform with regard to diameter and their sizes do not conform with literature data for the applied potential [9].

The higher donor density of titania formed at such high scan rate could be reason of non uniform distribution of tubes diameter but it must be confirmed in our further EIS (electrochemical impedance spectroscopy) studies.



RYS. 1. Obrazy SEM tytanowych nanorurek formowanych przez anodowanie w 0,3% HF 1M H_3PO_4 z różnymi szybkościami narastania potencjału: (a) 400 mV/s, (b) 500 mV/s, (c) 600 mV/s.
FIG. 1. SEM photographs of titania nanotubes obtained by anodising in 0,3%HF 1M H_3PO_4 with different scan rates: (a) 400 mV/s, (b) 500 mV/s, (c) 600 mV/s.

Powodem powstawania niejednorodnej warstwy nanorurek (przy tak wysokiej prędkości narastania potencjału) może być większa gęstość prądu formowania i związana zmiana charakteru przewodnictwa elektrycznego (duża ilość donorów w warstwie nanorurek). Należy to jednak potwierdzić przeprowadzając badania EIS (elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną). Warto jednak dodać, że (w nawiązaniu do literatury [8,10]) zastosowany skład elektrolitu i potencjał powodują powstawanie nanorurek o określonej wysokości i średnicy. Ponadto, przebiegi prądowe dla powstawania porów na metalach zwykle zawierają trzy lub cztery etapy [11]. W pierwszym etapie formuje się zwarta warstwa barierowa tlenku na powierzchni metal-elektrolit, co prowadzi do gwałtownego spadku prądu, spowodowanego niską przewodnością tlenku metalu. W drugim etapie pojawiają się małe wżery powierzchniowe, w których inicjowany jest proces rozpuszczania warstwy tlenku – temu zjawisku towarzyszy znaczny wzrost prądu. W trzecim etapie prąd, w konsekwencji powolnego rozpuszczania warstwy tlenku w głąb materiału i formowania porowatej struktury, zaczyna się stabilizować. W tym momencie obserwuje się pewien swoisty rodzaj rywalizacji pomiędzy formowaniem porów, a rozpuszczaniem warstwy tlenku. Stabilny stan przepływu prądu wskazuje na równowagę w formowaniu porów i rozpuszczaniu tlenku. W czwartym etapie, gdy szybkość rozpuszczania jest większa niż prędkość formowania, struktura porowata jest trawiona i prąd obniża się.

RYS. 2 przedstawia zarejestrowane przebiegi prądów pierwszego etapu procesu anodowania. Gdy potencjał osiąga wartość 25V widać wyraźne różnice w końcowych wartościach prądu oraz w kinetyce przebiegu procesów utlenianie-rozpuszczanie w I etapie formowania się nanowarstwy. Jak wykazano wcześniej w etapie tym powstają małe wżery, zatem ich rozkład na powierzchni decyduje o rozmiarze średnic nanorurek. Ponadto, wyższe końcowe wartości prądów oraz współczynników kierunkowych krzywych prąd-potencjał świadczą o większej intensywności procesu formowania nanorurek. Krzywa anodowania dla 600 mV/s ilustruje wolniejszy wzrost prądu. W przypadku szybkości narastania potencjału 400 i 500 [mV/s], krzywe prąd-potencjał ukazują wzrost kinetyki przy 20V dla 400 mV/s i przy 22V dla 500 mV/s, co odpowiada czasom 50s i 45s od rozpoczęcia polaryzacji. Takie zachowanie metalu podczas anodowania mogłoby być wyjaśnione wcześniejszym rozpuszczaniem tlenku w roztworze zawierającym fluorek przy szybkości polaryzacji 500 mV/s, co prowadzi do zróżnicowania etapów formowania nanorurek.

Wnioski

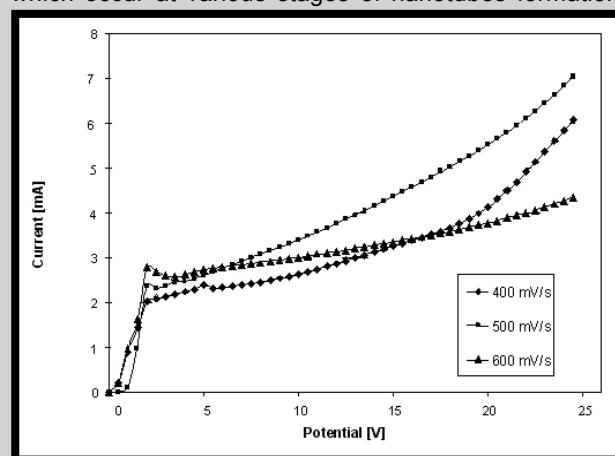
Z analizy wyników eksperymentów wyraźnie wynika, że szybkość narastania potencjału, w pierwszym etapie anodowania tytanu, wpływa na morfologię warstwy. Jest to spowodowane różnym czasem inicjacji powstawania wżerów. W konsekwencji otrzymuje się ostatecznie zróżnicowanie rozkładu średnic nanorurek, co ujawniła analiza mikroskopowa.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach grantu MNiSW N507 082 31/2009. Autorzy wyrażają serdeczne podziękowanie Mariuszowi Michalskiemu za pomoc w analizach SEM.

According to [8,10] the electrolyte composition and the applied potential determine the diameter and the length of nanotubes. Moreover, typical anodizing curves for self-organized pores formation on metals usually include three or four stages [11]. In the first stage, a compact oxide barrier layer is formed on the electrolyte-metal interface, which leads the current to decrease sharply due to the low conductivity of metal oxide. Then, in the second stage, some pits and narrow slits appear on the surface due to field-enhanced dissolution of the oxide layer, and the current starts to increase gradually. The current reaches a stable state in the third stage, which corresponds to the random formation of porous structure in the pits. These pits extend to the whole surface area. Such process is a competition between the pore formation and dissolution of the oxide layer. The stable state of the current density transient indicates that the pore formation reaches equilibrium with the pore dissolution. In the fourth stage, when the dissolution rate is larger than the formation rate, the porous structure is consumed and current reduces. The current transients may exhibit some differences.

FIG. 2 shows the current transients recorded in the first stage of the anodizing process. It is clearly observed in FIG. 2 that when the potential values approach the applied potential 25V the curves differ in both the final currents and the kinetics of oxide layer formation. The anodising carried out at 600 mV/s corresponds to the slowest current increase, contrary to processes illustrated by curves corresponding to 400 mV/s and 500 mV/s scan rates. In the latter the currents grow characteristically, showing the increase of kinetics at 20V for 400 mV/s and at 22V for 500 mV/s, respectively. Such behaviour of metal during oxidation may be only explained by earlier dissolution of oxide in fluoride containing media, which occur at various stages of nanotubes formation.



RYS. 2. Zarejestrowany przepływ prądu w pierwszym etapie anodowania.

FIG. 2. Current transients recorded during the first stage of anodising.

Conclusions

The effect of scan rate during the first stage of titanium anodising, which influenced the nanotubes morphology was observed. The effect was due to the different periods of pits initiation, which determined the resulting diameters and was illustrated in current-potential curves.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Polish Committee of Science under the N507 082 31/2009 grant. We also acknowledge Mariusz Michalski's help with SEM analysis.

Piśmiennictwo

- [1] J. Gopal, P. Muraleedharan, P. George, H. Khatak, Trends Biom, Artific Org. 17 (2003) 13-18.
 [2] H. Oh, J. Lee, Y. Jeong, Y. Kim, C.S. Chi, Surf&Coat. Technology 198 (2005) 247– 252.
 [3] S. Kubota, K. Johkura, K. Asanuma, JMat Sci:Mat in Med., 15 (2004) 1031-35.
 [4] X. Yu, Y. Li, W. Wlodarski, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh, Sensors and Actuators B 130 (2008) 25–31.
 [5] Y. Xie, L. Zhou, H. Huang, Biosensors and Bioelectronics 22 (2007) 2812–2818.
 [6] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, J. Mater. Res. 16(2001)3331.

References

- [7] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergero, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1.
 [8] S. Kaneco, Y. Chen, P. Westerhoff and J.C. Crittenden, Scripta Materialia 56 (2007) 373–376.
 [9] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, Electrochemistry Communications 8 (2006) 1321-1325.
 [10] J.M. Macak, H. Tsuchiya 1, A. Ghicov, K. Yasuda 2, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18.
 [11] D.S. Kong, Langmuir 2008, 24, 5324-5331.

SYNTEZA W POLU PROMIE- NIOWANIA MIKROFALOWEGO I CHARAKTERYSTYKA BIOMEDYCZNYCH HYDROŻELI OTRZYMYWANYCH Z KWASU AKRYLOWEGO I POLI(GLIKOLU ETYLENOWEGO)

B. TYLISZCZAK*, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH
UL. WARSZAWSKA 24, 31-155 KRAKÓW, POLSKA
* E-MAIL: BTYLISZCZAK@CHEMIA.PK.EDU.PL

Streszczenie

Hydrożele w oparciu o kwas akrylowy (AAc) i poli(glikol etylenowy) (PEG) zostały zsyntetyzowane w polu promieniowania mikrofalowego przy różnej zawartości PEG w mieszaninie reakcyjnej. Właściwości hydrożeli określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) oraz po przez pomiar zdolności pęcznienia w różnym środowisku. Pomiar pęcznienia przeprowadzono w 0,9% roztworze NaCl w temperaturze 25 i 37°C. Określono wpływ temperatury i pH na proces pęcznienia hydrożeli PAA/PEG.

Słowa kluczowe: hydrożele, pęcznienie, pH-wrażliwy hydrożel

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 51-53]

Wprowadzenie

Hydrożele polimerowe wydają się być jedną z najbardziej obiecujących grup biomateriałów. Wykazują one dobrą biokompatybilność w kontakcie z krwią, płynami ustrojowymi i tkankami. Hydrożele są trójwymiarowymi usieciowanymi łańcuchami polimerowymi zdolnymi do pęcznienia w wodzie. Sieci polimerowe mogą być zbudowane z homopolimerów albo kopolimerów i są nierozpuszczalne dzięki obecności chemicznych lub fizycznych czynników sieciujących. Połączenie zdolności do pęcznienia z nierozpuszczalnością wody powodują, że te materiały mogą znaleźć zastosowa-

MICROWAVE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMEDICAL HYDROGELS BASED ON ACRYLIC ACID AND POLY(ETHYLENE GLYCOL)

B. TYLISZCZAK*, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS
24 WARSZAWSKA STREET, 31-155 KRAKOW, POLAND
* E-MAIL: BTYLISZCZAK@CHEMIA.PK.EDU.PL

Abstract

Hydrogels based on acrylic acid (AAc) and poly(ethylene glycol) (PEG) were synthesized under microwave irradiation using different PEG content in the reaction mixture. For the characterization of the hydrogels, Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and the swellability measurements were applied. The swelling studies which were carried out at temperature 25 and 37°C in 0.9% NaCl solution showed that equilibrium swelling ratios of the hydrogels increase with increasing temperature. The pH-dependent swelling behavior of the hydrogels was examined in buffered solutions at various pH. The swelling process is reversible and pH-dependent for the PEG-containing hydrogels.

Keywords: hydrogels, swelling, pH-sensitive hydrogel

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 51-53]

Introduction

One of the most promising classes of materials for biomedical applications seems to be the polymeric hydrogels. They usually show good biocompatibility in contact with blood, body fluids and tissues. Hydrogels are three-dimensionally crosslinked polymers capable of swelling in water. The networks are composed of homopolymers or copolymers, and are insoluble due to the presence of chemical crosslinks, or physical crosslinks. The combination of high water content with water insolubility make these materials suitable for a number of biomedical applications such as drug delivery systems, biosensors, contact lenses, catheters, and

nie w produkcji systemów kontrolowanego dostarczania leków, biosensorych, szkieł kontaktowych, membran i opatrunków. Zdolność pęcznienia tych materiałów zależy do temperatury, pH, siły jonowej pochłanianego roztworu, albo nawet do obecności pola magnetycznego i światła ultrafioletowego.

Materiały i metody

Materiały

Kwas akrylowy (AAc), nadsiarczan amonu (APS), N,N-metyleno-bisakryloamid (NMBA) i KOH zostały zakupione w POCh Gliwice. Poli(glikol etylenowy) (PEG) $M_w=20000$ został zakupiony w firmie Merck. Wszystkie substancje chemiczne były czystości analitycznej.

Przygotowanie

Hydrożele PAA/PEG zostały zsyntezowane w polu promieniowania mikrofalowego. Odpowiednia ilość monomeru – AAc została dodana do wodnego roztworu KOH. Mieszanina została schłodzona powoli do temperatury 30°C, następnie została dodany PEG, inicjator – APS i czynnik sieciujący NMBA. Po polimeryzacji i wysuszeniu próbki hydrożelu zostały rozdrobnione do frakcji 0,5-2,0 mm.

Metody

Określenie zdolności pęcznienia hydrożeli: 1g suchego hydrożelu został umieszczony w 500 ml 0,9% roztworu NaCl lub symulowanego płynu ustrojowego (SBF). Zdolność pęcznienia Q (g/g) została obliczona według równania:

$$Q = (W1 - W0) / W0$$

gdzie: $W1$ (g) waga spęcznionego hydrożelu i $W0$ (g) waga suchego hydrożelu [2].

Analizę IR wykonano stosując spektrofotometr FT-IR Biorad TS 165 w zakresie od 3500 do 500 cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Próbki miały postać pastylek prasowanych z KBr.

Wyniki i dyskusja

Wyniki analizy FT-IR

Analizę struktury matrycy polimerowej przeprowadzono za pomocą metody FTIR. Na RYS. 1 przedstawiono widma hydrożeli otrzymane z kwasu akrylowego i PEG. O wbudowaniu się AAc do matrycy polimerowej świadczy pik 1550 cm^{-1} grupy karboksylowej (COO^-), pochodzącej od kwasu akrylowego.

Wpływ temperatury na hydrożele

W celu określenia wrażliwości hydrożeli na temperaturę przeprowadzono pomiary pęcznienia w roztworach o różnych temperaturach. Pomiary przeprowadzono w 0,9% roztworze NaCl w temperaturze 25 i 37°C. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury wzrasta intensywność pęcznienia hydrożeli PAA/PEG. Ponadto, wprowadzenie PEG do struktury PAA znacznie zmieniło zdolność pęcznienia polimeru. Hydrożele, które zawierały PEG wykazywały mniejszą wrażliwość na zmiany temperatury pochłanianego roztworu.

Wpływ pH roztworu na hydrożele

Określono wpływ pH na przebieg pęcznienia hydrożeli PAA/PEG w roztworach buforowych fosforanów. W roztworach o dużej kwasowości kopolimery wykazywały nieznaczne pęcznienie spowodowane powstawaniem wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych i między łańcuchami polimerowymi. Dla pH 4 (słabo kwaśne środowisko), siła wiązań wodorowych była mniejsza i kopolimery mogły zaabsorbować więcej roztworu.

wound dressings. The swelling ratio of these materials may be sensitive to the temperature, pH, or ionic strength of the swelling agent, or even to the presence of a magnetic field or ultraviolet light. The environmentally sensitive behaviour has led to the extensive use of hydrogels in controlled drug delivery systems and in membrane separations, where they can respond to changes in the environment and, thus, regulate drug release or solute diffusion.

Materials and methods

Materials

Acrylic acid (AAc), ammonium persulfate (APS), N,N-methylene-bisacrylamide (NMBA), and KOH were purchased from POCh. Poly(ethylene glycol) (PEG) $M_w=20000$ was obtained from Merck. All chemicals were of analytical grade and used without further purification.

Preparation

PAA/PEG hydrogels were synthesized under microwave irradiation in aqueous solutions. An appropriate amount of monomer acrylic acid was added to the solution containing KOH. The mixture was then cooled slowly until the temperature drop to 30°C and PEG was added. Then an initiator APS and crosslinker NMBA were added. After polymerization the dry hydrogel samples were disintegrated into fraction 0.5-2.0 mm.

Techniques

Determination of water swelling ratio of hydrogel: 1 g of dry hydrogel was put into 500 ml 0.9% NaCl solution or simulated body fluid (SBF). The swelling ratio Q (g/g) was calculated by the equation:

$$Q = (W1 - W0) / W0$$

where: $W1$ (g) was the weight of the swollen hydrogel after swelling equilibrium, and $W0$ (g) was the weight of dry hydrogel [2].

IR spectra were recorded on a Biorad TS 165 FT-IR spectrometer in the wave number range of 3500-500 cm^{-1} at room temperature. The samples were pressed with KBr crystal to pellets for IR measurements.

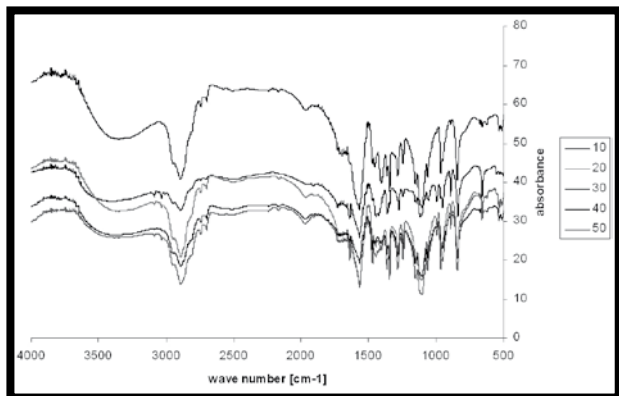
Results and discussion

Results of FTIR analysis

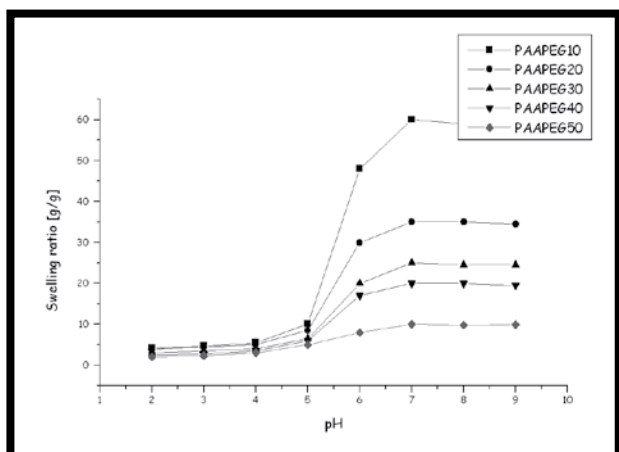
The structures of PAA/PEG hydrogels were analyzed by FTIR. FIG. 1 shows the FTIR spectra of hydrogels prepared from AAc and PEG, respectively. Incorporation of AAc was confirmed by the formation of an additional peak at 1550 cm^{-1} due to stretching vibrations of carboxylic group in acrylic acid segments.

Temperature sensitivity of hydrogels

In order to determine the temperature sensitivity of hydrogels, dynamic swelling measurements were done by gravimetric measurements at different temperatures. Experiments to determine the kinetics of temperature dependent swelling of the hydrogels were performed in the 0.9% NaCl solution at temperature 25 and 37°C. It has been found that with an increase of temperature, the swelling intensity of PAA/PEG hydrogels increases. An introduction of PEG into the structure of PAA leads to the swelling behavior of the hydrogels drastically changing (FIG. 2). The hydrogels that were prepared with PEG are less sensitive to temperature.



RYS. 1. Widma FTIR hydrożeli PAA/PEG.
FIG. 1. FTIR spectra of PAA/PEG hydrogels.

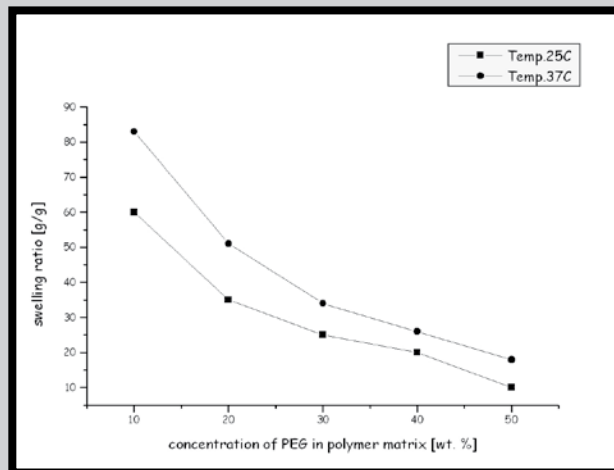


RYS. 3. Wpływ pH roztworu na pęcznienie hydrożeli PAA/PEG.
FIG. 3. Effect of the solution's pH on the swelling ratio of PAA/PEG hydrogels.

Wraz ze wzrostem pH (> 7), zdolność pęcznienia polimerów zwiększa się dzięki ujemnemu ładunkowi grupy $-\text{COO}^-$ i odpychaniu się ujemnie naładowanych łańcuchów polimerowych. Kopolimery o różnej zawartości PEG wykazywały większą zdolność pęcznienia w środowisku o wysokim pH.

Wnioski

W artykule opisano proces syntezy hydrożeli PAA/PEG w polu promieniowania mikrofalowego. Zdolność pęcznienia otrzymanych hydrożeli zwiększa się ze wzrostem pH oraz wzrostem temperatury. Hydrożele PAA/PEG wykazywały odwracalną zdolność pęcznienia w odpowiedzi na zmiany pH. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane hydrożele PAA/PEG mogą stanowić interesujące materiały dla zastosowań biomedycznych, np. jako żele opatrunkowe.



RYS. 2. Przebieg pęcznienia hydrożeli w zależności od temperatury roztworu i zawartości PEG w macierzy polimerowej.
FIG. 2. The dependence of swelling ratio upon temperature of solution and the content of PEG in polymer matrix.

pH-sensitivity of the hydrogels

In this study, pH-sensitivity of the PAA/PEG hydrogels was also investigated in phosphate buffer. FIG.3 represents the variation of the equilibrium swelling ratio of hydrogel PAA/PEG as a function of the pH of the swelling medium at 37°C. While in strong acidic solutions, the copolymers could not be swelled well due to the formation of intra- and intermolecular-hydrogen bonds. When the pH reached 4 (weak acid conditions), hydrogen bond effect is destructed partially, so the graft copolymers could be swelled well. With the increase in pH (> 7), the swelling ratio of the samples increased again due to the formation of $-\text{COO}^-$ and charge repulsion. Copolymers with different compositions were well swollen at high pH environment.

Conclusions

In this study, PAA/PEG hydrogels were prepared under microwave radiation. Equilibrium swelling of the hydrogels increased with an increase in pH and increase in temperature. These hydrogels also showed reversible swelling-deswelling behaviour in response to changes in pH. It was on the basis of obtained results that concluded that the PAA/PEG hydrogels can be considered as a good candidate for biomedical application as e.g. wound dressings.

Piśmiennictwo

References

- [1] A.S. Hoffman, Adv. Drug Deliv. Rev. 43 (2002) 3.
- [2] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Eur. J. Pharm. Biopharm. 50 (2000) 27.
- [3] J. Kopecek, Biomaterials 28 (2007) 5185.
- [4] B. Tyliaszczak, K. Pielichowski, Czas. Tech. Chemia (2007) 159.
- [5] B. Tyliaszczak, K. Pielichowski, J. Polaczek, IXth International Conferences on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Cracow 2007, s. 323.
- [6] F. Brandl, F.N. Sommer, A. Goepferich, Biomaterials 28 (2007) 134.
- [7] B. Tyliaszczak, I. Lorenc, K. Pielichowski, Mod. Polym. Mat. Env. Appl., 3 (2008) 243.

KLAMRY NiTi Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU DO ZESPOLEŃ ZŁAMAŃ WYROSTKA KŁYKCIOWEGO ŻUCHWY

Z. LEKSTON^{1*}, M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA², J. DRUGACZ²,
T. CIEŚLIK²

¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLSKA

² SUM, KLINIKA CHIRURGII CZASZKOWO-SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ,
40-027 KATOWICE, FRANCUSKA 20/2, POLSKA

* E-MAIL: ZLEKSTON@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 54-57]

Wstęp

Stopy NiTi są używane w medycznych zastosowaniach z powodu ich dobrych własności mechanicznych, wysokiej odporności korozyjnej, biokompatybilności jak również własności pamięci kształtu i supersprężystości. [1-3]. Efekty pamięci kształtu są związane z odwracalną przemianą martenzytyczną pomiędzy wysokotemperaturową fazą macierzystą i niskotemperaturową fazą martenzytyczną. W medycznych zastosowaniach używane są dwa rodzaje pamięci kształtu. Pierwszym jest "jednokierunkowy efekt pamięci kształtu", kiedy urządzenie jest ochłodzone do martenzytycznego stanu i zdeformowane. Podczas następnego grzania, przy ponownym formowaniu austenitu, materiał "pamięta" swój wyjściowy kształt. Ten efekt jest klinicznie używany do zespożeń złamań kości. Drugi efekt, "superprężystość" bazuje na formowaniu martenzytu indukowanego naprężeniami w kierunku działających naprężeń podczas zewnętrznego obciążania, który przemienia się z powrotem w austenit po odciążeniu i materiał odzyskuje swój pierwotny kształt. Supersprężystość jest używana w stentach, drutach ortodontycznych, drutach służących jako przewodniki i narzędziach chirurgicznych [4]. Kompresyjne klamry z pamięcią kształtu są szeroko używane jako implanty do wewnętrznej stabilizacji złamań kości [3-5]. Obecnie użycie klamer z pamięcią kształtu do fiksacji kości jest rekomendowane szczególnie do zespożeń złamań drobnych kości szkieletu i w chirurgii szczękowo-twarzowej [6-9].

Ta praca dotyczy wyników wstępnych badań klinicznych uzyskanych podczas użycia klamer pamięciowych NiTi do zespożeń złamań wyrostka kłykciowego żuchwy.

Materiał i metody

W tych badaniach wykorzystano supersprężyste druty NiTi o składzie chemicznym Ti-50.8 at.%Ni i średnicach pomiędzy 1.0 i 1.5 mm firmy Euroflex GmbH. Dla uzyskania drutów z temperaturą odzysku kształtu poniżej temperatury ciała człowieka zastosowano obróbkę cieplną w atmosferze argonu w różnych temperaturach 400, 500, 600 i 700°C w czasie 15 minut. Przemiany fazowe i ich temperatury charakterystyczne mierzono kalorymetrem DSC-7 firmy Perkin Elmer podczas chłodzenia i nagrzewania próbek w zakresie temperatur -100÷+60°C. Temperatury i kąt odzysku kształtu drutów deformowanych w martenzytycznym stanie po ochłodzeniu w parach ciekłego azotu mierzono podczas nagrzewania wg testu ASTM 2082-01. Siły ścisnąjące klamer mierzono przy użyciu cyfrowego miernika sił FG-5000A.

NiTi SHAPE MEMORY STAPLES FOR MANDIBULAR CONDYLE FRACTURES JOINING

Z. LEKSTON^{1*}, M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA², J. DRUGACZ²,
T. CIEŚLIK²

¹ UNIVERSITY OF SILESIA,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
12, BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

² SILESIAN MEDICAL UNIVERSITY,
DEPARTMENT OF SKULL AND MAXILLOFACIAL SURGERY,
20/2, FRANCUSKA STR., 40-027 KATOWICE, POLAND

* E-MAIL: ZLEKSTON@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 54-57]

Introduction

The NiTi shape memory alloys find use in medical applications due to their good mechanical properties, high corrosion resistance, biocompatibility as well as shape memory and superelasticity [1-3]. Shape memory effects are based on a reversible phase transformation between the high-temperature parent phase (austenite) and the low-temperature (martensite) phase. In medical applications two kinds of shape memory effects are preferentially used. Firstly, a "one-way shape memory effect" which takes place when a device is cooled down to its martensitic state and deformed. Upon subsequent heating, the material "remembers" its initial shape by forming the austenite phase again. This effect is clinically used for joining bone fractures. Secondly, "superelasticity" based on the formation of stress-induced martensite during external loading which transforms back into austenite after unloading and the material recovers its previous shape. Superelasticity is used in stents, orthodontic wires, guidewires and surgical instruments [4]. Shape memory compression staples are widely used as implants for internal stabilization of bone fractures [3-5]. Now the use of shape memory staples is recommended particularly for small bones fractures of the skeletal system and in cranio-maxillofacial surgery [6-9].

This paper deals with the preliminary clinical results obtained for joining fractures of the mandibular condyle by using shape memory NiTi staples.

Material and methods

Superelastic NiTi wire from the Euroflex GmbH with the chemical composition Ti-50.8 at.%Ni of diameters between 1.0 and 1.5 mm was used in this investigation. Annealing in argon atmosphere at different temperatures 400, 500, 600 and 700°C for 15 minutes was used to select the wires with the recovery temperature below the human body temperature. Phase transitions and their characteristic temperatures were measured by DSC-7 Perkin Elmer calorimeter during cooling and heating in the temperature range -100÷+60°C. The temperature and the shape recovery angle of the wires deformed in the martensitic state after cooling in liquid nitrogen vapour were measured during heating with the ASTM 2082-01 test. Compression forces of the staples were measured with a digital force gauge FG-5000A.

Wyniki i dyskusja

Dostarczone druty NiTi wykazywały bardzo dobrą supersprężystość. Krzywe deformacji tych drutów z charakterystycznymi pętlami supersprężystości zarejestrowane podczas obciążania i odciążania w testach trójpunktowego zginania przedstawiono na RYS. 1. Druty w stanie dostarczenia miały niskie temperatury odzysku kształtu przedstawione na RYS. 2. Korekta temperatur charakterystycznych przemian w tym stopie jest możliwa poprzez dobór odpowiedniej przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej. Po obróbce rekrytalizacyjnej drutów przeciąganych na zimno, temperatury odzysku kształtu podniosły się do pożądanej temperatury około 30°C, w pobliżu temperatury ludzkiego ciała, co pokazano na krzywych DSC w pracy [8] i na RYS. 3. Kompresyjne klamry do zespołów złamań wyrostka kłykciowego żuchwy mogą być wykonane z drutów o średnicach od 1,2 do 1,5 mm. Klamry mają proste przęsła o długościach 12 do 20 mm i końcówki od 4 do 6 mm podgięte do kątów 60 do 45°. Klamry o różnych rozmiarach, które mogą być wybrane do różnych typów złamań wyrostka kłykciowego żuchwy wykonane z drutu o średnicy 1,3 mm przedstawiono na RYS. 4.

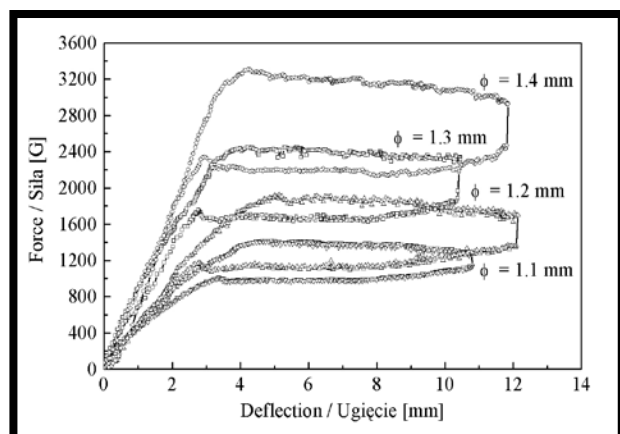
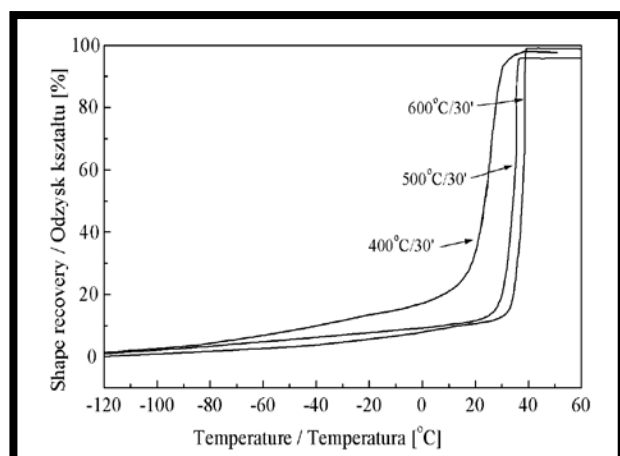


FIG. 1. Supersprężystość drutów zarejestrowana w trójpunktowych testach zginania drutów podczas obciążania i odciążania.

FIG. 1. Superelasticity of wires recorded in three point bending tests during loading and unloading.



RYS. 3. Podwyższenie temperatur odzysku kształtu po wyżarzaniu rekrytalizującym w temperaturze 500°C w czasie 15 minut.

FIG. 3. The increase in shape recovery temperature to near human body temperature after recrystallization annealing at 500°C for 15 minutes.

Results and discussion

Delivered NiTi wire displays very good superelasticity. Deformation curves of these wires with characteristic superelasticity loops recorded during loading and unloading in a three point bending test are shown in FIG. 1. The wires in their state of delivery have low shape recovery temperature, which is shown in FIG. 2. The correction of characteristic transition temperatures of this alloy is possible by selection of a suitable processing and heat treatment. After recrystallization treatment of cold drawn wires the shape recovery temperature rises to a desired temperature to near human body temperature what is shown on the DSC curves in paper [8] and in FIG. 3. Compression staples for joining mandibular condyle fractures can be made from wires with the diameter from 1.2 to 1.5 mm. They have a straight span which is 12 to 20 mm long and legs of 4 to 6 mm which are bent at the angle of 60 to 45°. Staples of different sizes which can be selected for different types of fractures and the forces of staples with various length of span prepared from wire with diameters 1.3 mm are shown in FIG. 4.

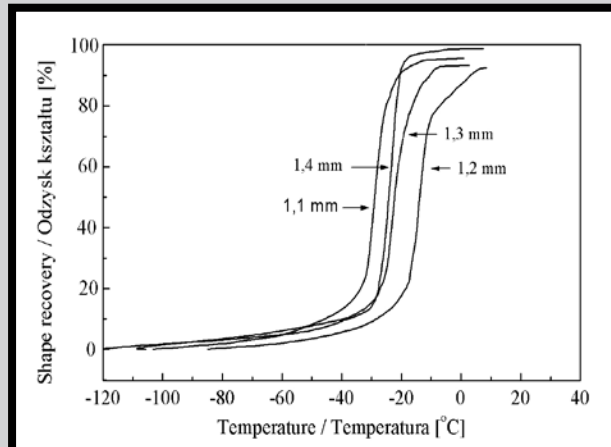
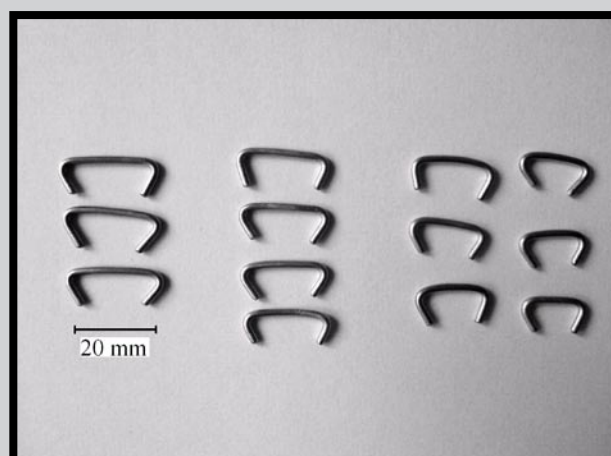


FIG. 2. Krzywe odzysku kształtu dostarczonych drutów o różnych średnicach.

FIG. 2. Shape recovery curves of delivered wires with different diameters.



RYS. 4. Klamry NiTi z pamięcią kształtu do zespołów złamań wyrostka kłykciowego żuchwy.

FIG. 4. Shape memory staples for fixation of mandibular condyle fractures.

Sily ściskające prototypowych klamer z pamięcią kształtu mierzono na stanowisku pomiarowym wyposażonym w cyfrowy miernik sił przedstawionym na RYS. 5. Klamry z pamięcią kształtu po wyżarzaniu w temperaturze 500°C w czasie 15 minut z odgiętych w stanie martenzytycznym końcówkami do kąta 90° podczas ogrzewania do 37°C osiągały po dwóch minutach siły około 30N. Zespoleńie pojedynczą kłamerą zapewniające najkorzystniejszy rozkład naprężeń i odkształceń zaproponowane na podstawie wyników symulacji metodą elementów skończonych [9] pokazano na modelu akrylowym złamania wyrostka kłykiowego żuchwy (RYS. 6). Na modelu (RYS. 7) pokazano możliwość przemieszczenia wyrostka z powodu silnego oddziaływania mięśni twarzowych. Stwierdzono, że lepszą stabilizację złamania wyrostka kłykiowego żuchwy zapewniają dwie równoległe ułożone klamry pamięciowe pokazane na modelu (RYS. 8).

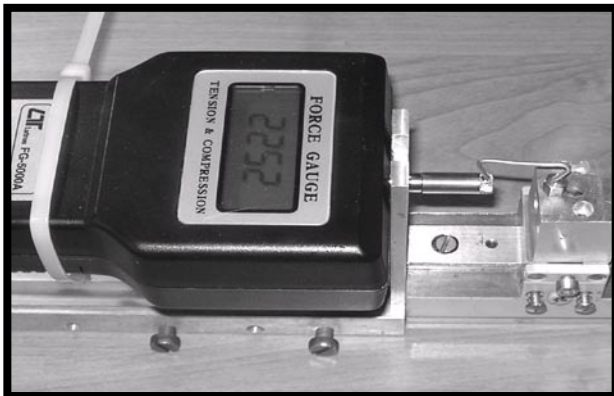
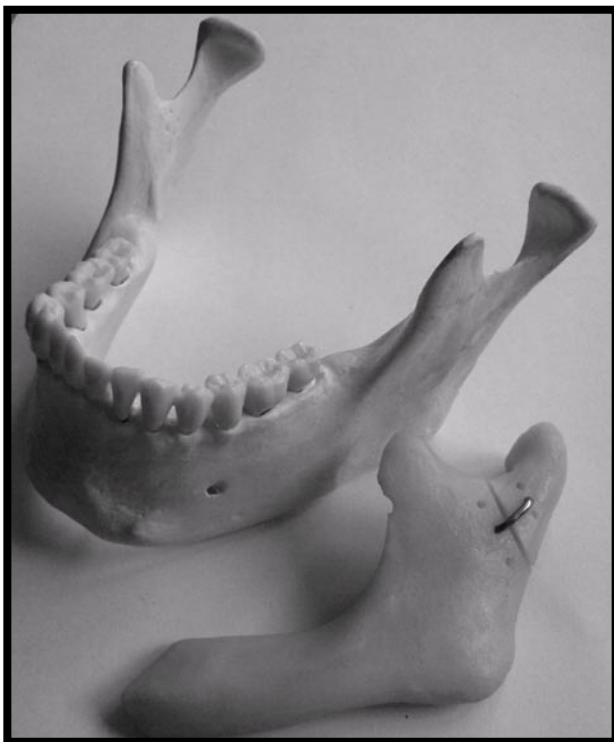


FIG. 5. Pomiar siły kompresji klamry z pamięcią kształtu przy użyciu cyfrowego miernika siły.
FIG. 5. Measurement of compression force of a shape memory staple by using a digital force gauge.

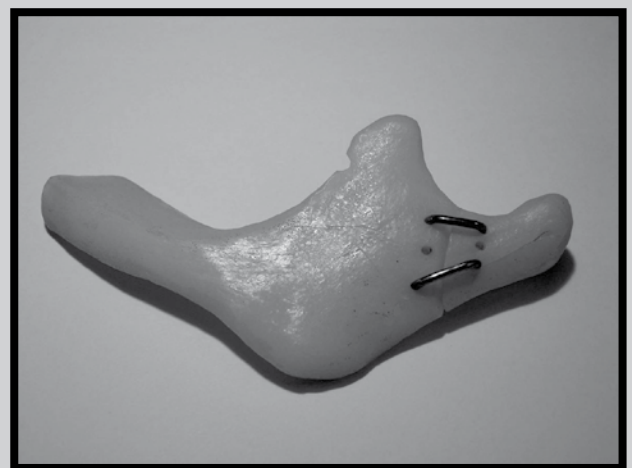


RYS. 6. Model żuchwy i złamanie wyrostka żuchwy zespoleone pojedynczą kłamerą NiTi z pamięcią kształtu.
FIG. 6. Mandible model and mandibular subcondyle fracture fixed with a single NiTi shape memory staple.

Compression forces of prototype shape memory staples were measured on the measuring point equipped with a digital force gauge, which is shown in FIG. 5. Shape memory staples after annealing at 500°C for 15 minutes with the legs straightened to 90° in the martensitic state, during heating to 37°C reach, after two minutes, the force value of about 30N. A single staple connection that provides the most favourable stress-strain disposition proposed on the basis of the results of a finite element simulation [9] is shown on the acrylic model of fixing the mandibular condyle fracture (FIG. 6). After connection with a single staple the displacement of a fractured mandibular condyle due to strong interaction of facial muscles is possible, which is shown in the model (FIG. 7). It has been discovered that a better stability of the fixation of a mandibular condyle fracture is secured by two parallel shape memory staples shown in the model (FIG. 8).

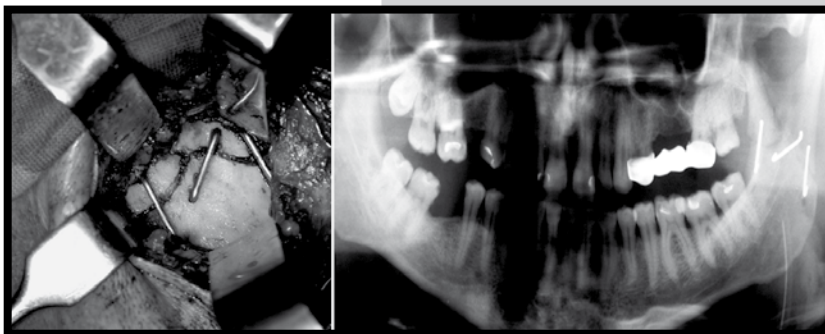


RYS. 7. Możliwość przemieszczenia fragmentu kości po zespoleniu niskiego złamania kłykiowego żuchwy pojedynczą kłamerą z pamięcią kształtu.
FIG. 7. Possibility of displacement of a bone fragment after fixation of a low mandibular condyle fracture with a single shape memory staple.



RYS. 8. Model stabilnego zespoleńia złamań dwoma kłamrami NiTi z pamięcią kształtu.
FIG. 8. Model of a stable fracture fixation with two NiTi shape memory staples.

Podczas operacji, po odsłonięciu złamania, fragmenty kości były ustawiane w prawidłowym, anatomicznym położeniu. W kościach z obu stron złamania wiercono rozetkowym wiertłem otwory do głębokości około 5 mm, w odległości przymierzonej przy użyciu wzorca wykonanego ze stali implantacyjnej identycznego z kłami po wyprostowaniu końcówek. Ponieważ w temperaturze pokojowej pamięciowe kłamy mają podgięte końcówki do kąta około 60°, przed włożeniem kłamy w wywiercone otwory w kości końcówki muszą być odgięte do kształtu kłamy wzorcowej. Odgięcie kłamy z pamięcią kształtu musi być wykonane w niskiej temperaturze, co jest możliwe po ochłodzeniu kłamy w wysterylizowanej oziębionej soli fizjologicznej lub po oziębieniu w ciekłym azocie. O wiele łatwiej jest wprowadzić kłamy supersprężyste, które mogą być mechanicznie odgięte w temperaturze pokojowej przy użyciu rozwierających szczypiec i implantowane w wywiercone w kościach otwory. Poniżej przedstawiono zespolenia złamań wyrostka kłykciowego żuchwy z użyciem klamer NiTi z pamięcią kształtu (RYS. 9 i 10).



RYS. 9. Zespolenie złamań wyrostka kłykciowego żuchwy kłami NiTi z pamięcią kształtu.

FIG. 9. Fixation of mandibular condyle fractures with the use of NiTi shape memory staples.

RYS. 10. Panoramiczny radiogram po zespoleniu złamań wyrostka kłykciowego żuchwy kłami pamięciowymi.

FIG. 10. A panoramic radiograph after fixation of mandibular condyle fractures.

During the operation, after uncovering the fracture, the bone fragments were set in the anatomically correct position. In the bones on both sides of the fracture the holes were drilled using a rosette drill to the depth of approximately 5mm in a distance of templet stainless steel staple identical to the shape-memory staple after straightening of its ends. Because

at room temperature shape memory staples have their ends bent at an angle of approximately 60°, before inserting a staple into the drilled holes in the bone the ends must be bent to the templet staple. The bending of shape memory staples must be performed at a low temperature, which is possible after cooling the staple in sterilized iced saline or after cooling in liquid nitrogen. It is much easier to insert superelastic staples which may be mechanically opened at a room temperature with a pincer and implanted into the drilled bone holes [9]. Below is shown the fixation of mandibular condyle fractures with the use of shape memory staples (FIG. 9,10).

Wnioski

Kłamy NiTi, które odzyskują pożądany kształt pod wpływem ciepła ludzkiego ciała mogą być wykonane z dostarczonych drutów po wyżarzaniu w temperaturze od 400 do 500°C w czasie 15 do 30 minut.

- Użycie klamer z pamięcią kształtu zamiast tytanowych płytek i śrub jest łatwiejsze i skraca czas operacji.
- Kłamy z drutów o małych średnicach mogą być użyte do zespolenia złamań kości jako kłamy supersprężyste, które po mechanicznym odgięciu przy użyciu szczypiec w temperaturze pokojowej mogą być łatwo włożone w wywiercone otwory w kości.

Podziękowania

Autorzy dziękują Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowe wsparcie w ramach projektu: NN 507 4587 33.

Conclusions

NiTi staples which recover desired shape under the influence of the human body heat can be prepared from delivered wires after annealing in the temperature range from 400 to 500°C for 15 to 30 minutes.

- The use of shape memory staples instead of titanium plates and screws is easier and shortens the operation time.
- Staples from the wire of a small diameter can be used for joining bone fractures as superelastic staples which may be mechanically opened at a room temperature with a pincer and inserted into the drilled bone holes.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministry of Science and Higher Education for financial support into the frame of the project: NN 507 4587 33.

Piśmiennictwo

- [1] D. Mantovani., Shape Memory Alloys: Properties and Biomedical Applications. JOM 52 (10) (2000) 36-44.
- [2] K. Dai, Y. Chu., Studies and Applications of NiTi Shape Memory Alloys in the Medical Field in China. Bio-Medical Materials and Engineering 6 (1996) 233-240.
- [3] Y. Chu, K. Dai, M. Zhu, X. Mi., Medical Application of NiTi Shape Memory Alloy in China. Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Materials held in Kanazawa, Japan (1999). Materials Science Forum 327-328 (2000) 55-62.
- [4] L. Krone, J. Mentz, M. Bram et al. The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterials on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour. Adv. Eng. Materials 7 (7) (2005) 613-619.

References

- [5] W. Y. Ip, C. H. Cheng, S. Cheung, P. H. Ho., Potential Use of NiTi Implant for Intra-Articular Fracture of Phalanx. European Cells and Materials, vol. 1 (2001) 63-69.
- [6] J. Musialek, P. Filip, J. Nieslanik., Titanium-Nickel Shape Memory Clamps in Small Bone Surgery. Arch. Orthop. Trauma Surg. 117 (1998) 341-344.
- [7] J. Drugacz, Z. Lekston, H. Morawiec, K. Januszewski., Use of TiNiCo Shape Memory Staples in the Surgical Treatment of Mandibular Fractures. J. Oral Maxillofacial Surgery 53 (1995) 665-701.
- [8] Z. Lekston, M. Jędrusik-Pawłowska, J. Drugacz., Structure and Properties of NiTi Wires Used for the Preparation of Prototype Staples for Joining Mandibular Condyle Fractures. Medical Journal, 64 (2007) 1-5.
- [9] M. Jędrusik-Pawłowska, M. Kromka, Z. Lekston, G. Milewski, J. Drugacz., Dent. Med. Prob. 44 (4) (2007) 449-455.

ZACISKI Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU DO ZESPOLEŃ JELIT

H. MORAWIEC^{1*}, Z. LEKSTON¹, P. LAMPE², K. KUŚNIERZ²,
D. ZHAVORONKOV²

¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
40-007 KATOWICE, UL. BANKOWA 12

² ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,
KLINIKA CHIRURGII PRZEWODU POKARMOWEGO,
40-752 KATOWICE, UL. MEDYKÓW 14

* E-MAIL: MORAWIEC@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 58-60]

Wprowadzenie

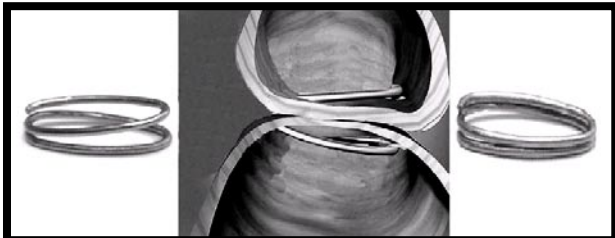
Od blisko stu lat chirurdzy czynią wysiłki nad wprowadzeniem urządzeń umożliwiających przeprowadzenie skutecznej i szybkiej operacji anastomozy przy równoczesnym obniżeniu jej kosztu. Rozwój tego rodzaju urządzeń służących do chirurgicznego łączenia jelit opisano w pracy Aggarwal'a i Darzi [1]. Aktualna, rutynowa praktyka tych zabiegów polega na stosowaniu trwałych złązek i biodegradowalnych urządzeń. W poszukiwaniu nowych rozwiązań łączenia jelit zaczęto w ramach badań klinicznych stosować kompresyjne zaciski oparte na wykorzystaniu efektu pamięci kształtu [2-5].

Celem prezentowanych badań było opracowanie technologii wytwarzania zacisków ze stopów nikiel-tytan z precyzyjną temperaturą przemiany martenzytycznej i odpowiednią siłą kompresji, które powinny spełniać wymagania w klinicznym zastosowaniu w procedurach zespolenia jelitowych.

Metoda i materiał badań

Kompresyjny zacisk do anastomozy jelit (CAC – compression anastomosis clip) jest urządzeniem w postaci dwuzwojowego pierścienia o kształcie elipsy wykonanego ze stopu niklowo-tytanowego z pamięcią kształtu. Zacisk CAC działający w oparciu o jednokierunkowy efekt pamięci kształtu przedstawiono schematycznie na RYS. 1.

W stanie martenzytycznym uzyskanym przez ochłodzenie poniżej temperatury M_f (około 0°C) zwoje pierścienia są otwierane do kąta około 30 do 40° i każdy zwoj jest wprowadzany przez nacięcia w każdej pętli zespolanego jelita. Procedurę wprowadzania zacisku do jelit i jego początkowy i końcowy kształt pokazano na RYS. 2.



RYS. 2. Ilustracja procedury zespolania jelit przy użyciu zacisku z pamięcią kształtu.

FIG. 2. Illustration of the bowels anastomosis procedure by means of shape memory clip.

Podczas odwrotnej przemiany martenzytycznej przez ogrzanie pierścienia ciepłem ciała pacjenta dwa zwoje zaciskają się i wywierają nacisk na łączone ścianki jelita. Ciągła kompresja ścianek jelita zaciśniętych przez klips doprowadza do martwicy tkanek w ciągu 5 do 10 dni.

SHAPE MEMORY-CLIPS FOR COLONIC ANASTOMOSIS

H. MORAWIEC^{1*}, Z. LEKSTON¹, P. LAMPE², K. KUŚNIERZ²,
D. ZHAVORONKOV²

¹ UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
12, BANKOWA STR. 40-007 KATOWICE, POLAND

² MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA,
DEPARTMENT OF GASTROINTESTINAL SURGERY,
14, MEDYKÓW STR., 40-752 KATOWICE, POLAND

* E-MAIL: MORAWIEC@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 58-60]

Introduction

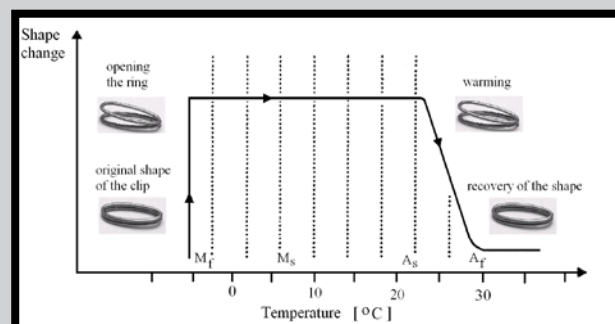
Since a century surgeons have attempted to produce a device to perform a competent anastomosis both quickly and cost effectively. The development of the surgical stapling devices is described by Aggarwal and Darzi [1].

Current, routine surgery practice deals with using permanent staples and biodegradable devices. In the search for new surgical devices to perform anastomoses in gastrointestinal tract, a new method based on compression clip with shape memory effect was studied and described in [2-5].

The aim of present studies was to find out the technology of clips formation with a precise martensite transformation temperature and compression force which should fulfil the requirements for clinical application in anastomosis of gastrointestinal procedure.

Methods and materials

The compression anastomosis clip (CAC) is an elliptic shape double-coil ring device produced from nickel-titanium shape memory alloy. The CAC works basing on the one-way shape memory effect as illustrated on FIG. 1.



RYS. 1. Schemat jednokierunkowego efektu pamięci kształtu zastosowanego w zacisku do anastomozy jelit.

FIG. 1. The scheme of one-way shape memory effect applied to the CAC procedure.

In the martensite state achieved by cooling below M_f temperature (about 0°C) the coils of the ring are open to an angle of 30 to 40° and each coil of the ring is inserted through two incisions into one of the intestinal loops to be anastomosed. The procedure of inserting the clips into the bowels as well as its initial and final shape is shown on FIG. 2.

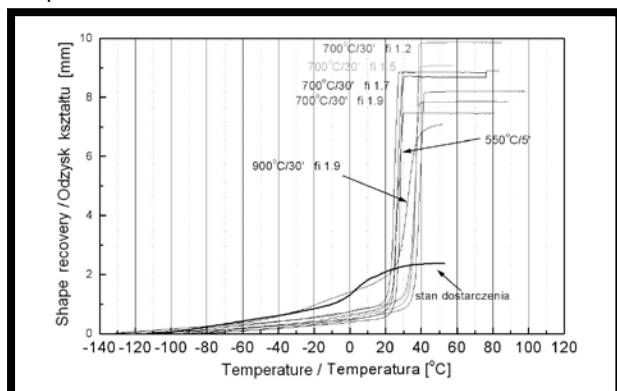
During the reverse martensitic transformation by warming the ring by body heat the two coils join together and create the compressive force on the connected bowel walls. The continuous compression of the bowel walls entrapped by the

Następnie zacisk jest oderwany od tkanek i wydany ze stolcem. Nowa, naturalna blizna tkankowa tworzy się w czasie, gdy następuje martwica zaciśniętych tkanek i w rezultacie uzyskuje się jednolite, całkowite zespolenie jelita.

Badania przeprowadzono na drutach stopu z 50,7%at. Ni – reszta Ti, dostarczonego przez firmę SMATEC (Belgia). Druty były obrabiane cieplnie dla osiągnięcia temperatury M_f poniżej 0°C i $A_c < 30^\circ\text{C}$. Kompresja zacisku następowała pod wpływem ciepła ciała pacjenta.

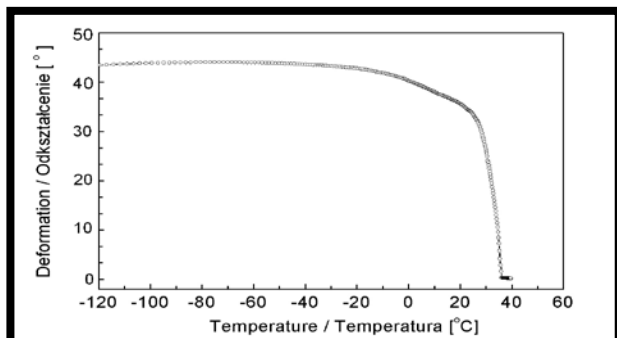
Wyniki badań

Komercyjnie dostarczone druty wymagały przeprowadzenia obróbki cieplnej, która umożliwiła uzyskanie potrzebnych temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Badania DSC wykazały, że wyżarzanie w 700°C zapewnia odwracalną przemianę $B2 \leftrightarrow B19'$, podczas gdy wyżarzanie w temperaturze 550°C powoduje, że przemiana zachodzi z udziałem romboedrycznej fazy R. Na RYS. 3 przedstawiono zmiany odzysku kształtu w funkcji temperatury dla drutów o różnych średnicach. Biorąc zatem po uwagę wyniki DSC bardziej korzystne jest wyżarzanie w temperaturze 700°C .



RYS. 3. Odzysk kształtu drutów w stanie wyjściowym i po różnej obróbce cieplnej.

FIG. 3. Shape recovery of the wires in the initial state and after different heat treatment.



RYS. 4. Krzywa odzysku kształtu zacisku CAC.

FIG. 4. Shape recovery of a clip.

Na RYS. 4 przedstawiono krzywą odzysku kształtu przygotowanego zacisku. Wielkość siły kompresji zacisku może być zmieniana w przedziale pomiędzy $400 \div 1400\text{G}$ w procesie jego kształtowania. Przed sterylizacją radiacyjną powierzchnia zacisków jest pasywowana w autoklawie w temperaturze 134°C w czasie 30 minut dla poprawienia ich biokompatybilności. Pierwsze testowanie zacisków przeprowadzone na jelitach świni przedstawione na fotografii (RYS. 5) umożliwiło drugi etap badań związany z ich klinicznym zastosowaniem (RYS. 6).

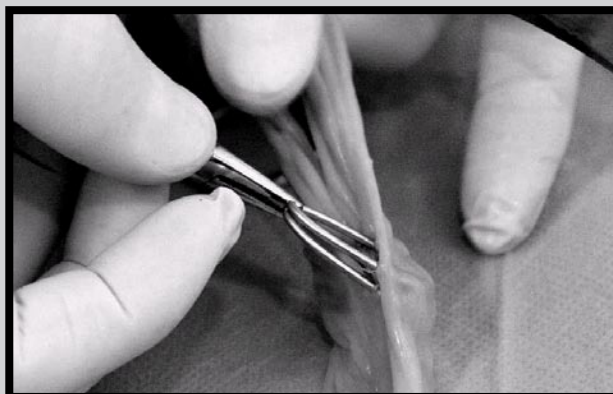
clip leads to necrosis within 5 to 10 days. The two coils of the device detaches itself and is expelled with the feces. A new natural tissue scar is formed during the necrotic perimeter, resulting in a uniform perfectly anastomosis.

The studies were carried out on wires of an alloy with 50.7% Ni – balance Ti, supplied by SMATEC company (Belgium). The wires were heat treated to achieve the M_s temperature below 0°C and $A_c < 30^\circ\text{C}$. The compression of the device was achieved by using the body heat of the patient.

Results

The commercial supplied wires required undergoing a heat treatment which allows to obtain the needed characteristic temperatures of the martensitic transformations. The DSC studies have shown that the annealing at 700°C ensures the reversible transformation $B2 \leftrightarrow B19'$, whereas the annealing at 550°C causes that the transformation occur through the R-phase transition. FIG. 3 shows the shape recovery versus temperature for wires of different diameter. Thus, taking into account DSC results – more favourable is the annealing at 700°C .

FIG. 4 shows the shape of recovery curve for a formed clip. The compression of clip can be varied by formation procedure in the range between $400 \div 1400\text{G}$. Before the sterilization by irradiation, the surface of the clips requires passivation into an autoclave at 134°C for 30 minute in order to improve their biocompatibility. The first testing of the clips were carried out on pig bowels as seen on FIG. 5, and allowed the second step – their clinical applications as shown on FIG. 6.



RYS. 5. Testowanie klipsów z pamięcią kształtu na jelitach świni.

FIG. 5. Testing the shape memory clips on pigs bowels.



RYS. 6. Kliniczne zastosowanie CAC w zespoleniach jelit.

FIG. 6. Clinical application of CAC for joining bowels.

Badania kliniczne wykazały, że klipsy z pamięcią kształtu w zespoleniach jelit są łatwe w zastosowaniu i skracają czas zabiegu oraz redukują koszty operacji.

Podziękowania

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu: R 0801601.

Piśmiennictwo

- [1] Aggarwal R., Darzi A., Compression Anastomoses Revisited. Journal of American College of Surgeons 201 (6) (2005) 965-971.
- [2] Nudelman I.L., Fuko V., Morgenstern S., et al. Gastrointestinal anastomosis with the nickel-titanium double ring. World J. Surg. 24 (2000) 874-877.
- [3] Giunter V. E., et al. Nikielid Titana – medycynski materiał nowego pokolenia. Tomsk 2006.

Conclusions

The clinical studies show that the shape-memory clips for CAC are easy to apply, shorten the time and reduce the cost of operation.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministry of Science and High Education for financial support into the frame of the project: R 0801601.

References

- [4] Nudelman I.L., Fuko V., Graif F., Lelcuk S., Colonic anastomosis with the nickel-titanium temperature-dependent memory-shape device. Amer. J. Surg. 183 (6) (2002) 697-701.
- [5] Nudelman I.L., Fuko V., Waserberg N., Niv Y., Rubin M., Szold A., Lelcuk S., Colonic anastomosis performed with a memory-shaped device. Amer. J. Surg. 190 (2005) 434-438.

BADANIA WSTĘPNE NAD DOBREM MATERIAŁÓW BIODEGRADOWALNYCH NA STENT NACZYNIOWY

MAGDALENA BARTKOWIAK^{1*}, ROMUALD BĘDZIŃSKI¹, JAN CHŁOPEK², JAROSŁAW FILIPIAK¹

¹ POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ I MECHANIKI EKSPERYMENTALNEJ, UL. ŁUKASIEWICZA 7/9, 50-371 WROCŁAW, POLSKA

² AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AL. MICKIEWICZA 30, 30-095 KRAKÓW, POLSKA

* E-MAIL: MAGDALENA.BARTKOWIAK@STUDENT.PWR.WROC.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 60-62]

Wstęp

Nowoczesne konstrukcje stentów naczyniowych wykonuje się ze stopów stali austenitycznych, często pokrytych substancjami leczniczymi, lecz ze względu na brak skutecznych metod zapobiegających komplikacjom związanym z ich stosowaniem, korzystne wydaje się zastosowanie implantów czasowych, ulegających resorpcji. Celem pracy było określenie optymalnych pod względem konstrukcyjnym własności mechanicznych materiału biodegradowalnego z uwzględnieniem charakterystyk odkształcalności naczynia tętniczego. Przeprowadzono badania wytrzymałościowe tętnic wieńcowych oraz kompozytów polimerowych na bazie kwasu mlekowego i glikolowego pod kątem możliwości stworzenia funkcjonalnego implantu naczyniowego.

Materiały i metody

Materiał biologiczny obejmował ludzkie oraz świńskie tętnice wieńcowe pozyskane z preparatów sekcyjnych oraz podczas uboju młodych zwierząt hodowlanych. Testy prowadzono w dniu pobrania uwzględniając obwodowy i wzdłużny kierunek preparacji. Badania mechaniczne kompozytów polimerowych prowadzono na kształtkach w formie wiose-

SELECTION OF THE BIODEGRADABLE STENT MATERIALS – PRELIMINARY RESEARCH

MAGDALENA BARTKOWIAK^{1*}, ROMUALD BĘDZIŃSKI¹, JAN CHŁOPEK², JAROSŁAW FILIPIAK¹

¹ WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND EXPERIMENTAL MECHANICS, 7/9, ŁUKASIEWICZA STR., 50-371 WROCLAW, POLAND

² AGH-UST, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, 30, MICKIEWICZA AV., 30-095 KRAKOW, POLAND

* E-MAIL: MAGDALENA.BARTKOWIAK@STUDENT.PWR.WROC.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 60-62]

Introduction

Modern stent constructions are made of stainless steel, often covered with therapeutic substances, but regarding lack of methods that prevent caused side effects, use of temporary implants capable to degrade after certain time could be beneficial. The main aim of the study was to determine optimal mechanical properties of constructional biodegradable material, considering coronary vessels strain characteristics. Mechanical testing of coronary arteries and lactic/glycolic acid composite materials were performed to analyze capability of designing functional vascular implant.

Materials and methods

Biological material included human and porcine coronary arteries harvested during autopsy, and young breeding animals slaughter. Tests were performed on the day of harvesting, on specimens that were cut out in two directions: transverse and longitudinal. Mechanical testing of polymer composites were carried out on paddle-shaped samples and thin films made by casting method with methylene chloride (CH₂Cl₂) as a solvent. Poly(lactide-co-glycolide) (PGLA; PLA:PGA-83:17) and poly(D,L-lactide) (PL(DL)A)

tek oraz na próbkach w formie błonek uzyskanych metodą odlewania z roztworu na mokro przy zastosowaniu dichlormetanu (CH_2Cl_2) jako rozpuszczalnika. Materiał obejmował poli(laktydo-ko-glikolid) (PGLA; PLA:PGA – 83:17) i poli(d,l-laktyd) (PL(DL)A) wytworzone w Centrum Chemii Polimerów PAN (Zabrze) oraz poli(d,l-laktydo-ko-glikolid) (PDLGA) z oferty Boehringer Ingelheim (Niemcy) (PDLA; PGA – 75:25(RESOMER® RG 755S), 51:49(RESOMER® RG504H)). Drugą grupę stanowiły PGLA oraz PL(DL)A zmodyfikowane włóknami alginianowymi, włóknami węglowymi (CF), hydroksyapatytem (HAP), kwasem asparaginowym (ASP), cząsteczkami tenocyklidyny (TCP), włóknami PAN oraz alginianem sodu (NaAlg). Pomiarów prowadzono na maszynach wytrzymałościowych MTS Mini Bionix 858, MTS Synergie 100 oraz Zwick 1435 w laboratoriach Zakładu Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej Politechniki Wrocławskiej oraz Katedry Biomateriałów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Wyniki

Wartość maksymalnych odkształceń oraz przenoszonych sił jest dla tętnic wieńcowych wyższa obwodowo, zgodnie z głównym kierunkiem obciążeń fizjologicznych (TAB. 1). Wyższa sztywność oraz obniżona wytrzymałość i zdolność przenoszenia większych obciążeń dla tkanek ludzkich wynika z czynników takich jak patologie oraz wiek. Ze względu na analogiczny przebieg charakterystyk odkształceniowo – naprężeniowych dla tkanek ludzkich oraz świńskich przyjęto, iż modelem zwierzęcym można przybliżyć można przybliżyć zachowanie niezmienną patologicznie tętnicy ludzkiej. Uwzględniając fakt, iż ściana naczynia podczas implantacji stentu odkształca się przede wszystkim obwodowo, w dalszych rozważaniach za modelowe przyjęto własności tkanki tętniczej wyznaczone dla świńskich próbek poprzecznych.

TABELA 1. Wytrzymałość mechaniczna (σ), umowny moduł sprężystości podłużnej (E) i odkształcalność (ϵ) ludzkiej oraz zwierzęcej tętnicy wieńcowej dla dwóch kierunków preparacji.

TABLE 1. Tensile strength (σ), conventional Young modulus (E) and maximum strain (ϵ) for human and porcine coronary arteries.

	Człowiek Human	Świnia Pig	Świnia Pig
Orientacja próbek Sample orientation	Podłużna Longitudinal	Podłużna Longitudinal	Poprzeczna Transverse
E [MPa]	1,60 ± 0,65	1,47 ± 0,64	3,19 ± 1,22
σ [MPa]	0,19 ± 0,06	0,36 ± 0,14	0,89 ± 0,38
ϵ	0,23 ± 0,14	0,52 ± 0,18	0,86 ± 0,27

W TABELI 2 przedstawiono rezultaty uzyskane dla badanych kompozytów polimerowych. Spośród badanych materiałów, najbardziej odkształcalnymi (37-46%) są PDLGA 75/25 i PDLGA 51/49, przy naprężeniach zrywających mniejszych niż 3MPa. Pięciokrotnie wyższą wytrzymałością mechaniczną cechuje się PGLA 83/17 jednak stopień odkształcalności nie przekracza 4%. Modyfikacja jednokierunkowo ułożonymi włóknami alginianowymi powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie o 41% oraz wzrost odkształceń o ponad 60% dla włókien dłuższych.

were prepared at the Center of Polymer Chemistry in Zabrze (Poland). Poly(d,l-lactide-co-glycolide) (PDLGA) copolymers were obtained from Boehringer Ingelheim (Germany) (PDLA:PGA – 75:25(RESOMER® RG 755S), 51:49(RESOMER® RG504H)). Test included also PGLA and PL(DL)A materials, modified with alginate fibers, carbon fibers(CF), hydroksyapatite (HAP), aspartic acid (ASP), calcium phosphates particles (TCP), PAN fibers and sodium alginate (NaAlg). Mechanical properties were examined using universal testing machines MTS Mini Bionix, MTS Synergie 100 and Zwick 1435 in Division of Biomedical Engineering and Experimental Mechanics (Wrocław University of Technology) and Department of Biomaterials (AGH-UST University of Science and Technology) laboratories.

Results

Higher tensile strength and strain of transverse samples stays in agreement with coronary artery biomechanical function. Physical loads and deformations are higher in circumferential direction, the artery must be able to maintain inner and outer pressure (TAB. 1). Revealed differences in basic mechanical properties of human and animal coronary vessels may be connected with age and pathological changes, which cause increase of artery stiffness. Due to similar shape of human and animal tissue stress-strain characteristics, it is possible to approximate biomechanical behavior of young healthy human coronary artery with animal model. Assuming the fact that during stent implantation maximum deformations are noted in circumferential direction, results obtained for porcine tissue in transverse direction were considered typical.

Mechanical properties of tested polymer composites are shown in TABLE 2. From all tested materials, the most deformable (37-46%) are PDLGA 75/25 and PDLGA 51/49, with maximum stress range under 3 MPa. Five times higher tensile strength was noted for PGLA 83/17, whilst deformability of this material is under 4%. Modification with unidirectional alginate fibers cause decrease of tensile strength (for 40%) and increase (for 60%) of maximum strain (long fibers).

TABELA 2. Wytrzymałość na rozciąganie (σ), moduł Younga oraz odkształcalność (ϵ) badanych materiałów. B - błonki, WO - odlewanie wtryskowe, WP - warstwowe prasowanie.

TABLE 2. Tensile strength (σ), Young Modulus and maximum strain (ϵ) for tested materials. B-thin-film, WO - injection moulding, WP-compression moulding.

Material Material	Kształt Shape	E [MPa]	σ [MPa]	ϵ [%]
PDLGA 75/25	B	323	2,7	37,8
PDLGA 51/49	B	262	2,6	45,9
PGLA 83/17	B	1430	32,3	3,9
PGLA 83/17 + short alg. fib.	B	840	18,8	3,8
PGLA 83/17 + long alg. fib.	B	610	24,4	10,2
PGLA	WO	3453	51,0	1,8
PGLA +15%CF(short fibers)	WO	676	87,0	1,5
PGLA +15%HAP(synthetic)	WO	4565	28,0	0,7
PGLA	WP	1603	23,5	3,0
PGLA + ASP	WP	1840	38,6	2,5
PGLA + TCP	WP	2420	35,8	2,2
PGLA + CF fibers (1D)	WP	21744	276	2,1
PGLA + PAN fibers	WP	2481	87	1,6
PL(DL)A + NaAlg	WP	5495	72,5	10
PL(DL)A + CF	WP	89636	253,1	0,27
PL(DL)A + PAN	WP	6178,4	146,3	9,5

Dodatek HAP skutkuje spadkiem wytrzymałości (43%) oraz odkształcalności (63%), natomiast CF zwiększa odporność materiału (71%) przy niewielkim ograniczeniu odkształcalności (15%) w stosunku do niewzbogaconego PGLA. Dodatek TCP, ASP oraz PAN podnosi próg naprężeń zrywających PGLA o 50-75% nie wpływając w istotnym stopniu na maksymalne odkształcenia. Spośród rozpatrywanych materiałów największą wytrzymałością charakteryzuje się kompozyt PL(DL)A/CF, jest to materiał kruchy o wąskim zakresie odkształceń (0,27%). Wartości modułów Younga materiałów PL(DL)A/PAN oraz PL(DL)A/NaAlg mieszczą się w granicach 5400-6200 MPa, zaś maksymalne odkształcenia wynoszą ok. 8-10%, przy czym dwukrotnie większą wytrzymałość wykazuje kompozyt PL(DL)A/PAN.

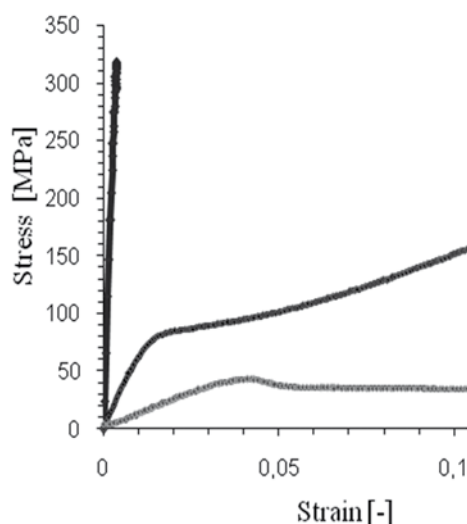
Wnioski

Badane osnowy polimerowe cechują się biogodnością i są dobrze tolerowane przez tkanki, jednak wypełniacze takie jak HAP i TCP, mimo biogodności, w niewielkim stopniu ulegają resorpcji oraz cechują się wysoką reaktywnością co jest niekorzystne w przypadku implantów naczyniowych. Włókna węglowe cechujące się bardzo długim czasem degradacji a przy długoterminowym kontakcie z tkanką mogą sprzyjać jej narastaniu. Ponadto dodatek HAP i CF daje kompozytowi cechy materiału kruchego, o dużej wytrzymałości i niewielkim stopniu odkształcalności a ze względu na cykliczne obciążenia (0,05 MPa przy każdym skurczu serca), którym poddawane jest naczynie polimer powinien wykazywać cechy materiału sprężysto-plastycznego. Zakres plastyczny pojawia się dla PDLGA, PGLA oraz kompozytów z dodatkiem TCP i ASP (RYS. 1) jednak ich wytrzymałość na obciążenie jest niewielka, bądź jest niższa niż wytrzymałość tkanki naczyniowej (PDLGA) co dyskwalifikuje je jako materiał konstrukcyjny. Z kolei zastosowanie jako fazy wzmacniającej włókien alginianowych powoduje przyspieszenie procesu degradacji, co w połączeniu z osłabionymi właściwościami mechanicznymi ogranicza możliwości zastosowania materiału w konstrukcjach nośnych. Dla kompozytów z dodatkiem włókien poliakrylonitrylowych oraz alginianu sodu przebiegi charakterystyk naprężeniowo-odkształceniowych są typowe dla materiału wzmocnionego. Dobre właściwości mechaniczne oraz szeroki obszar odkształceń plastycznych w którym mieści się zakres pracy implantu, sugeruje możliwość zastosowania tego typu materiału jako konstrukcyjny do budowy stentu naczyniowego.

Addition of HAP results in higher tensile strength (43%) and strain (63%), whilst CF increases strain resistance (71%) with small deformability limitation (15%) in relation to pure PGLA. Insertion of TCP, ASP and PAN cause increase of PGLA tensile strength for 50-75% with no influence on deformations. PL(DL)A/CF is brittle and has the highest tensile strength from all tested materials, and small deformation range (0.27%). PL(DL)A/PAN and PL(DL)A/NaAlg Young's Modules range between 5400-6200 MPa with maximum deformations between 8-10%, however PL(DL)A/PAN has two times higher tensile strength.

Conclusions

Tested polymeric carcasses are biocompatible and well tolerated, but HAP and TCP fulfillments have low resorption rate and are high-reactive which is adverse in vessel implants. Carbon fibers have limited degradation rate, but its reactivity is significant and in long-term contact can cause uncontrolled tissue proliferation. In addition, HAP and CF incorporation makes the materials brittle, with high tensile strength and very low deformability range, whilst in consideration of cyclic deformation of coronary deformation (0,05MPa each) the material should be elasto-plastic. Plastic deformation range appears for PDLGA, PGLA and TCP or ASP composites (FIG. 1), but tensile strength is low or even lower (for PDLGA) than tissue tensile strength what disqualify these composites as a constructive material. Addition of alginate fibers cause increase degradation time what combined with decreased mechanical properties reduces ability of using them in bearing constructions. PAN and NaAlg composites stress-strain characteristics are typical as for reinforced elasto-plastic material. Good mechanical properties and wide plastic deformations area which contains implant working range gives the opportunity to use these materials to create fully-functional coronary stent.



RYS. 1. Charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowe badanych materiałów.

FIG. 1. Stress-strain characteristics for tested materials.

Piśmiennictwo

- [1] Bartkowiak M., „Opracowanie na podstawie badań eksperymentalnych modelu numerycznego interakcji tkanka naczyniowa – stent biodegradowalny”, Politechnika Wrocławska, Praca mgr, 2008.
- [2] Będziński R. i zesp., „Badania własności materiałowych kompozytów biodegradowalnych”, Inst. Konstr. i Eksp. Maszyn, Politechnika Wrocławska, Raport Serii SPR, 2003.

References

- [3] Będziński R. i zesp., „Wyznaczenie charakterystyk naprężenie – odkształcenie dla materiałów konstrukcyjnych”, Inst. Konstr. i Eksp. Maszyn, Politechnika Wrocławska, Raport Serii SPR, 2007.
- [4] Błażewicz S. i zesp., „Biomateriały. Tom 4”, Wydawnictwo Exit, 2004.
- [5] Chłopek J. i zesp., „Polimerowe kompozyty gradientowe o kontrolowanym czasie resorpcji”, Inżynieria Biomateriałów, 58-60: 101-106, 2006.

WPLYW WARSTW TiO_2 OTRZYMA- NYCH METODĄ ZOL-ŻEL W RÓŻNYCH TEMPERATURACH NA WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE BIOMEDYCZNEGO STOPU REX 734

BARBARA BURNAT^{1*}, TADEUSZ BŁASZCZYK¹, HENRYK SCHOLL¹,
LESZEK KLIMEK²

¹ UNIwersytet Łódzki, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej,
90-136 Łódź, ul. Narutowicza 68

² Politechnika Łódzka, Wydział Mechaniczny,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Badań Materiałów,
90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 1/15

* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

Streszczenie

Zbadano wpływ warstw TiO_2 uzyskanych metodą zol-żel i wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C na właściwości korozyjne biomedycznego stopu Fe-Cr-Ni Rex 734 (ISO 5832/9). Badania wykonano w odtlenionym roztworze Tyrode'a w temperaturze ciała ludzkiego 37°C (310 K). Stwierdzono polepszenie właściwości korozyjnych stopu przez warstwy wygrzane w temperaturze 450°C i pogorszenie przez warstwy wygrzane w temperaturze 800°C. Przyczyną pogorszenia właściwości korozyjnych przez warstwy wygrzane w 800°C mogą być tlenki i węgliki metali będących składnikami stopu, które powstają w tej temperaturze. Potwierdziły to pomiary korozyjne stopu Rex 734 bez warstw TiO_2 , wygrzanego w takiej samej temperaturze.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 63-67]

Wprowadzenie

Biomateriały znajdują zastosowanie jako protezy i implanty w praktycznie każdej dziedzinie medycznej. Stop Rex 734 charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi jak też dobrą biogodnością i dlatego znajduje biomedyczne zastosowanie [1]. Stop ten ma skład zbliżony do składu popularnego stopu AISI 316L. Skład chemiczny stopu Rex 734 przedstawiony jest w TABELI 1 [2].

Pierwiastek Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Nb	Fe
Rex 734 (ISO 5832/9)	max. 0.08	max. 0.75	2.00 ÷ 4.25	max. 0.025	max. 0.01	19.5 ÷ 22.0	9.0 ÷ 11.0	2.0 ÷ 3.0	max. 0.25	0.25 ÷ 0.50	0.25 ÷ 0.80	reszta rest

W związku z tendencją biomateriałów metalicznych do korodowania w środowisku fizjologicznym, konieczne jest modyfikowanie powierzchni tych materiałów w celu poprawienia ich właściwości korozyjnych i biokompatybilności.

W ostatnich latach, dużym zainteresowaniem cieszy się wytwarzanie bioceramicznych filmów (węglików, azotków i tlenków metali przejściowych) na biomedycznych powierzchniach metalowych. Do nanoszenia powłok ceramicznych stosowanych jest wiele metod takich jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [3], natryskiwanie cieplne [4],

THE INFLUENCE OF TiO_2 SOL- GEL LAYERS OBTAINED IN DIFFERENT TEMPERATURES ON CORROSION PROPERTIES OF BIOMEDICAL REX 734 ALLOY

BARBARA BURNAT^{1*}, TADEUSZ BŁASZCZYK¹, HENRYK SCHOLL¹,
LESZEK KLIMEK²

¹ UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF CHEMISTRY,
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
68, NARUTOWICZA STR., 90-136 LODZ, POLAND

² TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
DIVISION OF MATERIALS INVESTIGATION,
1/15, STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

Abstract

The influence of TiO_2 sol-gel layers heated at 450°C and 800°C on corrosion properties of biomedical alloy Fe-Cr-Ni Rex 734 (ISO 5832/9) was investigated. The investigations were carried out in deoxygenated Tyrode's solution at human body temperature 37°C (310 K). It was found that the layers heated at 450°C improve corrosion features of this alloy on the contrary to the layers heated at 800°C. The reason for these worse corrosion features of layers heated at 800°C can be carbides and oxides of alloy components which were formed at this temperature. It was confirmed by corrosion measurements of Rex 734 alloy without TiO_2 layers which was heated at the same temperature.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 63-67]

Introduction

Biomaterials find an application as prostheses and implants in nearly any medical discipline. Rex 734 alloy has good mechanical properties and biocompatibility and thus it has great potential for biomedical applications [1]. This alloy has a composition similar to popular biomedical alloy AISI 316L. Chemical composition of Rex 734 alloy is presented in TABLE 1 [2].

TABELA 1. Skład stopu Rex 734 (%wag.)
TABLE 1. Composition of Rex 734 alloy (%wt.)

However metallic biomaterials have the tendency to corrode in physiological environment therefore it is necessary to modify the surfaces of these materials to improve their corrosion resistance and biocompatibility.

In recent years, synthesizing bioceramic films (carbides, nitrides and oxides of transient metals) on biomedical metal surface has been attracting considerable attention. Many methods such as chemical vapor deposition (CVD) [3], thermal spraying [4], DC sputtering [5] and sol-gel [6,7] have been used to prepare ceramic coatings. The last one

napyłanie jonowe [5] oraz zol-żel [6,7]. Ta ostatnia metoda jest dość nową szeroko stosowaną metodą do wytwarzania ochronnych powłok tlenkowych typu TiO_2 , SiO_2 czy Al_2O_3 [8]. Powłoki tlenkowe wytwarzane metodą zol-żel charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną [6]. Technika zol-żel pozwala uzyskać warstwy w warunkach niskotemperaturowych z różnych prekursorów. Zaletą techniki zol-żel jest możliwość stosowania próbek o różnych kształtach oraz możliwość kontrolowania parametrów powierzchni takich jak skład, grubość i topografia [6].

Celem tej pracy jest określenie wpływu na właściwości korozyjne stopu Rex 734 warstw TiO_2 otrzymanych metodą zanurzeniową zol-żel i wygrzanych w dwóch różnych temperaturach 450°C i 800°C. Dodatkowo zbadano właściwości korozyjne tego stopu bez warstw TiO_2 wygrzanego w wyżej wymienionych temperaturach. Badania korozyjne prowadzono metodami elektrochemicznymi w roztworze Tyrode'a. Efekty zmian korozyjnych określono z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej z rentgenowską analizą składu pierwiastkowego.

Materiały i metodyka badań

Próbki Rex 734 miały kształt walca o średnicy 28 mm i grubości ok. 3 mm. Powierzchnie próbek były szlifowane, polerowane mechaniczne i oczyszczane w myjce ultradźwiękowej [9]. Ostatnim etapem przygotowania próbek było krótkotrwałe trawienie ich powierzchni w mieszaninie 2%HF, 10% HNO_3 i 88% H_2O [10]. Roztwór zolu sporządzony był na bazie prekursora izopropylanu tytanu (IV) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) z katalizatorem HCl wg preparatyki podanej w [11]. Warstwę żelu nakładano jednokrotnie metodą zanurzeniową z użyciem urządzenia DCMono 75 (NIMA Technology). Szybkość zanurzania i wynurzania próbek wynosiła 20 mm/min, a czas stabilizacji po zanurzeniu wynosił 30 s. Wstępnie próbki wygrzewano w temperaturze 100°C, a następnie przez 2 godziny w 450°C lub 800°C. W analogiczny sposób wygrzewano próbki bez warstw TiO_2 . Grubość warstw TiO_2 została określona z użyciem mikroskopu sił atomowych Solver 47 (NT-MDT) i wynosiła ok. 250 nm. Przed pomiarami elektrochemicznymi próbki przemywano alkoholem etylowym i osuszano Ar. Badania elektrochemiczne wykonywano w szklanym naczyniu elektrolitycznym, w którym elektrodą roboczą E_w była próbka, elektrodą pomocniczą E_c folia Pt, a elektrodą odniesienia E_{ref} elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl. Wszystkie potencjały w tej pracy podawane są do stosowanej elektrody kalomelowej ($E_0=0,236\text{V}$ wzgl. NEW). Powierzchnia robocza próbek wynosiła ok. 3,14 cm^2 . Pomiary wykonywano w odtlenionym roztworze Tyrode'a (0,8g NaCl, 0,02g CaCl_2 , 0,02g KCl, 0,1g NaHCO_3 , 0,1g MgCl_2 , 0,005g NaH_2PO_4 i 100 cm^3 3-krotnie destylowanej H_2O) [12], w temperaturze 37°C $\pm$ 1°C (310K $\pm$ 1K). Dla każdej próbki wykonywano pomiary z użyciem potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) według sekwencji [9]: pomiar swobodnego potencjału korozyjnego E_{cor} w otwartym obwodzie, pomiar oporu polaryzacyjnego R_p metodą Stern - Geary'ego, pomiar elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS), pomiar charakterystyki Tafela i pomiar charakterystyki potencjodynamicznej w zakresie polaryzacji anodowej. Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 3 próbek. Powierzchnię wszystkich badanych próbek analizowano stosując metalograficzny mikroskop optyczny oraz skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S 3000-N z mikroanalizatorem rentgenowskim Thermo Noran.

is a quite new wide used method for deposition of protective oxide films such as TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 [8]. Sol-gel oxide layers have a good chemical stability [6]. Sol-gel technology is a low temperature method of film preparing from different chemical precursors. The advantages of using a sol-gel dip coating technique are that it is independent of the substrate shape, and can achieve a good control of surface properties such as composition, thickness and topography [6].

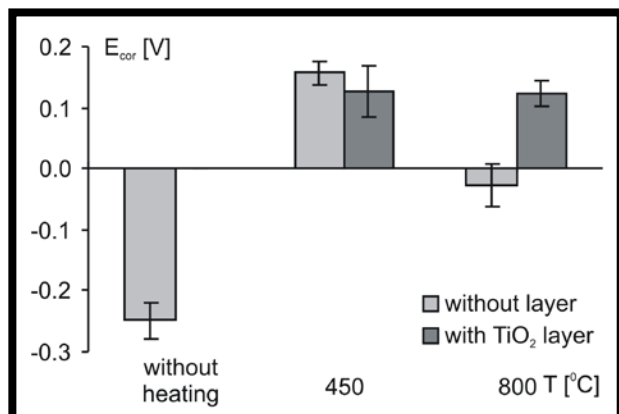
The aim of this work is determination of the influence of TiO_2 layers obtained by means of dip-coating sol-gel method and heated in different temperatures 450°C and 800°C on corrosion properties of Rex 734 alloy. Additionally, there were measured corrosion properties of this alloy without TiO_2 layers heated at temperatures mentioned above. Corrosion measurements were carried out by electrochemical methods in Tyrode's physiological solution. Corrosion effects were determined using electron scanning microscopy with X-Ray microprobe analysis.

Materials and methodology

Rex 734 alloy samples were discs with a diameter of 28 mm and ca. 3 mm in height. Samples' surfaces were grinded, mechanically polished and cleaned in ultrasonically bath [9]. The last stage of surface preparation procedure was momentary etching of samples' surfaces in mixture of 2%HF, 10% HNO_3 and 88% H_2O [10]. Titanium (IV) isopropoxide $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) was used as TiO_2 precursor and HCl as catalyst according to [11]. The TiO_2 coating was carried out by once dipping the sample into the sol using DCMono 75 (NIMA Technology). The immersion and withdrawal speed was 20 mm/min, and time of holding the sample in sol was 30s. Coatings were dried preliminary at 100°C for 2h and then heated at 450°C or 800°C for 2h. The same heat treatment procedure was used for samples without TiO_2 layers. The thickness of TiO_2 layers was ca. 250 nm. This value was estimated by atomic force microscope Solver 47 (NT-MDT). Prior electrochemical measurements all samples were rinsed with ethanol and dried with Ar. Electrochemical investigations were carried out in a glass electrolytic cell containing working electrode E_w (sample), counter electrode E_c (Pt foil) and reference electrode (calomel electrode in saturated NaCl solution). All potentials in this paper are given versus used calomel electrode ($E_0=0,236\text{V}$ vs. SHE). Working area of each sample was ca. 3,14 cm^2 . The measurements were carried out in deoxygenated Tyrode's physiological solution (0,8g NaCl, 0,02g CaCl_2 , 0,02g KCl, 0,1g NaHCO_3 , 0,1g MgCl_2 , 0,005g NaH_2PO_4 and 100 cm^3 3-times distilled H_2O) [12], at controlled temperature of 37°C $\pm$ 1°C (310K $\pm$ 1K). Each sample was measured using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) according to sequence [9]: measurement of free corrosion potential E_{cor} in open circuit, polarization resistance R_p according to Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS), Tafel characteristic and anodic potentiodynamic characteristic. Results presented in this paper are averaged values obtained from measurements of 3 samples. Surfaces of all investigated samples were analyzed using metallographic optical microscope and scanning electron microscope Hitachi S 3000-N with Thermo Noran X-Ray microprobe analyzer.

Results and summary

Corrosion potential E_{cor} was gathered in open circuit for Rex 734 samples without TiO_2 layers prepared typical [9], heated at 450°C and 800°C as well for samples the same alloy with TiO_2 layers heated at 450°C and 800°C.



RYS. 1. Zależność E_{cor} od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami TiO_2 .
FIG. 1. Dependence of E_{cor} vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with TiO_2 layers.

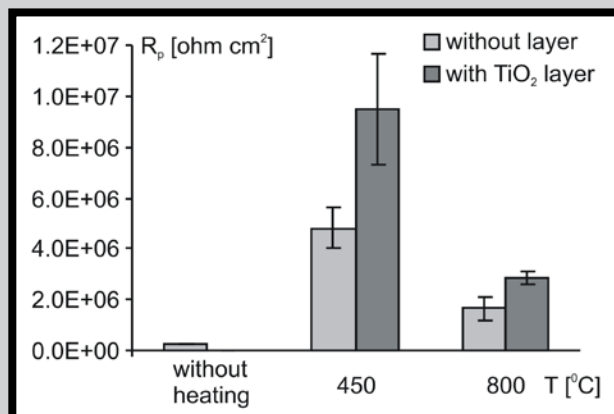
Wyniki i podsumowanie

Potencjał korozyjny E_{cor} w otwartym obwodzie wyznaczany był dla próbek stopu Rex 734 bez warstw TiO_2 przygotowywanych typowo [9], wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C oraz dla próbek tego stopu z naniesionymi warstwami TiO_2 wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C. Uzyskane wyniki E_{cor} (uśrednione z pomiarów dla 3 próbek) dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni przedstawione są na RYS. 1.

Warstwy TiO_2 zmieniają istotnie potencjał korozyjny stopu - z ujemnego ok. -0,25V dla stopu bez wygrzania na dodatni ok. 0,12V, praktycznie taki sam dla warstw wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C. Jak widać potencjał korozyjny nie zależy od temperatury wygrzania warstw. Wygrzanie stopu Rex 734 bez warstw TiO_2 daje różne wartości potencjału korozyjnego - po wygrzaniu w 450°C potencjał korozyjny wynosi ok. 0,16V, natomiast po wygrzaniu w 800°C potencjał ten przyjmuje ujemną wartość ok. -0,07V.

Opór polaryzacyjny R_p dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni pokazany jest na RYS. 2. Opór R_p obliczany był z charakterystyk Stern - Geary'ego wykonywanych metodą potencjodynamiczną w zakresie ± 20 mV wokół potencjału E_{cor} . Jak widać, warstwy TiO_2 wygrane w 450°C zwiększają R_p ponad 35 razy w porównaniu do R_p stopu przygotowanego typowo, natomiast warstwy TiO_2 wygrane w 800°C zwiększają R_p jedynie ok. 10 razy. Podobne zwiększenie R_p występuje dla stopu bez warstw TiO_2 : po wygrzaniu w 450°C - wzrost wartości R_p wynosi ok. 18 razy, a po wygrzaniu w 800°C ok. 6 razy. Ten wzrost R_p może być tłumaczony grubszą warstwą tlenkową powstającą w wysokich temperaturach na powierzchni stopu.

Gęstość prądu korozyjnego i_{cor} , pokazana na RYS. 3 dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni stopu, wyznaczano także z charakterystyk Stern - Geary'ego. Zmiany gęstości prądu i_{cor} przebiegają odwrotnie niż oporu polaryzacyjnego R_p . Dla otrzymanych wartości i_{cor} obliczono wartości szybkości korozji CR w oparciu o normę ASTM G 102-89 (Reapproved 2004) [13]. Przy obliczaniu równoważnika wagowego EW stopu uwzględniono tylko te składniki stopu, których zawartość jest nie mniejsza od 1 % wag. Zmiany szybkości CR przebiegają analogicznie jak zmiany i_{cor} . Nie można było do obliczeń CR wykorzystać charakterystyk Tafela ze względu na ich znaczne zniekształcenie dla próbek wygrzanych zarówno bez warstw jak i z warstwami TiO_2 . Podobny problem wystąpił dla próbek stopu Rex 734 przygotowywanych typowo [14].



RYS. 2. Zależność R_p od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami TiO_2 .
FIG. 2. Dependence of R_p vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with TiO_2 layers.

In FIG. 1 are presented averaged values (of 3 samples) of E_{cor} obtained for different surface preparations.

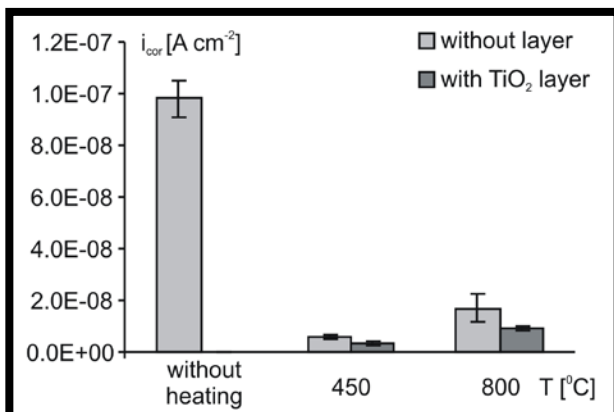
TiO_2 layers change considerably a corrosion potential of alloy - from negative ca. -0,25V for alloy without heating to positive ca. 0,12V practically the same for layers after heating at 450°C and 800°C. It is visible that corrosion potential is independent on heating temperature of layers. The heating of alloy without TiO_2 layers gives a different values of corrosion potential - after heating at 450°C E_{cor} equals ca. 0,16V whereas after heating at 800°C this potential reaches negative value ca. -0,07V.

In FIG. 2 is showed a polarization resistance R_p for every samples' treatment. The polarization resistance was calculated from Stern-Geary's characteristics which were done using potentiodynamic method with polarization in the range of 20mV around E_{cor} . It is clearly visible that TiO_2 layers obtained at 450°C enlarge R_p value above 35 times in comparison with R_p for typical prepared alloy, whereas layers obtained at 800°C enlarge R_p value only 10 times. Similar R_p behavior is observed for alloy without TiO_2 layers: after heating at 450°C - R_p values increase ca. 18 times, while after heating at 800°C - ca. 6 times. Increasing R_p values may be explained by thicker oxide layer forming on alloy surface in higher temperatures.

Corrosion current density i_{cor} showed in FIG. 3 for every samples' treatment, was also determined from Stern-Geary's characteristics. Values of current density i_{cor} change in opposite direction than polarization resistance R_p . For obtained i_{cor} values there were also calculated values of corrosion rate CR according to ASTM standard G 102-89 (Reapproved 2004) [13]. Only elements above 1 mass percent in the alloy were included in the calculation of equivalent weight EW of the alloy. CR values change similarly to i_{cor} values. Tafel characteristics for samples both without and with TiO_2 layers were distorted so it was impossible to use them for CR calculations. The same problem was reported in [14] for Rex 734 alloy samples prepared typical.

Results presented above indicate that TiO_2 layers, independently of heating temperature, essentially improve corrosion properties. Similar conclusion may be drawn also for heated Rex 734 alloy without TiO_2 layers.

These preliminary conclusions were verified by anodic potentiodynamic characteristics presented in FIG. 4. First and fundamental observation is very low corrosion resistance of samples both with and without TiO_2 layers after heating at 800°C. In Tyrode's solution proceeds a local corrosion of the alloy - crevice and pitting corrosion.



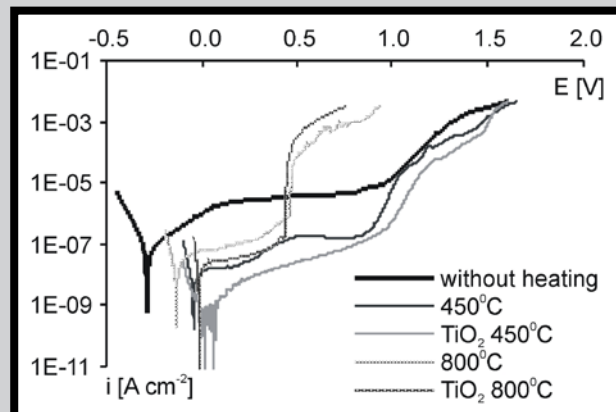
RYS. 3. Zależność i_{cor} od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami TiO₂.
FIG. 3. Dependence of i_{cor} vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with TiO₂ layers.

Przedstawione wyżej rezultaty wskazywały na istotne poprawianie właściwości korozyjnych przez warstwy TiO₂ niezależnie od temperatury ich wygrzania. Podobny wniosek można było wyciągnąć dla stopu Rex 734 wygrzanego bez warstw TiO₂. Te wstępne wnioski zweryfikowały charakterystyki potencjodynamiczne dla polaryzacji w dalekim zakresie anodowym pokazane na RYS. 4. Pierwsze i podstawowe spostrzeżenie to bardzo słaba odporność korozyjna stopu wygrzanego w temperaturze 800°C, zarówno bez jak i z warstwami TiO₂. W roztworze Tyrode'a zachodząca korozja jest korozją lokalną - szczelinową i wżerową. Potencjał przebicia E_b ma wartość mniejszą niż 0,5V dla stopu wygrzanego w temperaturze 800°C, bez warstw jak i z warstwami TiO₂. Dla stopu przygotowanego typowo oraz wygrzanego w temperaturze 450°C, zarówno bez jak i z warstwami TiO₂, potencjał przebicia E_b wynosi ok. 1,5V.

Odpowiedź na pytanie, co jest przyczyną takich różnic potencjału przebicia dały mikroskopowe pomiary struktury (SEM) połączone z analizą składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej (SEM-EDX). Przykładowy obraz struktury warstwy wierzchniej w obszarze nieskorodowanym (poza kontaktem z roztworem) i w obszarze zawierającym wżer przedstawia RYS. 5. Analiza składu pierwiastkowego obszaru nieskorodowanego próbki pokazała istotnie większą zawartość Cr, O i C w porównaniu z zawartością tych pierwiastków dla obszaru skorodowanego. Potwierdza to wcześniejsze doniesienia [15] o tworzeniu się w wyższych temperaturach węglków i tlenków metali będącymi składnikami stopu. Zubożenie obszarów o chrom w bliskim sąsiedztwie węglków powoduje atak korozyjny i tym samym istotne zmniejszenie lokalnej odporności korozyjnej.

Podsumowując można stwierdzić, że warstwy TiO₂ nanoszone metodą zol-żel i wygrzane w temperaturze 450°C istotnie polepszają opór polaryzacyjny i szybkość korozji, natomiast nie wpływają na potencjał korozji wżerowej. Warstwy TiO₂ wygrzane w 800°C nie poprawiają właściwości korozyjnych stopu, w szczególności odporności na korozję lokalną, która jest słaba w wyniku wytrącania się węglków metali będących składnikami stopu.

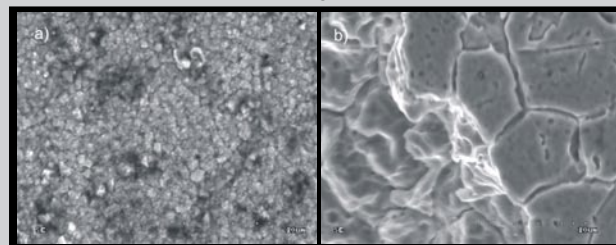
Warto też wnieść uwagę ogólną, że poprawna ocena wpływu modyfikacji powierzchni biomateriału na jego odporność korozyjną może być przeprowadzona po cyklu pomiarów zarówno w potencjałach bliskich potencjałowi korozyjnemu jak i w potencjałach ekstremalnych, istotnie odbiegających od potencjału korozyjnego. Ocena odporności korozyjnej jedynie na podstawie zmian potencjału korozyjnego lub wielkości mierzonych w pobliżu tego potencjału może prowadzić do fałszywych wniosków.



RYS. 4. Charakterystyki potencjodynamiczne dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami TiO₂.
FIG. 4. Potentiodynamic characteristics for Rex 734 alloy without and with TiO₂ layers.

Breakdown potential E_b is lower than 0,5V for alloy both without and with TiO₂ layers after heating at 800°C. In case of samples after typical preparation and after heating at 450°C, both with and without TiO₂ layers, E_b potential is ca. 1,5 V.

The answer on the question, what is the reason for breakdown potential differences, has been given by scanning electron microscopy measurements of structure and X-Ray elements analysis of surface layer. In FIG. 5 is presented the exemplary structure of uncorroded surface (without contact with solution) and surface with corrosion pit. The elemental analysis of uncorroded surface showed essentially higher contents of Cr, O and C in comparison with contents of the same elements of corroded surface. This fact confirms early reports [15] about the forming of carbides and oxides of alloying components. Depletion of chromium in the nearest neighbourhood of carbides causes corrosion attack and therefore it is the reason for essential decreasing of local corrosion resistance.



RYS. 5. Struktura powierzchni stopu Rex 734 pokrytego warstwą TiO₂ wygrzaną w temperaturze 800°C a) obszar nieskorodowany, b) obszar po korozji w roztworze Tyrode'a.
FIG. 5. Surface structure of Rex 734 alloy covered by TiO₂ layer after heating at 800°C a) uncorroded surface, b) surface after corrosion in Tyrode's solution.

Summarizing, it can be stated that TiO₂ sol-gel layers heated at 450°C considerably improve polarization resistance and corrosion current, but do not influence potential of pitting corrosion. TiO₂ layers heated at 800°C do not improve the corrosion properties of the alloy, in particular pitting corrosion resistance, which is very low because of precipitated carbides.

It is possible to contribute a general note that correct estimation of influence of biomaterial surface modification on its corrosion resistance can be drawn after measurement cycles both at potentials close to free corrosion potential and at extreme potentials far from free corrosion potential. Estimation of corrosion resistance only on the base of free corrosion potential or other values measured in the range near this potential can reach incorrect conclusions.

Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 505/717 Uniwersytetu Łódzkiego. Autorzy wyrażają podziękowania J. Borowskiemu (MEDGAL, Białystok) za stop Rex 734 i dr I. Piwońskiemu i mgr A. Kisielewskiej (Katedra Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska UŁ) za pomiary grubości warstw.

Acknowledgement

This work was supported by grant No. 505/717 of University of Lodz. The authors wish to express their thanks to J. Borowski (MEDGAL, Białystok) for Rex 734 alloy and to Dr. I. Piwoński and M. Sc. A. Kisiełwska (Department of Chemical Technology and Environmental Protection, University of Lodz) for measurements of TiO_2 layers thickness.

Piśmiennictwo

- [1] Thomann U. J., Uggowitzer P. J.; *Wear* 239 (2000) 48-58.
- [2] Reclaru L., Lerf R., Eschler P. Y., Blatter A., Meyer J. M.; *Biomaterials* 23 (2002) 3479-3485.
- [3] Boyd D. A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M. Y., Goodwin D. G.; *Nano Letters* 11 (2006) 2592-2597.
- [4] Leeuwenburgh S., Wolke J., Schoonman J., Jansen J. A.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 74 (2005) 275-284.
- [5] Zhou W., Zhong X., Wu X., Yuan L., Shu Q., Xia Y., Ostrikov K.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 81 (2007) 453-464.
- [6] Głuszek J.; "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [7] Chen X., Mao S.S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2006) 906-925.
- [8] Miszczak S., Pietrzyk B., Gawroński Z.; *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 682-684.

References

- [9] Błaszczyk T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Klimek L., Kaczorowski W.; *Inżynieria Biomateriałów* 58 - 60 (2006) 65-68.
- [10] Zhao H., Humbeeck J., Sohler J., Scheerder I.; *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 13 (2002) 911-916.
- [11] Piwoński I.; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3499-3506.
- [12] Liu J.-X., Yang D.-Z., Shi F., Cai Y.-J.; *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230.
- [13] ASTM G 102 - 89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [14] Burnat B.; Doctor's Thesis, Uniwersytet Łódzki, Łódź 2008.
- [15] Hajduga M., Jędrzejczyk D.; *Ochrona przed korozją* 4 (2006) 116-118.

WARSTWA PLATYNOWA DLA OCHRONY TAŚM STOPU NiTiCo WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA^{1*}, J. LELĄTKO¹, D. VOKOUN², P. OCHIN³

¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

² ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

³ ICMPE CNRS- UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów*, 77-80, (2008), 67-69]

Wstęp

Stopy Ni-Ti-Co wykazujące efekt pamięci kształtu, z dodatkiem kobaltu nie większym niż 3%at., są znane z praktycznych zastosowań w medycynie. Jako przykłady takich zastosowań należy wymienić: druty ortodontyczne, klamry do zespołów złamań czy stenty. Pomimo przytoczonych przykładów zastosowanie stopów Ni-Ti-Co na implanty długoterminowe wywołuje dyskusje na temat ich biokompatybilności czy odporności na korozję [1-2]. Obawy te są powodowane możliwością przedyfundowania jonów niklu i kobaltu do organizmu ludzkiego. Zaproponowano więc szereg sposobów utrudniających przedostawanie się tych jonów do organizmu. Jednym z ważniejszych i najczęściej stosowanych jest pokrycie powierzchni stopów odpowiednimi warstwami ochronnymi. W przypadku stopów NiTi warstwy ochronne tworzyły na powierzchni azotki, tlenki czy węgliki tytanu, które skutecznie ograniczyły kontakt szkodliwych

PLATINUM LAYER FOR PROTECTION OF NiTiCo SHAPE MEMORY STRIP

T. GORYCZKA^{1*}, J. LELĄTKO¹, D. VOKOUN², P. OCHIN³

¹ UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

² ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

³ ICMPE CNRS-UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 67-69]

Introduction

Application of Ni-Ti-Co shape memory alloys, with cobalt addition less than 3at.%, in medicine is commonly known. Several examples as an orthodontic wire, clamps for fracture joining, stents ect. reveal that NiTiCo alloy was successfully applied as a short term implant. However, there is still discussion about their biocompatibility and corrosion resistivity in long term implants [1-2]. It is due to the possibility of nickel and cobalt release from Ni-Ti-Co and their diffusion to human body. In order to overcome such inconvenience several methods of surface protection were proposed. The most important one is covering surface of alloy with layer using high biocompatibility material. For NiTi alloys it was reported that coating with titanium nitrides, oxides or carbides seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Alternative to that can be layer made from noble metal such platinum or palladium.

jonów z organizmem [3]. Drogą alternatywną dla warstw tworzonych na osnowie tytanu mogą być napyłane warstwy metali szlachetnych takich jak platyna czy pallad.

W pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych na stopie Ni-Ti-Co pokrytym cienką warstwą platyny. Szczególnie skupiono się na strukturze warstwy oraz jej wpływu na przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej.

Część eksperymentalna

Taśmę stopu, o zamiarowym składzie Ti – 47at%Ni – 3at% Co 25%, odlano stosując metodę szybkiego schładzania z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego (TRC). Taśma miała grubość 282 μm . Próbkę o wymiarach 15mmx70mm wycięto z centralnej części taśmy i pokryto z obu stron platyną stosując napyłanie magnetronowe. Proces napyłania był prowadzony przy stałej mocy 100W z szybkością przyrostu warstwy 0.5 nm/s. W końcowym efekcie otrzymano warstwę platyny o grubości 1.45 μm .

Mikrostrukturę taśmy badano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-6480 oraz mikroskopu transmisyjnego JEM 3010. Do badań strukturalnych zastosowano dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro. Przebieg przemiany martenzytycznej był badany za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego (Perkin-Elmer DSC-7).

Wyniki i ich dyskusja

RYS. 1 przedstawia morfologię powierzchni badanej taśmy. Mikrostruktura powierzchni taśmy przed pokryciem platyną uwidacznia preferencyjny kierunek wzrostu ziaren. Dwie charakterystyczne strefy zostały zaznaczone odpowiednio jako A i B. Oprócz krystalizacji w metodzie TRC taśma może być dodatkowo walcowana na zimno. W wyniku tego walcowania formuje się strefa A zawierająca drobne i przypadkowo zorientowane ziarna. W strefie B ziarna rosną w kształcie kolumn równoległe do powierzchni taśmy i prostopadłe do jej długości, co jest efektem szybkiej krystalizacji. RYS. 1b przedstawia powierzchnię taśmy po napyleniu platyną.

W celu zbadania przebiegu przemiany martenzytycznej zarejestrowano termogramy podczas grzania i chłodzenia dla taśm w stanie wyjściowym jak i po pokryciu jej warstwą platyny. Stwierdzono obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej, która zachodzi w dwóch etapach. Podczas chłodzenia najpierw faza macierzysta o strukturze typu B2 ulega przemianie w fazę R, która posiada cechy fazy martenzytycznej. Następnie faza R przemienia się w martenzyt jednoskośny o strukturze typu B19'. Podczas grzania próbek obserwowano odwrotną kolejność przemian fazowych. Z termogramów wyliczono temperatury charakterystyczne odwracalnej przemiany martenzytycznej (R_s , M_s , A_s , R_f , M_f , A_f) jak również jej entalpię (Q) (TABELA 1).

Różnice pomiędzy wyznaczonymi temperaturami dla taśmy w stanie wyjściowym i po pokryciu jej warstwą platyny nie przekraczają 3 stopni. Jednakże wartość entalpii wyznaczona dla taśmy pokrytej platyną jest nieco niższa w porównaniu do wartości wyliczonej dla taśmy w stanie wyjściowym. Wynika to z faktu że w przypadku pokrytej platyną taśmy ta sama mierzona objętość materiału zawiera mniej fazy ulegającej przemianie martenzytycznej.

Presented paper reports studies carried out on Ni-Ti-Co shape memory alloy which was covered by thin platinum layer. Especially, attention was paid to structure of layer and its influence on behavior of the martensitic transformation.

Experimental

A strip with the nominal composition Ti - 47at% Ni - 3at.% Co was produced by twin roll casting technique (TRC). The thickness of the strip was 282 μm . From the central part of the strip a sample, 15 mm wide and 70 mm long, was cut and subjected to platinum covering. Thin platinum layer was deposited, using magnetron sputtering technique, on both etched surfaces of the strip. The process was performed at a constant power of 100W with the deposition rate 0.5 nm/s. In consequence, thin 1.45 μm platinum layer was formed on both surfaces of the strip.

Structure of covered by the platinum layer NiTiCo strip were studied using a scanning (JSM-6480) and transmission (JEM 3010) electron microscopes and X-ray diffractometer X'Pert-Pro. Martensitic transformation behavior was studied applying differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-7).

Results and discussion

Morphology of the strip's surface is shown in FIG. 1. It can be seen that as-cast strip reveals preferential direction of grain growth (FIG. 1a). Two characteristic zones are marked as A and B. Apart from solidification in TRC technique the strip can also be cold rolled. In result of cold rolling zone A is formed from fine randomly distributed grains. The zone B is formed from relatively long columnar grains, which extend parallel to the surface and perpendicular to the length of the strip. It is due to the effect of rapid solidification. FIG. 1b shows the surface after platinum sputtering.

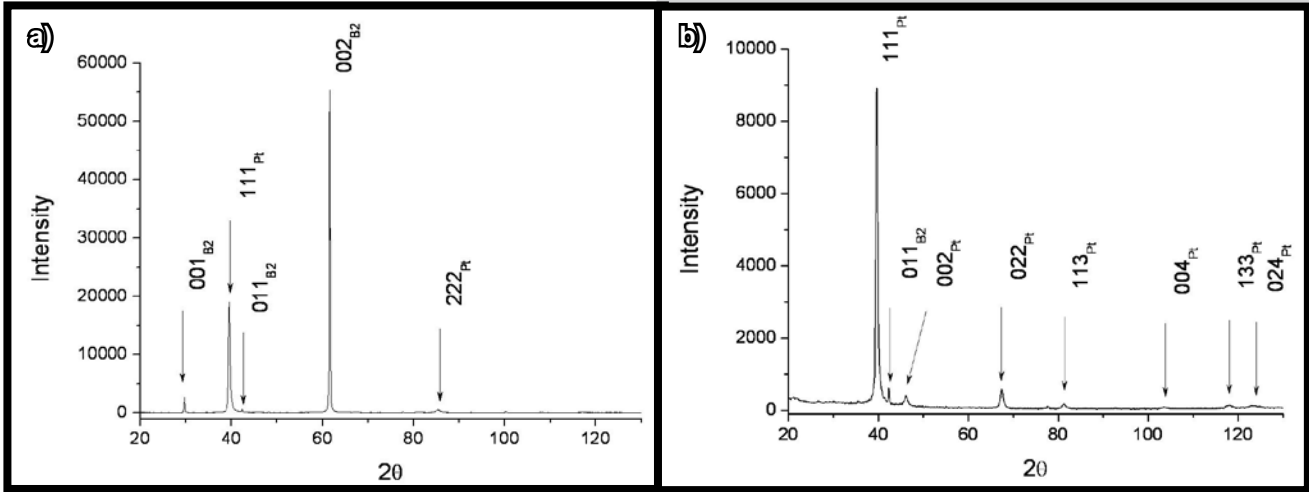
In order to study of martensitic transformation behavior the DSC cooling/heating curves were registered for the as-cast strip and for the strip covered with platinum. Reversible martensitic transformation in Ni-Ti-Co alloy occurs in two steps. During cooling the B2 parent phase transforms to the R-phase, which possesses the same features as a martensite. Further, the R-phase transforms to monoclinic martensite B19'.

During heating reverse ordering of the phase formation is observed. From the DSC curves, the characteristic temperatures of reversible martensitic transformation were determined (R_s , M_s , A_s , R_f , M_f , A_f , respectively) as well as enthalpy (Q) (TABLE 1).

TABELA 1. Temperatury charakterystyczne odwracalnej przemiany martenzytycznej.

TABLE 1. The results obtained from the DSC measurements.

Taśma Strip	R_s [°C]	R_f [°C]	$Q^{B2 \rightarrow R}$ [J/g]	M_s [°C]	M_f [°C]	$Q^{R \rightarrow B19'}$ [J/g]	A_s [°C]	A_f [°C]	$Q^{B19' \rightarrow B2}$ [J/g]
Stan wyjściowy As-cast	4.7	-0.5	7.2	-19.9	-51.6	14.9	-1.9	10.7	22.5
Po pokryciu Covered	8.8	-0.6	6.4	-17.6	-47.6	13.1	1.3	16.5	19.7



RYS. 2. Dyfraktogramy zmierzone dla taśmy w stanie wyjściowym (klasyczna geometria Bragg-Brentano) (a) oraz po pokryciu warstwą platyny (asymetryczna geometria SKP) (b).

FIG. 2. X-Ray diffraction patterns registered for the strip: (a) as-cast in Bragg-Brentano geometry and (b) after Pt sputtering using GIXD technique at angle of 0.5° .

Na RYS. 2 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Dyfraktogramy te otrzymano stosując klasyczną metodę ogniskowania wiązki Bragg-Brentano. Na dyfraktogramie tym występują głównie linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla fazy B2 (RYS. 2a). Jediną linią pochodzącą od platyny jest linia 111. W celu ujawnienia obecności platyny na powierzchni taśmy dyfraktogramy zmierzono stosując asymetryczną geometrię przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (kąt 0.5°). Metoda ta pozwala na zmniejszenie głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego dając informację jedynie z badanej powierzchni. RYS. 2b przedstawia dyfraktogramy na którym widoczny jest rozkład linii charakterystyczny dla platyny.

Podsumowanie

Cienka warstwa platyny napyłona na taśmę stopu Ni-Ti-Co wykazuje zwartą budowę bez pęknięć i nieciągłości. Porównanie temperatur charakterystycznych wyznaczonych z metody DSC wykazuje brak znaczących różnic w temperaturach charakterystycznych odwracalnej przemiany martenzytycznej. Również nie stwierdzono żadnych zmian strukturalnych taśmy po napyleniu magnetronowym warstwy platyny. Po pokryciu taśma nadal wykazuje obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej z sekwencją: $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$. Z tego punktu widzenia cienka warstwa platyny okazuje się być obiecującym materiałem na pokrycia stopów Ni-Ti-Co stosowanych w medycynie bądź weterynarii.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N507 4587 33).

Piśmiennictwo

References

- [1] Duerig T., Pelton A., Stöckel D., Mat. Sci. Eng. A273–275 (1999) 149–160.
- [2] Schiff N., Grosgeat B., Lissac M., Dalard F., Biomat. 25 (2004) 4535–4542.
- [3] Starosvetsky D., Gotman I., Biomaterials 22 (2001) 1853–1859.

It can be clearly seen that differences in characteristic transformation temperatures, for the as-cast and covered strip, are smaller than 3 degree. However, enthalpy determined for covered strip is lower than that one in the as-cast. It is due to the fact that the same measured volume of the covered strip contains less amount of transformable phase than in the as-cast one.

The X-ray diffraction patterns were registered at room temperature (FIG. 2). X-ray diffraction pattern collected using Bragg-Brentano geometry reveals the diffraction lines, which are characteristic for the parent phase B2 (FIG. 2a). Only line 111 for platinum was detectable. In order to expose diffraction lines, which belong to platinum, pattern was collected using GIXD technique at constant incident angle of 0.5° (FIG. 2b). The deepness of X-ray beam penetration is smaller than in classical Bragg-Brentano geometry. Thus diffraction lines, which represent platinum, can be clearly visible.

Summary

Thin platinum layer, which was deposited on as-cast Ni-Ti-Co strip shows continuous surface without cracks. Comparison of the results obtained from DSC measurement confirmed that magnetron sputtering does not change characteristic temperatures of the martensitic transformation. Also no structural changes were introduced to covered strip. After deposition the strip still shows transformation between the parent phase B2 and monoclinic martensite B19' through the interphase – the R-phase. From this point of view magnetron sputtered platinum can be promising material for protection layer when it is used Ni-Ti-Co shape memory alloy for medical or veterinary applications.

Acknowledgement

This work was supported financially by the Ministry of Science and High Education (project no. N N507 4587 33).

NOWA METODA OSTEOSYNTETY ZŁAMAŃ WYROSTKÓW KŁYKCIOWYCH ŻUCHWY PRZY UŻYCIU IMPLANTÓW ZE STOPÓW NiTi

M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA^{1*}, Z. LEKSTON²,
M. KROMKA-SZYDEK³, J. DRUGACZ¹, T. CIEŚLIK¹

¹ ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY W KATOWICACH, KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII CZASZKOWO-SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ, UL. FRANCUSKA 20/24, 40-027 KATOWICE, POLSKA

² UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

³ POLITECHNIKA KRAKOWSKA, KATEDRA MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI, AL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW, POLSKA

* E-MAIL: SZCZĘKOWO-TWARZOWA@SUM.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 70-72]

Wstęp

Rozwój cywilizacji, ciągły postęp techniki, a także wzrost agresji i brutalności w stosunkach społecznych sprawiają, że stale rośnie ilość i stopień ciężkości urazów głowy i części twarzowej czaszki.

Żuchwa jest najniższą położoną kością szkieletu czaszkowo-twarzowego. Jej anatomiczne położenie, tzn. wysunięcie do przodu i brak osłony ze strony innych kości twarzoczaszki sprawiają, że jest ona najbardziej narażona na urazy. Stąd największa liczba złamań twarzoczaszki przypada właśnie na żuchwę. Złamania wyrostków kłykciowych stanowią 14-25% ogólnej liczby złamań występujących w anatomicznym obszarze żuchwy. Obecnie w leczeniu tego typu złamań obowiązuje zasada stabilnej osteosyntezy na drodze chirurgicznego nastawienia odłamów i ich zespolenia [1,3,5]. Do stabilnej osteosyntezy używa się najczęściej miniplatek wykonanych ze stopu tytanu, mocowanych do kości za pomocą śrub wykonanych z tego samego materiału i oferowanych przez wiele firm produkujących materiały i narzędzia dla potrzeb chirurgii czaszkowo-szczękowo-twarzowej (RYS. 1). Takie postępowanie znacznie skraca czas leczenia i pozwala uniknąć uciążliwości stosowania wiązania międzyszczękowego. Dzięki niemu wcześniej można przywrócić choremu prawidłowe oddychanie, żucie pokarmów i odtworzyć upośledzone funkcje układu stomatognatycznego [2,3,4,7,8].

Komercjalizacja opieki zdrowotnej oraz wzrost liczby skomplikowanych urazów czaszkowo-twarzowych sprawiają, że rosną również koszty leczenia tych chorób. Uzasadnione jest, więc poszukiwanie prostszej i tańszej metody pozwalającej na zespolenie odłamów złamań wyrostka kłykciowego żuchwy.

Cel pracy

Celem pracy jest przedstawienie techniki zespalania i unieruchamiania złamań wyrostka kłykciowego żuchwy klamrami ze stopu NiTi wykazującymi pamięć kształtu.

NiTi SHAPE MEMORY STAPLES AS A NOVEL SURGICAL FIXATION METHOD FOR CONDYLAR PROCESS FRACTURES

M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA^{1*}, Z. LEKSTON²,
M. KROMKA-SZYDEK³, J. DRUGACZ¹, T. CIEŚLIK¹

¹ MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, DEPARTMENT OF CRANIOMAXILLOFACIAL SURGERY, 20/24, FRANCUSKA STR., 40-027 KATOWICE, POLAND

² UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

³ CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL MECHANICS AND BIOMECHANICS, 37, JANA PAWŁA II AV., 31-864 CRACOW, POLAND

* E-MAIL: SZCZĘKOWO-TWARZOWA@SUM.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 70-72]

Introduction

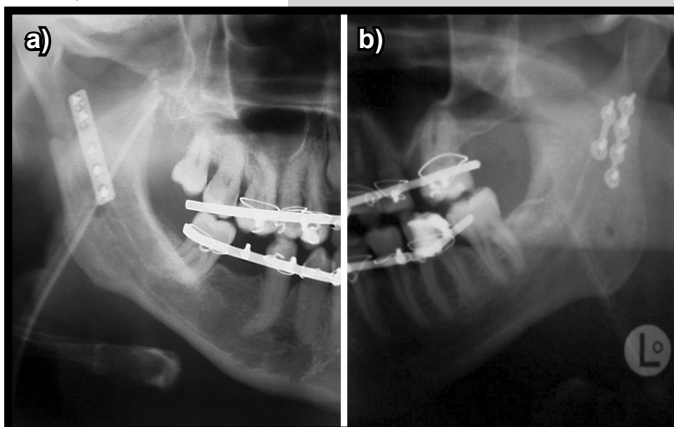
The development of civilization and technology, frequently associated with increased incidence of aggressive behaviour and violence in social relations, tends to result in a constant increase in the number and severity of head and facial injuries.

The mandible is the lowest bone of the craniofacial skeleton. Its anatomical configuration, i.e., forward protrusion and lack of protection by other bony structures, results in considerable exposure to traumatic events. Hence, mandibular fractures constitute the majority of all craniofacial fractures; condylar process fractures account for 14-25% of all mandibular fractures. The most common management consists of stable osteosynthesis using surgical reduction and fixation [1,3,5]. Titanium alloy miniplates fixed to the bones with screws made of the same material are offered by numerous companies manufacturing materials and instruments for craniomaxillofacial surgery (FIG. 1). Surgical treatment shortens the duration of therapy and helps avoid the burden of previously used maxillomandibular fixation, known as "wiring the jaw shut". Miniplates application also facilitates earlier restoration of normal breathing, food mastication, and normal function of the stomatognathic system [2,3,4,7,8].

Health care commercialization, and the above-mentioned increase in the number of complicated craniofacial injuries cause a rise of treatment costs. It is then well justified to try to develop a simpler and less expensive way to fix condylar process fragments.

Aim

The aim of the paper is to present techniques of condylar process fractures fixation and stabilization using NiTi shape memory staples.



RYS. 1. Różne rodzaje miniplatek stosowanych do stabilnej osteosyntezy złamań wyrostka kłykciowego.
FIG. 1. Different types of miniplates for stable osteosynthesis of condylar process fractures.

Material i metody

Do badań użyto klamer z drutu NiTi o średnicy 1,3 mm wykazujących pamięć kształtu wykonanych we współpracy z Instytutem Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Długość poziomego ramienia klamer wynosiła 12-15 mm, długość pionowych nóżek: 4-6 mm, a zaprogramowany kąt podgięcia nóżek wahał się między 45°-60°.

Po oziębieniu klamry do temperatury około -20°C poprzez zanurzenie jej w ciekłym azocie, uzyskuje się efekt termosprężystej przemiany martenzytycznej. W fazie martenzytu implant można łatwo odkształcić, zwiększając kąt podgięcia nóżek do 90°.

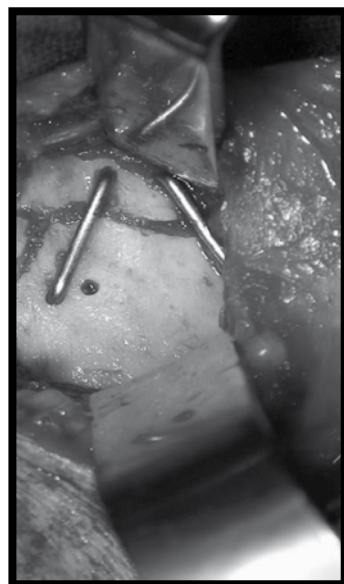
Odkształconą w ten sposób klamrę łatwo wprowadza się do nawierconych w obu odcinkach otworów, tak aby pionowe nóżki zagłębiły się prostopadle do powierzchni kości. Ogrzanie implantu do temperatury ciała ludzkiego (poniżej 37°C) powoduje odzyskanie wcześniej zaprogramowanego kształtu, zbliżenie odcinków i stabilizację złamania (RYS. 2).

Opisane klamry tytanowo-niklowe z pamięcią kształtu zastosowano do zespolenia złamań wyrostków kłykciowych żuchwy w 4 przypadkach u chorych hospitalizowanych w Klinice Chirurgii Czaszkowo-Szczękowo-Twarzowej ŚUM. W 1 przypadku dodatkowo zespolono pojedynczą klamrą NiTi odcinkami wyrostka dziobiastego żuchwy. Wszystkie zabiegi operacyjne przeprowadzono w znieczuleniu ogólnym z dojścia przezskórnego okalającego kąt żuchwy.

Wyniki

Po uwzględnieniu wyników przeprowadzonych wcześniej symulacji na modelu numerycznym złamania wyrostka kłykciowego stabilizowanego klamrą NiTi odcinki w każdym przypadku zespolono dwiema klamrami (RYS. 3) [6].

Uzyskano bardzo dobrą stabilizację odcinków złamania, odtworzenie anatomicznego kształtu kości oraz prawidłowej wysokości gałęzi żuchwy (RYS. 4). Czas trwania zabiegu w porównaniu z osteosyntezą minipłytkową relatywnie uległ skróceniu. Zespolenie złamania klamrą ze stopu NiTi nie wymagało żadnych dodatkowych standardów leczenia i niedogodności ze strony pacjenta.



RYS. 3. Zdjęcie śródoperacyjne po zespoleniu złamanego wyrostka kłykciowego dwiema klamrami NiTi z pamięcią kształtu.

FIG. 3. A picture taken intraoperatively following fixation of condylar process fragments with two NiTi shape memory staples.

Material and methods

NiTi shape memory staples (1.3 mm in diameter) were used, made in co-operation with the Institute of Material Science, University of Silesia. The length of the horizontal staple arm was 12-15 mm,

RYS. 2. Klamra NiTi z pamięcią kształtu: u góry – ramiona odkształcone (po oziębieniu), u dołu – klamra w temperaturze około 37°C (po odzyskaniu kształtu).
FIG. 2. NiTi shape memory staple: above – arm deformation (after cooling), below – at a temperature of about 37°C (after recovering the preset shape).

length of vertical legs 4-6 mm, and a preset leg angulation was between 45° and 60°.

Staple cooling in liquid nitrogen to about -20 °C causes it to undergo thermoelastic martensitic transformation. Martensite forms of NiTi implants are soft and can be shaped; leg

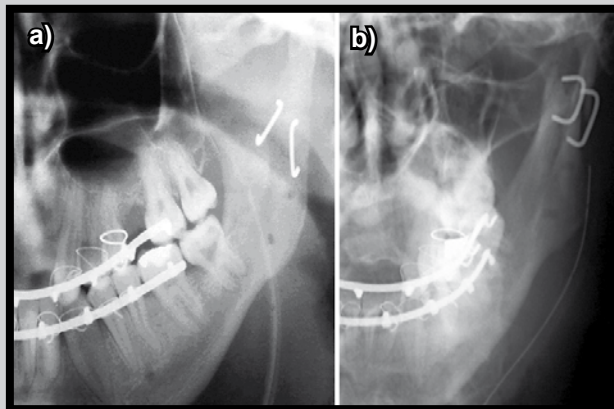
angulation can be increased to 90°. Such staples are easily inserted to holes drilled in bone fragments with vertical legs perpendicular to bone surfaces. Implant heating to human body temperature (below 37°C) results in shape memory alloys recovering a preset shape, causing bone fragments approximation and stabilization of the fracture (FIG. 2).

The above-mentioned NiTi shape memory staples were used to fix and stabilize condylar process fractures in 4 patients hospitalized in the Department of Craniomaxillofacial Surgery, Medical University of Silesia. In one case an additional NiTi staple secured the displaced coronoid process. All surgical procedures were performed under general anaesthesia via a transcutaneous approach below the mandibular angle.

Results

Considering the results of our previous simulation study using a numerical model of NiTi fixation of condylar process fracture, bone fragments were in each patient fixed with two NiTi staples (FIG. 3) [6].

Very good stabilization of bone fragments was obtained; anatomical shape and alignment of the bone as well as normal height of mandible ramus were restored (FIG. 4). The duration of surgery was relatively short compared to that of miniplate osteosynthesis. Fracture fixation with NiTi staples did not require any additional treatment, and did not cause inconvenience and discomfort to patients.



RYS. 4. Zdjęcia radiologiczne po wykonanym zespoleniu złamanego wyrostka kłykciowego żuchwy klamrami NiTi.

FIG. 4. X-rays taken after fixation of condylar process fragments with NiTi shape memory staples.

Ponad połowa chorych hospitalizowanych w ciągu roku w Klinice Chirurgii Czaszkowo-Szczękowo-Twarzowej ŚUM to pacjenci z urazami szkieletu czaszkowo-twarzowego wymagający leczenia operacyjnego i stabilnej osteosyntezy złamań. Opracowanie i wprowadzenie alternatywnych, tańszych i prostszych metod leczenia z wykorzystaniem implantów NiTi pozwoli skrócić czas trwania zabiegu operacyjnego, a zarazem zredukować koszty leczenia, co wydaje się być niezmiernie ważne w dobie poszukiwania oszczędności w systemie opieki zdrowotnej.

Over half of patients hospitalized in a year in the Department of Craniomaxillofacial Surgery, Medical University of Silesia are admitted with trauma to the craniofacial skeleton, and require surgical management including stable fixation of a fracture by osteosynthesis. The development of alternative, less expensive, and simpler methods of treatment with the use of NiTi implants might allow surgeons to reduce the time of internal fixation as well as provide cost advantages. This seems quite important at the time of an intense search for ways to cut costs in healthcare systems.

Piśmiennictwo

- [1] Arkuszewski P.: Leczenie złamań wyrostka kłykciowego żuchwy – doświadczenia własne. Mag. Stom. 2001, 11(12): 10-12.
- [2] Cieślak T., Lipiarz L.: Stabilization of mandibular condylar processes with the use of Martin's miniplate system. Engineering of Biomaterials 2002, 5, 23-25, 51-52.
- [3] Cieślak T., Lipiarz L., Jendroszczyk E., Habelak M., Szporek B.: Ocena wyników chirurgicznego leczenia złamań wyrostków kłykciowych żuchwy. Czas. Stom. 1998; 51(5): 349-353.
- [4] Eckelt U., Schneider M., Erasmus F. et al.: Open versus closed treatment of fractures of the mandibular condylar process – a prospective randomized multi – centre study. J.Craniofac. Surg. 2006, 34, 5: 306-314.
- [5] Ellis E 3rd, Throckmorton G.: Treatment of mandibular condylar process fractures: biological considerations. J. Oral Maxillofac. Surg. 2005, 63, 1: 115-134.

References

- [6] Jędrusik-Pawłowska M., Kromka M., Lekston Z., Milewski G., Drugacz J.: Symulacje numeryczne metod stabilizacji złamań podkłykciowych niskich z wykorzystaniem klamer z pamięcią kształtu. Dent. Med. Prob. 2007, 44, 4, 449-455.
- [7] Landes C.A., Lipphardt R.: Prospective evaluation of a pragmatic treatment rationale: open reduction and internal fixation of displaced and dislocated condyle and condylar head fractures and closed reduction of non-displaced, non-dislocated fractures Part I: condyle and subcondylar fractures. Int. J. Oral Maxillofac. Surg. 2005, 34, 8, 859-870.
- [8] Tominaga K., Habu M., Khanal A. et al.: Biomechanical evaluation of different types of rigid internal fixation techniques for subcondylar fractures. J. Oral Maxillofac. Surg. 2006, 64, 10: 1510-1516.

WYTRZYMAŁOŚĆ TWORZYWA POLIMEROWO-AKRYLOWEGO WZBOGAONEGO NANOSREBREM

JANUSZ JURASZEK*, MACIEJ GRZESIAK

AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA
UL. WILLOWA 2, 43-300 BIELSKO-BIAŁA, POLSKA
* E-MAIL: JJURASZEK@ATH.BIELSKO.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 72-73]

Proteza zębowa stanowi urządzenie rehabilitacyjne, odbudowujące utracone funkcje żucia. Na rynku dostępne są materiały zbliżone właściwościami do żywych tkanek jamy ustnej, charakteryzujące się biotolerancją, estetyką i wysoką wytrzymałością mechaniczną. Nowym pomysłem jest akryl wzbogacony nanosrebrem. Od wieków bowiem srebro znane jest ze swego dobroczynnego działania biobójczego. Dodatki bakteriobójcze nanosrebra zastosowano już do produkcji tworzyw sztucznych mających między innymi zastosowanie w: produkcji opakowań, farbach, tkaninach, zmywarkach do naczyń, lodówkach.

Można przypuszczać, że wprowadzenie nanosrebra do tworzywa akrylowego będzie przełomem, jednak pojawia się pytanie: czy będzie ono miało wpływ na właściwości wytrzymałościowe akrylu?

STRENGTH OF POLYMER-ACRYLIC MATERIAL ENRICHED BY NANOSILVER

JANUSZ JURASZEK*, MACIEJ GRZESIAK

UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA
2, WILLOWA STR., 43-300 BIELSKO-BIALA, POLAND
* E-MAIL: JJURASZEK@ATH.BIELSKO.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 72-73]

Dental prosthesis is a rehabilitation appliance reconstructing lost chewing function. There are materials available on the market which are similar in their attributes to organic tissues of the oral cavity. Their attributes are bio-tolerance, beauty and high mechanical strength.

The new idea in dental prosthesis development is an acrylate which is enriched with nanosilver. Since ages silver has been known as a material with its beneficial biocidal activity. Bactericidal additives of nanosilver have already been applied to production of plastics used in: package production, paints, fabrics, dish-washers, refrigerators.

It is supposed that inserting of nanosilver into acrylic material will be a breakthrough but a certain question appears: Will it have an influence over resistance attributes of acrylate?

Jednak jak każdy nowy materiał wymaga on przeprowadzenia badań wytrzymałościowych sprawdzających jego parametry w odniesieniu do istniejących już tworzyw.

Celem pracy było przeprowadzenie badań wytrzymałościowych na zginanie akrylu wzbogaconego nanosrebrem i porównanie jego własności z konwencjonalnym tworzywem akrylowym. Badaniom poddano cztery rodzaje próbek:

I - z tworzywa akrylowego Villacryl H Plus z domieszką 180 ppm nanosrebra,

II - z tworzywa akrylowego Villacryl H Plus z domieszką <100 ppm nanosrebra,

III - z tworzywa akrylowego Villacryl H Plus z domieszką 100 ppm nanosrebra,

IV - z tworzywa akrylowego Villacryl H Plus bez dodatku nanosrebra.

Próbki poddane zostały statycznej próbie zginania. Została ona przeprowadzona na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej FP10. Próbki do badań miały kształt prostopadłościanu o wymiarach ($h=2\text{mm}$, $b=9\text{mm}$, $a=90\text{mm}$) zgodnych z Polską Normą. Ustalono liczebność próbek w ilości 16 sztuk z każdego materiału. Łączna liczba próbek, jaka została wykonana wynosiła 64.

Przeprowadzone badania wytrzymałościowe na zginanie upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

1. Wprowadzenie nanosrebra w istotny sposób nie zmienia własności mechanicznych tworzywa.

2. Wartość średnia: I - 38,75 N [180 ppm], II - 36,97 N [<100 ppm], III - 36,91 N [100 ppm], IV - 37,00 N [bez dodatku].

Największą wartość siły przenosi I rodzaj próbek (tworzywo akrylowe Villacryl H Plus z domieszką 180 ppm nanosrebra), z odchyleniem 5,76 [N].

3. Naprężenia: I - 78,57 MPa [180 ppm], II - 72,05 MPa [<100 ppm], III - 68,46 MPa [100 ppm], IV - 69,78 MPa [bez dodatku].

Największe naprężenie przenosi I rodzaj próbek (tworzywo akrylowe Villacryl H Plus z domieszką 180 ppm nanosrebra), z odchyleniem 11,43 MPa.

4. Próbką wzbogaconą nanosrebrem 180 ppm osiągnęła największą wartość średnią naprężenia przy odchyleniu standardowym 11,43 MPa.

Wynika stąd pozytywny wpływ dodatku nanosrebra do tworzywa akrylowego. Próbką bez dodatku nanosrebra uzyskała średnią wartość naprężenia 69,78 MPa przy odchyleniu standardowym 12,72 MPa, co wskazuje na celowość wprowadzenia nanosrebra do tworzywa akrylowego.

5. Badanie za pomocą zginania trójpunktowego jest pewnym i szybkim sposobem weryfikacji nowych materiałów pod kątem ich przydatności w protetyce.

6. Wyznaczona wartość wytrzymałości na zginanie próbek akrylowych mieści się w granicy określonej przez normę ISO 1567:1999 lecz jest mniejsze od deklarowanej przez producenta.

Podsumowując, wprowadzenie nanosrebra do tworzywa akrylowego Villacryl H Plus nie obniża własności wytrzymałościowych na zginanie lecz w nieznacznym stopniu je poprawia.

However, like every new material, it requires carrying out of resistance researches checking its parameters in respect of existing materials.

The aim of this work was to carry out resistance researches in regard to bending test of acrylate enriched with nanosilver and compare its attributes to conventional acrylic material.

Four kinds of test pieces were exposed to these researches:

I - acrylic material Villacryl H Plus with admixture of 180 ppm of nanosilver,

II - acrylic material Villacryl H Plus with admixture of <100 ppm of nanosilver,

III - acrylic material Villacryl H Plus with admixture of 100 ppm of nanosilver,

IV - acrylic material Villacryl H Plus without admixture of nanosilver.

These test pieces were exposed to statical bending trial. This trial was carried out on universal tension testing machine FP 10. The research test pieces had a shape of cuboid having the following dimensions $h=2\text{mm}$, $b=9\text{mm}$, $a=90\text{mm}$ and they were consistent with Polish standards.

The number of test pieces was established in the amount of 16 pieces of every material. The total number of test pieces which have been done amounted 64. The bending resistance researches which have been carried out authorise to form the following conclusions:

1. Insertion of nanosilver doesn't change mechanical attributes of the material in significant degree.

2. Medium value: I - 38,75 N [180 ppm], II - 36,97 N [<100 ppm], III - 36,91 N [100 ppm], IV - 37,00 N (without admixture).

The biggest value of force gives I kind of test piece - acrylic material Villacryl H Plus with admixture of 180 ppm of nanosilver.

3. Stresses: I - 78,57 MPa [180 ppm], II - 72,05 MPa [<100 ppm], III - 68,46 MPa [100 ppm], IV - 69,78 MPa [without admixture].

The biggest stress gives I kind of test piece /acrylic material Villacryl H Plus with admixture of 180 ppm of nanosilver /with aberration 11,43 MPa/.

4. The 180 ppm nanosilver enriched test piece achieved the biggest medium value of stress with aberration 11,43 MPa.

It follows that inserting nanosilver into acrylic material is positive. The test piece without nanosilver achieved medium value of stress 69,78 MPa with standard aberration 12,72 MPa, what shows propriety of inserting nanosilver into acrylic material.

5. The research carrying out with a help of tri-spot bending is reliable and quick way of verification of new materials in respect of their usefulness in prosthetics.

6. Appointed bending resistance values of acrylic test pieces are fitted in limits assigned by ISO 1567 :1999 norm but they are less than values declared by producer.

Conclusion: the insertion of nanosilver into acrylic material Villacryl H Plus doesn't reduce its bending resistance values but improves them to a slight degree.

OSTEOSYNTeza ŚRÓDSZPIKOWA GWOŹDZIAMI ROZPRĘŻNYMI

A. KAJZER*, W. KAJZER, J. MARCINIAK

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA

* E-MAIL: ANITA.KRAUZE@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 74-76]

Wprowadzenie

W ostatnich latach wraz z dynamicznym rozwojem nauk doszło do znaczącego postępu w medycynie w tym w ortopedii. Leczenie złamań kości długich jest obarczone dużym ryzykiem powikłań, dlatego bardzo ważny jest właściwy dobór sposobów leczenia pacjentów [1].

Ostatnio, bardzo popularna stała się metoda leczenia śródszpikowego złamań kości z zastosowaniem rozprężnego gwoźdźa typu „Fixion IM Nail”. Zastosowanie tego typu stabilizacji eliminuje potrzebę stosowania śrub blokujących [1-5].

Metodyka

Do badań biomechanicznych układu kość udowa – rozprężny gwoźdź śródszpikowy, wytypowano 3 modele kości udowej szwedzkiej firmy Sawbones o własnościach zbliżonych do własności mechanicznych kości ludzkiej.

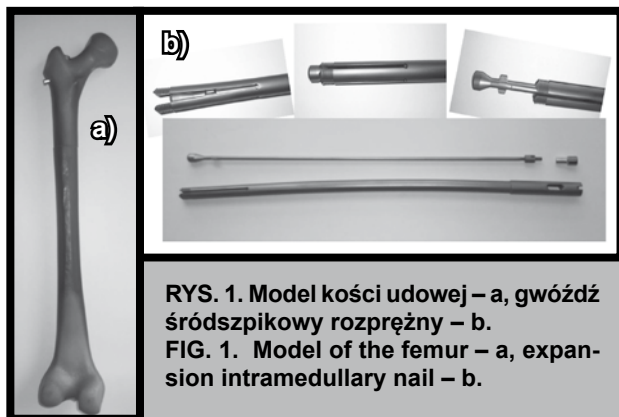
Do kości został zaimplantowany gwoźdź śródszpikowy rozprężny typu „Fixion IM Nail” (ze stopu Ti-6Al-4V) – RYS. 1.

W celu porównania charakterystycznych wartości przemieszczenia analizę biomechaniczną przeprowadzono dla trzech modeli:

- Model 1 – kość bez przecięcia,
- Model 2, 3 – kość z zaimplantowanymi gwoździami z przecięciem 100 mm poniżej krętarza większego.

Do badań układu kość-gwoźdź śródszpikowy wykorzystano maszynę do badań wytrzymałościowych Zwick/Roell Z100/SN5A. Do maszyny, wcześniej zaprojektowano stanowisko badawcze umożliwiające zamocowanie badanych kości wraz z zestawem czujników do pomiaru wartości przemieszczeń (RYS. 2). Czujniki rejestrowały wartości przemieszczeń w dwóch płaszczyznach: czołowej (wzdłuż osi x – czujniki 2,3,4) i strzałkowej (wzdłuż osi y – czujnik 1).

Dodatkowo badano przemieszczenia w osi pionowej (z) rejestrowane przez układ pomiarowy na maszynie wytrzymałościowej. Przemieszczenia z czujników były rejestrowane co 100N. Od 10N do 2000N - obciążanie i od 2000N do 10N - odciążanie.



RYS. 1. Model kości udowej – a, gwoźdź śródszpikowy rozprężny – b.
FIG. 1. Model of the femur – a, expansion intramedullary nail – b.

OSTEOSYNTHESIS WITH THE USE OF EXPANSION INTRAMEDULLARY NAILS

A. KAJZER*, W. KAJZER, J. MARCINIAK

SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A, KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: ANITA.KRAUZE@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 74-76]

Introduction

In last few years along with the dynamic development in science, a significant progress in medicine has been done. Healing of long bone fractures is connected with a big risk of complications, therefore really important is to choose good method of treatment [1].

Application of a new expansion „Fixion IM” nails has become very popular treatment of long bone fractures. Application of these systems eliminates the need for interlocking screws [1-5].

Methods

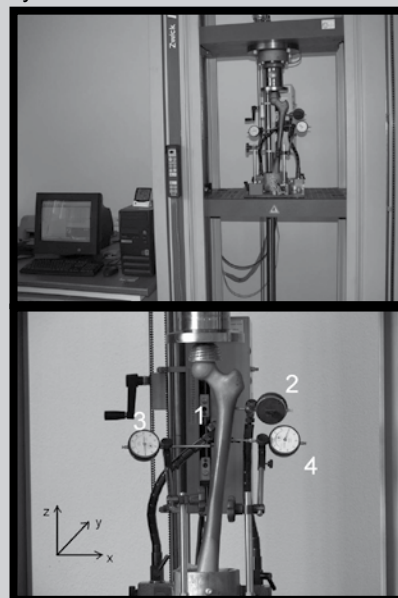
Three femur – expansion intramedullary nails system were applied in biomechanical investigations. Research was performed on femur models produced by Swedish company Sawbones.

The intramedullary „Fixion IM” nails (Ti-6Al-4V alloy) were implanted in to the bone – FIG. 1.

In order to compare displacements characteristic a biomechanical analysis of three models was carried out:

- Model 1 – femur without fracture gap,
- Model 2,3 – femur with expansion intramedullary nails – fracture gap was located 100 mm under greater trochanter.

The tests of the femur – expansion intramedullary nails system were carried out with the use of the test machine Zwick/Roell Z100/SN5A.



RYS. 2. Rozmieszczenie czujników zegarowych.
FIG. 2. Displacement sensors set-up.

A dedicated research stand that allowed to fix the tested bones and displacement sensors was used – FIG. 2. The sensors registered displacements in the frontal (x direction – sensors 2,3,4) and sagittal (y direction – sensor 1) plane.

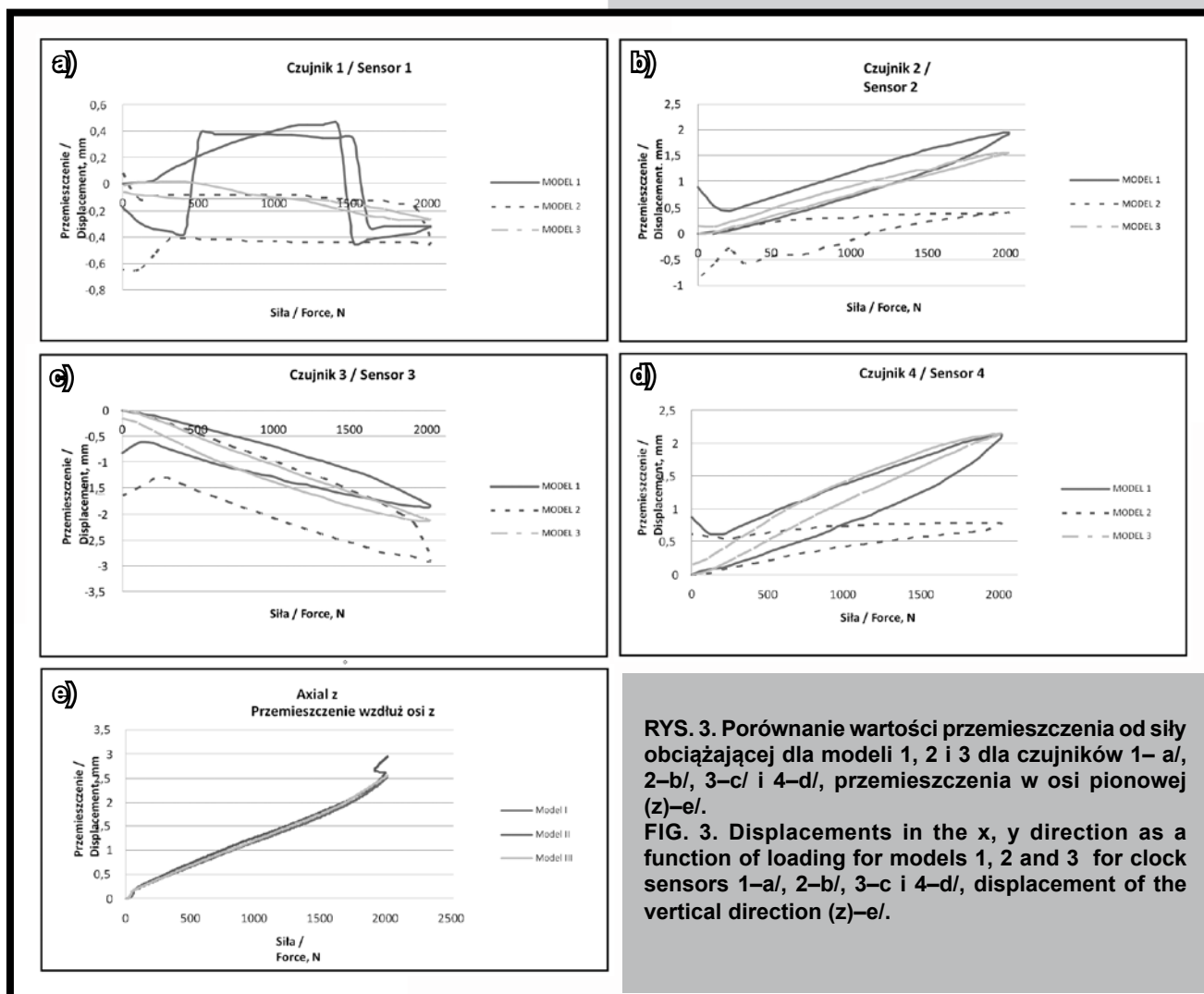
Additionally, displacements in „z” direction were registered. Displacements were being recorded from the sensors every 100N from 10N to 2000N – loading and from 2000N to 10N – unloading.

Wyniki

Wartości przemieszczeń z czujników 1, 2, 3 i 4 (x i y) oraz w osi pionowej (z) dla wytypowanych modeli 1, 2 i 3, przedstawiono na RYS. 3.

Results

Displacement from the sensors 1, 2, 3 i 4 (x i y) and vertical direction (z) for three choosen models 1, 2 i 3, are presented in the FIG. 3.



RYS. 3. Porównanie wartości przemieszczenia od siły obciążającej dla modeli 1, 2 i 3 dla czujników 1– a/, 2–b/, 3–c/ i 4–d/, przemieszczenia w osi pionowej (z)–e/.

FIG. 3. Displacements in the x, y direction as a function of loading for models 1, 2 and 3 for clock sensors 1–a/, 2–b/, 3–c i 4–d/, displacement of the vertical direction (z)–e/.

Podsumowanie

Podczas analizy biomechanicznej układu kość-gwoźdź śródszpikowy typu „Fixion IM Nail” rejestrowano wartości przemieszczenia kości udowej w trzech płaszczyznach (ux, uy, uz). Uzyskane wyniki pozwoliły określić charakter przemieszczeń w kości nie przeciętej oraz w kościach z zaimplantowanymi gwoździami śródszpikowymi. Wartości przemieszczeń nie przekraczających 3 mm w płaszczyźnie czołowej w okolicy szczeliny złamania w modelach z zaimplantowanym gwoździem pozwalają na uzyskanie prawidłowego zrostu kości. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić że:

- maksymalne wartości przemieszczenia odcinków występowały w okolicy szczeliny złamania dla odcinka dolnego (płaszczyzna czołowa) i wynosiły odpowiednio dla modelu: 1 – -1,86 mm, 2 – -2,89 mm oraz 3 – -2,15 mm, wartości te nie przekraczają dopuszczalnych przemieszczeń zapewniających prawidłowy zrost kości,
- najmniejsze wartości przemieszczenia występowały w płaszczyźnie strzałkowej i wynosiły odpowiednio dla modelu: 1 – -0,32 mm, 2 – -0,44 mm oraz 3 – -0,27 mm,
- w układzie kość udowa – rozprężny gwoźdź śródszpikowy zaobserwowano zbliżone wartości przemieszczenia odcinków w charakterystycznych punktach kości bez prze-

Conclusions

During the biomechanical analysis of femur – expansion intramedullary nail system type „Fixion IM Nail” displacements on three planes (ux, uy, uz) were registered. The obtained results allowed to determine displacement in unbroken bone as well as in bones with implanted intramedullary nails. Displacements in the frontal plane of the fractures gap did not exceed the value of 3 mm. Therefore, a correct bone union is expected. On the basis of the obtained results one can conclude:

- maximum value of displacements were located in fracture gap for lower fragment (frontal plane) and were equal for model: 1 – -1,86 mm, 2 – -2,89 mm and 3 – -2,15 mm, the obtained values did not exceed acceptable displacement, assuring correct bone union,
- minimum value of displacements were located in sagittal plane and were equal for model: 1 – -0,32 mm, 2 – -0,44 mm and 3 – -0,27 mm,
- in the femur – expansion intramedullary nail system similar value of displacement of fragments in typical point of femur without fracture gap was observed and were equal for sensor 1 – -0,32 mm for model 1, -0,44 mm for model 2 and -0,27 mm - model 3, stiffness of the both femur-nail system and the unbroken were similar,

cięcia: dla czujnika 1 wynosiły odpowiednio – 0,32 mm dla modelu 1, -0,44 mm dla modelu 2 i -0,27 mm dla modelu 3, co wskazuje na zbliżoną sztywność układu kość udowa – gwóźdź do kości nie przeciętej,

- pętla histerezy wartości przemieszczenia wynikała z kawsowania się luzów podczas obciążania badanych modeli,

- przemieszczenie w osi pionowej (z) (rejestrowane przez układ pomiarowy) na maszynie wytrzymałościowej rosło proporcjonalnie do zadawanego obciążenia i po odciążeniu układu wracało do zera. Oznacza to, że gwóźdź pracował w zakresie sprężystym,

- podobnie jak w badaniach numerycznych największe odkształcenia występowały na ryglu górnym, co objawiało się jego wygięciem po obciążeniu badanych modeli.

- value of displacement of fragments in the femur – expansion intramedullary nail system in typical point was similar to femur without fracture gap and were equal for sensor 1 – 0,32 mm for model 1, -0,44 mm for model 2 and -0,27 mm for model 3,

- hysteresis loop of displacement value was caused by elimination of clearances while loading,

- displacement on „z” direction recorded with the use of test machine grow up proportionally to loading. After system unloading value of displacement back to zero. It means that nail worked in elastic range,

- similar to numerical analysis the highest strain were located in the higher lock of the nail. After unload the lock was bend.

Piśmiennictwo

[1] J. Marciniak, W. Chrzanowski, A. Krauze, Gwoździowanie śródszpikowe w osteosyntezie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006, ss. 15-120.

[2] S. Lepore, N. Capuano, L. Lepore, P. Jannelli, Clinical and Radiographic Results with the Fixion Intramedullary Nails: An Inflatable Self-Locking System for Long Bone Fracture, OsteoTrauma Care, 10 / 2002; ss. 32-35.

[3] S. Lepore, N. Capuano, L. Lepore, G. Romano, Preliminary clinical and radiographic results with the Fixion intramedullary nail: an inflatable self-locking system for long bone fractures, Journal of Orthopaedics and Traumatology 3/2000, ss. 135-140.

References

[4] E. Steinberg, M. Tauber, M. Blumberg, F. Izquierdo, S. Dekel, Role of Fixion™ IM in the management of acute traumatic diaphyseal humeral fractures (preliminary study results). Orthopaedic Trauma Association Meeting 2001, San-Diego 2002.

[5] G. Panidis, F. Sayegh, A. Beletsiotis, D. Hatzimannuil, K. Antosidis, K. Atsis, The Use of an Innovative Inflatable Self-Locking Intramedullary Nail in Treating and Stabilizing Long Bone Fractures. Technique-Preliminary Results. OsteoTrauma Care, 11 / 2003, ss. 108-112.

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STOPU Co-Cr-W-Ni (L605) W WYBRANYCH PŁYNACH FIZJOLOGICZNYCH

W. KAJZER*, J. MARCINIAK

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA

* E-MAIL: WOJCIECH.KAJZER@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 76-79]

Wprowadzenie

Wiele lat doświadczeń klinicznych i ocen reakcji organizmu na implanty wykonane z biomateriałów metalowych stało się podstawą do modyfikacji zarówno jakościowej i ilościowej ich składu chemicznego i fazowego. Wybrano nie liczne stopy charakteryzujące się bardzo dobrymi własnościami fizykochemicznymi powierzchni, które z powodzeniem są stosowane w produkcji implantów. Odporność korozyjna biomateriałów metalowych przeznaczonych do produkcji implantów decyduje o ich reaktywności w środowisku tkanek i płynów ustrojowych co wiąże się z silną zależnością pomiędzy odpornością korozyjną, a biokompatybilnością biomateriałów metalowych. Dobrą biokompatybilnością charakteryzują się biomateriały metalowe o wysokim potencjale anodowym [1,2].

Produkty korozji infiltrują tkanki proces ten nosi nazwę metalozy [7]. Zmiany patomorfologiczne zależą od typu i koncentracji mikroelementów znajdujących się w bliskim kontakcie pomiędzy implantem, a otaczającą tkanką. Zmiany histopatologiczne obserwowane są również w organach detoksykacyjnych takich jak: wątroba, nerki, śledziona [1].

CORROSION RESISTANCE OF Co-Cr-W-Ni (L605) ALLOY IN SIMULATED BODY FLUIDS

W. KAJZER*, J. MARCINIAK

SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A, KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: WOJCIECH.KAJZER@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 76-79]

Introduction

Long-term clinical experiences and evaluation of an organism's reaction to implants made of the metallic biomaterials have been the basis for modifications of their chemical and phase compositions, both quantitative and qualitative. Some alloys were chosen, that may be safely employed for implants within a given time span, stipulating additionally for the particular physical and chemical properties of the implants surfaces. The corrosion resistance of a biomaterial decides the reactivity of implants in the environment of tissues and organism fluids. There is a strong correlation between the corrosion resistance and the biocompatibility. Good biocompatibility is observed for metal and alloys with the high anode potential [1,2].

Corrosion products infiltrate tissues. This process is called metalosis [7]. Pathomorphological changes, dependent on the type and concentration of elements, occur in tissues close to implant. Histopathological changes are observed in detoxication organs (liver, kidneys, spleen) [1].

Metodyka

Do badań wytypowano stop Co-Cr-W-Ni (L605) przeznaczony do produkcji implantów długotrwałych. Badania przeprowadzono na próbkach wykonanych z pręta o średnicy $d=5$ mm i długości $l=15$ mm. Zarówno pod względem struktury, składu chemicznego i własności mechanicznych wytypowany biomateriał spełniał stawiane biomateriałom implantacyjnym wymagania.

Badania przeprowadzono na próbkach o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie w warunkach opracowanych przez autorów oraz na próbkach polerowanych elektrolitycznie i pasywowanych chemicznie poddanych procesowi sterylizacji. Sterylizację przeprowadzono przy pomocy autoklawu Mocom Basic Plus. Badane próbki charakteryzowały się chropowatością $R_a \leq 0,16 \mu\text{m}$.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną polegającą na rejestrowaniu krzywych polaryzacji anodowej. Zastosowano potencjostat VoltaLab® PGP 201 [4]. Badania przeprowadzono w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ w elektrolitach symulujących płyny ustrojowe człowieka - TABELA 1. Zastosowano sztuczny moczek ($\text{pH}=6 \div 6,4$), sztuczne osocze ($\text{pH}=7,2 \div 7,6$) oraz roztwór fizjologiczny Tyrodea ($\text{pH}=6,8 \div 7,4$).

TABELA 1. Wybrane płyny fizjologiczne [3,5÷8].
TABLE 1. Simulated body fluids [3,5÷8].

Sztuczny moczek Artificial urine (A : B= 1:1)				Sztuczne osocze Artificial plasma		Roztwór Tyrode'a Tyrode's physiological solution	
Składniki Ingredients A	g/dm ³ wody destylowanej distilled water	Składniki Ingredients B	g/dm ³ wody destylowanej distilled water	Składniki Ingredients	g/dm ³ wody destylowanej distilled water	Składniki Ingredients	g/dm ³ wody destylowanej distilled water
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,80	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	2,65	NaCl	6,80	NaCl	8,00
Na ₂ SO ₄	4,70	Na ₂ HPO ₄	0,90	CaCl ₂	0,20	CaCl ₂	0,20
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,50	Na ₃ Cit·2H ₂ O	1,20	KCl	0,40	KCl	0,22
NH ₄ Cl	4,65	NaCl	13,55	MgSO ₄	0,10	NaHCO ₃	1,00
KCL	12,10			NaHCO ₃	2,20	Na ₂ HPO ₄	0,05
				Na ₂ HPO ₄	0,12	MgCl ₂	0,20
				NaH ₂ PO ₄	0,02		

Wyniki

Porównanie wartości średnich wyników badań odporności korozyjnej stopu Co-Cr-W-Ni (L605) wybranych płynach fizjologicznych zależne od sposobu przygotowania powierzchni przedstawiono w TABELI 2 i na RYSUNKU 1a (próbki o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie) i RYSUNKU 1b (próbki i powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie po procesie sterylizacji).

Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej - RYS. 1a i b. charakteryzowały się niskimi wartościami gęstości prądu w zakresie potencjałów występujących w organizmie człowieka (0÷400 mV). Najniższe wartości gęstości prądu zanotowano dla próbek o dwóch sposobach przygotowania powierzchni badanych w środowisku sztucznego moczu. Natomiast wysokie wartości gęstości prądu w analizowanym zakresie zanotowano dla próbek polerowanych elektrolitycznie i pasywowanych chemicznie badanych w środowisku sztucznego osocza oraz dla próbek polerowanych elektrolitycznie i pasywowanych chemicznie poddanych procesowi sterylizacji badanych w sztucznym osoczu i w roztworze fizjologicznym Tyrodea.

Material and methods

The corrosion resistance of Co-Cr-W-Ni (L605) alloy intended for implants was tested. The tests were carried out on samples in the form of a rod of diameter $d=5$ mm and length equal to $l=15$ mm. The tested material met implantation requirements concerning the chemical composition, the structure and mechanical properties.

The tests were carried out on samples of the following surfaces: electropolished and chemically passivated (average roughness $R_a \leq 0,16 \mu\text{m}$) in conditions worked out by the authors and electropolished and chemically passivated after sterilization process. For sterilization the Mocom Basic Plus autoclave was applied. In order to measure the roughness the Surtronic 3+ surface analyzer was applied.

The pitting corrosion tests were realized by recording of anodic polarization curves. The VoltaLab® PGP 201 system for electrochemical tests was applied [4]. The tests were carried out in electrolytes simulating urine ($\text{pH}=6 \div 6,4$), plasma ($\text{pH}=7,2 \div 7,6$) and Tyrode's physiological solution ($\text{pH}=6,8 \div 7,4$) at the temperature of $37 \pm 1^\circ\text{C}$ – TABLE 1.

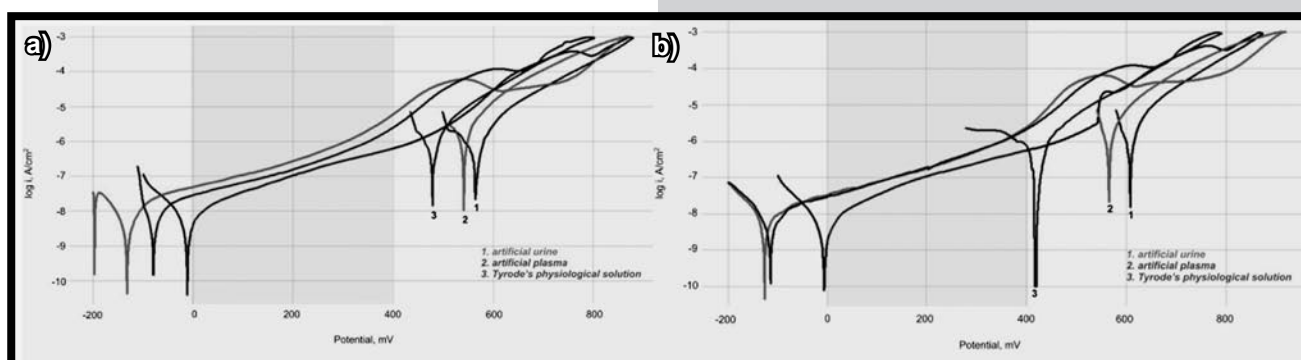
Results

Comparison mean value of corrosion tests results of the Co-Cr-W-Ni (L605) alloy in different simulated body fluids, depending on surface preparation were presented in TABLE 2 and FIGURE 1a (for electrochemically polished and chemically passivated samples) and FIGURE 1b (for electrochemically polished and chemically passivated samples after sterilization process).

The recorded curves of the anodic polarization – FIG. 1a and 1b, were characterized by lower values of the anodic current density in the range of potentials occurring in human body (0÷400 mV). The lowest value of the anodic current density was recorded for the samples tested in the artificial urine. However the highest values were recorded for the samples tested in the artificial plasma for electropolished and chemically passivated samples and artificial plasma and Tyrode's physiological solution for the samples after sterilization.

TABELA 2. Wyniki badań korozyjnych stopu Co-Cr-W-Ni (L605) w wybranych płynach fizjologicznych.
TABLE 2. Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids.

Elektrolit Electrolyte	Sposób przygotowania powierzchni Surface preparation method	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{corr} , mV	Potencjał transpasywacji Transpassivation potential E_{tr} , mV	Opór polary- zacyjny, Polarization resistance, R_p , $k\Omega cm^2$	Szybkość korozji C, Corrosion intensity C, $\mu m/year$
Sztuczny mocz Artificial urine	Polerowanie i pasywacja Electropolished and passivated	-9,9	790,2	2604	0,10
	Polerowanie i pasywacja po sterylizacji Electropolished and passivated after sterilization	-7,9	804,3	3060	0,09
Sztuczne osocze Artificial plasma	Polerowanie i pasywacja Electropolished and passivated	-131,2	813,4	2720	0,09
	Polerowanie i pasywacja po sterylizacji Electropolished and passivated after sterilization	-126,9	850,7	2010	0,10
Roztwór Tyrode'a Tyrode's physiological solution	Polerowanie i pasywacja Electropolished and passivated	-79,2	665,9	1990	0,12
	Polerowanie i pasywacja po sterylizacji Electropolished and passivated after sterilization	-114,8	683,5	2300	0,12



RYŚ. 1. Przykładowe krzywe polaryzacji anodowej w wybranych płynach fizjologicznych: a) próbki o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie, b) próbki o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie po procesie sterylizacji.

FIG. 1. Example anodic polarization curves in different simulated body fluids: a) electrochemically polished and chemically passivated samples, b) electrochemically polished and chemically passivated samples after sterilization process.

Podsumowanie

Podsumowując przeprowadzone badania odporności korozyjnej stopu Co-Cr-W-Ni (L605) przeznaczonego do produkcji implantów długotrwałych dla chirurgii rekonstrukcyjnej, jak i do produkcji stentów wieńcowych oraz urologicznych można stwierdzić, iż skład chemiczny płynu fizjologicznego wpływa na zachowanie korozyjne.

Największe wartości potencjałów transpasywacji zaobserwowano dla próbek badanych w środowisku sztucznego osocza. Jednakże próbki te charakteryzowały się również najwyższymi wartościami gęstości prądu anodowego w analizowanym zakresie. Wysokie wartości gęstości prądu wskazują na zwiększoną aktywność powierzchniową biomateriału metalowego co z kolei prowadzi do zmniejszenia biokompatybilności w określonym ośrodku symulującym płyny ustrojowe człowieka.

Najmniejsze wartości potencjałów transpasywacji zarówno dla próbek nie poddanych sterylizacji jak i sterylizowanych zanotowano w badaniach przeprowadzonych w roztworze fizjologicznym Tyrode'a, również parametr szybkości korozji, który dla tych próbek był największy świadczy o największej agresywności tego ośrodka.

Conclusions

To sum up the performed corrosion tests of the Co-Cr-W-Ni (L605) alloy intended for long-term implants used in reconstructive surgery, cardiology (coronary and vascular stents), urology (urethral and ureteral stents), it can be stated that chemical composition of physiological fluid influences corrosion resistance.

The highest values of transpassivation potentials were observed for the samples tested in the artificial plasma. However these samples were also characterized by the highest values of the anodic current density in the passive range. High values of the anodic current density indicate the high surface activity in the medium. Contemporaneously it indicates less biocompatibility of Co-Cr-W-Ni alloy in the mentioned medium.

The lowest values of transpassivation potentials, both for the electropolished samples and electropolished and sterilized samples, were observed in the Tyrode's physiological solution (with respect to the artificial plasma and urine). Also the value of corrosion intensity C in this solution was the highest. That indicates that the applied environment was the most aggressive.

Przeprowadzone badania stopu Co-Cr-W-Ni (L605) podobnie jak wcześniejsze badanie tego typu przeprowadzone przez autorów, a dotyczące stosowanej na implanty krótkotrwale stali Cr-Ni-Mo (AISI 316L) [9] miały charakter porównawczy i potwierdziły, że istnieje wpływ ośrodka korodującego na odporność korozyjną badanego biomateriału. Podobne badania porównawcze należało by przeprowadzić dla innych biomateriałów metalowych takich jak stopy tytanu oraz stopy Ni-Ti w celu lepszego poznania i opisanie zjawisk korozyjnych w różnych środowiskach symulujących płyny ustrojowe człowieka. Tym samym badania umożliwią lepszy dobór biomateriałów metalowych na poszczególne typy implantów.

The comparison tests showed similar as previous test [9] the influence of the corrosive medium on the corrosion resistance of the tested biomaterial. Similar study should be performed for other metallic biomaterials, e.i. titanium alloys and Ni-Ti alloys in order to better understand corrosion phenomena in simulated body fluids.

Piśmiennictwo

- [1] J. Marciniak: Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. *Engineering of Biomaterials*, 1, December 1997, pp.12-20.
- [2] S. Steinemann: Corrosion of surgical implants – in vivo, in-vitro tests in "Advances in Biomaterials". Winterset al John Viley Sons, Chirchester 1980, pp.1-4.
- [3] W. Kajzer, W. Chranowski, J. Marciniak: Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel intended for urological stents. 11th International Scientific Conference on Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science, Gliwice – Zakopane 2005 pp. 444-449.
- [4] Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held: Corrosion resistance of coronary stents made of Cr-Ni-Mo steel. *Proceedings of the 10th Jubilee International Scientific Conference „Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2001”*, Gliwice-Kraków-Zakopane, 2001, pp. 453-460.

References

- [5] M. Multanen, M. Talja, S. Hallanvu, A. Siitonen, T. Valimaa, T.L.J. Tammela, J. Seppala, P. Tormala: Bacterial adherence to ofloxacin-blended polylactone-coated self-reinforced – lactic acid polymer urological stents. *BJU International*, 86, 2000, pp. 966-969.
- [6] T. Valimaa, S. Laaksovirta: Degradation behaviour of self-reinforced 80L/20G PLGA devices in vitro. *Biomaterials* 25 (2004), pp.1225-1232.
- [7] Marciniak J.: *Biomaterials*. Edit by Silesian University of Technology (Wyd Pol. Śląskiej), Gliwice 2001, pp. 83, 212.
- [8] Standard PN – EN ISO 10993-15.
- [9] W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke J. Marciniak: Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in artificial body fluids. *Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering*, Vol 18, Issue 1-2, September October 2006, pp.115-118.

PRZYSPIESZONA OCENA USZKODZEŃ ZMĘCZENIOWYCH ZĘBÓW LECZONYCH ZACHOWAWCZO

AGATA NIEWCZAS^{1*}, TERESA BACHANEK¹, JACEK HUNICZ², DANIEL PIENIAK³

¹ UNIWERSYTET MEDYCZNY, KATEDRA I ZAKŁAD STOMATOLOGII ZACHOWAWCZEJ, UL. KARMELICKA 7, 20-081 LUBLIN, POLSKA

² POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN, POLSKA

³ SZKOŁA GŁÓWNA SŁUŻBY POŻARNICZEJ 01-629 WARSZAWA, UL. SŁOWACKIEGO 52/54, POLSKA

* E-MAIL: AGATA.NIEWCZAS@AM.LUBLIN.PL

Streszczenie

W artykule opisano metodę laboratoryjnych badań trwałości wypełnień stomatologicznych według kryterium zmęczeniowej rozbudowy (propagacji) szczeliny brzeżnej pomiędzy wypełnieniem a twardą tkanką zęba. Wiadomo, że szczelina brzeżna powstaje na powierzchni granicznej wypełnienia z zębem na skutek skurczu polimeryzacyjnego, a następnie powiększa się na skutek naprężeń wywołanych przez obciążenia mechaniczne i termiczne występujące podczas aktu żucia w jamie ustnej. Duża szczelina brzeżna jest źródłem mikroprzecieku bakteryjnego i próchnicy wtórnej. W ten sposób jest bezpośrednią przyczyną ostatecznej degradacji wypełnienia. W artykule ogra-

ACCELERATED EVALUATION OF FATIGUE FAILURES IN TEETH TREATED CONSERVATIVELY

AGATA NIEWCZAS^{1*}, TERESA BACHANEK¹, JACEK HUNICZ², DANIEL PIENIAK³

¹ MEDICAL UNIVERSITY OF LUBLIN, DEPARTMENT OF CONSERVATIVE DENTISTRY 7, KARMELICKA STR., 20-081 LUBLIN, POLAND

² UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 36, NADBYSTRZYCKA STR., 20-618 LUBLIN, POLAND

³ THE MAIN SCHOOL OF FIRE SERVICE (SGSP) 52/54, SŁOWACKIEGO STR., 01-629 WARSZAWA, POLAND

Abstract

The paper describes a method of forecast durability of dental fillings according to the criterion of fatigue expansion (propagation) of the marginal gap between the filling and the hard tissue of the tooth. It is known, that marginal crevice forms on the boundary surface between the filling and tooth as a result of polymerization shrinkage and then increases as a result of mechanical and thermal loads which are present during mastication in the oral cavity. Large marginal crevice is the source of bacterial micro leakage and secondary caries. In such a way it is a direct source of final degradation of the filling. In this paper authors limited oneself to describe thermal phenomenon

niczono się do aspektu zjawiska zmęczenia cieplnego (wpływu szoków cieplnych na szczelinę brzeżną). Do badań wykorzystano zęby ludzkie usunięte z powodów ortodontycznych i chirurgicznych. W zębach przeznaczonych do badań wypreparowano modelowe ubytki. W ubytkach założono wypełnienia z kompozytu mikrohybrydowego. Tak przygotowane próbki zębów poddano obciążeniom termicznym symulującym cykl żucia na specjalnie opracowanym stanowisku badawczym (tzn. symulatorze żucia). Po wykonaniu testu obciążeniowego przeprowadzono pomiary długości i szerokości szczeliny brzeżnej. Wyniki pomiarów wzrostu szczeliny w funkcji liczby cykli obciążenia aproksymowano odcinkowo dwoma prostymi. Pierwsza prosta stanowiła liniowy model regresji w okresie umiarkowanego wzrostu szczeliny. Druga prosta wyznaczała liniowy model regresji w okresie przyspieszonego wzrostu szczeliny. Punkt przecięcia prostych regresji wyznaczał graniczną liczbę cykli obciążenia oznaczającą umowne uszkodzenie zmęczeniowe. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwa jest wyprzedzająca ocena zniszczenia zmęczeniowego wypełnień stomatologicznych w warunkach „in vitro”. Opracowana metoda może mieć praktyczne zastosowanie w ocenie trwałości wypełnień oraz w testowaniu nowych materiałów stomatologicznych.

Słowa kluczowe: wypełnienia stomatologiczne, badania przyspieszone, nieszczelność brzeżna, symulator żucia

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 79-83]

Wstęp

Nowe materiały do zastosowań w stomatologii zachowawczej muszą spełniać wysokie wymagania wytrzymałości zmęczeniowej w układzie wypełnienie-ząb. Wytrzymałość zmęczeniowa wypełnień stomatologicznych jest ograniczona przez rozwój szczeliny brzeżnej.

Konsekwencją powstania szczeliny brzeżnej jest zjawisko miroprecieku. Miropreciek bakteryjny polega na penetracji mikroorganizmów i ich proliferacji w szparze pomiędzy wypełnieniem a ścianą ubytku. Wynikiem miroprecieku jest próchnica wtórna występująca wzdłuż ścian wypełnienia, która prowadzi do ostatecznej degradacji wypełnienia i wyznacza kres „życia” wypełnienia. Zjawisko zmęczenia występuje tu na skutek zmiennych obciążeń mechanicznych (zmęczenie mechaniczne) oraz na skutek zmiennych obciążeń termicznych (zmęczenie cieplne).

Ze względu na długi czas badań klinicznych tego zjawiska oraz możliwość narażenia pacjentów na utratę zdrowia, weryfikacja trwałości wypełnień stomatologicznych powinna odbywać się w warunkach laboratoryjnych [1,2]. Autorzy niniejszej pracy opracowali własną metodę laboratoryjnych badań trwałościowych. Istotą tej metody było zastosowanie oryginalnego (nowatorskiego) symulatora żucia do odwzorowania cyklicznych obciążeń mechanicznych oraz termicznych zębów ludzkich [6,7].

Testy obciążeniowe

Konstrukcję symulatora oparto na założeniu, że musi on w jak największym stopniu odwzorowywać obciążenia mechaniczne i termiczne zębów występujące podczas aktu żucia. W pewnym uproszczeniu proces żucia składa się z ruchu odwodzenia i przywodzenia żuchwy oraz ruchów bocznych.

(influence of thermal shock on marginal gap). For the research human teeth were used, which were extracted due to orthodontical and surgical reasons. In the teeth assigned to the research model crevices were prepared. Fillings of micro hybrid composite were placed in the cavities. Teeth samples prepared in the above mentioned way were next submitted to the thermal loads which simulated mastication cycle using the designed for this purpose research stand. After the load test measurements of the length and width of marginal crevice were made. Results of the marginal gap growth as a function of number of cycles were approximated with two segments of straight line. The first line created a linear regression model in the period of moderate growth of the marginal crevice. The second line determined linear regression model during the accelerated growth of the marginal crevice. The intersection point of regression lines determined the boundary number of load cycles denoting conventional fatigue failure.

The conducted research proved that anticipatory evaluation of the fatigue failures in dental fillings in “in vitro” conditions possible. The developed method can have practical implementation in the evaluation of durability of the dental fillings and in the tests of new materials used in dentistry.

Keywords: dental fillings, accelerated research, marginal leakage, mastication simulator

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 79-83]

Introduction

New materials used in the conservative dentistry must meet high requirements of fatigue strength in the filling-tooth system. The fatigue strength of dental fillings is limited by the development of the marginal crevice.

The consequence of the development of the marginal crevice is the presence of micro leakage phenomena. Bacterial micro leakage is based on the penetration of microorganisms and their proliferation in the crevice between the filling and the wall of the cavity, resulting in the secondary caries along the walls of the filling, which leads to the final degradation of the filling and determines its “end of life”. Two phenomenon of fatigue were observed: thermal and mechanical fatigue. Because of the long time of the clinical research of this phenomena and possibility of exposing patients to the risk of health loss, verification of the dental fillings durability should be done in laboratory conditions. Authors of the paper developed their own laboratory method of durability research. The essence of the method lies in the usage of the original and innovative mastication simulator for the and thermal loads of the human teeth and the device simulating impact loads.

Accelerated method of load test

The design of mastication simulator was based on assumption that it should simulate mechanical and thermal loads taking place during mastication process to the highest degree. Considering some simplifications mastication process can be treated as a set of abduction and adduction movements and side movements. The design of mastication simulator was preceded by establishment of a number of assumptions:

- two samples (extracted human teeth) are pressed to each other with constant force, independent on samples position,

Przystępując do konstruowania przyrządu wzięto pod uwagę następujące założenia:

- dwie próbki (wyekstrahowane zęby ludzkie) dociskane są w kierunku pionowym, zadaną siłą, niezależną od położenia,
- jedna z próbek wykonuje ruchy w płaszczyźnie poziomej, wzorowane na ruchach fizjologicznych,
- próbki znajdują się w wilgotnym środowisku.

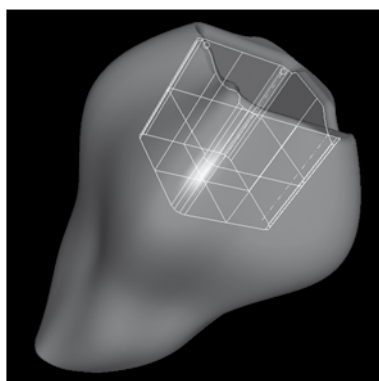
Symulator (RYS. 1) składa się z modułu mechanicznego (RYS. 2) i modułu termicznego. W skład modułu termicznego wchodzi dwa ultratermostaty, z których jeden stabilizuje temperaturę wody wyższą od temperatury otoczenia, a drugi temperaturę niższą od temperatury otoczenia. Pompy cyrkulacyjne zamontowane w termostatach zapewniają stały przepływ wody przez dwa zasobniki z wodą o ustalonych temperaturach. Do przepompowywania wody do i z naczynia, w którym znajduje się dolna próbka zęba zastosowano pompę perystaltyczną.

Metoda

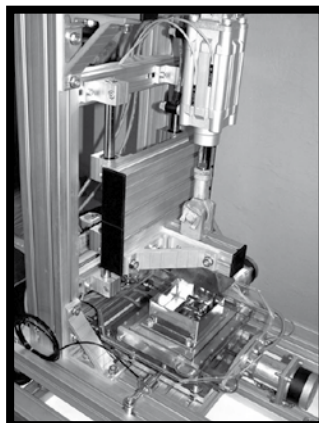
Metoda badań opracowana przez autorów polegała na tym, że wyekstrahowane zęby ludzkie, usunięte z powodów ortodontycznych, wykorzystano jako próbki do testów degradacji zmęczeniowej w laboratorium. W zębach przeznaczonych do testów wypreparowano modelowe ubytki (RYS. 3). Zwracano uwagę, aby wypreparowane ubytki były powtarzalne wymiarowo oraz aby ściany boczne ubytków były prostopadłe do jego dna. W ubytkach zakładano wypełnienia z kompozytu światłoutwardzalnego z mikrowypełniaczem zgodnie ze wskazaniami producenta.

Następnie próbki zębów poddawano obciążeniom termicznym na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym symulującym cykl żucia (RYS. 1, RYS. 2). Sposób zamocowania próbek zębów z wypreparowanym ubytkiem pokazano na RYS. 4. Obserwację szczeliny brzeżnej przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (RYS. 5).

Po serii cyklicznych obciążeń zęby przecinano wzdłuż długiej osi (RYS. 6). Następnie przeprowadzono pomiary szerokości szczeliny brzeżnej przy zastosowaniu komputerowego analizatora obrazu.



RYS. 3. Model geometryczny wypreparowanego ubytku.
FIG. 3. Geometrical model of the tooth with prepared cavity.



RYS. 1. Symulator żucia –moduł mechaniczny.
FIG. 1. Mastication simulator – mechanical module.



RYS. 2. Widok ogólny symulatora żucia.
FIG. 2. View of mastication simulator.

- one of the samples moves in a way similar to physiological submaxilla path,
- the samples are flexibly restrained,
- the samples are placed in a damp environment.

The mastication simulator (FIG. 1) consists of mechanical module (FIG. 2) and thermal module.

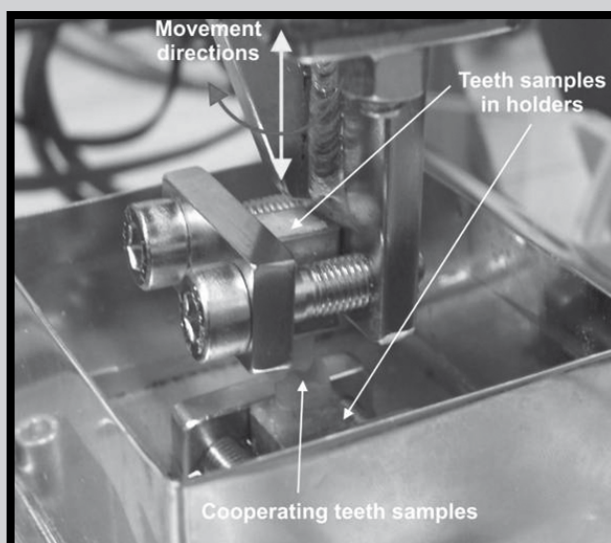
The thermal module consists of two ultra-thermostats; one of them keeps water temperature at level lower than ambient temperature, the other one keeps temperature above ambient. Filling and emptying of the vessel, with lower examined sample inside, is performed with the use of peristaltic (dosing) pump.

The method

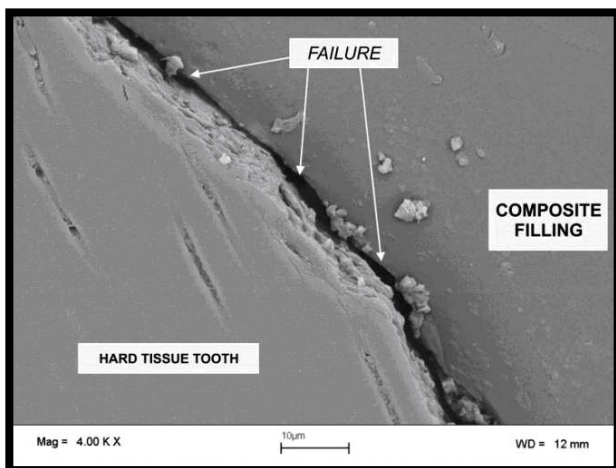
In the developed method human teeth which were extracted for orthodontical reasons were used as samples during laboratory fatigue degradation tests. In the teeth which were subject to the tests, model cavities were prepared (FIG. 3). Attention was paid to dimensional repeatability of the prepared cavities and to the orthogonal direction of the cavity walls to the bottom of the tooth. Fillings of light-cured composite with micro-filler were placed in the cavities according to the recommendations of the producer.

Then teeth samples were subject to thermal loads using the specially designed research stand which simulated mastication cycle. The prepared teeth are fixed in clamps of mastication simulator (FIG. 4). Afterwards the samples relative orientation is set in position typical for physiological conditions. The survey of crevice after thermal loading cycles on scanning microscope (FIG. 5).

After the series of cyclic thermal loads teeth were cut along the long axis (FIG. 6). Afterwards measurements of the marginal crevice width were made using computer image analyzer.



RYS. 4. Sposób zamocowania próbek zębów w symulatorze żucia.
FIG. 4. Teeth samples fixed in the mastication simulator and their cooperation.



RYS. 5. Obraz mikroskopowy szczeliny brzeżnej SEM X 4.00 KX.

FIG. 5. Microscopic image of the marginal crevice.

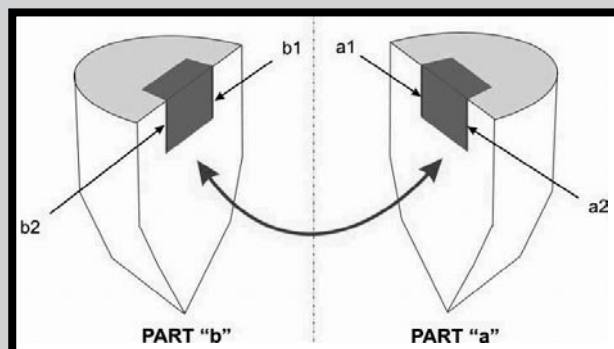
Wyniki i ich analiza

Na RYS. 7 przedstawiono wyniki pomiarów szerokości szczeliny brzeżnej przy powierzchni oraz średnią szarość szczeliny w zależności od liczby cykli termicznych.

Odpowiednio na podstawie serii wyników pomiarów przeprowadzono analizę regresji długości i szerokości szczeliny brzeżnej. Rozpatrując wpływ obciążeń termicznych (ciepłych) stwierdzono, że długość szczeliny utrzymuje się na stałym poziomie. Natomiast szerokość szczeliny zwiększa się wraz ze wzrostem liczby cykli. Wzrost szerokości szczeliny przyjęto jako miarę stopnia degradacji eksploatacyjnej układu wypełnienie-zęb. Zaobserwowano dwuetapowy charakter wzrostu szczeliny. Pierwszy etap wyróżniono jako etap stabilny. Etap stabilny zawierał się w przedziale liczby cykli obciążeń od zera do osiągnięcia granicznej wytrzymałości zmęczeniowej. Drugi etap był etapem przyspieszonego wzrostu szczeliny (RYS. 8, RYS. 9).

W warunkach przeprowadzonych badań oszacowano graniczną wartość liczby cykli określającą wytrzymałość zmęczeniową wypełnienia stomatologicznego jako 60000 cykli. Po przekroczeniu granicznej liczby cykli zaobserwowano przyrost szerokości szczeliny z poziomu 6 µm do ok. 10 µm. Opisany powyżej, dwuetapowy charakter rozwoju szczeliny potwierdziły również wyniki pomiarów pola powierzchni przekroju szczelin (RYS. 10) Podobną dynamikę wzrostu szczeliny brzeżnej zaobserwowano w przypadku testów obciążeń mechanicznych.

Zauważono, że szerokość szczeliny przy powierzchni (RYS. 10) może być opisana jako systematycznie rosnąca. Natomiast wzrost średniej szerokości szczeliny na przekroju zęba wzdłuż długiej osi był minimalny aż do osiągnięcia 60.000 cykli. Znaczący wzrost średniej szerokości szczeliny brzeżnej został zaobserwowany dopiero po przekroczeniu 60.000 cykli (RYS. 8).



RYS. 6 .Schemat badanych próbek zębów: a1, a2, b1, b2, oznaczenie krawędzi pomiarowych.

FIG. 6. Scheme of investigated teeth samples: a1, a2, b1, b2 designations of marginal crevices.

Test results and their analysis

The chart (FIG. 7) presents the results of measurements of crevice width by the surface and average width of crevice in relation to the number of thermal cycles.

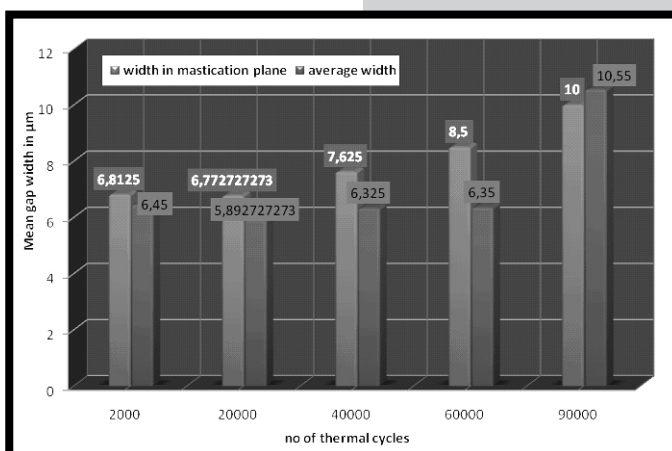
The presented results refer to the change of marginal crevice width in the contact surface and the change of average crevice width measured in the section on the long axis of a tooth. Regression analysis was made using results of the measurements of the width and length of the marginal crevice.

Taking into account the influence of thermal loads during mastication it was stated that the length of the crevice remains on the same level, whereas the width of the crevice increases with the number of load cycles. Increase of the crevice width was adopted as a measure of the fatigue degradation ratio of the filling-tooth system. A two-stage nature of the crevice increase was observed. The first stage was considered as stable. The stable stage comprised load cycles from 0 to the point when the boundary fatigue strength was reached. The second stage was characterized by the accelerated increase of the crevice (FIG. 8, FIG. 9). In the conditions of the measurements the boundary number of cycles which defined the fatigue strength of the dental filling was estimated as 60,000.

After exceeding the boundary number of cycles the increase of crevice width from 6 µm to 10 µm was observed. Two stage nature of crevice development described above

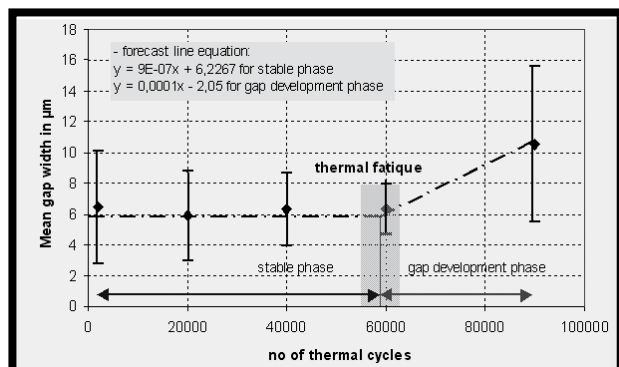
was also confirmed by the measurements results of the intersection area of the crevice as a function of the number of thermal cycles.

The width of crevice by the tooth surface (FIG. 10) may be described as systematically growing – increasing with a regular speed from about 20 to 40, 000 cycles. At the same time the increase of an average width of the crevice (measured in the tooth section reflecting its longitudinal axe) within the range of the number of thermal cycles up to 60,000 remains minimal. Considerable increase of the speed of crevice widening can be observed at the level above this rate (FIG. 8).



RYS. 7. Szerokość szczeliny brzeżnej w zależności od liczby cykli termicznych – wyniki pomiarów.

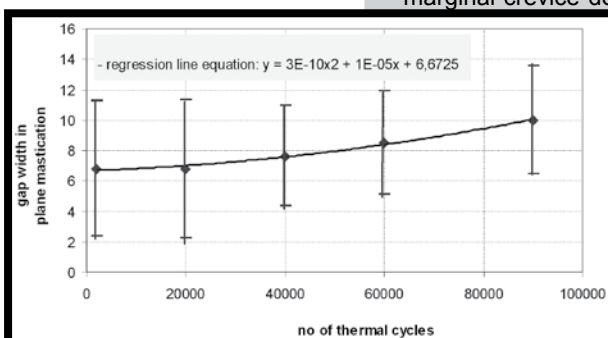
FIG. 7. Marginal crevice width in the relation to the number of thermal cycles.



RYS. 8. Średnia szerokość szczeliny - ocena tendencji rozwojowej w zależności od liczby cykli termicznych.
FIG. 8. Evaluation of tendency in marginal gap propagation with regard to the number of thermal cycles.

Podsumowanie

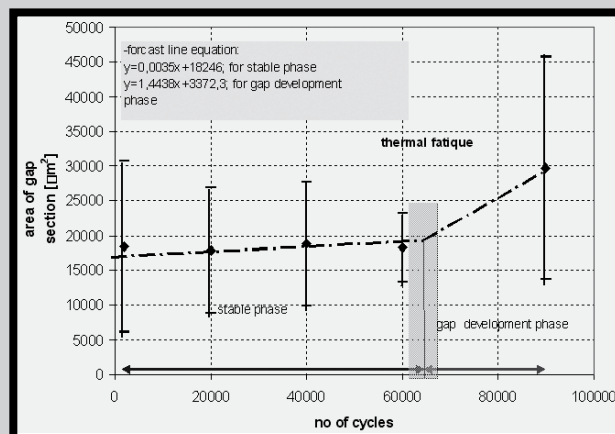
Badania opisane w niniejszym artykule wykazały, że możliwa jest ocena nieszczelności brzeżnej wypełnień stomatologicznych w warunkach „in vitro”, poprzez obserwację mikroskopową rozwoju szczeliny brzeżnej w eksperymentalnie wypełnionych zębach ludzkich, poddanych testom termicznym. Badania wykazały, że szczelina brzeżna powiększa się pod wpływem cyklicznych zmian temperatury. Początkowo rozwój ten jest powolny, a po przekroczeniu granicznej liczby cykli następuje gwałtowny wzrost szerokości szczeliny, któremu towarzyszy pojawienie się mikropęknięć szkliwa i materiału wypełnienia. Oceniając metodę badań należy stwierdzić, że opracowane stanowisko do testów termicznych (symulator żucia – moduł termiczny) umożliwia wyprzedzającą ocenę degradacji czynnościowej (eksploatacyjnej) wypełnień. Opracowana metoda może zostać wykorzystana do rutynowych badań trwałości wypełnień oraz do weryfikacji nowych materiałów stomatologicznych.



RYS. 10. Szerokość szczeliny przy powierzchni zęba - ocena tendencji rozwojowej w zależności od liczby cykli termicznych.
FIG. 10. Evaluation of development tendency of marginal crevice in relation to the number of thermal cycles (crevice width by the tooth surface).

Piśmiennictwo

- [1] Al. Abdalla, AA. El Zohairy, MM. Aboushelib, AJ. Feilzer, "Influence of thermal and mechanical load cycling on the microtensile bond strength of self-etching adhesives", *American Journal Dent.*, 20(4), pp 250-254, 2007.
- [2] D. J. Clark, C. G. Seets, J. M. Paquette, "Definitive diagnosis of enamel and dentine cracks based on microscopic evaluation", *Journal Esthet Restor Dent.*, 15(7), pp 391-401, 2003.
- [3] S. Efromovich, *Nonparametric curve estimation, methods, theory, and applications*, New York: Springer-Verlag, 1999.
- [4] Habekost L., Camacho G., Azevedo E., Demarco F., "Fracture resistance of thermal cycled and endodontically treated premolars with adhesive restorations", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 98, pp 188-192, 2007.
- [5] G. Heydecke, F. Butz, A. Hussein JR. Strub, "Fracture strength after dynamic loading of endodontically treated restored with different post-and-core systems", *Journal Prosthet Dent*, 87(4), pp 438-445, 2002.
- [6] J. Hunicz, Niewczas A., Kordos P., Pieniak D., "Experimental test stand for analysis of composite dental fillings degradation", *Maintenance and Reliability*, 2(34), pp 37-43, 2007.



RYS. 9. Powierzchnia przekroju szczeliny - ocena tendencji rozwojowej w zależności od liczby cykli termicznych.
FIG. 9. Evaluation of tendency in marginal gap propagation with regard to the number of thermal cycles (surface of gap section).

Summary

Research described in the paper has shown that it is possible to evaluate marginal leakage of the dental fillings in "in vitro" conditions by the microscopic observation of the marginal crevice development, using experimentally filled human teeth subjected to the thermal loads. Research has shown that the marginal crevice increases under the influence of the cyclic temperature changes initially the development is slow, and after exceeding the boundary number of cycles, a rapid growth of the crevice width takes place, accompanied by the occurrence of micro-cracks of the enamel and filling material.

Evaluation of the method leads to the conclusion that the mastication simulator allows for forecasting assessment of the functional degradation of the fillings. The developed method can be used for the routine durability tests of the fillings and for the verification of new dental materials.

References

- [7] I. Kreici, F. Lutz, "In-vitro-Testverfahren Zur Evaluation Dentaler Restaurationssysteme", *Computergesteuerter Kasimulator Schweiz Monatsschr Zachmed*, Vol. 100, No 8, pp 127-134, 1990.
- [8] A. Niewczas, "Marginal Tightness of Composite Dental Fillings Examined "in vitro"", *The Journal of the Slovak Chamber of Dentist*, XV,4, pp 2-4, 2005.
- [9] A. Niewczas, T. Bachanek, "The evaluation of marginal un-tightness between the composite filling, enamel, and dentine in the conditions of mechanical loads simulating the cycle of mastication", *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, 2C, 2007.
- [10] Versluis A., Tantbirojn D., Pintado M. R., DeLong R., Douglas W. H., "Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration", *Dental Materials*, 20, pp 554-564, 2004.
- [11] A. Niewczas, T. Bachanek, J. Henicz, A. Niewczas, D. Pieniak "Laboratory Method of Accelerated Evaluation of Fatigue Failures In Teeth Treated Conservatively", *Second International Conference ALT'2008*, 9-11 June Bordeaux, Abstract book, pp. 106-111.

POLIASPARAGINIANY JAKO NOWE MATERIAŁY POLIMEROWE DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII BIOMATERIAŁOWEJ

J. POLACZEK*, J. PIELICHOWSKI, M. PIĄTKOWSKI

POLITECHNIKA KRAKOWSKA,
KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
UL. WARSZAWSKA 24, 31-155 KRAKÓW, POLSKA
* E-MAIL: JPOLACZE@USK.PK.EDU.PL

Streszczenie

W Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych PK opracowano nowatorską, oryginalną metodę syntezy poli(kwasu asparaginowego)(PAA) i jego pochodnych przy wykorzystaniu techniki mikrofalowej [1]. Przeprowadzono badania nad degradacją poliasparagininów w roztworze soli fizjologicznej. Podjęto też próby zastosowania ich jako modyfikatorów tworzyw stosowanych w implantologii, podłoża do hodowli komórek oraz nośnika leku.

Słowa kluczowe: poliasparaginy, modyfikacja, mikrofae, inżynieria biomateriałów.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 84-86]

Wstęp

W ostatnich latach, w wielu ośrodkach badawczych, trwają intensywne prace w kierunku otrzymania nowych, biodegradowalnych polimerów o wysokiej czystości, które w przyszłości mogą być wykorzystane w inżynierii biomateriałów. Zarówno same polimery, jak i produkty powstające wskutek ich rozpadu w organizmie muszą być nietoksyczne, nie mogą wywoływać stanów zapalnych i innych reakcji immunologicznych, a także zmian w płynach ustrojowych. Obecnie stosowane są powszechnie pochodne kwasu mlekowego (polilaktydy) oraz poli(glikole etylenowe) [2]. Coraz częściej też, ze względu na swoje specyficzne właściwości, znajdują zastosowania różnego rodzaju poliaminokwasy, między innymi poli(kwas asparaginowy) i jego pochodne.

Część eksperymentalna

Opracowano warunki syntezy PAA oraz następujących pochodnych: kopolimer kwasu asparaginowego z kwasem mlekowym (PAL), ester poli(kwasu asparaginowego) z 1,4-butanodiolem (PAA/Bu), modyfikowany kwas asparaginowy chitozan (AA/Ch) i skrobia (AA/S) oraz połączenie leku – griseofulwiny z PAA (PAA/Gr) [3-5].

Syntezy prowadzono w reaktorze mikrofalowym firmy „Milestone”, metodą bezciśnieniową, w rozpuszczalniku lub w stopie, bez udziału katalizatora. W zależności od rodzaju powstającego polimeru programowano odpowiednie parametry reakcji takie jak: całkowity czas trwania reakcji, temperaturę procesu oraz moc promieniowania mikrofalowego, a także ilość cykli mikrofalowych koniecznych do przeprowadzenia syntezy. W kolbie umieszczano odpowiednią ilość monomerów oraz rozpuszczalnika i prowadzono reakcję do momentu zakończenia wydzielania wody. Następnie produkt wytrącano metanolem, acetonem lub wodą w zależności od rodzaju polimeru. W TABELI 1. przedstawiono parametry syntezy otrzymanych polimerów.

POLYASPARTATES AS A NEW POLYMERIC MATERIALS APPLICABLE IN BIOMATERIAL ENGINEERING

J. POLACZEK*, J. PIELICHOWSKI, M. PIĄTKOWSKI

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

Abstract

At the Department of Chemistry and Technology of Polymers a new original method of poly(aspartic acid)(PAA) and its derivatives synthesis under microwave irradiation was developed [1]. Tests on degradation of polyaspartates in physiological salt solution as well as application as modifiers of plastics used in implantology, cell culture basis and drug carrier were carried out.

Keywords: polyaspartates, modification, microwaves, biomaterial engineering.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 84-86]

Introduction

Recently in many research centres experiments on synthesis of new biodegradable polymeric materials of high-purity, applicable in biomaterial engineering are pursued. As well polymers, as the products of their decomposition in the human body, should not be toxic and should not cause inflammatory states or other immunological changes. Nowadays derivatives of lactic acid (polylactides) and poly(ethylene glycols) are commonly used. Because of the specific properties of polyaminoacids, they are more and more frequently applied, among others poly(aspartic acid) and its derivatives.

Experimental Part

Synthesis parameters for PAA and its derivatives such as: copolymer of aspartic acid and lactic acid (PAL), ester of poly(aspartic acid) with 1,4-butanediol (PAA/Bu), chitosan (AA/Ch) and starch (AA/S) modified with aspartic acid and combination of a drug – griseofulvin with PAA (PAA/Gr), were developed [3-5].

Syntheses were carried out in “Milestone” microwave reactor in atmospheric pressure in solvent or solid-state, without catalyst. Depending on polymer type proper reaction parameters such as: reaction time, process temperature, microwave radiation power and a number of microwave cycles necessary to complete the reaction, were programmed. In round bottom flask appropriate amount of monomers and solvent were placed. The reaction was carried out until end of water condensation was observed. The product was precipitated with methanol, acetone or water, depending on polymer type. Parameters of synthesis of received polymers are shown in TABLE 1.

TABELA 1. Parametry syntezy PKA i jego pochodnych.
TABLE 1. Parameters of synthesis of PAA and its derivatives.

Próbka Sample	Stosunek wagowy Weight ratio	Rozpuszczalnik Solvent	Czas reakcji Reaction time [min.]	Temperatura reakcji Reaction temperature [°C]	Moc Power [W]	Wydajność Yield [%]
PKA	-	PC	30	170-230	380-420	92
PKA/Gr	-	BA	53	90-100	120-140	10
PAL	1:1	PC	40	160-190	480-510	60
PKA/Bu	1:2,5	-	43	100-200	400-800	66
KA/Ch	2:1	GE	35	80-140	230-300	54
KA/S	1:1	W	43	50-90	225-240	65

PC - węgiel propylenowy/propylene carbonate, BA - alkohol benzylowy/benzyl alcohol, GE - glikol etylenowy/ethylene glycol, W - woda/water

Wszystkie otrzymane polimery miały postać proszku w kolorach od żółtego do brązowego i były rozpuszczalne w DMSO, DMF, wodzie oraz nierozpuszczalne w alkoholach. Analizy FT IR oraz ¹H NMR poli(kwasu asparaginowego) i jego pochodnych wykazały, że zawierają one w swojej strukturze fragmenty cykliczne pochodzące od imidu kwasu bursztynowego, który pod wpływem wodorotlenków (NaOH, KOH) ulega hydrolizie z utworzeniem formy liniowej. Oznaczono również ciężary cząsteczkowe polimerów metodą chromatografii żelowej (GPC), które wynoszą od 18000 (kopolimer PAL) do 60700 (układ PAA/Gr). Zbadano też ich odporność termiczną metodą analizy termogravimetrycznej (TG), która wykazała, że polimery te są odporne termicznie od temperatury 230°C (kopolimer AA/S) do temperatury 340°C (PAA).

Cenną zaletą poliasparaginianów ze względu na ich potencjalne zastosowania w inżynierii biomateriałów jest fakt, że ulegają one zarówno degradacji jak i biodegradacji. Szybkość degradacji zależy od ich struktury chemicznej jak też ciężaru cząsteczkowego. Dlatego też przeprowadzono badania nad degradacją wybranych polimerów oznaczając pH roztworów oraz ubytek masy polimeru po degradacji. Analizę prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 10993 – 13. Degradację PAA prowadzono w roztworze fizjologicznym NaCl (0,9% wag). Zaobserwowane zmiany pH roztworów w ciągu 30 dni, w temperaturze 37°C zaprezentowano w TABELI 2.

Analiza FTIR wykazała, że fragmenty cykliczne PKA ulegają hydrolizie do formy liniowej, natomiast analiza GPC wykazała, że poliasparaginiany degradują do odpowiednich oligomerów.

Ze względu na szereg interesujących właściwości, jakie wykazują poliasparaginiany przeprowadzono wstępne badania aplikacyjne. W celu podwyższenia właściwości tribologicznych polietylenu HDPE i UHMW oraz polilaktydu, stosowanych w implantologii, wykorzystano jako modyfikator poli(kwas asparaginowy) o budowie cyklicznej, dodawany do tworzyw termoplastycznych w ilości od 2 do 10% wag. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek PAA powoduje podwyższenie ich właściwości tribologicznych rzędu kilkunastu procent [6]. Z kolei PAA o budowie liniowej zastosowano jako nośnik leku - gryzeofulwiny, który wykazuje dużą aktywność biologiczną, ale nie rozpuszcza się w wodzie. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano gryzeofulwinę związaną z poli(kwasem asparaginowym), rozpuszczalną w wodzie, czyli układ który powoduje większą biodostępność leku, przez co możliwe jest stosowanie mniejszych dawek.

Ciekawe wyniki uzyskano wykorzystując modyfikowany chitozan o właściwościach foliotwórczych jako podłoże do hodowli komórek. Przeprowadzone badania in vitro potwierdziły realne możliwości aplikacji pochodnych chitozanu [7].

Received polymers were in form of yellow to brown powders, soluble in DMSO, DMF, water and insoluble in alcohols. FT IR and ¹H NMR analyses of poly(aspartic acid) and its derivatives has shown presence of cyclic fragments from succinic acid imide, which can be hydrolysed with hydroxides (NaOH, KOH) producing linear form. Polymers molecular weight was determined with use of gel permeation chromatography (GPC) and averaged from 18000 (PAL copolymer) to 60700 (combination PAA/Gr). Thermogravimetric analysis (TG) showed that polymers are thermally stable from 230°C (AA/S copolymer) to 340°C (PAA). Degradation as well as biodegradation of polyaspartates are very valuable advantages. Because of this fact it is possible application in biomaterial engineering. Degradation rate depends on polymer chemical structure and molecular weight. Studies on degradation of selected polymers were carried out, measuring mass loss and pH of solutions. The analyses were in accordance with PN-EN ISO 10993 – 13. Partial degradation of PAA was carried on in physiological NaCl solution (0,9 wt%). The change of the solution pH during 30 days, in temperature of 37°C was observed and presented in TABLE 2.

TABELA 2. Zmiany pH roztworów oraz ubytek masy próbek w trakcie degradacji.

TABLE 2. Solution pH changes and mass loss of samples during degradation.

Próbka Sample	Czas degradacji Degradation time						Ubytek masy Mass loss	
	0	24 h	48 h	7 days	15 days	30 days	g	%
PAA	5,9	3,3	3,2	3,1	3,1	3,1	1,289	72
PAL	5,9	2,3	2,5	2,1	2,0	1,9	1,687	84
AA/Ch	5,9	5,8	5,8	5,8	5,7	5,6	0,668	33
PAA/Gr	5,9	2,0	1,9	1,8	1,7	1,7	1,793	91

FT IR analysis has shown that PAA cyclic fragments hydrolyse into linear form, and GPC analysis has shown that polyaspartates degrade into oligomers.

Because of interesting properties of polyaspartates preliminary application tests were carried out. Cyclic form of poly(aspartic acid) in amount of 2 and 10wt% was used to increase tribological properties of HDPE and UHMW polyethylene and polylactide used in implantology. The increase was approximately several percent [6]. The PAA linear form was used as a drug carrier – griseofulvin, which is very biologically active but insoluble in water. Experiments resulted in receiving griseofulvin connected with poly(aspartic acid) and soluble in water. Because of this fact the drug shows greater bioaccessibility and lower dose is necessary.

Podobne zastosowania mogą też wykazywać folie wykonane ze skrobi modyfikowanej kwasem asparaginowym. Polimer o odmiennych właściwościach otrzymano dzięki zmianie środowiska reakcji chitozanu z kwasem asparaginowym. Powstał polimer o właściwościach hydrożelu, który w przyszłości może zostać wykorzystany do otrzymywania nowych, w pełni biodegradowalnych opatrunków hydrożelowych.

Podsumowanie

Zastosowanie promieniowania mikrofalowego umożliwiło całkowite wyeliminowanie ze środowiska reakcji toksycznego katalizatora H_3PO_4 , a tym samym otrzymanie polimerów o wysokiej czystości do zastosowań w inżynierii biomateriałów. Ponadto uzyskano znaczne skrócenie czasu prowadzonych syntez z kilkunastu godzin do ok. 1 godziny oraz wysoką wydajność reakcji.

Podziękowania

Badania finansowane były z grantu PB-3 T08E 029 29.

Piśmiennictwo

- [1] J. Polaczek, J. Pielichowski, i inni, *Polimery*, 50, nr. 11-12, 2005.
- [2] Huang Y.S., Cui F.Z., *Current Applied Physics* 5 (2005) 546–548.
- [3] J. Ortyl, J. Polaczek, J. Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol. 3, 155–159, 2008.
- [4] J. Pagacz, J. Polaczek, J. Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol. 3, 163–167, 2008.

Very interesting results has shown modified film-forming chitosan applied in cell culture growth. Tests carried out in vitro confirmed possibility of modified chitosan application [7]. Similar applications for films of starch modified with aspartic acid are also possible. Because of the changing of chitosan and aspartic acid reaction medium, polymer with different properties was received. A hydrogel, which can be applied in the future as a new biodegradable dressing, was synthesised.

Summary

The use of microwave irradiation enables elimination of toxic catalyst H_3PO_4 from reaction medium and synthesis polymers of high-purity applicable in biomaterial engineering. Moreover great shortening of reaction time from several hours to ca. 1 hour and high yield was gained.

Acknowledgements

This researches were financed by the PB-3 T08E029 29 project.

References

- [5] J. Polaczek, M. Piątkowski, A. Bała, J. Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol. 3, 185–189, 2008.
- [6] J. Pielichowski, J. Polaczek, J. Pagacz, *Engineering of Biomaterials*, vol. 10, 52–54, 2007.
- [7] T. Drewa, J. Adamowicz, A. Krawczyk, J. Polaczek, J. Pielichowski, J. Lysik, *Current Urology*, 1 (2007) 72–75.

BIOAKTYWNOŚĆ WARSTW TLENOAZOTOWANYCH NA STOPIE TYTANU Ti6Al4V

J.R. SOBIECKI¹, M. OSSOWSKI¹, J. SOBCZAK²,
A. ZAJĄCZKOWSKA³, E. CZARNOWSKA³, T. WIERZCHOŃ¹

¹ POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
02-507 WARSZAWA, UL. WOŁOSKA 141, POLSKA
² POLSKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ,
01-224 WARSZAWA, UL. KASPRZAKA 44/52, POLSKA
³ INSTYTUT „POMNIK” CENTRUM ZDROWIA DZIECKA,
04-730 WARSZAWA, AL. DZIECI POLSKICH 20, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 77-80, (2008), 86-89]

Tytan i jego stopy należą do najbardziej perspektywicznych biomateriałów metalicznych m.in. z uwagi na najlepszą odporność na korozję, dobre właściwości mechaniczne przy niskiej gęstości oraz najniższy moduł sprężystości (dwukrotnie mniejszy niż stali austenitycznych oraz stopu CoCrMo), i biogodność. Badania tytanu i jego stopów w środowisku symulującym płyn ustrojowy wykazały, że na ich powierzchni tworzy się samorzutnie warstwa fosforanów wapnia. Jest ona wprawdzie stosunkowo cienka rzędu kilku nanometrów po kilkunastu dniach ekspozycji w płynie SBF [1,2], niemniej jednak wpływa ona korzystnie na wiązanie się implantu z kością. Mechanizm tworzenia się fosfora-

BIOACTIVITY OF OXYNITRIDED LAYERS PRODUCED ON THE Ti6Al4V TITANIUM ALLOY

J.R. SOBIECKI¹, M. OSSOWSKI¹, J. SOBCZAK²,
A. ZAJĄCZKOWSKA³, E. CZARNOWSKA³, T. WIERZCHOŃ¹

¹ WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
141, WOŁOSKA STR., 02-507 WARSAW, POLAND
² PAS, INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY
44/52, KASPRZAKA STR., 01-224 WARSAW, POLAND
³ THE CHILDREN'S MEMORIAL HEALTH INSTITUTE
20, DZIECI POLSKICH AV., 04-730 WARSZAWA, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 77-80, (2008), 86-89]

Titanium and its alloys belong to the group of the most prospective metallic biomaterials, which is due to their best corrosion resistance, advantageous mechanical properties combined with low density, the lowest Young modulus (half of the moduli of austenitic steels and the CoCrMo alloy), and good biocompatibility. It has appeared that when titanium and its alloys are immersed in a simulated body fluid (SBF) environment, calcium phosphate layer forms spontaneously on their surface. Even though the layer is relatively thin (after several days of an exposure in SBF its thickness is of the order of a few nanometers) [1,2], it promotes the formation of a good bond between the implant and the bone. The for-

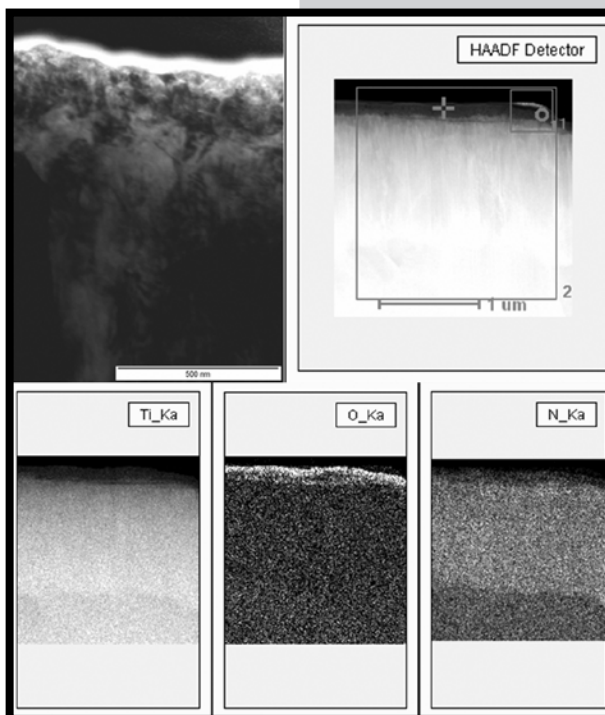
nów wapnia uwarunkowany jest obecnością na powierzchni tytanu i jego stopów cienkiej warstwy tlenków – TiO_2 [1,3]. Proces ten można przyspieszyć poprzez modyfikację warstwy wierzchniej metodami inżynierii powierzchni tj. utleniania anodowego, implantacji jonów wapnia, fosforu, sodu [1,4]. Jednak procesy te nie w pełni eliminują zjawisko przechodzenia składników stopu do otaczających tkanek (metalozja) oraz nie zapewniają znaczącego wzrostu odporności na ścieranie tytanu i jego stopów, co np. zapewnia proces azotowania jarzeniowego [5]. Stąd też perspektywiczną obróbką tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowania na długoterminowe implanty kostne może być proces tlenoazotowania jarzeniowego umożliwiający wytwarzanie warstw o charakterze dyfuzyjnym typu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ (RYS. 1) przy czym morfologia, grubość, mikrostruktura, topografia powierzchniowej warstwy tlenku tytanu TiO_2 charakteryzującej się biogodnością i aktywnością biologiczną w płynie SBF może być kształtowane parametrami technologicznymi procesu tlenoazotowania [6].

Celem prezentowanych badań było określenie aktywności biologicznej stopu Ti6Al4V bez i z warstwą tlenoazotowaną typu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ poprzez badania składu chemicznego tworzącej się powłoki fosforanów po 14 dniach ekspozycji w płynie SBF [7].

W TABELI 1 przedstawiono skład chemiczny badanych powierzchni (6 nm grubości), a na RYS. 2 i 3 przykładowe widma XPS dla fosforu i tlenu.

Z rozwiązania widm i wyznaczenia energii wiązań określono składniki wytworzonych warstw. Stwierdzono, że w przypadku stopu tytanu Ti6Al4V wapń występuje jedynie w postaci kationów Ca^{2+} w połączeniu z tlenem o energii wiązania 348,69 eV. Fosfor natomiast występuje w postaci fosforanów o energii wiązania 134,33 eV.

W przypadku warstw $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ nastąpił wzrost zawartości wapnia do wartości 1,62% at., którego widmo jest analogiczne jak w przypadku stopu tytanu, a więc występuje w postaci jonów Ca^{2+} powiązanych z tlenem o energii wiązania 347,73 eV. Zaobserwowano także wzrost zawartości fosforu do wartości 2,67%at. Widmo fosforu jest również analogiczne jak dla stopu tytanu. Fosfor jest także związany z tlenem o energii wiązania 133,71 eV. Na podstawie wyznaczonych energii wiązań składników warstwy można wnioskować, że tworzy się faza fosforanu $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$.



RYS. 1. Mikrostruktura warstwy $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ na stopie tytanu Ti6Al4V oraz rozkład pierwiastków w strefie wierzchniej warstwy o strukturze nanokrystalicznej.

FIG. 1. Microstructure of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layer formed on the Ti6Al4V titanium alloy, and the distribution of the elements present in the nanocrystalline surface layer.

TABELA 1. Skład chemiczny powierzchni Ti6Al4V oraz warstwy $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ po ekspozycji w SBF (14 dni).

TABLE 1. Chemical composition of the Ti6Al4V surface and of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layer after an exposure in SBF (14 days).

Materiał Material	Zawartość Contents [% at.]					
	Ca	P	O	N	C	Na
Ti6Al4V	0,43	0,47	22,63	5,59	58,59	2,6
$\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$	1,62	2,67	46,51	3,39	19,21	1,34

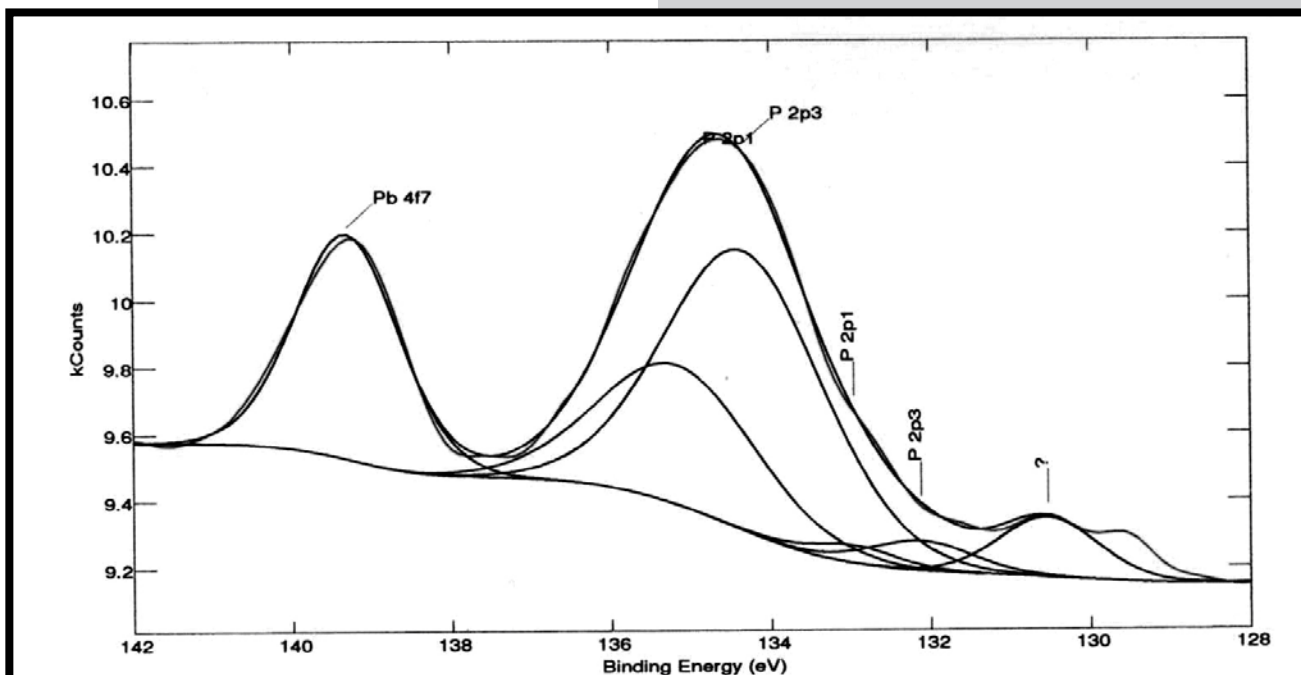
The components of the surface layers were identified by deconvoluting the XPS spectra and calculating the binding energy of the layers. It has been found that, in the Ti6Al4V titanium alloy, calcium only occurs in the form of the Ca^{2+} cations (binding energy of 348.69 eV) bound with oxygen, whereas phosphorus occurs in the form of phosphates with a binding energy of 134.33 eV.

In the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layers, the calcium content increased to 1.62at.%. The calcium spectrum is analogous to that obtained for the Ti6Al4V titanium alloy which indicates that here calcium also occurs in the form of Ca^{2+} (binding energy of 347.73 eV) and is bound with oxygen. We also observed the increase of the phosphorus concentration to a value of 2.67at.%. The spectrum of phosphorus is also analogous to that obtained for the titanium alloy, but phosphorus is bound with oxygen of a binding energy of 133.71 eV. Based on the calculated values of the binding energies, we can suppose that the phosphate formed is $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$.

mation of calcium phosphates depends on the presence of a thin TiO_2 oxide layer on the titanium surface [1,3]. This process can be accelerated by modifying the titanium surface layer using surface engineering methods, such as anodic oxidation and the implantation of calcium, phosphorus or sodium ions [1,4]. These processes do not however fully eliminate the penetration of the alloy constituents into the surrounding tissues (metalosis), nor do they increase appreciably the frictional wear resistance of titanium and its alloys, the latter effect being achievable by e.g. glow discharge assisted nitriding [5]. Therefore, the oxynitriding process seems to be a suitable prospective treatment for long-term bone implants, since it yields diffusion layers of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ type (FIG. 1) with the possibility of controlling the morphology, microstructure, and the surface topography of the TiO_2 layer (which is biocompatible and bioactive in SBF) by modifying the technological parameters of the process [6].

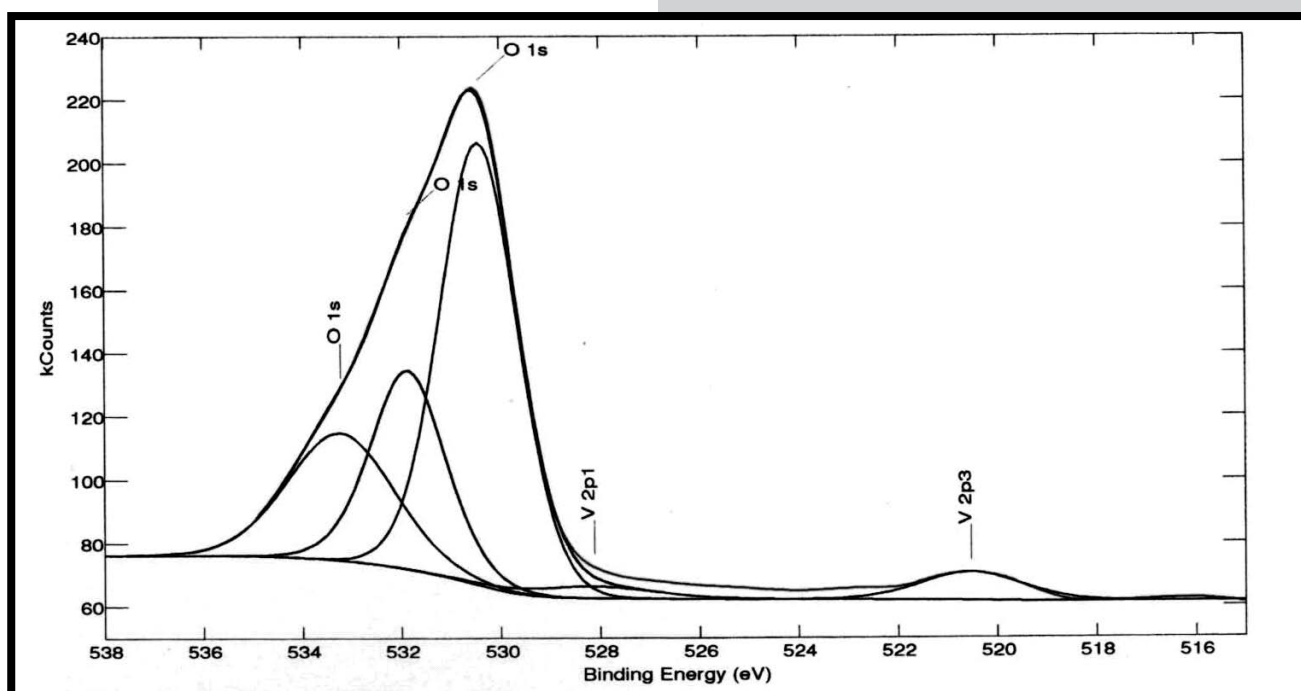
The aim of the study was to compare the biological activity of the Ti6Al4V alloy bare and covered with an oxynitrided layer of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ type. The measure of the bioactivity was taken to be the formation of a phosphate coating on the surface after 14 days of exposure in an SBF [7].

TABLE 1 gives the chemical compositions of the surface of the samples (to a depth of 6 nm), and FIGs. 2 and 3 show examples of the XPS spectra obtained for phosphorus and oxygen.



RYS. 2. Widmo XPS dla fosforu (stop tytanu zanurzony przez 14 dni w SBF).

FIG. 2. XPS spectrum obtained for phosphorus (titanium alloy exposed in SBF for 14 days).



RYS. 3. Widmo XPS dla tlenu (warstwa $\text{TiO}_2 + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$ po zanurzeniu w SBF przez 14 dni).

FIG. 3. XPS spectrum obtained for oxygen ($\text{TiO}_2 + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$) layer after exposure in SBF for 14 days).

Analizując widmo tlenu przedstawione na RYS. 2 można stwierdzić, że występują w nim trzy składowe: sygnały od grup węglanowych CO_3^{2-} o energii wiązania 532,49 (około 21%). Obecne są także aniony tlenkowe O^{2-} (około 24%). Reszta tlenu pochodzi z grup wodorotlenowych OH^- .

Występuje także znaczny spadek zawartości węgla do 19,21%at., który stanowi zanieczyszczenie powierzchni z uwagi na znaczący wzrost ilości tlenu od wartości 22,63% dla stopu tytanu do wartości 46,51% dla warstwy $\text{TiO}_2 + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$ po ekspozycji w SBF.

The spectrum of oxygen shown in FIG. 2 contains the three components: signals from the CO_3^{2-} carbonate groups with a binding energy of 532.49 (about 21%), the O^{2-} oxide anions (about 24%), and the rest of oxygen which comes from OH^- hydroxide groups.

After an exposure in SBF, the concentration of carbon (which occurs as a surface contaminant) also greatly decreases, namely to 19.21at.%. This decrease is due to the considerable increase of the oxygen content from 22.63% in the titanium alloy to 46.51% in the $\text{TiO}_2 + \text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$ layer.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wytworzona warstwa tlenoazotowania typu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ charakteryzuje się aktywnością biologiczną, umożliwiając powstawanie powierzchniowej warstewki fosforanów wapnia, co z uwagi na eliminację zjawiska metalozy i wzrost odporności na zużycie przez tarcie (warstwa $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$) [5] może mieć duże znaczenie aplikacyjne w przypadku zastosowania procesu tlenoazotowania jarzeniowego w obróbce implantów kostnych.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego MNiSzW. Nr 0584/T02/2007/32.

The results obtained in the present experiments show that the oxynitrided layer of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ type is biologically active since it contributes to the formation of a calcium phosphate surface film, an effect which added to the advantages of the $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ layer [5] such as the elimination of metalosis and the increased frictional resistance, may be significant from the point of view of the use of glow discharge assisted oxynitriding for modifying the surface of bone implants.

Acknowledgements

The experiments were realized within the framework of the research project No 0584/T02/2007/32 granted by the Ministry of Higher Schools and Education.

Piśmiennictwo

- [1] T.Wierchoń, E.Czarnowska, D. Krupa, Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2004 r.
- [2] T.Hanawa, M.Ote, Characterization of surface film formed on titanium alloy in electrolyte using XPS, Appl. Surf. Sci. 55, (1992), 269.
- [3] T.Hanawa, In vivo metallic biomaterials and surface modification, Mater. Sci. Eng. A267, (1999), 260.
- [4] D.Krupa, J.Baszkiewicz, J.Kozubowski et al. Effect of phosphorus – ion implantation on corrosion resistance and biocompatibility of titanium, Biomateriale 23, (2002), 3329.

References

- [5] E.Czarnowska, A. Sowińska, et.al. Response of human osteoblasts-like cell and fibroblasts to titanium alloy nitrided under glow discharge conditions, Material Science Forum 475-479, (2005), 2414.
- [6] J.R.Sobiecki, T.Wierchoń "Glow discharge assisted oxynitriding of the binary $\text{Ti6Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ titanium alloy" Vacuum, 79 (2005), 203.
- [7] T.Kokubo, H.Takadami, How useful SBF in predicting in vivo bone bioactivity, Biomaterials 27, (2006), 2907.2008.
- [6] J.Pielichowski, J.Polaczek, J.Pagacz, Engineering of Biomaterials, vol.10, 52-54, 2007.

WNIOSKOWANIE ROZMYTE DO OKREŚLENIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW Z HYDROKSYAPATYTU POCHODZENIA NATURALNEGO ORAZ TLENKU CYNKU

SYLWIA SOBIESZCZYK*

POLITECHNIKA GDAŃSKA,
WYDZIAŁ MECHANICZNY
80-952 GDAŃSK, UL. NARUTOWICZA 11/12

* E-MAIL: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Streszczenie

Opracowano metodę wnioskowania rozmytego do określenia własności mechanicznych kompozytów utworzonych z hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego oraz ZnO. Zaproponowana w pracy metoda wykazała możliwość skutecznego określenia wartości naprężeń ściskających, mikrotwardości Vickers'a oraz zagęszczenie kompozytu po obróbce cieplnej w różnych temperaturach. Zaprojektowano i przeprowadzono symulację działania sterownika rozmytego (FLC) za pomocą oprogramowania Matlab.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 89-91]

USING FUZZY REASONING APPROACH TO MECHANICAL PROPERTIES DETERMINATION OF BOVINE HYDROXYAPATITE AND ZnO COMPOSITES

SYLWIA SOBIESZCZYK*

GDAŃSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
11/12, NARUTOWICZA STR., 80-952 GDAŃSK,

* E-MAIL: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Abstract

Mechanical properties of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO composites have been determined by using fuzzy reasoning approach. A proposed method showed the possibility of estimation the value of compression strength, Vickers microhardness, and densification after sintering the composites at different temperatures. A fuzzy logic controller (FLC) was utilized using Matlab Software.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 89-91]

Hydroksyapatyt pochodzenia naturalnego (BHA), otrzymywany z kości wołowych oraz ludzkich zębów, stał się bardzo interesującym biomateriałem, który jest klinicznie używany dla leczenia i rekonstrukcji przede wszystkim ubytków stomatologicznych. Koszt otrzymywania hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego jest niższy w porównaniu z bardziej skomplikowaną syntezą hydroksyapatytu syntetycznego. Ponadto, BHA zawiera wiele elementów śladowych, które odgrywają ważną rolę w biologicznych reakcjach po implantacji [1,2]. Badania wykazały, że zastosowanie tlenku cynku (ZnO) w macierzy BHA może poprawić własności mechaniczne (np. wytrzymałość na ściskanie, mikrotwardość) oraz własności biologiczne, ponieważ ZnO ma pozytywny wpływ na podział osteoblastów oraz hamuje osteoklastyczną resorpcję kości [3].

Metodyka badań

Rozmyty system wnioskowania jest skuteczną metodą służącą do ustalenia związków pomiędzy wielkościami wejściowymi i wyjściowymi bez użycia modeli matematycznych [4]. Przestrzeń zbiorów wejściowych została ustalona na podstawie danych z literatury, które zostały przedstawione w TABELI 1. Jako zmienne wejściowe przyjęto temperaturę spiekania (1000°C – 1300°C), oraz procentową zawartość ZnO w kompozycie BHA-ZnO (2.5 – $10\text{wt.}\%$). Rozmyte zbiory wyjściowe to: gęstość kompozytu BHA-ZnO (1.9 – 3 g/cm^3), wytrzymałość na ściskanie (19 – 75 MPa) oraz mikrotwardość mierzona metodą Vickers'a (49 – 600 HV), otrzymane na podstawie badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez Gunduza [1]. Przestrzeń wyjściowa i wyjściowa zostały podzielone na zbiory rozmyte, którym nadano nazwy lingwistyczne: „bardzo mały, mały, średni, duży, bardzo duży i bardzo bardzo duży”. Dla każdego zbioru rozmytego ustalono funkcję przynależności, która posiada formę trójkątną lub trapezoidalną. Do przeprowadzenia symulacji wnioskowania rozmytego wykorzystano system według Mamdaniego [4]. Rozmyty system wnioskowania składał się z 12 reguł rozmytych w formie zdań warunkowych „jeżeli – to”. W celu określenia wynikowej wartości systemu rozmytego wykorzystano metodę wyostrażania środka ciężkości [4]. Symulacje komputerowe zostały wykonane przy użyciu oprogramowania Matlab, Fuzzy Logic Toolbox [5].

Wyniki badań i dyskusja

Na RYS. 1 pokazano wyniki wnioskowania rozmytego dla przewidywanych własności mechanicznych kompozytu: gęstości, wytrzymałości na ściskanie oraz mikrotwardości. Dla wybranych wartości zmiennych wejściowych: temperatury spiekania 1300°C oraz zawartości ZnO w macierzy BHA $2.5\text{wt.}\%$ otrzymano w wyniku przeprowadzonych symulacji wartości zmiennych wyjściowych: wytrzymałość na ściskanie 30 MPa , gęstość 2.7 g/cm^3 oraz mikrotwardość Vickersa 283 HV . Wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych wykazały średni błąd w wysokości 4% w porównaniu do wyników otrzymanych za pomocą badań eksperymentalnych [1].

Introduction

Biological derived Hydroxyapatite (BHA), from bovine bones or human teeth are very interesting biomaterial clinically used for skeletal and dental restoration and treatments. The production cost is lower than synthetic HA where synthesis is often complicated and expensive. Moreover, BHA accommodates several trace elements, which play an important role in biological performance of biomaterial after implantation [1,2]. It has been suggested that incorporation of ZnO in BHA matrix can improve mechanical (e.g. compressive strength, microhardness) and biological properties, since ZnO has positive effect on proliferation of osteoblastic cells and inhibitory effect on osteoclastic bone resorption [3].

Material and methods

Fuzzy reasoning approach is an efficient method to establish the relationships between an input and an output without mathematical models [4]. Domains of input sets have been established on literature data shown in TABLE 1. As input variables sintering temperature (1000°C – 1300°C), and the amount of ZnO (2.5 – $10\text{wt.}\%$) have been chosen. Fuzzy output sets are: the density of BHA-ZnO composite (1.9 – 3 g/cm^3), compressive strength (19 – 75 MPa), and Vickers microhardness (49 – 600 HV), based on experimental results presented by Gunduz et al. [1]. Input and output space have been divided into fuzzy

TABELA 1. Wyniki eksperymentalne wpływu temperatury spiekania oraz zawartości ZnO (wt.%) na gęstość, wytrzymałość na ściskanie oraz mikrotwardość Vickersa kompozytu BHA-ZnO [1].

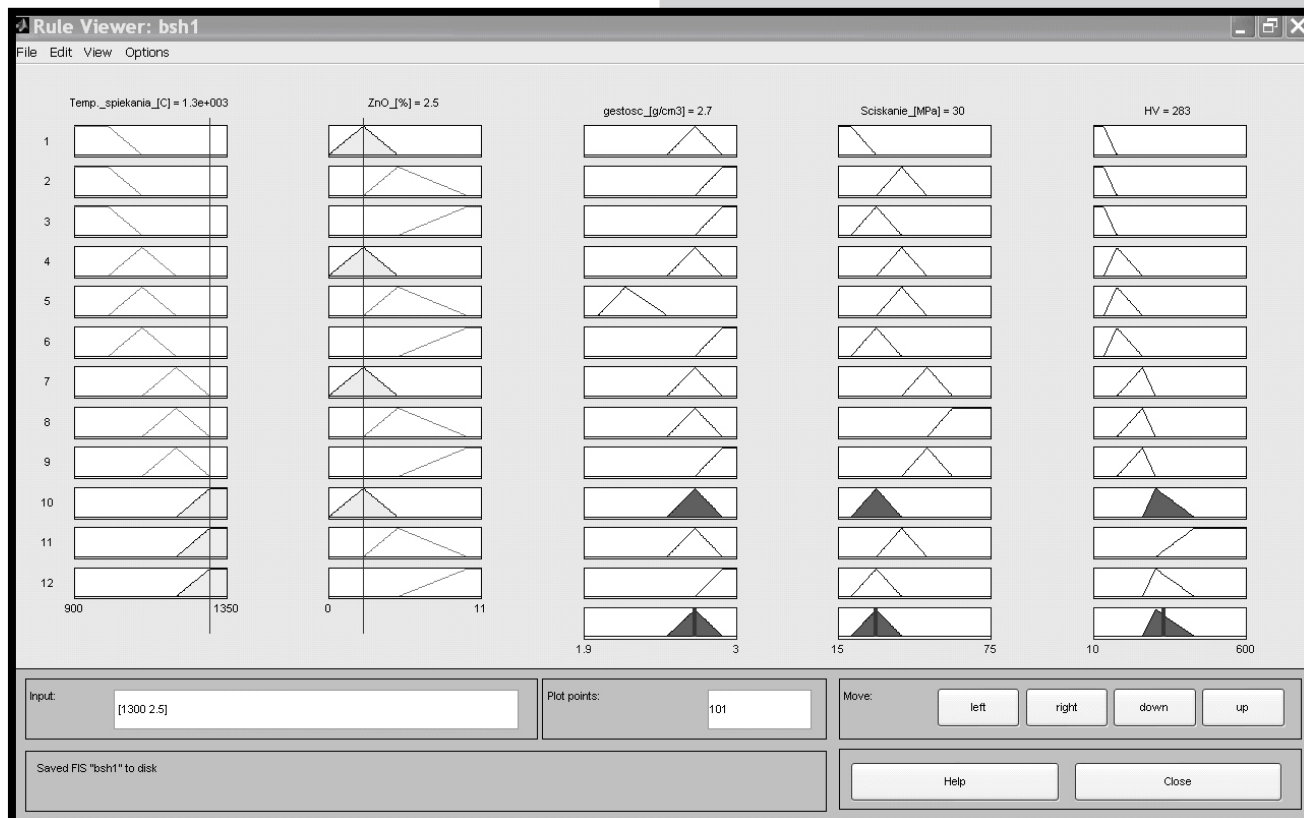
TABLE 1. Experimental results of influence of sintering temperature and the amount (wt.%) of ZnO on density, compressive strength, and Vickers microhardness of BHA-ZnO composites [1].

Temperatura Temperature T [$^{\circ}\text{C}$]	2.5 ZnO [wt. %]	5 ZnO [wt. %]	10 ZnO [wt. %]
D [g/cm^3]			
1000	2.77±0.060	2.86±0.004	2.94±0.002
1100	2.82±0.002	2.17±0.030	2.94±0.002
1200	2.66±0.036	2.76±0.060	2.99±0.058
1300	2.74±0.004	2.82±0.060	2.93±0.069
σ [Mpa]			
1000	21.00±2.24	37.67±10.41	28.36±1.97
1100	39.45±2.38	37.31±2.380	27.99±5.03
1200	52.24±7.12	71.96±10.90	53.22±3.36
1300	35.41±7.88	37.45±12.60	32.99±8.68
HV			
1000	49.02±6.990	58.84±5.570	67.87±10.87
1100	94.39±13.89	71.12±28.43	95.13±10.79
1200	208.20±40.870	226.88±11.300	203.10±22.000
1300	302.82±29.800	545.67±45.700	338.10±32.490

sets, with linguistic names given: “very small (VS), small (S), medium (M), large (L), very large (VL), and very very large (VVL)”. For each fuzzy set a membership function has been generated in triangular and trapezoidal form, and Mamdani fuzzy reasoning system has been used. The system has been based on 12 fuzzy rules in form “if – then” statements. The center gravity defuzzification method has been used to estimate the exact output values from fuzzy reasoning system. The simulations have been conducted using Fuzzy Logic Toolbox in Matlab environment [5].

Results and discussion

The results of fuzzy reasoning method used for predicting the mechanical properties: densification, compression strength and microhardness has been shown on FIG. 1. For the chosen input variables: sintering temperature 1300°C and $2.5\text{ wt.}\%$ ZnO in BHA matrix simulation resulted with following values of output variables: compression strength 30 MPa , density 2.7 g/cm^3 , and Vickers microhardness 283 HV . Simulation results showed an average error of 4% comparing to the results achieved by experimental tests [1].



RYS. 1. Wyniki wnioskowania rozmytego dla kompozytu BHA-ZnO dla wejść: temperatura spiekania 1300°C oraz zawartość ZnO 2.5 wt.%, oraz wyjścia: wytrzymałość na ściskanie 30 MPa, gęstość 2.7 g/cm³ i mikrotwardość Vickersa 283 HV.

FIG. 1. Results of fuzzy reasoning system for BHA-ZnO composite, where inputs are: sintering temperature 1300°C and 2.5 wt.% ZnO, and outputs: compression strength 30 MPa, density 2.7 g/cm³, and Vickers microhardness 283 HV.

Wnioski

Za pomocą metody wnioskowania rozmytego można określić zależności pomiędzy temperaturą spiekania i zawartością ZnO w kompozycie BHA-ZnO a wynikowymi własnościami mechanicznymi. Przedstawiona metoda umożliwia skuteczne oszacowanie własności mechanicznych, jeżeli do dyspozycji jest jedynie ograniczona liczba danych eksperymentalnych. Średni błąd (4%) pomiędzy wynikami symulacji komputerowych a wynikami eksperymentalnymi może zostać zmniejszony poprzez poprawę zaproponowanego modelu rozmytego za pomocą regulacji przebiegu rozmytych funkcji przynależności dla zmiennych wejściowych oraz wyjściowych.

Conclusions

Using fuzzy reasoning approach, the relationship between control factors (sintering temperature and content of ZnO) and response variables of mechanical properties produced BHA-ZnO composite can be obtained. This method provides a good predictor within the range of area responses established, based on selective and limited representative experimental data.

An average error of 4% comparing the simulation with the experimental results can be decrease by improvement of the proposed fuzzy model by adjusting fuzzy membership functions of input and output variables.

Piśmiennictwo

- [1] Gunduz O., Erkan E.M., Daglilar S., Salman S., Agathopoulos S., Oktar F.N.: Composites of bovine Hydroxyapatite (BHA) and ZnO. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 2536-2540.
- [2] Ruksudjarit A., Pengpat K., Rujijanagul G., Tunkasiri T.: Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Current Applied Physics* 8 (2008) 270-272.
- [3] Goller G., Oktar F.N., Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F., Kayali E.S., Peker I.: Effect of sintering temperature on mechanical and microstructural properties of bovine Hydroxyapatite (BHA). *J Sol-Gel Sci Techn* 37 (2006) 111-115.

References

- [4] Łachwa A.: *Rozmyty świat zbiorów, liczb, relacji, faktów, reguł i decyzji. Problemy współczesnej nauki, teoria i zastosowania.* Akademicka Oficyna Wyd. EXIT, Warszawa, 2001.
- [5] Jang R., Gulley N.: *Fuzzy Logic Toolbox User's Guide.* The MathWorks, Inc. 1995.

DEGRADACJA IN VIVO KRÓTKO-OKRESOWYCH IMPLANTÓW

BEATA ŚWIECZKO-ŻUREK^{1*}, MAREK KRZEMIŃSKI²

¹ POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. G. NARUTOWICZA 11/12, 80-952 GDAŃSK, POLSKA

² SZPITAL W KOŚCIERZYNIE, POLSKA

* E-MAIL: BSWIECZKO@MECH.PG.GDA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 92-93]

Wstęp

Materiał przeznaczony do implantacji w tkanki żywego organizmu powinien być biogodny i biofunkcyjny. Jeśli tak nie jest, ciało może zareagować na „intruza” różnymi typami reakcji miejscowej. Reakcje zapalne mogą się objawiać np. odrywaniem się cząstek materiału z powierzchni implantu na skutek tarcia lub nacisku. Również środowisko biologiczne wywiera wpływ na powierzchnię implantu m.in. poprzez swój skład chemiczny oraz pH [1].

W normalnych warunkach pH organizmu wynosi ok. 7.4, jednak w przypadku wprowadzenia ciała obcego wartość pH w miejscu wszczepu może wykazywać odczyny kwaśne. Wszystkie te cechy tworzą z żywego organizmu środowisko bardzo wymagające, któremu nie każdy materiał jest w stanie sprostać [2].

Może okazać się, że o ile sam materiał wywołuje znikomą reakcję immunologiczną organizmu, to już produkty zużycia tego materiału powodują poważną degradację otaczających tkanek, wykazując działanie toksyczne, a przy tym pogłębiają procesy destrukcyjne samego implantu [3].

Stan powierzchni wywiera istotny wpływ na właściwości użytkowe implantu. Stawiane wymagania, zależą od funkcji jakie ma spełniać wszczep oraz rodzaju implantowanego materiału. W przypadku implantów krótkotrwałych wymagana jest przede wszystkim odpowiednia odporność korozyjna, nie powinno tworzyć się trwałe połączenie pomiędzy wszczepem a tkanką kostną [4].

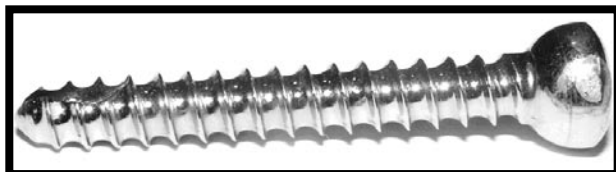
Wszystkie biomateriały ulegają degradacji. Ważne jest to, aby produkty tej degradacji nie wywoływały negatywnych skutków takich jak stany zapalne oraz, by istniała możliwość szybkiego usunięcia ich z organizmu [5].

Badaniom poddano śruby zespalające kość (3 śruby, usunięte po 4 miesiącach).

Materiał i metody badań

Przedmiotem badań były 3 śruby zespalające kość (RYS. 1). Śruby były czasowo wszczepione do organizmu i usunięte po 4 miesiącach.

Materiałem badanym była stal austenityczna, co potwierdza przeprowadzona analiza składu chemicznego (RYS. 2).



RYS. 1. Śruba zespalająca kość.
FIG. 1. The screw joining the bone.

IN VIVO DEGRADATION OF SHORT-TERM IMPLANTS

BEATA ŚWIECZKO-ŻUREK^{1*}, MAREK KRZEMIŃSKI²

¹ TECHNICAL UNIVERSITY OF GDANSK,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
11/12, NARUTOWICZA STR., 80-952 GDANSK, POLAND

² HOSPITAL IN KOŚCIERZYNA, POLAND

* E-MAIL: BSWIECZKO@MECH.PG.GDA.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 92-93]

Introduction

The material designed to be introduced into the human tissue should be biocompatible and biofunctional. Unless it is so, the body may respond to the implant in different ways. The inflammation reaction may appear as: parting of items of the implant surface as a result of friction or pressure. The surface of the implant is also influenced by biological environment mainly by its chemical compounds as well as pH [1]. The normal pH is 7.4, however introducing the implant may result in the appearance by acid properties. It points to the fact that not every implant is suitable for the body [2].

It may happen, that even though the material itself causes little immunological reaction of the organism, the items of the implant causes significant degradation of the surrounding tissues, display toxic activity and intensify the destructive process of the implant [3].

The condition of the surface has an important influence on the usefulness of the implant. The required values depend on the implant function and the material the implant is made of. In short-term implants the main requirement is the corrosion resistance. There should be no permanent connection between the implant and the bone [4].

All biomaterials are subjected to degradation. It is essential, that degradation products should not cause any harmful effects such like inflammation and that there is a possibility of fast removing the implant from an organism soon [5].

The screws joining the bone were examined (3 screws, were removed after being in the body for 4 months).

The material and the research methods

Three screws joining the bone were examined (FIG. 1). The screws were introduced into the bone and had to be removed within 4 months.

The chemical analysis of the material shows that the implant was made from stainless steel (FIG. 2).

Element	Wt %	At %			
SiK	0.58	1.16			
CrK	17.57	19.09			
MnK	1.93	1.99			
FeK	59.97	60.68			
NiK	14.29	13.75			
MoK	5.66	3.34			
Total	100.00	100.00			
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B	
SiK	2.34	4.71	14.66	0.50	
CrK	151.88	6.61	0.85	22.98	
MnK	13.25	5.77	3.76	2.30	
FeK	358.53	5.32	0.54	67.39	
NiK	58.28	4.06	1.40	14.35	
MoK	2.07	1.38	10.62	1.50	

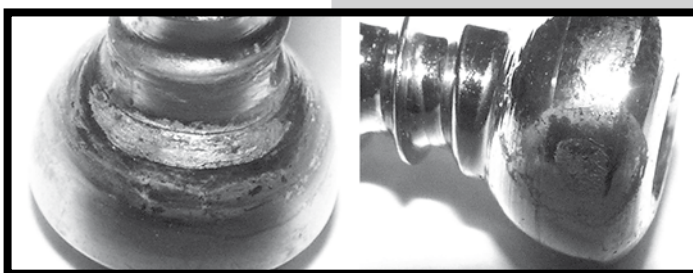
RYS. 2. Skład chemiczny badanego materiału - śrub.

FIG. 2. The chemical compounds of the examined material (screw).

Wykonano zdjęcia mikroskopowe (elektronowy mikroskop skanujący Philips XL 30) pokazujące zniszczenia korozyjne (RYS. 3).

Podsumowanie

Przyczyną wcześniejszego usunięcia śrub z organizmu była infekcja. Najprawdopodobniej spowodowana korozją na styku implant-kość. Na styku tym zaczęły gromadzić się produkty korozji, po usunięciu których zaobserwowano głębokie wżery.



RYS. 3. Zniszczenia korozyjne na powierzchniach śrub.
FIG. 3. The corrosion failure on the screws surface.

Some microscope photographs (Environmental Electron Scanning Microscope Philips XL 30) were taken to show corrosion destruction (FIG. 3).

Summary

The reason for earlier remover of the screw was inflammation. Most probably caused by the corrosion on the bone-implant contact.

In that place there appeared the corrosion products, after removing them corrosion pits were clearly visible.

Piśmiennictwo

- [1] Wierchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficjalne Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2004.
[2] Kamach Mudali U., Sridhar T.M., Raj B.: Corrosion of Bioimplants. Sadhana vol.28, parts 3&4, June/August 2003, pp. 601-637.

References

- [3] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice 2002.
[4] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice 2002.
[5] Enderle J., Blanchard S., Bronzino J.: Introduction to Biomedical Engineering". Academic Press 1999.

WPŁYW FOTOUTLENIEŃIA POWIERZCHNI FILMÓW POLI(METAKRYLANU METYLU) NA ICH BIOKOMPATYBILNOŚĆ

HANNA CHABERSKA^{1,2}, JOANNA SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA^{2*}, MARTA POKRYWCZYŃSKA³, ALINA SIONKOWSKA²

¹ UNIwersytet Mikołaja Kopernika, Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Bromatologii, ul. Jagiellońska 13, 85-067 Bydgoszcz, Polska

² UNIwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska

³ UNIwersytet Mikołaja Kopernika, Collegium Medicum, Katedra Biologii Medycznej, ul. Karłowicza 13, 85-092 Bydgoszcz, Polska

* E-MAIL: JOANNA@CHEM.UNI.TORUN.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 93-95]

Wstęp

Fibroblasty z linii komórkowej 3T3 są powszechnie używane do określania biokompatybilności materiałów stosowanych w badaniach biomedycznych oraz inżynierii tkankowej. Modyfikowanie fizyczne polimerów, np. promieniowaniem UV, może w znaczący sposób zmieniać oddziaływanie materiału biologicznego z powierzchnią polimerową. Proces ten uzależniony jest zarówno od zmian strukturalnych (chropowatości) jak i chemicznych (zmiana stężenia grup zawierających atomy tlenu w warstwie wierzchniej, wzrost hydrofilowości powierzchni).

INFLUENCE OF PHOTO-OXIDATION OF SURFACE POLI(METHYL METHACRYLATE) FILMS ON ITS BIOCOMPATIBILITY

HANNA CHABERSKA^{1,2}, JOANNA SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA^{2*}, MARTA POKRYWCZYŃSKA³, ALINA SIONKOWSKA²

¹ NICOLAUS COPERNICUS UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, DEPARTMENT OF BROMATOLOGY, 13, JAGIELLOŃSKA STR., 85-067 BYDGOSZCZ, POLAND

² NICOLAUS COPERNICUS UNIVERSITY, FACULTY OF CHEMISTRY, DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND PHOTOCHEMISTRY OF POLYMERS, 7, GAGARINA STR., 87-100 TORUŃ, POLAND

³ NICOLAUS COPERNICUS UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, THE CHAIR OF MEDICAL BIOLOGY, 13, KARŁOWICZA STR., 85-092 BYDGOSZCZ, POLAND

* E-MAIL: JOANNA@CHEM.UNI.TORUN.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 93-95]

Introduction

The 3T3 fibroblasts cell line are commonly used to qualification biocompatibility of materials in biomedical investigations as well as tissue engineering. The physical modification of polymers, for example by the UV-irradiation, can significantly influence on interaction between the polymer surface and biological material. This process is dependent on structural (the roughness) and chemical changes (the change of concentration of groups including the oxygen atoms in the surface layer, the increase hydrophilicity of the surface).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wpływu zmian fotochemicznych, inicjowanych, monochromatycznym promieniowaniem UV, na oddziaływanie fibroblastów z powierzchnią filmów poli(metakrylanu metylu) PMMA, otrzymanych metodą wylewania z roztworów polimerowych przygotowanych w różnych rozpuszczalnikach.

Część eksperymentalna

Materialy

Przedmiotem badań jest poli(metakrylan metylu) (PMMA, Aldrich, Niemcy). 2% roztwór polimeru przygotowano w następujących rozpuszczalnikach: chloroform-CF, chlorobenzen-CB, toluen-TOL i tetrahydrofuran -THF (czda, POCh, Polska). Cienkie błony polimerowe uzyskano przez wylewanie roztworu polimerowego na podłoże szklane borokrzemowe (Medlab, Polska) i odparowanie rozpuszczalnika. Próbki suszono w próżni do stałej masy. Grubość otrzymanych filmów wynosiła ok. 30µm (Ultrametr A-91, INCO, Polska).

Warunki napromieniania

Filmy PMMA napromieniano w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej, stosując niskociśnieniową lampę rtęciową TUV30W (Philips, Holandia) o długości fali 254 nm. Natężenie promieniowania padającego, zmierzone elektronicznym radiometrem (IL1400, International Light, USA), wynosiło 3,2mW/cm². Czas napromieniania ustalono na 8 godzin.

Badania

ATR-IR

Zmiany fotochemiczne na powierzchni filmów polimerowych analizowano na podstawie widm absorpcyjnych, w zakresie 4000-650cm⁻¹, otrzymanych przy użyciu spektrofotometru Genesis II firmy Mattson z przystawką do ATR firmy Pike Technology wyposażoną w kryształ ZeSe. Do opracowania wyników zastosowano program WinFirst z korekcją ATR-IR. Analizowano intensywność integralną wybranych pasm absorpcyjnych: grup hydroksylowych (3600-3000cm⁻¹) i karbonylowych (max. 1724cm⁻¹).

Badanie powinowactwa fibroblastów z linii komórkowej 3T3

Powinowactwo komórek 3T3 badano, in vitro, w medium złożonym z DMEM z 10% dodatkiem FBS i antybiotyków. Roztwór zawierający komórki w ilości 1x10⁴ w 20 µl nanoszono na powierzchnię filmów PMMA, a następnie inkubowano w temperaturze 37°C (±1°) w atmosferze zawierającej 5% dwutlenku węgla przez 1h. Aby określić powinowactwo komórek do otrzymanych błon, wykonano zdjęcia przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego Nikon Eclipse TS 100 firmy Nikon (Japonia). Na podstawie zdjęć zliczono żywe (niewybarwione błękitem trypanu) komórki na powierzchni polimerowej przed i po naświetleniu (8h) promieniowaniem UV. Dla każdej powierzchni wykonano trzy niezależne analizy.

The aim of this work is the presentation of influence of photochemical changes, induced by the monochromatic UV-irradiation, on interaction between surface of poly(methyl methacrylate) PMMA films received by casting of the polymer solutions in the different solvents with the fibroblasts.

Experimental

Materials

The poly(methyl methacrylate) (PMMA, Aldrich, Germany) is the object of researches. The 2% solution of polymer was prepared in following solvents: chloroform-CF, chlorobenzene-CB, toluene-TOL and tetrahydrofuran-THF (analytically pure, POCh, Poland). The thin polymer films were obtained by casting the solutions on the borosilica glass supports (Medlab, Poland) and evaporation the solvents. The samples were dried in vacuum to stable mass. The thickness of received films were ca. 30 µm (Ultrametr A-91, INCO, Poland).

UV-irradiation

The PMMA films were irradiated in air atmosphere at room temperature. The low-pressure mercury lamp TUV30W (Philips, Holland) about wavelength 254 nm was used. The intensity of incident radiation, measured with electronic radiometer (IL1400, International Light, USA), was 3,2mW/cm². The time of irradiation was established on 8 hours.

Researches

ATR-IR

The photochemical changes on the surface of polymer films were analyzed by infrared spectroscopy. The absorption spectra were collected in range 4000-650cm⁻¹ using spectrophotometer Genesis II firm Mattson with ATR accessory (Pike Technology) equipped in ZeSe crystal. The program to study of results was WinFirst with ATR-IR correction. The integral intensity of chosen absorptive bands (hydroxyl (3600-3000cm⁻¹) and carbonyl groups (max. 1724cm⁻¹)) was analyzed.

Affinity of the fibroblasts with line cellular 3T3

The affinity of the 3T3cells, was studied in vitro, in medium consisted of DMEM with 10% addition the FBS and the antibiotics. The solution including the cells in quantity 1x10⁴ in 20µl was placed on surface of the PMMA films, and then incubated in temperature 37°C (±1°) in atmosphere containing 5% carbon dioxide by 1h. In order to qualify affinity the cells to the polymer films, photos was taken by using fluorescent microscope Nikon Eclipse TS 100, firm Nikon (Japan). The living cells (no-coloured by trypan blue) on the polymer surface, before and after UV-irradiation (8h), were counted. For the every surface three independent analyses was executed.

TABELA 1. Intensywność integralna pasm grup hydroksylowych POH i karbonylowych PC=O przed i po 8-godzinny naświetlaniu, udział tych ugrupowań Δ na powierzchni filmów PMMA oraz liczba żywych osadzonych komórek 3T3.

TABLE 1. The integral intensity of the hydroxyl POH and carbonyl PC=O groups before and after 8-hourlong UV-irradiation, part these groups Δ on surface the PMMA films as well as number of the 3T3 living cells.

Rozpuszczalnik użyty do przygotowania roztworu Solvent used for preparation of polymer solution	Czas naświetlania promieniowaniem UV Time of UV irradiation [h]	P _{OH}	P _{C=O}	Δ	3T3/0,05mm ²
CF	0	0	8,41	-	0
	8	2,75	9,29	0,33	10
CB	0	0	9,43	-	0
	8	2,78	10,52	0,32	7
TOL	0	0	9,98	-	0
	8	5,61	8,41	0,21	5
THF	0	0	8,31	-	9
	8	6,04	9,39	0,15	2

Wyniki i ich dyskusja

TABELA 1 pozwala przeanalizować udział grup hydroksylowych i karbonylowych na powierzchni poli(metakrylanu metylu) oraz powinowactwo komórek 3T3 do błon PMMA, otrzymanych z różnych rozpuszczalników, przed i po ich napromienieniu.

Stwierdzono korelację między zawartością grup hydroksylowych i karbonylowych, na powierzchni naświetlonych filmów polimerowych, a powinowactwem fibroblastów.

Aby przedstawić wpływ zawartości grup karbonylowych i hydroksylowych na powinowactwo komórek 3T3 do naświetlonej powierzchni polimeru wprowadzono następującą zależność empiryczną:

$$\Delta = (P_{C=O,0h} / P_{C=O,8h}) / P_{OH,8h}$$

gdzie: Δ - udział względny ugrupowań karbonylowych do ugrupowań hydroksylowych na powierzchni PMMA, $P_{C=O,0h}$ - intensywność integralna pasma karbonylowego PMMA nienaświetlonego, $P_{C=O,8h}$, $P_{OH,8h}$ - intensywność integralna, odpowiednio, pasma karbonylowego i hydroksylowego PMMA po 8-godzinnym naświetleniu.

Brak powinowactwa fibroblastów do nienaświetlonej powierzchni PMMA, z wyjątkiem błon otrzymanych z roztworu THF, może być spowodowany obecnością estrowych grup bocznych. Duże powinowactwo do błon otrzymanych z roztworu zawierającego THF można przypisać obecności rodników nadtlennokowych, powstających w trakcie tworzenia się filmu polimerowego.

Ośmiogodzinne napromienienie wpłynęło na ogół na wzrost powinowactwa komórek 3T3 do błon PMMA. Zaobserwowano zróżnicowanie, w ilości osadzonych żywych komórek fibroblastów, w zależności od rodzaju rozpuszczalnika użytego do otrzymania polimerowego filmu. Jedynie w przypadku błon otrzymanych z roztworu THF napromienienie wpłynęło na zmniejszenie powinowactwa materiału biologicznego do filmu polimerowego, w wyniku jego degradacji fotochemicznej. W przypadku naświetlonych błon PMMA decydujący wpływ na proliferację osadzonych komórek 3T3 ma degradacja ugrupowań estrowych, tworzenie ugrupowań aldehydowych, ketonowych i hydroksylowych (prawdopodobnie śladowe ilości rozpuszczalnika wpływają na różną ich zawartość na naświetlonej powierzchni polimeru). Jednak zbyt wysoki udział grup hydroksylowych na powierzchni PMMA, powstających w wyniku działania ultrafioletu, wpływa niekorzystnie na powinowactwo fibroblastów 3T3 do badanej powierzchni. Zatem spośród przebadanych filmów polimerowych, najkorzystniejsze warunki do rozwoju fibroblastów stwarzają błony, otrzymane z roztworu polimeru w chloroformie i chlorobenzenie, napromieniane 8 godzin.

Podsumowanie

1. Promieniowanie UV powoduje zmiany fotochemiczne wpływające na polepszenie biokompatybilności badanych błon z wyjątkiem otrzymanych z roztworu zawierającego THF.
2. Rozpuszczalnik użyty do przygotowania błon polimerowych wpływa na zróżnicowanie chemiczne powierzchni polimeru po 8-godzinnym naświetlaniu (UV; $\lambda = 254$ nm).
3. Przez zmianę zawartości grup hydroksylowych oraz karbonylowych na polimerowej powierzchni można wpływać na zróżnicowanie powinowactwa fibroblastów do PMMA.
4. Przedstawione wyniki sugerują, że można sterować procesem tworzenia się zrostów pooperacyjnych przez zastosowanie PMMA modyfikowanego promieniowaniem UV.

Results and discussion

TABLE 1 affords to analyze the concentration the hydroxyl and the carbonyl groups on the poly(methyl methacrylate) surface as well as the affinity of 3T3 cells to the PMMA films received from different solvents before and after UV-irradiation.

The correlation between content of hydroxyl and carbonyl groups after UV-irradiation the polymer films and the affinity of fibroblasts to PMMA was affirmed.

The influence of the carbonyl and the hydroxyl groups content on affinity of the 3T3 cells to the irradiated polymer surface was described by the following empirical equation:

$$\Delta = (P_{C=O,0h} / P_{C=O,8h}) / P_{OH,8h}$$

where: Δ - the relative participation the carbonyl and the hydroxyl groups on surface the PMMA, $P_{C=O,0h}$ - the integral intensity of the carbonyl band the nonirradiation PMMA, $P_{C=O,8h}$, $P_{OH,8h}$ - integral intensity of carbonyl and hydroxyl bands the PMMA after 8 - hourlong irradiating, respectively.

There were observed no fibroblasts affinity to the nonirradiated PMMA surface with except of the films obtained from THF solution. It could be caused by the presence of the esters groups. Affinity the 3T3 cells to the films received from solvent including THF could be result the presence of peroxide radicals, coming during creating of the polymer film.

Eight hours - irradiation improve on affinity of the 3T3 cells to PMMA films. The differentiation in quantity of the living fibroblast cells place on surface in dependence from of solvent used to obtaining of polymer film was observed. In case of films received from THF solution the decrease of affinity of biological material to the surface as a result of photochemical degradation was showed.

In case of the irradiated PMMA films the proliferation of the 3T3 cells is depended on the degradation of ester groups as well as the creating of the aldehyde, ketone and hydroxyl groups. However the so high participation of hydroxyl groups on the PMMA surface, created as a result of UV-irradiation, decrease the affinity of the fibroblasts 3T3 to researched surface. The results of our experiments let us to conclude that the best conditions to development fibroblasts (from among given an examination polymer films) create the films received from chloroform and chlorobenzene solution after the 8 hours irradiating.

Summary

1. UV-irradiation causes photochemical changes which improves biocompatibility of investigated films (the exception is the film obtained by evaporating of THF).
2. The solvent used to preparation of polymer films influences on chemical differentiation the surface of polymer after 8 - hours of irradiation (UV; $\lambda = 254$ nm).
3. The affinity of the fibroblasts to PMMA surface could be changed by the creation of the hydroxyl and carbonyl groups on polymer surface during UV irradiation.
4. These results suggest that it could be possible to control the process of creating the surgical adhesion by use of the UV-irradiated PMMA.

ODDZIAŁYWANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTOWYCH WYTWORZONYCH RÓŻNYMI METODAMI NA Ti_3P NA AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ OSTEObLASTÓW LINII SAOS-2

A. ZAJĄCZKOWSKA^{1*}, W. MRÓZ², A. STOCH³, E. DŁUGOŃ³, T. BOROWSKI⁴, T. WIERZCHOŃ⁵, E. CZARNOWSKA¹

¹ INSTYTUT – POMNIK CENTRUM ZDROWIA DZIECKA, ZAKŁAD PATOLOGII, WARSZAWA

² WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WARSZAWA

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

⁴ POLSKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ, KRAKÓW

⁵ POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WARSZAWA

* E-MAIL: E.CZARNOWSKA@CZD.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 96-98]

Wstęp

Hydroksyapatyt (HAp) jest naturalnym składnikiem mineralnej kości i dlatego jest powszechnie stosowany na implanty kostne [1]. Cechuje go przede wszystkim wysoka biogodność i osteoindukcyjność [2]. Właściwości wytwarzanego HAp takie jak topografia powierzchni i krystaliczność mają istotny wpływ na adhezję i aktywność osteoblastów, w tym szybkość ich proliferacji, zdolność syntezy enzymów związanych z kościotwórczym, apoptozę i dojrzewanie [3]. Kluczowym problemem jest uzyskanie dobrej przyczepności powłok HAp do referencyjnego materiału. Wiadomo, że to zależy od właściwości powierzchni. Z obserwacji Ji H. (1993) wynika, że podwarstwa typu Ti_3P zwiększa przyczepność HAp do tytanu [4]. Nasze wcześniejsze badania wykazały, że warstwa typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$, wytworzona metodą duplexową, zwiększa biogodność stopu $Ti6Al4V$ oraz może być zastosowana jako podłoże dla HAp [5,6]. Stąd też celem prowadzonych badań jest analiza aktywności biologicznej osteoblastów hodowanych na próbkach z hydroksyapatytem (HAp) wytworzonym różnymi metodami.

Materiały i metody

Powłoki hydroksyapatytowe wytworzono metodą PLD (ang. pulsed laser deposition) lub przez nakładanie HAp metodą elektroforetyczną na powłokę tytanowo-krzemionkową otrzymaną metodą zol-żel (SGE). Obie powłoki hydroksyapatytowe wytwarzano na kompozytowej warstwie typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$. W celu zbadania rozpuszczalności wytworzonych HAp analizowano ich mikrostrukturę i skład chemiczny przed i po inkubacji w medium hodowlanym. Badanie biogodności przeprowadzono w standardowych warunkach hodowli przy użyciu komórek linii osteoblastycznej Saos-2 nakładanych bezpośrednio na próbki. Osteoblasty hodowano przez 24 i 48 godzin oraz 6 i 12 dni. Adhezję komórek i ich rozmieszczenie badano w mikroskopie skaningowym (SEM), a ich aktywność biologiczną w zakresie proliferacji, wytwarzania alkalicznej fosfatazy i fibronektyny badano odpowiednio testem MTT, spektrofotometrycznie i metodą immunofluorescencyjną.

EFFECTS OF HAP PRODUCED BY DIFFERENT METHODS ON Ti_3P SURFACE LAYER ON BIOLOGICAL ACTIVITY OF OSTEObLASTS SAOS-2 LINE

A. ZAJĄCZKOWSKA^{1*}, W. MRÓZ², A. STOCH³, E. DŁUGOŃ³, T. BOROWSKI⁴, T. WIERZCHOŃ⁵, E. CZARNOWSKA¹

¹ THE CHILDREN'S MEMORIAL HEALTH INSTITUTE, PATHOLOGY DEPARTMENT, WARSAW, POLAND

² MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF OPTOELECTRONICS, WARSAW, POLAND

³ AGH-UST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, CRACOW

⁴ PAS, INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS, CRACOW, POLAND

⁵ WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, WARSAW, POLAND

* E-MAIL: E.CZARNOWSKA@CZD.PL

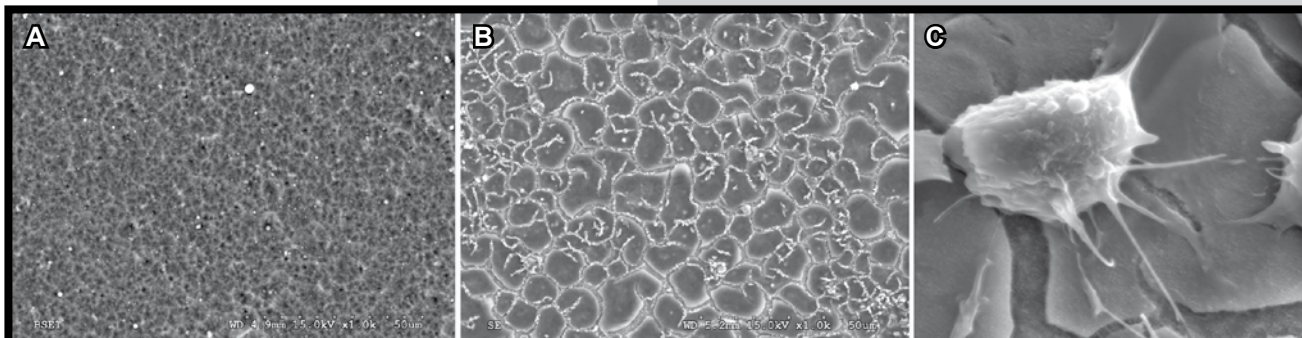
[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 96-98]

Introduction

Hydroxyapatite, as natural element present in mineralized bone is widely applied for bone implants [1]. It is biocompatible and osteoconductive material [2]. However its topography and crystallinity may affect osteoblasts response to biomaterials, e.g. cell adhesion and activity in range of proliferation rate, osteoconductive enzymes synthesis, apoptosis and cell differentiation [3]. Proper cell adhesion to reference material depends on properties of the surface. Ji H. (1993) revealed that sublayer Ti_3P improves HAp attachment to titanium [4]. Our previous study showed that surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type produced on titanium alloy $Ti6Al4V$ by duplex method improves its biocompatibility and can be use as a bulk for HAp coatings [5,6]. Thus the aim of this study was analysis of osteoblasts behaviour cultured directly on samples with hydroxyapatite (HAp) produced by different methods.

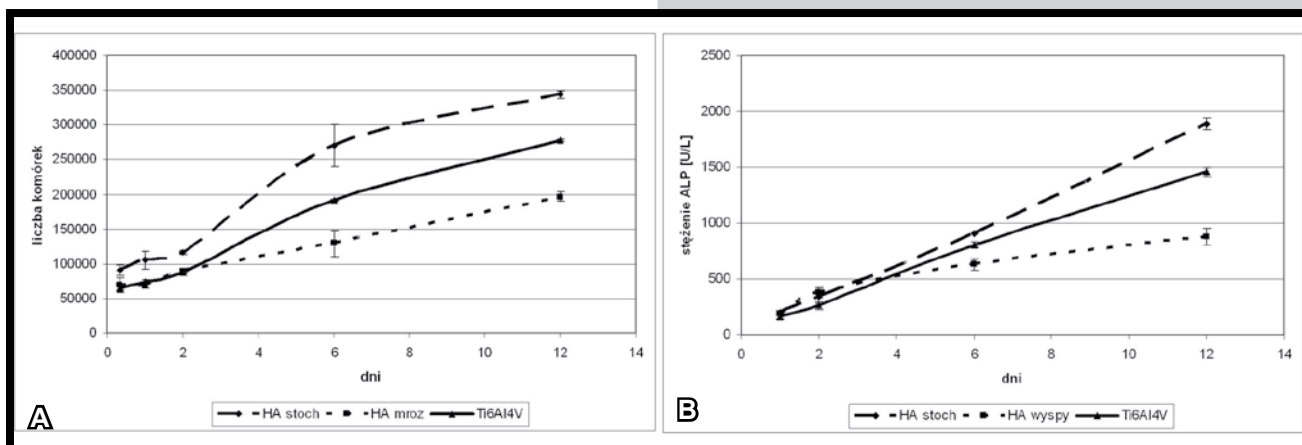
Materials and methods

HAp coatings were produced on composite surface layers $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type by a pulsed laser deposition (PLD) or by combining sol-gel and electrochemical method (SGE). The microstructure and chemical composition of HAPs were analyzed before and after incubation in culture medium. The biocompatibility tests were performed in a culture of osteoblast-like cells Saos-2 line in direct contact with biomaterials. Osteoblast biological activity was investigated in 24 and 48 hours and 6 and 12 days in range of cell adhesion (immunofluorescence methods), spreading (SEM), proliferation (MTT test), and release of alkaline phosphatase (ALP), and fibronectin (immunofluorescence method).



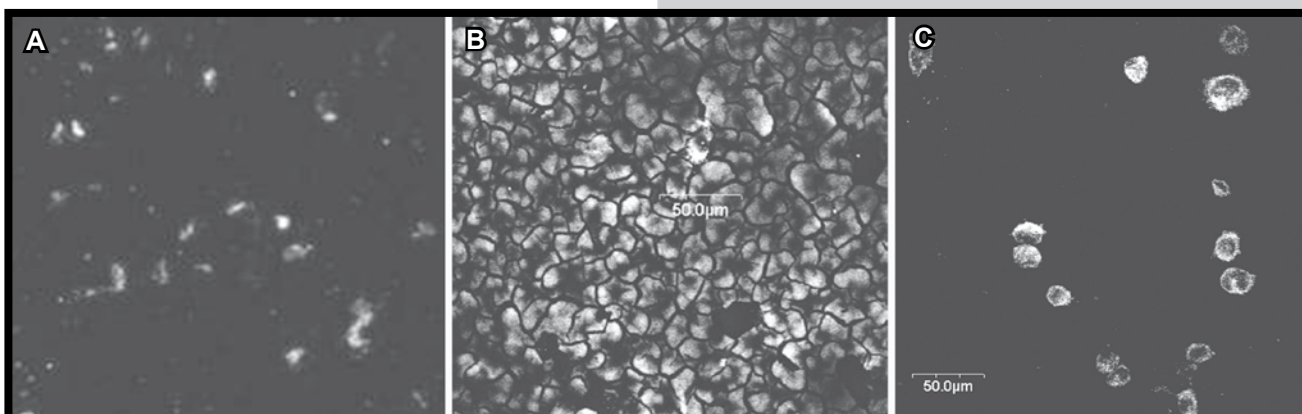
RYS. 1. Morfologia powierzchni powłok HAp wytworzonych metodą PLD (A) i SGE (B) oraz osteoblast osiedlony na HAp (C).

FIG. 1. Morphology of HAp coating produced by PLD (A) and SGE (B) method, and cell adhered to HAp surface (C).



RYS. 2. Aktywność biologiczna osteoblastów linii Saos-2 hodowanych na powłokach hydroksyapatytowych wytworzonych metodami SGE i PLD oraz na stopie tytanu Ti6Al4V. A - proliferacja komórek, B – stężenie uwolnionej z komórek fosfatazy zasadowej.

FIG. 2. Biological activity of osteoblasts line Saos-2 cultured on HAp coatings produced by SGE and PLD and titanium alloy Ti6Al4V. A – cell proliferation, B – concentration ALP realized from cells.



RYS. 3. Fibronektyna tworząca biofilm na HAp wytworzonym metodą PLD (A), metodą SGE (B) i stopie tytanu Ti6Al4V (C).

FIG. 3. Fibronectin biofilm formed on HAp coatings produced by PLD (A) and SGE (B) method and titanium alloy.

HAp wytworzony metodą PLD składał się z jednorodnych drobnych kryształów o średnicy rzędu 20-30 nm, natomiast otrzymany metodą SGE tworzył gładką powłokę z licznymi mikro- pęknięciami i drobnymi wydzieleniami wokół pęknięć (RYS. 1A,B).

Oba rodzaje HAp podczas inkubacji w medium hodowlanym częściowo rozpuszczały się, na co wskazywała zarówno zmiana morfologii powierzchni jak i spadek stężenia fosforu i wapnia w powłoce.

Osteoblasty zaadherowane na obu typach HAp były wielokątne i formowały długie, cienkie wypustki (RYS. 1C). Komórki lepiej rozprzestrzeniały się na HAp wyprodukowanym metodą SGE niż metodą PLD.

Większa liczba osteoblastów adherowała i aktywniej proliferowała na powierzchni HAp wytworzonego metodą SGE (RYS. 2A). Ponadto charakteryzowała je wyższa ekspresja ALP (RYS. 2B).

Fibronektyna wytworzona przez osteoblasty tworzyła wokół komórek ziarnisty biofilm (RYS. 3).

Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że osteoblasty linii Saos-2 hodowane na HAp wytworzonym przez nakładanie powłoki HAp metodą elektroforetyczną na podłożu tytanowo krzemionkowym aktywniej proliferują i wykazują wysoką zdolność wytwarzania fosfatazy zasadowej - enzymu determinującego prawidłowe kościotworzenie. Z literatury wiadomo, że właściwości biologiczne HAp zależą głównie od udziału faz krystalicznej i amorficznej [3,7]. Badania doświadczalne wskazują, że amorficzny HAp jest w organizmie znacznie szybciej resorbowany niż krystaliczny. Dlatego przyjmuje się, że biologiczna integracja implantu jest związana z obecnością w hydroksyapatycie fazy amorficznej. Powłoka HAp z fazy amorficznej zwiększa jego bioaktywność [3,7], gdyż rozpuszczanie fazy amorficznej przyspiesza procesy wytwarzania naturalnego HAp co przyczynia się do wytwarzania silnego połączenia implantu z tkanką kostną [3,8]. Można zatem sądzić, że zarówno niższa krystaliczność jak i uwalnianie do środowiska jonów wapnia i fosforu w większej ilości z powłoki HAp wytworzonej metodą SGE niż metodą PLD stanowią istotne sygnały dla zwiększonej aktywności biologicznej osteoblastów rosnących na tym biomateriale.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu PB 1138/T08/2005/29.

Results

Morphology of HAp coatings produced by PLD method reflected the topography of the Ti3P layer and consist of uniformed fine crystals with diameter about 20-30 nm, while these obtained by SGE method formed uniform surface with numerous microcracks (FIG. 1A,B.).

During exposure of HAp to a regular culture medium both type of coatings underwent slight dissolution what was expressed by changes in surface morphology and decreased concentration of P and Ca in the coating.

The osteoblasts adhered on both type HAp coatings were multiangular shape and formed elongated, thin protrusions (FIG. 1C). Initial osteoblast adhesion and spreading was higher on HAp produced by SGE method in comparison to HAp produced by PLD method and continuously increased on both types of coatings surface with a time of culture. These were followed by high cell proliferation, and ALP activity (FIG. 2).

Fibronectin produced and released by osteoblasts formed on all type surfaces a granular biofilm (FIG. 3).

Summary

Obtained data suggest that adhesion signals generated during cell interaction with HAp produced by combining sol-gel and electrochemical method seem to generate more signals for cellular proliferation and activity. It is known that biological properties HAp depend on quantity of crystalline and amorphous phases [3,7]. It is generally accepted that amorphous HAp faster dissolves than crystalline and further an amorphous phase affects biological cell response [3,7]. Dissolution of amorphous phase accelerates osseointegration and generates strong integration of biomaterials with bone tissue [3,8]. It can not be excluded that in our experiments both lower crystallinity and higher amount of labile ions HAp produced by combining sol-gel and electrochemical method are essential for this activation.

Acknowledgements

This study was supported by Ministry of Science and Higher Education within the project PB 1138/T08/2005/29.

Piśmiennictwo

- [1] Joos U., Wiesmann Szuwart T. Meyer U. J. Oral Maxillofac. Surg. 2006; 35:783-790.
- [2] Best S.M. Porter A.E. Thian E.S. Huang J. J. Europ. Ceram. Soci. 2008; 28:1319-1327.
- [3] Porter A.E. Mlocron. 2006; 37: 681-688.
- [4] Ji H., Marquis P.M. Biomaterials 1993; 14(1): 64-69.
- [5] Czarnowska E., Zajączkowska A., Godlewski M.M., Mróz W., Sobczak J., Wierzchoń T. J. Nanosci. Nanotech. 2008 (in press).

References

- [6] Zajączkowska A. Praca doktorska. „Kształtowanie właściwości stopu tytanu Ti6Al4V obróbką hybrydową w aspekcie zastosowań na biomateriały kostne”, 2008.
- [7] Shi D., Jiang G., Bauer J. J. Bimed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) 2002; 63: 71-78.
- [8] Cancedda R., Giannoni P. Mastrogiacomo. Biomaterials 2007; 28:4240-4250.

ODPOWIEDŹ BIOLOGICZNA OSTEOBLASTÓW LINII SAOS-2 INKUBOWANYCH NA WARSTWIE Ti₃P+(Ti-Ni) IMPLANTOWANEJ JONAMI WAPNIA

A. ZAJĄCZKOWSKA^{1*}, T. BOROWSKI², B. RAJCHEL³,
T. WIERZCHOŃ², E. CZARNOWSKA¹

¹ INSTYTUT – POMNIK CENTRUM ZDROWIA DZIECKA,
ZAKŁAD PATOLOGII, WARSZAWA,

² POLITECHNIKA WARSZAWSKA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WARSZAWA

³ POLSKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ, KRAKÓW

* E-MAIL: E.CZARNOWSKA@CZD.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 99-101]

Wstęp

Biomateriały tytanowe dotychczas stosowane na implanty kostne nie spełniają wymogów stawianych materiałom użytkowanym długookresowo. Powszechnie wiadomo, że wprowadzanie jonów Ca i/lub P w warstwę wierzchnią biomateriałów tytanowych zwiększa bioaktywność i osteointegrację implantu, podczas gdy poprzez wytworzenie warstwy powierzchniowej można poprawić ich właściwości mechaniczne [1,2]. Nasze wcześniejsze badania dotyczące wytworzenia warstwy typu Ti₃P+(Ti-Ni) metodą duplexową wykazały, że warstwa poprawia właściwości mechaniczne, jest bioaktywna w SBF i biogodna z osteoblastami linii Saos-2 [3,4]. Stąd celem pracy było zbadanie, w jakim stopniu implantacja jonów wapnia do warstwy typu Ti₃P+(Ti-Ni) wpływa na biogodność biomateriału tytanowego.

Materiały i metody

Warstwy dyfuzyjne typu Ti₃P+(Ti-Ni) wytworzono na stopie tytanu Ti6Al4V metodą hybrydową przez połączenie procesów chemicznego osadzania warstwy niklowo-fosforowej i obróbki jarzeniowej. Wapń wprowadzono w warstwę fosforków metodą implantacji jonów.

Biogodność warstw Ti₃P+(Ti-Ni) przed i po implantacji jonów wapnia oraz materiału w stanie wyjściowym (stop Ti6Al4V) badano z osteoblastami linii Saos-2 (ATCC) w 8, 24 i 48 godzinnych oraz 6 i 12 dniowych hodowlach. Analizowano morfologię i rozmieszczenie komórek (SEM), proliferację komórek (test MTT) oraz uwalnianie alkalicznej fosfatazy (ALP, spectrophotometric method), natomiast w medium inkubacyjnym zebrany z nad hodowli badano obecność składników stopów tytanu (EDS).

Wyniki

Implantowane jony wapnia były regularnie rozmieszczone na powierzchni warstwy i nie wpływały na rozmieszczenie komórek (RYS. 1). Badania biogodności wykazały tworzenie na całej powierzchni badanych biomateriałów niewielkich skupisk komórek (RYS. 2A,B).

BIOLOGICAL RESPONSE OF OSTEOBLAST SAOS-2 LINE TO CALCIUM IONS IMPLANTED SURFACE LAYER Ti₃P+(Ti-Ni) TYPE

A. ZAJĄCZKOWSKA^{1*}, T. BOROWSKI², B. RAJCHEL³,
T. WIERZCHOŃ², E. CZARNOWSKA¹

¹ THE CHILDREN'S MEMORIAL HEALTH INSTITUTE,
PATHOLOGY DEPARTMENT, WARSAW, POLAND

² WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS
SCIENCES AND ENGINEERING, WARSAW, POLAND

³ PAS, INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS, CRACOW, POLAND

* E-MAIL: E.CZARNOWSKA@CZD.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 99-101]

Introduction

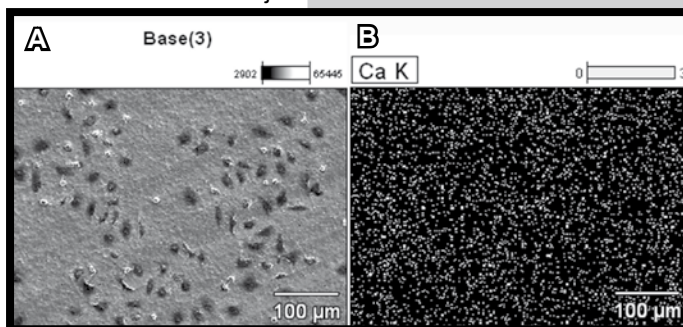
Currently applied titanium biomaterials for bone implants do not fulfil demands in a long term use. It is widely accepted that implantation of Ca and/or P ions into the biomaterial surface improves its bioactivity and biocompatibility while by producing surface layer on titanium alloy might be increased mechanical properties of the bulk material [1,2]. Our previous study revealed that surface layer Ti₃P+(Ti-Ni) type produced on titanium alloy Ti6Al4V by duplex method improves mechanical properties, bioactivity and biocompatibility of the reference material [3,4]. Thus the aim of the present study was to exam how modification of the surface by producing surface layer with titanium phosphide followed by implantation of Ca ions affects titanium alloy bioactivity and biocompatibility.

Materiały i metody

The composite surface layers Ti₃P+(Ti-Ni) type were produced by a duplex method on titanium alloy Ti6Al4V type and then followed by Ca ion implantation. The samples of titanium alloy without surface layers were used as the reference material. The biocompatibility tests were performed in a culture of osteoblast-like cells Saos-2 line in direct contact with biomaterials. Cells were incubated on samples by 8, 24, 48 hours and 6, and 12 days. There were analyzed cell morphology and distribution (SEM) and proliferation (MTT test) and release of alkaline phosphatase (ALP). In incubation mediums collected from the cell cultures an elements released from titanium alloy were measured (EDS).

Results

Calcium ions implanted were regular distributed on the surface and did not influence on cell arrangement (FIG. 1). The biocompatibility experiments showed small aggregates of osteoblasts spread on whole surface of the tested samples (FIG. 2A,B).

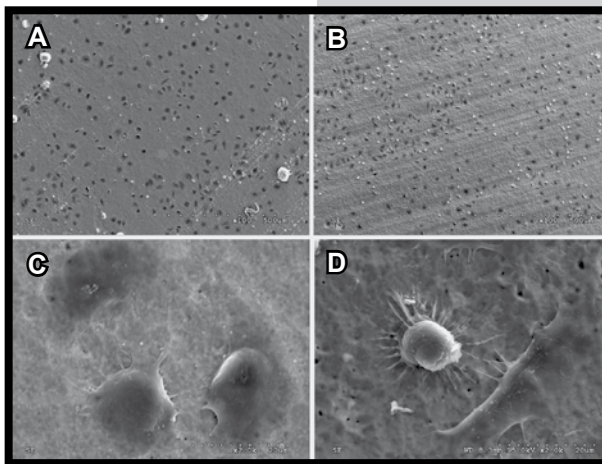


RYS. 1. Rozmieszczenie osteoblastów linii Sao-2 (A) i jonów Ca na powierzchni próbki (B).
FIG. 1. Distribution of osteoblasts Saos-2 line (A) and Ca ions on surface layer (B).

Pojedyncze osteoblasty w rosnących populacjach były sferyczne. Najwięcej komórek sferycznych było na próbkach z implantowanymi jonami wapnia (RYS. 2C,D).

Pomiary potencjału proliferacyjnego komórek i stężenia fosfatazy zasadowej wydzielonej przez osteoblasty rosnące na stopie Ti6Al4V oraz na warstwie typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ przed i po implantacji jonów wapnia wykazały porównywalny i systematyczny wzrost obu parametrów (RYS. 3). W 12 dobie inkubacji więcej komórek i większe stężenie ALP obserwowano w hodowlach prowadzonych na próbkach z warstwą Ti_3P implantowaną jonami Ca niż na próbkach z referencyjną warstwą.

Badania próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti6Al4V z warstwą Ti_3P przed i po implantacji jonów wapnia wykazały, że wytworzone warstwy chronią przed uwalnianiem składników stopu do środowiska biologicznego.



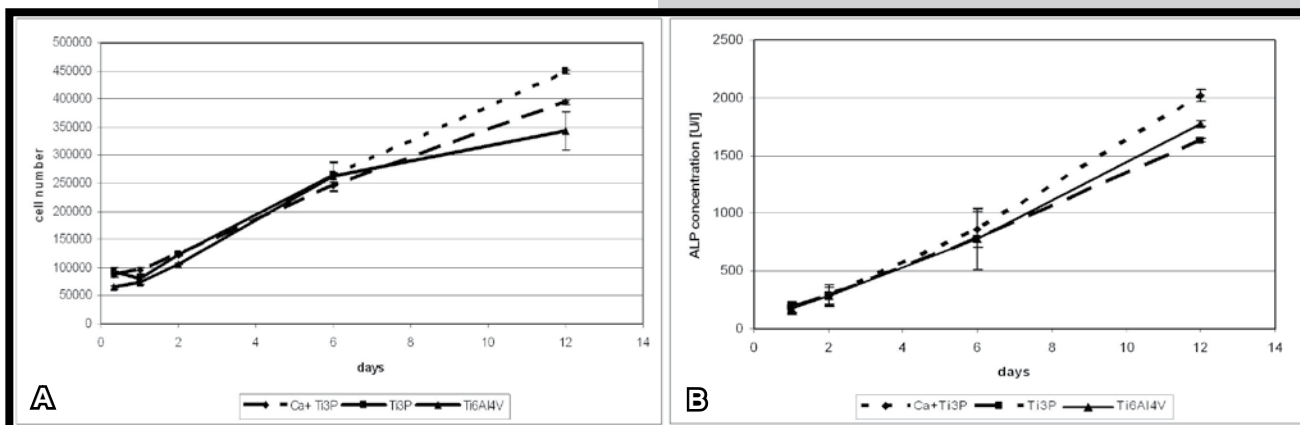
RYS. 2. Rozmieszczenie (A, B) i morfologia (C, D) osteoblastów linii Saos-2 osiedlonych na referencyjnej warstwie Ti_3P (A, C) i po implantowaniu jonów wapnia (B, D). FIG. 2. Distribution (A, B) and morphology (C, D) osteoblast Saos-2 line cultured on reference Ti_3P surface (A, C) and Ca ions implanted (B, D).

The single osteoblasts in the population were spherical. Spherical cells were the most numerous on surface layers implanted Ca ions (FIG. 2C,D).

Measurements of cell proliferation and ALP concentration in the media obtained from a osteoblast cultures conducted on titanium alloy Ti6Al4V and on surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type before and after implantation of Ca ions showed similar and systematic increase both parameters (FIG. 3). On 12 day of culture the most numerous cells and the highest concentration of ALP were observed when osteoblasts have been incubated on samples with surface layers implanted Ca ions.

Microanalysis of elements in culture medium collected from experiments with samples of titanium alloy Ti6Al4V with reference surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ and after implantation Ca ions

showed that the layers protect against release of titanium alloy elements into biological environment.



RYS. 3. Aktywność biologiczna osteoblastów linii Saos-2 hodowanych na warstwach typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ przed i po implantacji jonów wapnia oraz stopie tytanu Ti6Al4V. A - proliferacja komórek, B – stężenie uwolnionej z komórek fosfatazy zasadowej.

FIG. 3. Biological activity of osteoblasts Saos-2 line cultured on titanium alloy Ti6Al4V and reference surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type and implanted Ca ions. A – cell proliferation, B – concentration ALP in culture medium.

Podsumowanie

Nasze badania wskazują, że obecność jonów wapnia w warstwie $Ti_3P+(Ti-Ni)$ nie wpływa na adhezję i rozmieszczenie komórek, ale zwiększa proliferację osteoblastów w porównaniu z materiałem referencyjnym - stopem tytanu z warstwą typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$. Ponadto implantacja jonów aktywuje komórki do syntezy fosfatazy zasadowej, enzymu związanego z kościotworzeniem.

Wcześniejsze badania warstwy typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ na stopie Ti6Al4V, wykazały, że obecność warstwy znacząco poprawia mikrotwardość i odporność korozyjną stopu tytanu [3-5]. Ponadto, badania biologiczne wykazały wyższy potencjał proliferacyjny osteoblastów linii Saos-2 na tym materiale w porównaniu z materiałem wyjściowym (Ti6Al4V) oraz ich większą aktywność biologiczną wyrażającą się wyższym stężeniem ALP i transformującego czynnika wzrostu w mediach hodowlanych.

Summary

Our studies show that the presence of calcium ions in surface layer Ti_3P do not influence cell adhesion and distribution but increase osteoblasts proliferation when compared with reference material – titanium alloy with surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type. Additionally ions implantation activates cells to synthesis of alkaline phosphatase, the enzyme related to bone regeneration. Earlier investigations of this surface layer produced on titanium alloy Ti6Al4V showed that this surface layer significantly improves microhardness and corrosion resistance of the tested samples [3-5]. Further biological studies revealed higher proliferative potential of osteoblasts Saos-2 line when were cultured on surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type in comparison to bulk material Ti6Al4V alloy and their higher biological activities in range of production of alkaline phosphatase and transforming growth factor-beta1.

Z literatury wiadomo, że implantacja jonów wapnia na stopach tytanu zwiększa jego odporność korozyjną [6] i w niewielkim stopniu zwiększa mikrotwardość [2]. Badania biologiczne wskazują, że adhezja i proliferacja komórek na próbkach implantowanych jonami jest większa niż na materiale wyjściowym [7]. Nasze badania są zgodne z tymi obserwacjami. Biorąc pod uwagę poprawę właściwości mechanicznych i biologicznych stopu tytanu z warstwą dyfuzyjną typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ można spodziewać się lepszej biointegracji implantów z tą warstwą implantowaną jonami wapnia niż implantów ze stopu tytanu $Ti6Al4V$.

Podziękowania

Badania były finansowane z projektu ERA NET MNT/90/2006.

It is known from literature data that Ca ions implantation on titanium alloys significantly increases material corrosion resistance [6] and slightly microhardness [2]. Biological experiments suggest that cell adhesion and proliferation on samples ion implanted are higher than on bulk material [7]. Data of our studies are in agreement with these observations. Taking into consideration both improvement mechanical and biological properties of titanium alloy by the presence of the diffusion layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type it can be expected better integration of implants with Ca ion implanted surface layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type than implants made of titanium alloy.

Acknowledgments

This study was financed by project: ERA-NET MNT/90/2006.

Piśmiennictwo

- [1] Krischok S., Blank C., Engel M., Gutt R., Ecke G. et.al. Surf. Sci. 2007; 601: 3856-3860.
- [2] Ikeyama M. et.al. Surf. Coat. Tech. 128-129; 2000: 400-403.
- [3] Czarnowska E., Zajączkowska A., Godlewski M.M., Mróz W., Sobczak J., Wierchoń T. J. Nanosci. Nanotech. 2008 (w druku).
- [4] Zajączkowska A. Praca doktorska. „Kształtowanie właściwości stopu tytanu $Ti6Al4V$ obróbką hybrydową w aspekcie zastosowań na biomateriały kostne”, 2008r.

References

- [5] Czarnowska E., Zajączkowska A., Sowińska A., Cukrowska B., Godlewski M.M., Wierchoń T. Engin. Biomat. 2005; 46: 1-3.
- [6] Krupa D. et.al. Vacuum 63; 2001: 715-719.
- [7] Bracerias I., Onate J.I., Goikoetxea L. et.al. Surf. Coat. Tech. 2005; 196: 321-326.

PARAMETRYCZNA OCENA POROWATYCH POKRYĆ IMPLANTÓW DOKOSTNYCH-PRZYKŁADOWE WYNIKI POMIARÓW REPREZENTATYWNYCH TRZPIENI ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

RYSZARD UKLEJEWSKI¹, MARIUSZ WINIECKI^{1*}, TOMASZ CZAPSKI¹, PIOTR ROGALA², JAN KOCHAŃSKI¹

¹ UNIwersYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO, INSTYTUT TECHNIKI, ZAKŁAD PODSTAW BIOINŻYNIERII MEDYCZNEJ, BYDGOSZCZ, POLSKA

² UNIwersYTET MEDYCZNY IM. KAROLA MARCINKOWSKIEGO, KLINIKA CHIRURGII KRĘGOSŁUPA, ORTOPEDII ONKOLOGICZNEJ I TRAUMATOLOGII, POZNAŃ, POLSKA

* E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 101-103]

Długotrwała wytrzymałość implantacji do układu kostnego porowatych materiałów biozastępczych zależy od: 1) efektywności adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej do przestrzeni porów porowatego pokrycia implantu ortopedycznego oraz 2) zachowania prawidłowych relacji naprężeniowo-odkształceniowych w tkance kostnej wokół implantu. Wybrane zagadnienia dotyczące tej problematyki były przedmiotem projektu badawczego MNiSW nr 4 T07C 056 29 pt.: „Badanie i projektowanie cech konstrukcyjnych połączeń porowatych implantów ortopedycznych z kośćmi”, jak również rozprawy doktorskiej [8]. Problem powstawania niezawodnego połączenia kości z implantem i jego dłu-

PARAMETRIC EVALUATION OF IMPLANT POROUS COATINGS – THE RESULTS FROM REPRESENTATIVE EXAMPLES OF FEMORAL STEMS MEASUREMENTS

RYSZARD UKLEJEWSKI¹, MARIUSZ WINIECKI^{1*}, TOMASZ CZAPSKI¹, PIOTR ROGALA², JAN KOCHAŃSKI¹

¹ KAZIMIERZ WIELKI UNIVERSITY, INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF FUNDAMENTALS OF MEDICAL BIOENGINEERING, BYDGOSZCZ, POLAND,

² POZNAŃ UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES, DEPARTMENT OF SPINE SURGERY, ONCOLOGIC ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY, POZNAŃ, POLAND

* E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 101-103]

The long-term vitality and biomechanical strength of the porous biosubstitute materials implantation inserted into bone structure depends on: 1) the effectiveness of the adaptive bone tissue ingrowth into pores of the porous coating on orthopedic implant and 2) the proper stress-strain relations in bone tissue around the implant. Some problems concerning this were the subject of the research project no 4 T07C 056 29: “Experimental investigation and design of the constructional properties of bone-porous implant fixation”, including the PhD dissertation [8]. In frames of the research, the problem of successful integration and long-term biomechanical vitality of bone-implant interface was discussed

gotrwałej biomechanicznej trwałości analizowany był na podstawie współczesnego dwufazowego porosprężystego modelu biomechanicznego kości [2,3] oraz mechaniki materiałów porowatych, zastosowanej do porowatego pokrycia implantu. Problem ten, zdefiniowany jako problem strukturalno-biomechanicznej zgodności w połączeniu kość-implant, referowano poprzednio w [6,7]. W pracach [1,4,5] zaproponowano zestaw parametrów porodostępności opisujących cechy mikrogeometrii porowatych pokryć implantów ortopedycznych istotnych dla adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej.

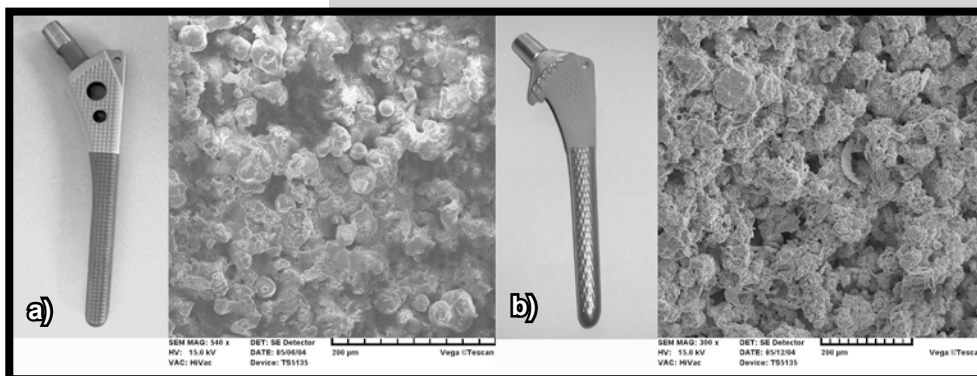
W niniejszej pracy zaprezentowano przykładowe wyniki biostrukturalnej oceny porowatych pokryć wybranych implantów ortopedycznych, przeprowadzonej w oparciu o zaproponowane parametry porodostępności dla wrastania tkanki kostnej: efektywną porowatość objętościową ϕ_{Vef} , reprezentatywną porowatość powierzchniową ϕ_{Srep} , wskaźnik pojemności przestrzeni porów porowatego pokrycia V_{PM} , efektywną głębokość porów p_{def} , reprezentatywny rozmiar porów p_{Srep} , reprezentatywny kąt porodostępności Ω_{rep} oraz współczynnik zwiększenia powierzchni adhezyjnej ψ . Pomiarów mikrogeometrycznych właściwości porowatych pokryć implantów dokonano metodą profilometrii stykowej z użyciem profilometru Perthometer S8P firmy Perthen, produkcji niemieckiej wyposażonego w głowicę pomiarową ze znormalizowaną końcówką pomiarową (diamentowe ostrze w kształcie stożka z wierzchołkiem kulistym o kącie wierzchołkowym 90° i promieniu zaokrąglenia $5 \pm 2 \mu m$). Pomiarzy zrealizowano na reprezentatywnych przykładach trzpieni endoprotez stawu biodrowego przedstawionych na RYS. 1. W przypadku endoprotezy firmy Johnson&Johnson Orthopaedics porowata warstwa została wytworzona metodą natryskiwania plazmowego z granulatu ceramiki hydroksyapatytowej, zaś w przypadku trzpienia endoprotezy firmy Aesculap® – metodą natryskiwania plazmowego ze sproszkowanego tytanu. Na każdym z badanych trzpieni wyznaczono obszary przeznaczone do wykonania pomiarów.

TABELA 1. Średnie wartości parametrów porodostępności porowatych warstw pokrywających trzpienie badanych typów endoprotez.
TABLE 1. Mean values of the poroaccessibility parameters.

Quantity \ Stem	Johnson & Johnson Orthopaedics	Aesculap®
ϕ_{Vef} [%]	25±2	13±1
V_{PM} [mm ³ /cm ²]	0.17±0.03	0.62±0.06
p_{def} [μm]	7±2	47±3
ϕ_{Srep} [%]	89±2	59±1
p_{Srep} [μm]	193±33	182±15
Ω_{Rrep} [°]	40±2	45±1
ψ	1.41±0.04	1.51±0.04

on the basis of the modern two-phase poroelastic model of bone tissue [2,3] and the mechanics of porous materials applied to implant porous coating. The problem, stated as the problem of structural-biomechanical compatibility of bone-porous orthopedic implant interface, was previously presented in [6,7]. In papers [1,4,5] authors have proposed the set of poroaccessibility parameters describing the properties of microgeometry of implant porous coatings, which are crucial for adaptive bone tissue ingrowth.

In this paper there is presented an example of the biostructural evaluation of the porous coated orthopaedic implants with use of parameters of poroaccessibility of implant for bone tissue ingrowth: the effective volumetric porosity ϕ_{Vef} , the index of the porous coating space capacity V_{PM} , the representative surface porosity ϕ_{Srep} , the representative pore size p_{Srep} , the representative angle of the poroaccessibility Ω_{rep} and the bone-implant interface adhesive surface enlargement index ψ . The evaluation of microgeometrical properties of implants porous coatings were carried out with contact profile measurement gauge (Perthometer S8P, Perthen, Germany) equipped with standard contact stylus (diamond cone tip with 90 degrees vertical angle and $5 \pm 2 \mu m$ nose radius) on the representative examples of femoral stems (FIG. 1). The measurements were carried out on



RYS. 1. Trzpienie endoprotez poddane badaniu mikrostruktury porowatych warstw pokrywających wraz z przykładowymi obrazami SEM tych warstw: a) trzpień endoprotezy firmy Johnson & Johnson Orthopaedics, b) trzpień endoprotezy firmy Aesculap®.

FIG. 1. The examined stems and examples of SEM micrographs of their porous coatings: a) Johnson & Johnson Orthopaedics, b) Aesculap®.

the Johnson & Johnson Orthopaedics (Great Britain) stems with HA plasma sprayed porous coating on proximal section and on the Aesculap® (Germany) stems with commercially pure titanium plasma sprayed porous coating. On the stems surface there have been determined regions to carry out the measurement. The measurement was performed in direction parallel to long stem axis on regions of stems surface with no grooves and macrot textures and with little curve radius. Additionally, for qualitative assessment the SEM (Vega 5135, Tescan, Czech Republic) observations of porous coatings fragments have been performed. The mean values of poroaccessibility parameters for porous coatings of examined stems are presented in TABLE 1.

It has been found that the ceramic porous coating (built of bulk and spheroidal partially melted particles and with regions formed of flattened splats with shallow and vast pores with smooth lateral surface – FIG. 1a) and the metallic porous coating (built of rough, shapeless and irregular forms with deep interconnected pores with steep and sharp lateral surface – FIG. 1b) have the following similar values: the representative angle of the poroaccessibility Ω_{rep} , the index of the enlargement of the adhesive surface ψ and the representative pore size p_{Srep} . It has been concluded that the

Były to obszary znajdujące się na górnej i dolnej powierzchni trzpienia o niewielkim promieniu zaokrąglenia. Boczne powierzchnie trzpieni ze względu na dodatkowe makrotekstury nie nadawały się do wykonania pomiarów. Kierunek pomiaru był zgodny z kierunkiem osi głównej trzpienia. Ponadto w celu jakościowej oceny porowatych pokryw implantów wykonano badania mikroskopowe. Zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy Vega 5135 firmy Tescan, produkcji czeskiej. Średnie wyniki parametrów porodostępnosci dla badanych trzpieni przedstawiono w TABELI 1.

Zaobserwowano przede wszystkim, że zarówno ceramiczne (zbudowane ze stopionych cząstek w postaci cząstek sferoidalnych oraz częściowo roztopionych cząstek w postaci tzw. spłaszczonych plaśniów /flattened splats/ nazywanych też plaśnięciami płytkowymi /lamellar splats/; mające płytkie i rozległe pory o łagodnych ścianach bocznych) jak i metaliczne (zbudowane z częściowo stopionych i zakrzepłych cząstek o bardzo ostrych i nieregularnych kształtach; mające głębokie, wzajemnie połączone pory o nieregularnych, ostrych i stromych ścianach bocznych) porowate pokrycia mają zbliżone wartości reprezentatywnych kątów porodostępnosci Ω_{rep} , wskaźnika zwiększenia powierzchni adhezyjnej ψ oraz średniego reprezentatywnego rozmiaru porów p_{Srep} , co wskazuje na to, że zaproponowane nowe parametry p_{Srep} , Ω_{rep} , ψ , mogą mieć istotne znaczenie dla promowania wrastania tkanki kostnej w przestrzeń porów pokrycia, co w konsekwencji ma kluczowe znaczenie dla pomyślnego zakotwiczenia implantu w kości w przypadku bezcementowej techniki mocowania implantów ortopedycznych.

Ponadto w przypadku ceramicznych porowatych pokryw stwierdzono większą dostępność przestrzeni porów dla przyjęcia tkanki kostnej (wyższe wartości efektywnej porowatości objętościowej ϕ_{vef} i reprezentatywnej porowatości powierzchniowej ϕ_{Srep}). W przypadku metalicznych porowatych pokryw stwierdzono większą pojemność porów (wyższe wartości efektywnej głębokości porów p_{def} przy podobnej oraz wskaźnika pojemności przestrzeni porów porowatego pokrycia V_{PM}).

Przedstawione wyniki pokazują, że strukturalno-osteoindukcyjne właściwości porowatych pokryw można opisać za pomocą zaproponowanych parametrów porodostępnosci. Istotność następujących parametrów: reprezentatywnego rozmiaru porów p_{Srep} i reprezentatywnego kąta porodostępnosci Ω_{rep} dla efektywności penetracji płynu śródkostnego w przestrzeń porów porowatego pokrycia implantu dokostnego potwierdza matematyczny opis tego zjawiska przedstawiony w pracy [1]. Ponieważ tkankę kostną wrastającą w przestrzeń porów porowatego pokrycia implantu można traktować jako quasi-płynny ośrodek ciągły, można przyjąć, że proces wrastania tkanki kostnej będzie warunkowany parametrami, które warunkują penetrację płynu śródkostnego do porów porowatego pokrycia.

new parameters p_{Srep} , Ω_{rep} , ψ might be important for promotion of bone tissue ingrowth, which is essential for the proper fixation of the implant in bone. There also can be concluded that the porostructure of a ceramic coating is more open for adaptive bone tissue ingrowth (higher effective volumetric porosity ϕ_{vef} and representative surface porosity ϕ_{Srep}). On the other side the higher value of the effective pores depth pdef of metallic porous coating with similar values of the representative pore size p_{Srep} and the representative angle of the poroaccessibility Ω_{rep} gives bigger capacity of pore space V_{PM} of the considered porous coating. This means that the pore space of metallic porous coating can access more of penetrating bone tissue.

The results demonstrate that the structural-osteoinductive properties of porous coatings can be well described by proposed parameters set. The importance of the following parameters: the representative pore size p_{Srep} and the representative angle of poroaccessibility Ω_{rep} , for the effectiveness of endosseous fluid penetration into pore space of porous coating can be confirmed by the mathematical description of the process presented in [8]. Because of the fact that the bone tissue ingrowing into pore space of porous coating can be treated as a "quasifluid" medium penetrating pores of considered porous material, it may be expected that the ingrowth process of bone tissue will also be influenced by parameters influencing the endosseous fluid penetration.

Piśmiennictwo

References

- [1] Mielniczuk J, Uklejewski R, Winiński M, Rogala P. The poroparameters for evaluation of structural-osteoinductive and mechanical properties of bone-implant porous coating interface. Part 1. Theoretical background on the basis of the poroelastic model of bone. J Biomech 2006;39:Suppl 1:14.
- [2] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W. Modern poroelastic biomechanical model of bone tissue. Part I. Biomechanical function of fluids in bone/Part II. Structure of pore space in cortical and trabecular bone. Chir. Narz. Ruchu Orthop. Pol. 2002;67 (3):309–316/67 (4):395–403.
- [3] Stryła W, Uklejewski R, Rogala P. Modern two-phase biomechanical-electrophysiological model of bone tissue. Implications for rehabilitation research and practice. Intern J Rehab Res 2004;27: Suppl 1:175.
- [4] Uklejewski R, Rogala P, Winiński M. On the characterization of orthopaedic implants porous coatings with three-dimensional roughness measurement, Proceedings of the 11th International Conference on Metrology & Properties of Engineering Surfaces 2007, Huddersfield, UK, 16-20.07.2007, p.241.
- [5] Uklejewski R, Winiński M, Mielniczuk J, Rogala P, Auguściński A. The poroaccessibility parameters for three-dimensional characterization of orthopaedic implants porous coatings. Metrology and Measurement Systems. Metrology and Measurement Systems 2008, Vol. XV, No. 2. p. 215.
- [6] Uklejewski R, Winiński M, Rogala P, Mielniczuk J, Auguściński A, Stryła W. Structural and biomechanical biocompatibility in bone-porous implant fixation region – on the basis of two-phase poroelastic biomechanical model of bone tissue. Engineering of Biomaterials, 2007;69-72:93–95
- [7] Uklejewski R, Winiński M, Rogala P. On the structural-adaptive compatibility of bone with porous coated implants on the base of the traditional one-phase and the modern two-phase poroelastic biomechanical model of bone tissue. Engineering of Biomaterials, 2006;54-55:1–13.
- [8] Winiński M.: The investigation on the microgeometrical constructional properties of porous endosseous implants and the influence of these properties on the strength of the bone-implant model fixation, (in Polish), PhD Thesis, Poznan University of Technology, Faculty of Working Machines and Transportations, Poznan, 2006.

BADANIA POTENCJODYNAMICZNE DRUTÓW ZE STALI NIERDZEWNYCH W ŚRODOWISKU PŁYNÓW USTROJOWYCH

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², KATARZYNA KULAK³

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
KATEDRA MODELOWANIA PROCESÓW I INŻYNIERII MEDYCZNEJ,

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

³ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 104-106]

Wprowadzenie

Biokompatybilność drutów stosowanych na implanty ortopedyczne związana jest z ich odpornością korozyjną oraz właściwościami fizykochemicznymi powierzchni [1,2]. Charakterystyki te w dużym stopniu uzależnione są od parametrów procesów obróbki cieplnej, przeróbki plastycznej oraz obróbki powierzchniowej drutu. Druty na implanty krótkotrwale stosowane w chirurgii urazowej produkowane są najczęściej ze stali nierdzewnych typu Cr-Ni-Mo. Mogą być one przeznaczone na gwoździe śródszpikowe, druty do wiązania odłamów kostnych, elementy stabilizatorów zewnętrznych, czy też jako implanty stosowane w stabilizacji kręgosłupa.

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 w środowisku płynów ustrojowych. Ustalono wpływ odkształcenia w procesie ciągnięcia oraz sposobu przygotowania powierzchni drutów na ich odporność korozyjną.

Metodyka badań

Odporność na korozję wżerową oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną z wykorzystaniem systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab® PGP 201 [3-5]. Materiałem wyjściowym do badań była walcówka wykonana ze stali X2CrNiMo 17-12-2 (1.4404) średnicy 5,5 mm w stanie przesyconym. Walcówkę ciągniono do średnicy 1,35 mm. W trakcie realizacji procesu ciągnięcia odcinano próbki do badań korozyjnych. Celem usunięcia smarów oraz podkładów stosowanych podczas ciągnięcia próbki te następnie poddawano zabiegowi szlifowania oraz elektrolitycznego polerowania. Szlifowanie realizowano przy użyciu wodnego papieru ściernego o ziarnistości w zakresie 120÷500 ziaren/mm². Parametry polerowania podano w TABELI 1.

Badania korozyjne drutów przeprowadzono w roztworze Tyroda. Pomiary rozpoczynano od wyznaczenia potencjału korozyjnego E_{corr} . Kolejno zarejestrowano krzywe polaryzacji anodowej, a następnie wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał przebicia E_b , potencjał repasywacji E_{cp} , opór polaryzacyjny R_p , gęstość prądu korozyjnego i_{corr} , a także szybkość korozji.

POTENTIODYNAMIC RESEARCH OF WIRES MADE OF STAINLESS STEELS IN THE ENVIRONMENT OF BODY FLUIDS

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², KATARZYNA KULAK³

¹ SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
DEPARTMENT OF PROCESS MODELLING AND MEDICAL ENGINEERING

² SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN GLIWICE,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS

³ SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
STUDENT RESEARCH GROUP MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 104-106]

Introduction

Biocompatibility of wires used as orthopaedic implants is connected with their corrosion resistance and physico-chemical properties of surface [1,2]. These characteristics depend to a great extent on parameters of heat treatment, plastic working and surface treatment of wire. Wires used as short term implants used in orthopaedic surgery are usually made of Cr-Ni-Mo stainless steels. These wires can be used as intramedullary nails, cerclage wires, parts of external stabilizers or implants used in spine stabilization.

In the study test the results of pitting corrosion resistance of wires of X2CrNiMo 17-12-2 stainless steel in environment of body fluids were shown. The influence of the deformation of wire in drawing process and surface preparation on the corrosion resistance was determined.

Research methods

Pitting corrosion resistance was evaluated on the ground of recording of anodic polarization curves with the use of potentiodynamic method. VoltaLab® PGP 201 system for electrochemical tests was applied [3-5]. Initial material was solutioned wire rod made of X2CrNiMo 17-12-2 (1.4404) steel with diameter of 5,5 mm. Wire rod was drawn up to diameter of 1,35 mm. After each drawing process samples were cut off to be put to corrosion tests. Samples were ground and electropolished in order to remove drawing lubricants and undercoaters. Grinding was performed with the use of emery paper (granularity: 120÷500 grain/mm²). TABLE 1 shows parameters of polishing.

TABELA 1. Skład roztworu i parametry procesu polerowania drutów.

TABLE 1. Solution composition and parameters of wires polishing.

Substancja Substance	Ilość Quantity	Parametry procesu Parameters of polishing
Kwas fosforowy Phosphoric acid	55-60%mas.	Temperatura / Temperature 60±1°C Gęstość prądu / Current density 40±1A/dm ² Czas / Time 4 min.
Kwas siarkowy Sulphuric acid	35-45%mas.	
Kwas szczawiowy Oxalic acid	40-60 g/dm ³	
Acetanilid Acetanilide	40-60 g/dm ³	
Inhibitor korozji Corrosion inhibitor	3 g/dm ³	

Wyniki badań

Badania elektrochemiczne przeprowadzone w roztworze Tyroda wykazały zróżnicowaną odporność drutów na korozję wżerową. Była ona zależna zarówno od odkształceniem zadawanego w procesie ciągnięcia, jak i od sposobu przygotowania powierzchni drutów. Wyniki badań korozyjnych drutów wykonanych ze stali X2CrNiMo 17-12-2 o powierzchni szlifowanej podano w TABELI 2, a elektrolitycznie polerowanych w TABELI 3.

Analiza wyników badań wskazuje, że najlepszą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka w stanie przesyconym. Wzrost odkształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia drutu do wartości $\epsilon_c=2,81$ spowodował obniżanie się wartości potencjału korozyjnego, potencjału przebicia oraz oporu polaryzacji. Jednocześnie następował wzrost gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji. Tendencje te dotyczą zarówno drutów szlifowanych, jak i elektrolitycznie polerowanych.

Corrosion resistance tests were carried out in Tyrode solution. At the beginning of measurements corrosion potential E_{corr} was determined. Recording of anodic polarization curves was carried out, and then breakdown potential E_b , repassivation potential E_{rp} , polarization resistance R_p , corrosion current density i_{corr} and corrosion rate were determined on the basis of the obtained curves.

Results

Electrochemical tests carried out in Tyrode solution showed diversified pitting corrosion resistance of wires. Corrosion resistance depended on deformation in drawing process and surface preparation of wires. Results of pitting corrosion resistance tests of wires of X2CrNiMo 17-12-2 steel with ground surface are given in TABLE 2. TABLE 3 shows results of pitting corrosion resistance tests of electropolished wires.

TABELA 2. Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów szlifowanych.
TABLE 2. Results of pitting corrosion resistance tests of ground wires.

Średnica drutu d Diameter of wire d [mm]	Odkształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic deformation in drawing process ϵ_c	Potencjał Korozyjny E_{corr} Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał Przebicia E_{np} Breakdown potential E_b [mV]	Opór Polaryzacyjny R_p Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Gęstość prądu korozyjnego i_{corr} Corrosion current density i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate corr [μm/year]
5,5	-	-15	+615	1000	0,026	0,46
4,3	0,49	-24	+657	888	0,029	0,52
3,0	1,21	-88	+621	843	0,030	0,54
2,5	1,58	-73	+557	640	0,040	0,71
2,2	1,83	-66	+504	540	0,048	0,86
2,0	2,02	-66	+460	529	0,049	0,85
1,85	2,18	-100	+440	434	0,059	1,05
1,65	2,41	-96	+354	438	0,059	1,04
1,45	2,67	-91	+304	459	0,057	1,00
1,35	2,81	-117	+274	378	0,069	1,21

TABELA 3. Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów elektrolitycznie polerowanych.
TABLE 3. Results of pitting corrosion resistance tests of electropolished wires.

Średnica drutu d Diameter of wire d, [mm]	Odkształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic deformation in drawing process ϵ_c	Potencjał korozyjny E_{corr} Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał przebicia E_{np} Breakdown potential E_b [mV]	Opór Polaryzacyjny, R_p Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Gęstość prądu korozyjnego i_{corr} Corrosion current density i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate corr [μm/year]
5,5	-	+73	+896	1520	0,017	0,30
4,3	0,49	+7	+721	1030	0,025	0,44
3,0	1,21	+21	+605	1010	0,022	0,45
2,5	1,58	-14	+592	976	0,026	0,47
2,2	1,83	-55	+526	930	0,027	0,49
2,0	2,02	-51	+503	873	0,028	0,52
1,85	2,18	-70	+419	972	0,030	0,47
1,65	2,41	-70	+396	741	0,027	0,62
1,45	2,67	-80	+362	711	0,036	0,64
1,35	2,81	-123	+310	456	0,057	1,00

Przykładowo, wartość potencjału korozyjnego zmalała z $E_{\text{corr}} = -15 \text{ mV}$ (walcówka szlifowana) do $E_{\text{corr}} = -117 \text{ mV}$ (szlifowany drut 1,35 mm). Potencjał przebicia uległ obniżeniu z $E_{\text{np}} = +615 \text{ mV}$ do $E_{\text{np}} = +274 \text{ mV}$. Opór polaryzacyjny zmalał z $R_p = 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ do $R_p = 378 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Gęstość prądu korozyjnego wzrosła z $i_{\text{corr}} = 0,026 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ do $i_{\text{corr}} = 0,069 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Zaobserwowano również wzrost szybkości korozji z $0,46 \text{ }\mu\text{m/rok}$ (walcówka) do $1,21 \text{ }\mu\text{m/rok}$ (drut średnicy 1,35 mm).

Proces polerowania elektrolitycznego spowodował poprawę odporności na korozję wżerową drutów. Stwierdzono, że potencjał korozyjny wzrasta z $E_{\text{corr}} = -15 \text{ mV}$ (walcówka szlifowana) do $E_{\text{corr}} = +73 \text{ mV}$ (walcówka polerowana). Potencjał przebicia wzrósł z $E_{\text{np}} = +615 \text{ mV}$ do $E_{\text{np}} = +896 \text{ mV}$, a opór polaryzacji z $R_p = 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ do $R_p = 1520 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. W wyniku polerowania zmniejszeniu uległa gęstość prądu korozyjnego, jak również szybkość korozji.

Podsumowanie

Badania potencjodynamiczne przeprowadzone w roztworze Tyroda dostarczyły informacji o odporności na korozję wżerową drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X2CrNiMo 17-12-2 przeznaczonych do wyrobu implantów kostnych. Najwyższą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka w stanie przesyconym. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem okształcenia zadawanego w procesie ciągnięcia następuje obniżenie właściwości korozyjnych drutów. Niezależnie od stosowanego okształcenia na powierzchni drutów obserwowano korozję wżerową.

Badania potwierdziły zasadność stosowania zabiegów obróbki powierzchniowej drutów, których skutkiem jest polepszenie właściwości fizykochemicznych warstwy powierzchniowej. Przeprowadzone pomiary wykazały korzystny wpływ na odporność korozyjną drutów zastosowanego po zabiegu szlifowania procesu elektrolitycznego polerowania. Modyfikacja warstwy wierzchniej w znaczący sposób poprawiła biokompatybilność drutów. W następnej kolejności przewiduje się zrealizowanie badań odporności na korozję wżerową drutów, których powierzchnia po procesie szlifowania i elektrolitycznego polerowania poddana zostanie zabiegowi chemicznej pasywacji. Badania pozwolą na wyjaśnienie, w jakim stopniu utworzenie warstw pasywnych na powierzchni drutów charakteryzujących się zróżnicowanym umocnieniem okształceniowym wpłynie na zmianę ich odporności na korozję elektrochemiczną.

The analysis of the obtained results show that the solutioned wire rod have the highest corrosion resistance among all investigated samples. The increase in deformation in drawing process to the value of $\epsilon_c = 2,81$ caused the decrease in corrosion potential, breakdown potential and polarization resistance. The increase in corrosion current density and corrosion rate was observed. These characteristics concerns ground wires and polished wires as well.

For example, decrease in corrosion potential E_{corr} was observed, from the value of $E_{\text{corr}} = -15 \text{ mV}$ (ground wire rod) to the value of $E_{\text{corr}} = -117 \text{ mV}$ (ground wire with diameter of 1,35 mm). Decrease in breakdown potential was observed, from the value of $E_b = +615 \text{ mV}$ to the value of $E_b = +274 \text{ mV}$. Decrease in polarization resistance R_p was observed, from the value of $R_p = 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ to the value of $R_p = 378 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Increase in corrosion current density was observed from the value of $i_{\text{corr}} = 0,026 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ to the value of $i_{\text{corr}} = 0,069 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Increase in corrosion rate was observed from the value of $0,46 \text{ }\mu\text{m/year}$ (wire rod) to the value of $1,21 \text{ }\mu\text{m/year}$ (wire with diameter of 1,35 mm).

Electropolishing improved pitting corrosion resistance of wires. The increase in corrosion potential was observed from the value of $E_{\text{corr}} = -15 \text{ mV}$ (ground wire rod) to the value of $E_{\text{corr}} = +73 \text{ mV}$ (polished wire rod). Increase in breakdown potential was observed from the value of $E_b = +615 \text{ mV}$ to the value of $E_b = +896 \text{ mV}$. Polarization resistance was observed from the value of $R_p = 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ to the value of $R_p = 1520 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Polishing contrinuted to decrease in corrosion current density and corrosion rate.

Summary

Potentiodynamic tests carried out in Tyrode solution supplied information about pitting corrosion resistance of X2CrNiMo 17-12-2 stainless steel wires used in production of implants applied in orthopaedic surgery. The lowest corrosion resistance value was obtained for solutioned wire rod. Together with increase in deformation in drawing process, decrease in corrosion properties of wires was observed. Irrespective of deformation, pitting corrosion was observed on the surface of wires.

The research confirmed purposefulness of application of surface preparation that results in the improvement of physicochemical properties of surface layer. Measurements showed that electropolishing improves corrosion resistance of the tested wires. Biocompatibility was improved substantially due to surface modification. Pitting corrosion tests of wire whose surface, after grinding and electropolishing, will be subject to chemical passivation, are planned next. They will help to explain to what extent passive layers on the surface of wire characterised by diversified strain hardening influence their electrochemical corrosion resistance.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [2] Marciniak J.: Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. Engineering of Biomaterials 1, 1997, s. 12-20.
- [3] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.

References

- [4] Zajt T.: Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Wyd. Gdańskie Sp. z o.o., Gdańsk 2001.
- [5] Kajzer W., Krauze A., Walke W., Marciniak J.: Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 18, 2006, Nr 1-2, s. 115-118.

ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ WŻEROWĄ DRUTÓW PROWADZĄ- CYCH STOSOWANYCH W ENDOUROLOGII

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², ANNA SOŁTYSEK³,
AGNIESZKA GRABIWODA³

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
KATEDRA MODELOWANIA PROCESÓW I INŻYNIERII MEDYCZNEJ,

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

³ POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH,
STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 107-109]

Wprowadzenie

Szczególne miejsce w urologii klinicznej zajmuje obecnie endourologia. Obejmuje ona zabiegi diagnostyczne i lecznicze wykonywane w obrębie dróg moczowych przy użyciu sprzętu endoskopowego. Zabiegi endourologiczne w dużym stopniu wyeliminowały konieczności operacyjnego (chirurgicznego) dotarcia do narządu (nerki, moczowodu). Istotne znaczenie w prawidłowej realizacji zabiegów mają druty prowadzące o odpowiednich właściwościach mechanicznych oraz odporności na korozję. Badania wykazały, że komercyjne druty prowadzące wytwarzane są ze stali nierdzewnych typu Cr-Ni [1,2]. Ponieważ odporność korozyjna drutu w dużym stopniu zależy od struktury materiału kształtowanej w procesach przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej, koniecznym staje się ustalenie wpływu odkształcenia w procesie ciągnięcia na właściwości korozyjne.

Celem pracy było ustalenie odporności na korozję wżerową drutów wykonanych ze stali nierdzewnych typu Cr-Ni w środowisku syntetycznego moczu. Podjęto badania nad określeniem wpływu odkształcenia w procesie ciągnięcia na odporność korozyjną.

Metodyka badań

Odporność na korozję wżerową oceniano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną z wykorzystaniem systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab® PGP 201 [3]. Materiałem wyjściowym do badań była walcówka wykonana ze stali X10CrNi18-8 (1.4310) średnicy 5,65 mm w stanie przesyconym. Walcówkę ciągniono do średnicy 1,5 mm. Po każdym ciągu odcinano próbki do badań korozyjnych. Badania realizowano na drutach o powierzchni szlifowanej.

Badania przeprowadzono w alternatywnym roztworze symulującym środowisko moczu człowieka – sztucznej urine o składzie chemicznym przedstawionym w TABELI 1 [4,5]. Oba roztwory A i B wchodzące w skład sztucznego moczu mieszano ze sobą w stosunku 1:1. Roztwór charakteryzował się stężeniem moli jonów chlorkowych w ilości 0,46, a jego pH wynosiło 7,0±0,2.

TABELA 1. Skład chemiczny roztworu sztucznego moczu.
TABLE 1. Chemical constitution of artificial urine.

Związek chemiczny Component	Ilość wody destylowanej Amount of distilled water [g/l]
Roztwór A / Solution A	
CaCl ₂ · H ₂ O	1,765
Na ₂ SO ₄	4,862
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1,462
NH ₄ Cl	4,643
KCl	12,130
Roztwór B / Solution B	
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	2,660
Na ₂ HPO ₄	0,869
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	1,168
NaCl	13,545

PITTING CORROSION RESISTANCE OF WIRES USED IN ENDOUROLOGY

JOANNA PRZONDZIOŃ^{1*}, WITOLD WALKE², ANNA SOŁTYSEK³,
AGNIESZKA GRABIWODA³

¹ SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
DEPARTMENT OF PROCESS MODELLING AND MEDICAL ENGINEERING

² SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN GLIWICE,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS

³ SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN KATOWICE,
STUDENT RESEARCH GROUP MEDITECH

* E-MAIL: JOANNA.PRZONDZIOŃ@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 107-109]

Introduction

Endourology takes a specific place in clinical urology nowadays. It includes diagnostic and curative treatments performed within the area of the urinary tract by means of endoscopic equipment. These treatments in great part have eliminated necessity of surgical access to organ (kidney, ureter). Substantial meaning in treatments' correct realization have guide wires with required mechanical properties and corrosion resistance. Investigations proved, that commercial guide wires are produced from stainless steel Cr-Ni type [1,2]. Because of the fact, that corrosion resistance heavily depends on material structure, which is formed in metalforming processes and heat treatments, assignment of influence of the deformation in drawing process on corrosive properties is essential.

The aim of the work was to determine pitting corrosion resistance of wires made of stainless steel Cr-Ni type in artificial urine. The study about description of influence of deformation in drawing process on corrosion resistance was undertaken.

Research method

The pitting corrosion resistance was estimated by recording of anodic polarization curves in potentiodynamic method with making use of the VoltaLab® PGP 201 system for electrochemical tests [3]. Raw material for investigation was solutioned wire rod made of X10CrNi18-8 (1.4310) steel with diameter of 5,65 mm. Wire rod was drawn up to diameter of 1,5 mm. After each draw samples for corrosion test were cut off. Investigations were made with grounded wires.

Tests were carried out in alternative solution, which simulates humans urine environment – artificial urine, which chemical constitution is given in TABLE 1 [4,5]. Both component solutions A and B were mixed in 1:1 proportion. Solution featured with chloride ionic concentration in the amount of 0,46 and pH 7,0±0,2. Research began with determination of corrosion potential E_{corr} , subsequently anodic polarization curves were recorded. The following typical quantities describing pitting corrosion resistance were established: breakdown potential E_b , repassivation potential E_{cp} , polarization resistance R_p , corrosion current density i_{corr} and corrosion rate.

TABELA 2. Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów ze stali 1.4310.
TABLE 2. Results of pitting corrosion resistance of wires made of 1.4310 steel.

Średnica drutu d Diameter of wire d [mm]	Odształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic deformation in drawing process ϵ_c	Potencjał korozyjny E_{corr} Corrosion potential E_{corr} [mV]	Potencjał przebicia E_{np} Breakdown potential E_b [mV]	Opór polaryzacyjny R_p Polarization resistance R_p [kΩcm ²]	Gęstość prądu korozyjnego i_{corr} Corrosion current density i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji Corrosion rate [μm/Year]
5,65	-	+97	+321	334	0,078	0,89
3,0	1,27	+31	+272	324	0,080	0,92
2,0	2,22	+4	+225	303	0,086	0,98
1,5	2,65	-44	+214	244	0,106	1,22

Badania rozpoczynano od wyznaczenia potencjału korozyjnego E_{corr} , a następnie rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej. Ustalono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał przebicia E_b , potencjał repasywacji E_{cp} , opór polaryzacyjny R_p , gęstość prądu korozyjnego i_{corr} , a także szybkość korozji.

Wyniki badań

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne w sztucznym moczu wykazały zróżnicowaną odporność na korozję wżerową drutów ciągniętych z odkształceniem w zakresie $\epsilon_c=0÷2,65$. Stwierdzono, że najwyższą odpornością korozyjną charakteryzuje się walcówka, którą przed procesem ciągnięcia poddaje się obróbce cieplnej. Dla stali X10CrNi18-8 obróbką tą jest przesycanie. Realizacja kolejnych ciągów powoduje, że w odkształcanym materiale następuje umocnienie odkształceniowe. Obserwuje się wzrost właściwości wytrzymałościowych, ale także obniżenie charakterystyk korozyjnych drutu.

Wraz ze wzrostem odkształcenia spadkowi uległ potencjał korozyjny, potencjał przebicia oraz opór polaryzacji. Ponadto stwierdzono wzrost gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji. Potencjał korozji obniżył się z wartości $E_{corr}=+97$ mV (walcówka) do $E_{corr}=-44$ mV (drut średnicy 1,5 mm). Potencjał przebicia zmalał z $E_{np}=+321$ mV (walcówka) do $E_{np}=+214$ mV (drut średnicy 1,5 mm), a opór polaryzacyjny z $R_p=334$ kΩcm² (walcówka) do $R_p=244$ kΩcm². Gęstość prądu korozyjnego wzrosła z 0,078 μA/cm² do 0,106 μA/cm². Analogiczną tendencję zauważono w przypadku szybkości korozji, która wzrosła z wartości 0,89 μm/rok do 1,22 μm/rok.

Wybrane wyniki badań korozyjnych drutów podano w TABELI 2. Na RYS. 1 pokazano przykładowe krzywe polaryzacji anodowej.

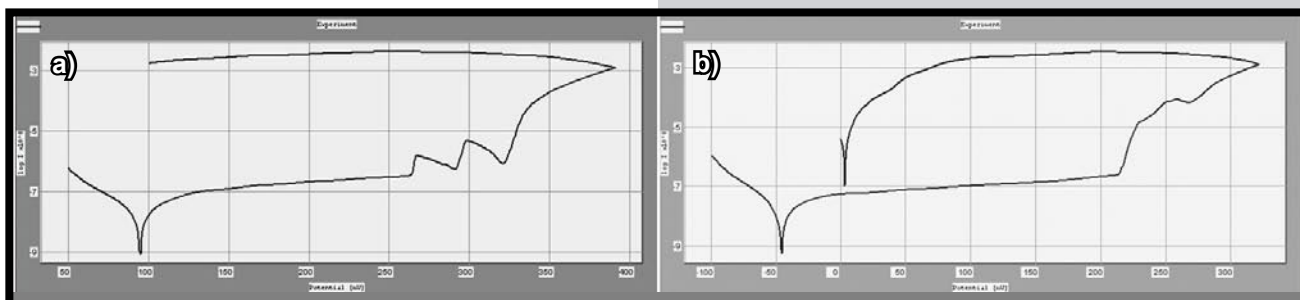
Results

Carried out potentiodynamic tests performed in artificial urine proved differential pitting corrosion resistance of wires drawn with deformation in range $\epsilon_c=0÷2,65$. Selected results of corrosion tests are given in a TABLE 2. The FIGURE 1. shows exemplary anodic polarization curves.

It was affirmed, that the highest corrosion resistance has wire rod, which is subjected to heat treatment before drawing process. For X10CrNi18-8 steel it is solutioning. Realization following draws effects, that in deformed material deformation strain takes place. Growth of mechanical properties is observed, as well as decrease of wire corrosion characteristics.

Alongside with growth of deformation corrosion potential underwent decrease, breakdown potential and corrosion resistance. Moreover growth of corrosion current density and corrosion rate was stated. Corrosion potential went down from value $E_{corr}=+97$ mV (wire rod) to $E_{corr}=-44$ mV (wire with diameter of 1,5 mm). Breakdown potential decreased from $E_{np}=+321$ mV (wire rod) to $E_{np}=+214$ mV (wire with diameter of 1,5 mm), while polarization resistance from $R_p=334$ kΩcm² (wire rod) to $R_p=244$ kΩcm² (wire with diameter of 1,5 mm). Corrosion current density grew up from 0,078 μA/cm² to 0,106 μA/cm². Analogical tendency was observed in corrosion rate case, which increased from value 0,89 μm/year to 1,22 μm/year.

Selected results of corrosion tests are given in a TABLE 2. The FIGURE 1 shows exemplary anodic polarization curves.



RYS. 1. Krzywa polaryzacji anodowej zarejestrowana dla drutu średnicy: a) 5,65 mm; b) 1,5 mm.
FIG. 1. Anodic polarization curves recorded for wires with diameter of: a) 5,65 mm; b) 1,5 mm.

Podsumowanie

Badania potencjodynamiczne drutów wykonanych ze stali nierdzewnej X10CrNi18-8 pozwoliły na ustalenie ich odporności na korozję elektrochemiczną w środowisku sztucznego moczu. Analiza porównawcza krzywych polaryzacji anodowej wykazała, że na powierzchni wszystkich badanych drutów wystąpiła korozja wżerowa.

Zrealizowane prace mają bezpośredni efekt aplikacyjny, gdyż łączą proces technologiczny wytwarzania drutów prowadzących dla endourologii z ich właściwościami korozyjnymi. Stwierdzono, że odkształcenie zadawane w procesie ciągnięcia powoduje obniżenie charakterystyk korozyjnych drutów. Wraz ze wzrostem odkształcenia zmalał potencjał korozyjny, potencjał przebicia oraz opór polaryzacji. Zwiększeniu uległy gęstość prądu korozyjnego i szybkość korozji. Ze względu na to, że druty prowadzące powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi [6], co osiąga się na drodze umocnienia odkształceniowego podczas obróbki plastycznej na zimno, nie istnieją możliwości wpływania na odporność na korozję wżerową poprzez zmianę odkształcenia. Poprawę charakterystyk korozyjnych drutów można osiągnąć metodami inżynierii powierzchni.

Na odporność korozyjną wpływa sposób przygotowania powierzchni drutów. Przeprowadzone badania dotyczyły drutów o powierzchni szlifowanej. W następnym etapie prowadzone będą pomiary na drutach elektrolitycznie polerowanych oraz polerowanych i pasywowanych. Jest to bardzo istotne zagadnienie, gdyż obecność jonów chlorkowych w roztworze sztucznego moczu może być przyczyną czy to zaniku właściwości pasywnych, czy wręcz uniemożliwić utworzenie warstw pasywnych na powierzchni drutów. Nieodzownym staje się wówczas zastosowanie powłok ochronnych.

Summary

Potentiodynamic tests of wires made of stainless steel X10CrNi18-8 allowed to establish electrochemical corrosion resistance in artificial urine environment. Comparative analysis of anodic polarization curves proved, that on the surface of all tested wires pitting corrosion occurred.

Realized studies have direct application influence, because they combine technological process of guide wires for endourology manufacturing together with their corrosion properties. It was affirmed, that deformation applied in drawing process causes in decrease of wires' corrosion characteristics. Alongside with growth of deformation size corrosion potential, breakdown potential and polarization resistance have diminished. Values of corrosion current density and corrosion rate have enlarged. Because of the fact, that guide wires should have appropriate mechanical properties [6], what is accomplished on strain hardening way during cold metalforming, there is no possibility to influence on pitting corrosion resistance through changing deformation size.

On corrosion resistance influence the way of preparation wires surfaces. Carried out tests concerned ground wires. The following step will be to measure wires with electrolytic polished and polished and passivated surfaces. It is significant problem, because presence of chloride ions in artificial urine solution can be a reason of atrophy of passivity properties, or downright disable to create passive layers on wires surface. Application protective coats is then indispensable.

Piśmiennictwo

- [1] Sołtysek A., Kulak K., Przondziona J.: Properties of Guide Wires used in Endourology. 15. International Students' Day of Metallurgy, Freiberg, 13-15 marca 2008, s. 17-21.
- [2] Sołtysek A., Przondziona J., Szala J., Kawecki J.: Właściwości drutów stosowanych w zabiegu nefrostomii. Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials), 10, 2008, Nr 73, s. 10-12.
- [3] Zajt T.: Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Wyd. Gdańskie Sp. z o.o., Gdańsk 2001.

References

- [4] Kajzer W.: Kształtowanie własności mechanicznych i fizykochemicznych stentów urologicznych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2007 (nie publikowana).
- [5] Kajzer W., Marciniak J.: Experimental and numerical analysis of urological stents. Arch. Mater. Sci. Eng., 28, 2007, Nr 5, s. 297-300.
- [6] Grzegorzczak E., Krybus J., Mielnik K., Młócek B., Sołtysek A., Szula A., Przondziona J., Szala J., Kawecki J.: Właściwości drutów stalowych stosowanych w endourologii. Hutnik – Wiadomości Hutnicze. 74, 2007, Nr 1-2, s. 21-23

WŁAŚCIWOŚCI BIOCHEMICZNE I MORFOLOGICZNE TKANEK OSIERDZIA PO USUNIĘCIU KOMÓREK

ARTUR TUREK^{1*}, BEATA C WALINA², J. NOŻYŃSKI³

¹ ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,
KATEDRA BIOFARMACJI,
NARCYZÓW 1, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
KATEDRA BIOTECHNOLOGII ŚRODOWISKOWEJ,
AKADEMICKA 2, 44-100 GLIWICE, POLSKA

³ FUNDACJA ROZWOJU KARDIOCHIRURGII,
WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE, POLSKA

* E-MAIL: ATUREK@VIP.INTERIA.PL

Streszczenie

Celem pracy była ocena stabilności struktury macierzy zewnątrzkomórkowej osierdza świni po usunięciu z nich komórek. Badano wpływ substancji powodujących usuwanie komórek na właściwości biochemiczne i morfologiczne tkanek. Tkanki traktowano roztworami zawierającymi trypsynę i wersenian sodu (EDTA) lub dodecylosiarczan sodu (SDS) i chlorek sodu (NaCl). W badaniach wykorzystano elektroforezę SDS-PAGE i mikroskopię optyczną. Wykazano, że oddziaływanie na tkanki roztworu zawierającego 0,05% trypsyny i 0,02% EDTA pozwala na uzyskanie materiału bezkomórkowego.

Słowa kluczowe: tkanki osierdza, macierz zewnątrzkomórkowa, usuwanie komórek, stabilność struktury, biomateriał

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 110-113]

Wprowadzenie

Deficyt tkanek ludzkich powoduje konieczność komercyjnego stosowania materiału ksenogenego. Wymaga on kompleksowej stabilizacji ze względu na immunogenność tkanek zwierzęcych, a także ryzyko transmisji chorób odzwierzęcych [1,2]. Stabilizację tkanek zwierzęcych najczęściej osiąga się przez sieciowanie białek, głównie za pomocą aldehydu glutarowego (GA) [3]. Efektem jest zmniejszenie immunogenności tkanek [2,4], a także zwiększenie ich oporności na degradację [5]. Jednakże tkanki utrwalane GA wykazywały cytotoksyczność [6] i przedwczesną kalcyfikację biomateriałów w warunkach in vivo [7]. Okazało się także, że nie można usunąć z nich resztek komórkowych odpowiedzialnych za immunogenność i kalcyfikację biomateriału. Doprowadziło to do rozwoju wielu różnych metod usuwania komórek z tkanek. W tym celu stosuje się głównie preparaty enzymatyczne [8] lub substancje powierzchniowo czynne [9]. Uzyskuje się naturalne rusztowania, na których można osadzać komórki autologiczne lub allogeniczne w warunkach in vitro. Przypuszcza się, że trwałość takich biomateriałów będzie większa, w porównaniu z ksenograftami modyfikowanymi za pomocą sieciowania.

Celem niniejszej pracy była ocena stabilności struktury macierzy zewnątrzkomórkowej osierdza świni, po usunięciu z nich komórek. Ocenę przeprowadzono na podstawie analizy profili elektroforetycznych białek uwalnianych z tkanek oraz zmian morfologicznych w tkankach.

BIOCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF PERICARDIUM TISSUES AFTER DECELLULARIZATION

ARTUR TUREK^{1*}, BEATA C WALINA², J. NOŻYŃSKI³

¹ MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA,
DEPARTMENT OF BIOPHARMACY,
1, NARCYZÓW STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

² SILESIAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY DEPARTMENT,
2, AKADEMICKA STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

³ FOUNDATION FOR DEVELOPMENT OF CARDIAC SURGERY,
345A, WOLNOŚCI STR., 41-800 ZABRZE, POLAND

* E-MAIL: ATUREK@VIP.INTERIA.PL

Abstract

The aim of the present study was to evaluate the stability of the extracellular matrix structure in porcine pericardium after their decellularization. The influence of decellularizing substances on the tissues biochemical and morphological properties has been investigated. Tissues have been treated with solutions containing trypsin and sodium versenate (EDTA) or sodium dodecyl-sulfate (SDS) and sodium chloride. The SDS-PAGE electrophoresis and the optical microscopy have been used in researches. It has been shown that the tissues treatment with the solution containing 0.05% trypsin and 0.02% EDTA allows to obtain the acellular material.

Keywords: pericardium tissues, extracellular matrix, decellularization, structure stability, biomaterial

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 110-113]

Introduction

The deficiency of human tissues causes the necessity of commercial usage of the xenogeneic material. Its complex stabilization is required in view of the animal tissues immunogenicity, and also of the risk of animal disease transmission [1,2]. The animal tissues stabilization is most often attained through the tissue proteins cross-linking, mainly by means of the glutaraldehyde (GA) [3]. As a result, the tissues immunogenicity decrease [2,4], and also their degradability decrease [5] are achieved. However, the GA-fixed tissues showed cytotoxicity [6], and the biomaterials premature calcification in vivo [7]. It also proved that one could not remove all cellular remains being responsible for immunogenicity and calcification of biomaterials. It resulted in the development of many different methods of removing cells from tissues. Enzymatic preparations [8] or surface active agents [9] are mostly used for this purpose. The natural scaffolds are obtained on which the autogeneic or allogeneic cells can be seeded in vitro. One supposes that such biomaterials persistence will be greater, as compared with xenografts modified by means of crosslinking.

The aim of the present study was to evaluate the stability of the extracellular matrix structure in porcine pericardium after their decellularization. The estimation has been carried out through the analysis of electrophoretic profiles of proteins released from tissues, and morphological changes in tissues.

Materialy i metody

Z próbek osierdzia świni usuwano komórki poprzez działanie (24h, temp. 37°C) roztworów zawierających trypsynę i wersenian sodu (EDTA), albo dodecylsulfian sodu (SDS) i chlorek sodu (NaCl), w różnych wariantach i stężeniach (TABELA 1).

Właściwości biochemiczne badano za pomocą elektroforezy SDS-PAGE [10,11]. Żel barwiono srebrem [11]. Elektroforegram analizowano z użyciem oprogramowania Scangel 1.45 (Kucharczyk T.E. Co).

Właściwości morfologiczne badano stosując mikroskop optyczny Polyvar 2 (Leica) przy powiększeniu 200x. Skrawki tkanek barwiono hematoxyliną i erytrozyną. Dokumentację preparatów wykonano z zastosowaniem systemu Quantimet 500 Plus.

Wyniki i dyskusja

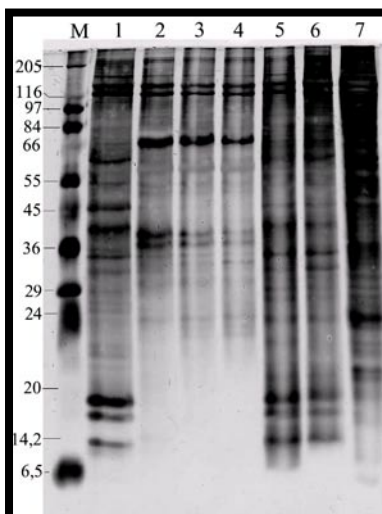
Rusztowania otrzymane z tkanek zwierzęcych dla de novo osadzanych komórek allogenicznymi lub autogenicznymi stanowią optymalne rozwiązanie w zastępowaniu chorych tkanek i narządów w przypadku deficytu tkanek ludzkich. Rusztowania do produkcji biologicznych zastawek serca otrzymuje się najczęściej z osierdzia wołu lub świni, a także z zastawek świńskich w wyniku ich traktowania preparatami enzymatycznymi albo substancjami powierzchniowo czynnymi [1,2]. Pozbawione komórek osierdzie świni może być używane do produkcji biomateriałów kontaktujących się z krwią, a także do uzupełniania małych ubytków tkanek.

W niniejszej pracy prowadzono badania elektroforetyczne i histologiczne osierdzia świni traktowanego substancjami rutynowo stosowanymi do usuwania komórek z tkanek, jak trypsyna, EDTA lub SDS i chlorek sodu NaCl.

Na RYS. 1 przedstawiono rozdział elektroforetyczny polipeptydów ekstrahowanych z tkanki natywnej i tkanek bezkomórkowych.

Istotne zmiany właściwości biochemicznych obserwowano dla tkanek traktowanych trypsyną i EDTA (RYS. 1, ścieżki 2-4) w porównaniu z tkanką natywną (RYS. 1, ścieżka 1). W profilach elektroforetycznych białek uwalnianych z tkanek traktowanych trypsyną i EDTA (RYS. 1, ścieżki 2-4) ujawnił się brak polipeptydów o masie cząsteczkowej mniejszej niż 24 kDa, niezależnie od stężenia stosowanych substancji. Nie obserwowano istotnych zmian jakościowych między tkankami traktowanymi trypsyną i EDTA o różnych stężeniach (RYS. 1, ścieżki 2-4). Szczególnie wyraźnie są widoczne polipeptydy o masie cząsteczkowej 82 kDa.

Według Beard i wsp. [12], trypsyna powoduje usunięcie z kolagenu peptydów niehelikalnych odpowiedzialnych za reakcje immunologiczne.



RYS. 1. Profile elektroforetyczne polipeptydów ekstrahowanych z tkanki natywnej (ścieżka 1) i tkanek pozbawionych komórek (ścieżki 2-7; numery odpowiadają wariantom w TABELI 1); M – wzorzec mas cząsteczkowych. FIG. 1. Electrophoretic profiles of polypeptides extracted from native tissue (lane 1) and decellularized tissues (lanes 2-7; numbers relate to variants in TABLE 1); M – molecular weight standards.

Materials and methods

TABELA 1. Składniki roztworów stosowanych do usuwania komórek z osierdzia świni.

TABLE 1. Components of solutions used for decellularization of porcine pericardium.

Substancja Substance	Wariant roztworu / Solution variant						
	1	2	3	4	5	6	7
	Stężenie / Concentration [%]						
Trypsyna Trypsin		0,05	0,3	0,5			
EDTA		0,02	0,2	0,2			
SDS					0,03	0,1	0,5
NaCl					0,9	0,9	0,9

Cells were removed from the porcine pericardium samples through their treatment (24 h, temp. 37°C) with solution containing trypsin and sodium versenate (EDTA), or solutions containing sodium dodecyl-sulfate (SDS) and sodium chloride (NaCl), in different variants and concentrations (TABLE 1).

Biochemical properties were analysed by means of SDS-PAGE electrophoresis [10, 11]. Gel was stained with silver [11]. Electrophoregram was analysed

using the Scangel 1.45 software (Kucharczyk T.E. Co).

Morphological properties were investigated using optical microscope Polyvar 2 (Leica), at 200x magnification. The tissue sections were stained with hematoxylin and erythrosin. The preparations documentation was performed using the Quantimet 500 Plus system.

Results and discussion

Scaffolds received from animal tissues for de novo seeded allogeneic or autogeneic cells represent optimal solution in replacement of sick tissues and organs in case of the human tissues deficit. Scaffolds for the biological heart valves production are received most often from the bovine or porcine pericardium, and also from porcine valves, as a result of their treatment with enzymatic preparations or with surface active agents [1,2]. Acellular porcine pericardium can be applied to production of biomaterials which are in contact with blood, and also to supplementing small defects of tissues.

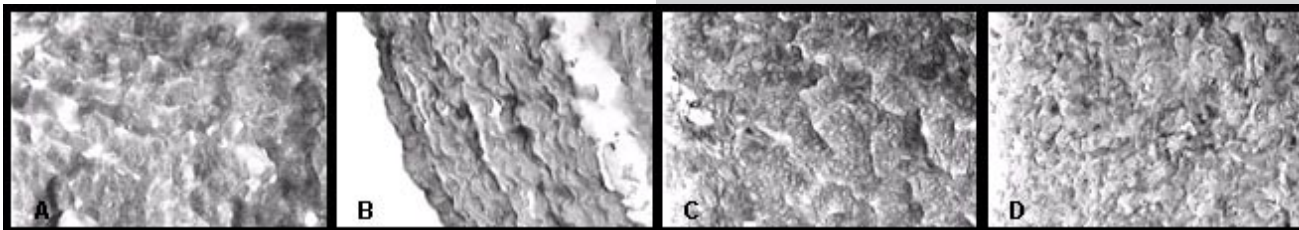
In the present study, both electrophoretic and histological investigations were carried out on porcine pericardium treated with solutions containing substances routinely used for the tissues decellularization, as trypsin and EDTA, or SDS and NaCl.

The electrophoretic distribution patterns of polypeptides extracted from native and acellular tissues are presented in FIG.1.

Essential changes in biochemical properties were observed for tissues treated with trypsin and EDTA (FIG.1, lanes 2-4), as compared with the native tissue (FIG.1, lane 1). The lack of polypeptides with molecular weight below 24 kDa appeared in electrophoretic profiles of proteins released

from tissues treated with trypsin and EDTA (FIG. 1, lanes 2-4), regardless of the reagent concentrations. Essential qualitative changes between tissues treated with trypsin and EDTA at different concentrations were not observed (FIG.1, lanes 2-4). Especially, the polypeptides with molecular weight of 82 kDa are clearly visible.

According to Beard et al. [12], the trypsin causes the removal of the collagen non-helical peptides responsible for immunological reactions.



RYS. 2. Tkanki traktowane roztworami zawierającymi trypsynę i EDTA w stężeniach 0,02% i 0,05% (A); 0,5% i 0,2% (B), lub zawierającymi SDS i NaCl w stężeniach 0,03% i 0,09% (C); 0,1% i 0,09% (D).

FIG. 2. Tissues treated with solutions containing trypsin and EDTA at concentrations of 0.02% and 0.05% (A); 0.5% and 0.2% (B), or containing SDS and NaCl at concentrations of 0.03% and 0.09% (C); 0.1% and 0.09% (D).

Wyniki uzyskane w tej pracy (RYS. 1, ścieżki 2-4) wskazują na możliwość stosowania trypsyny i EDTA w niskich stężeniach do usuwania komórek z osierdzia świni.

Obserwacja histologiczna tkanek osierdzia traktowanych różnymi stężeniami trypsyny i EDTA wskazuje na istotne zmiany morfologii badanych tkanek. Obrazy histologiczne wykazywały rozluźnioną strukturę tkanek i brak jąder komórkowych. Użycie mieszaniny zawierającej 0,05% trypsyny i 0,02% EDTA było wystarczające do usunięcia komórek (RYS. 2A). Przy stężeniach 0,5% trypsyny i 0,2% EDTA obserwowano obrzęk włókien łącznotkankowych (RYS. 2B).

Profile elektroforetyczne białek uwalnianych z tkanek traktowanych roztworami zawierającymi SDS (RYS. 1, ścieżki 5-7) różniły się istotnie od tych z trypsyną (RYS. 1, ścieżki 2-4). Roztwory SDS o stężeniach 0,03% (RYS. 1, ścieżka 5) i 0,1% (RYS. 1, ścieżka 6) w 0,9% NaCl powodowały najmniejsze zmiany, w porównaniu z tkanką natywną (RYS. 1, ścieżka 1). Zwiększenie stężenia SDS do 0,5% w roztworze 0,9% NaCl (RYS. 1, ścieżka 7) powodowało wzrost podatności tkanek na ekstrakcję białek (w porównaniu z tkanką natywną; RYS. 1, ścieżka 1), gdyż SDS niszczy wiązania wodorowe. Z drugiej strony, stosowanie SDS do usuwania komórek z macierzy zewnątrzkomórkowej może mieć pozytywny wpływ na biomateriały tkankowe, gdyż SDS jest substancją powierzchniowo czynną powodującą usunięcie fosfolipidów [13].

Badania histologiczne wykazały, że traktowanie tkanek roztworami zawierającymi 0,03% SDS (RYS. 2C) i 0,1% SDS (RYS. 2D) w roztworze 0,9% NaCl powoduje nieznaczne rozluźnienie struktury tkanki. Włókna łącznotkankowe pozostają jednak dobrze zachowane. W obrazie histologicznym tkanek widoczne są jednak śladowe ilości chromatyny. Pozostają one nawet przy zastosowaniu stężenia 0,5% SDS, które powoduje zniszczenie struktury włókien łącznotkankowych.

Wnioski

Wyniki badań elektroforetycznych wskazują, że traktowanie osierdzia świni roztworami zawierającymi 0,03% lub 0,1% SDS i 0,9% NaCl umożliwia zachowanie właściwości biochemicznych macierzy zewnątrzkomórkowej podobnych do właściwości tkanki natywnej. Metoda ta jednak nie pozwala na usunięcie pozostałości jąder komórkowych.

Przetwarzanie osierdzia włóknistego świni z zastosowaniem roztworu zawierającego 0,05% trypsyny i 0,02% EDTA pozwala na uzyskanie materiału pozbawionego komórek i pozostałości chromatyny, bez zniszczenia struktury włókien łącznotkankowych.

Podziękowania

Praca finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny.

Results obtained in this work (FIG. 1, lanes 2-4) indicate the possibility of trypsin and EDTA usage at low concentrations for decellularization of the porcine pericardium.

The histological observation of pericardium tissues treated with the trypsin and EDTA at different concentrations indicates essential changes in morphology of investigated tissues. Histological images showed the loose structure of the tissue and lack of cellular nuclei. The use of the mixture containing 0.05% trypsin and 0.02% EDTA was sufficient for tissue decellularization (FIG. 2A). Concentrations of 0.5% trypsin and 0.2% EDTA caused swelling of connective tissue fibers (FIG. 2B).

Electrophoretic profiles of proteins released from tissues treated with solutions containing SDS (FIG. 1, lanes 5-7) were considerably different from those containing trypsin (FIG. 1, lanes 2-4). Solutions containing SDS at concentrations of 0.03% (FIG. 1, lane 5) and 0.1% (FIG. 1, lane 6) in 0.9% NaCl caused least significant changes, as compared with the native tissue (FIG. 1, lane 1). An increase of the SDS concentration up to 0.5% in the solution of 0.9% NaCl (FIG. 1, lane 7) caused increase of the tissues susceptibility to extraction of proteins (as compared with native tissue; FIG. 1, lane 1), as SDS destroys the hydrogen bonds. On the other hand, the SDS usage in decellularization of the extracellular matrix can have advantageous effect on tissue derived-biomaterials as SDS is the surface active agent which causes removal of phospholipids [13].

Histological investigations showed that the tissues treatment with solutions containing 0.03% SDS (FIG. 2C) or 0.1% SDS (FIG. 2D) in the solution of 0.9% NaCl caused the slight looseness of the tissue structure, although the connective tissue fibers are still well preserved. However, the chromatin remains are visible in the tissues histological images. These traces remain in tissue even after usage of 0.5% SDS solution which leads to destruction of the connective tissue fibers structure.

Conclusions

The results of electrophoretic studies show that the porcine pericardium treatment with solutions containing 0.03% or 0.1% SDS and 0.9% NaCl makes it possible to maintain biochemical properties of extracellular matrix which are similar to native tissue. However, this method does not allow to remove all cellular debris from the pericardium tissue.

Processing porcine fibrous pericardium by their treatment with solution containing 0.05% trypsin and 0.02% EDTA allows to obtain the chromatin-free acellular material, without the connective tissue fibers structure destruction.

Acknowledgements

This work was financially supported by Silesian Medical University.

Piśmiennictwo

- [1] Khor E. Methods for treatment of collagenous tissues for bio-prostheses. *Biomaterials* 1997, 18: 95-105.
- [2] Schmidt CE, Baier JM. Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. *Biomaterials* 2000, 21: 2215-31.
- [3] Cheung DT, Perelman N, Ko EC, Nimni ME. Mechanism of cross-linking of proteins by glutaraldehyde. III: Reactions with collagen in tissues. *Connect Tissue Res* 1985, 13: 109-15.
- [4] Meade KR, Silver FH. Immunogenicity of collagenous implants. *Biomaterials* 1990, 11: 176-80.
- [5] Cwalina B, Turek A, Nożyński J, Jastrzębska M, Nawrat Z. Structural changes in pericardium tissue modified with tannic acid. *Int J Artif Organs* 2005, 28:648-53.
- [6] Gendler E, Gendler S, Nimni ME. Toxic reactions evoked by glutaraldehyde – fixed pericardium and cardiac valve tissue bio-prosthesis. *J Biomed Mater Res* 1984, 18: 727-36.
- [7] Thoma RJ, Phillips RE. The role of material surface chemistry in implant device calcification: a hypothesis. *J Heart Valve Dis* 1995, 4: 214-21.

References

- [8] Cebotari S, Mertsching H, Kallenbach K, Kostin S, Repin O, Batrinac A, Kleczka C, Ciubotaru A, Haverich A. Construction of autologous human heart valves based on an acellular allograft matrix. *Circulation* 2002, 106 (12 Suppl 1): I63-I8.
- [9] Korossis SA, Booth C, Wilcox HE, Watterson KG, Kearney JN, Fisher J, Ingham E. Tissue engineering of cardiac valve prostheses. II: Biochemical characterisation of decellularized porcine aortic hearts valves. *J Heart Valve Dis* 2002, 11: 463-71.
- [10] Laemmli UK. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature* 1970, 227: 680-5.
- [11] Westermeier R. *Electrophoresis in Practice*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [12] Beard HK, Faulk WP, Conochie LB, Glynn LE. Some immunological aspects of collagen. *Prog Allergy* 1977, 22: 45-106.
- [13] Doillon CJ, Drouin R, Côte MF, Dallaire N, Pageau JF, Laroche G. Chemical inactivators as sterilization agents for bovine collagen materials. *J Biomed Mater Res* 1997, 37: 212-21.

ODDZIAŁYWANIE ŚRODOWISKA KOSTNO-MIĘŚNIOWEGO Z UKŁADEM PODPOROWO-CIĘGNOWYM W ALLOPLASTYCE SEGMENTU KRĘGOSŁUPA/ KRĘGOMOSTU ZWIERZĘCEGO

AGNIESZKA KIERZKOWSKA^{1,3*}, JACEK STERNA²,
LECHOSŁAW F. CIUPIK³, WOJCIECH BIELECKI²

¹ UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, ZIELONA GÓRA, POLSKA

² SZKOŁA GŁÓWNA GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO,
WYDZIAŁ MEDYCYNY WETERYNARYJNEJ, W-WA. POLSKA

³ LFC, DEPARTAMENT BADAŃ I ROZWOJU, ZIELONA GÓRA, POLSKA

* E-MAIL: LFC@LFC.COM.PL

Słowa kluczowe: stabilizacja kręgosłupa, alloplastyka, implant, badania na zwierzętach, reakcja tkanek

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 113-116]

Wprowadzenie

Największą grupę biomateriałów stosowanych w chirurgii kostnej stanowią materiały metaliczne, w tym stale Cr-Ni-Mo, tytan i jego stopy, stopy na osnowie kobaltu, tantal, niob i ich stopy, metale szlachetne oraz stopy z pamięcią kształtu [1]. Poza nimi wykorzystuje się ceramikę, węgle, polimery i kompozyty i materiały resorbowalne, które są aktualnie przedmiotem intensywnych prac badawczych na całym świecie. Szczególny postęp obserwuje się w rozwoju materiałów niemetalicznych oraz w tendencji do łączenia biomateriałów w celu większego zbliżenia do różnorodnych właściwości tkanek miękkich i kości z jednocześnie pożądaną biotolerancją i wytrzymałością [2]. Innym sposobem na zwiększanie biofunkcjonalności implantów kostnych jest łączenie materiałów o różnych właściwościach z uwzględnieniem ich najkorzystniejszych cech w całości konstrukcyjną sprzyjającą najpełniejszemu wspomaganie zdrowia człowieka. Można mówić wówczas o implantach wielo-komponentowych.

THE INFLUENCE OF MUSCULOSKELETAL ENVIRONMENT ON BEARING-TENSIONING SYSTEM IN ALLOPLASTY OF THE ANIMAL SPINE

AGNIESZKA KIERZKOWSKA^{1,3*}, JACEK STERNA²,
LECHOSŁAW F. CIUPIK³, WOJCIECH BIELECKI²

¹ UNIVERSITY OF ZIELONA GORA, ZIELONA GORA, POLAND

² WARSAW UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES,
FACULTY OF VETERINARY MEDICINE, WARSAW, POLAND

³ LFC, LTD, ZIELONA GORA, POLAND

* E-MAIL: LFC@LFC.COM.PL

Keywords: spine stabilization, alloplastics, implant, animal research, tissue reaction

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 113-116]

Introduction

The largest group of biomaterials applied in osseous surgery are metallic materials, including Cr-Ni-Mo steel, titanium and its alloys, cobalt matrix alloys, tantalum, niobium and its alloys, noble metals and shape memory alloys [1]. Furthermore ceramics, carbon, polymers, composites and resorbable materials are used which are currently subject of intensive science studies all over the world. The special progress is observed in development of non-metallic materials as well as in connection of biomaterials in order to receive closer similarity to various properties of soft tissues and bones with simultaneous expected biotolerance and strength [2]. The other way to enlarge the bio-functionality of bone implants is to connect materials with different properties, taking under consideration its best features, into complete construction favouring the best human health support. In this case we can speak about multi-component implants.

Każde wprowadzenie do praktyki medycznej nowego wyrobu, w tym szczególnie wielomaterialowego wymaga analiz w zakresie inżynierskim, badań *in vitro* i *in vivo* na zwierzętach oraz badań klinicznych wraz z przeprowadzoną na każdym etapie badań analizą ryzyka. Zestawienie otrzymanych informacji i ich analiza daje podstawę do podjęcia decyzji o wprowadzeniu do użycia przy akceptowalnym (zminimalizowanym) poziomie zagrożenia. Szeroki zakres informacji o zachowaniu nowego wyrobu w tkankach, funkcjonalności narzędzi chirurgicznych oraz poprawności przyjętych technik operacyjnych dostarczają badania prowadzone na zwierzętach. Kozy, ze względu na ich dostępność, żywotność, cechy anatomiczne są często wykorzystywanym i opisywanym w literaturze materiałem badawczym [3,4].

Celem pracy była ocena „post mortem” różnorodności oddziaływania komponentów stabilizatora międzywyrostkowego w okresie po implantacji w kręgosłupy/kręgomosty kóz oraz ocena tkanek układu kostno-mięśniowo-więzadłowego po półrocznym funkcjonowaniu w organizmie zwierzęcym. Oceniano również istotność czynników/zjawisk, które w procesie leczenia mogą wpływać na jego niekorzystny przebieg, a nie wynikają bezpośrednio z własności zastosowanego biomateriału.

Material i metody

Przedmiotem badań był stabilizator kręgosłupowy typu „non-fusion” osadzany międzywyrostkowo (RYS. 1), złożony z trzech różnych typów biomateriałów: przezierny polimer typu PEEK Optima (międzywyrostkowy element podporowy), poliester dziany (instalacyjno-pozycjonujący element ściągający) oraz metalowy stop Ti6Al4V (markery oraz przymiar kontrolny do identyfikacji radiologicznej) różniących się postacią, składem chemicznym, własnościami (TABELA 1) oraz charakterystyką powierzchni będącej w bezpośrednim kontakcie z tkanką mięśniową i/lub kostną. Ocenę zachowania *in vivo* biomateriał-środowisko tkankowe w badaniach „post mortem” prowadzono na kozach po sześciu miesiącach od momentu wszczęcia. W analizach



RYS. 1. Lokalizacja stabilizacji wykonanej metodą chirurgiczną oraz widok zainstalowanego lędźwiowego systemu międzywyrostkowego w kozie.
FIG. 1. Level of stabilization and implanted lumbar interspinous system in goat.

Every implementation of new medical devices into medical practice, especially multi-material devices, requires engineering analyses, *in vitro* and *in vivo* tests on animal and clinical researches including risk analysis performed at every stage of research. Setting-up of received information and their analysis is the base for taking decision about implementation for use with acceptable (minimized) level of hazard. The wide range of information about the new device interaction with tissues, as well as the functionality of surgical instruments and correctness of surgical techniques are provided by the tests on animals. For research purposes goats were selected. It is related to their availability, liveliness, anatomic characteristic, besides that goats are the most often used and described research material in literature [3,4].

The purpose of the research was “post mortem” evaluation of the various influence of interspinous stabilizers’ components after implantation in goats’ spines as well as the evaluation of musculoskeletal-ligament tissues after 6 months functioning in animal body. The study evaluated also the significance of the factors which can have unfavorable influence on the treatment process, however they don’t result of the biomaterial properties directly.

Material and methods

The object of the test was „non-fusion” spine stabilizer implanted interspinously (FIG. 1) consisted of three different types of biomaterials: radiolucent polymer PEEK Optima (interspinous bearing element), polyester knitted band (installation-positioning element) and Ti6Al4V alloy (markers and control size for radiographic identification), differently in shape, chemical composition, properties (TABLE 1) and characteristic of surface which is in direct contact with muscle or/and bone tissue.

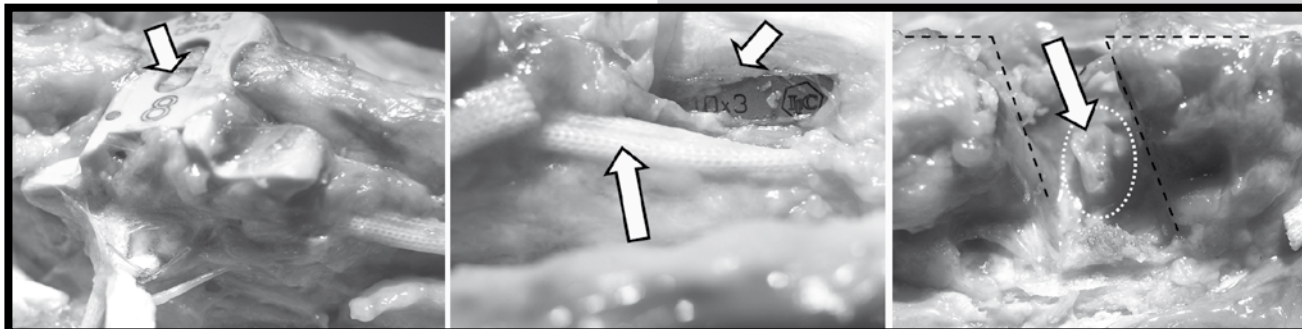
The *in vivo* biomaterial-tissue environment evaluation in “post mortem” tests was performed on goats after 6 months from surgery. X-ray was used for positioning analysis

TABELA 1. Własności kości oraz biomateriałów zastosowanych w wielofunkcyjnym implancie InterS [2,5].
TABLE 1. Properties of osseous and biomaterials used in the multifunctional implant InterS [2,5].

Material Material	Granica plastyczności Yield strength [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength [MPa]	Moduł Younga Young module [GPa]	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength [MPa]	Gęstość Density [g/cm ³]	Twardość Hardness [HRC]
Kość gąbczasta Cancelous bone			≥0,1			
Kość kortykałna Cortical bone		≥90	≥13	≥160		
Ti6Al4V Titanium alloy	≥795	≥860	≥100		4,05	32
PEEK-Optima	≥90	≥100	≥3,8	≥150	1,3	
Włókna poliestrowe Polyester fibres	charakteryzowane są głównie średnią siłą zrywającą, która dla stosowanej w systemie taśmy wynosi 25,8 [daN] oraz wydłużeniem względnym o średniej wartości do 69,9[%] characterized mainly by average breaking power, which is 25,8 [daN] for used band system and relative elongation of average value up to 69,9[%]					

zachowania stabilizatora w tkankach użyto zdjęcia Rtg, natomiast do oceny reakcji tkanek wykorzystano badania histopatologiczne (HP). Interdyscyplinarne badania (z udziałem chirurgów kręgosłupa i weterynarii oraz biomechaników) prowadzono w klinice chirurgii zwierzęcej. Przygotowanie kóz do operacji oraz wszystkie czynności śródoperacyjne odbywały się z zachowaniem wszystkich rygorów obowiązujących w chirurgii zwierzęcej przy ciągłej opiece anestezjologicznej.

of stabilizer, and histopathological tests were used for evaluation of the reaction of tissues. Interdisciplinary tests (with participation of spine surgeons, veterinary surgeons and biomechanicians) were performed in animal surgery clinic. The preparation of goats for surgery and other intra-operative activities were performed according to surgery instruction and requirements in animal surgery and under full anesthesiology care.



RYS. 2. Strefy kontaktu: a) polimerowy implant międzywyrostkowy-tkanka, b) poliestrowe cięgno-tkanka i tytanowy przymiar-tkanka oraz c) widok przebudowanej tkanki z dopasowaniem do geometrii implantu.

FIG. 2. Contact areas: a) polymeric interspinous implant-tissue, b) polyesteric tension band-tissue, c) tissue rebuilding with adaptation to implant shape.

Wyniki

Badania sekcyjne na próbce 1 (RYS. 2) ujawniły ważność doboru rozmiaru implantu do rozmiarów (szerokości i wysokości) przestrzeni międzywyrostkowej. Dogrzebnowe przesunięcie wszczepu widocznego w powięzi podskórnej spowodowało niemal całkowity zanik uciskanego więzadła nadkoleczystego, które w czasie implantacji pozostawiono nienaruszone (RYS. 2a). W miejscu zaniku więzadła nastąpiło wytworzenie mostka kostnego (kostniny) okrywającego częściowo implant. Dobrzuszną część wszczepu była obrosnięta kostniną proliferującą z wyrostków stawowych, które zostały naruszone chirurgicznie w czasie implantacji. W okolicy międzyłukowej wyrosła kostna wrastala również w kanały/otwory znajdujące się w wszczepie. W części górnej implantu kanały/otwory były wypełnione przez miękką bliznę.

Polimerowy wszczep i mocujące go poliestrowe cięgno oraz tytanowy przymiar (RYS. 2a i 2b) są ściśle obrosnięte tkanką łączną. Tkankę tą daje się łatwo oddzielić od powierzchni implantu podporowego. Zaobserwowane luźne przyleganie tkanek miękkich do tworzywa typu PEEK (bez przestrzeni wypełnionych płynem) jest korzystne ze względu na przeznaczone biomechaniczne funkcje nośne bez zrostu – stabilizator „non-fusion”. Śródoperacyjne napięcie oraz ruch poliestrowego cięgna wpłynęły na wystąpienie lizy napięciowo-ruchowej na wyrostkach kolczystych i wniknięcie taśmy w kość. Działanie budowa protezy więzadłowej (cięgna) z wolnymi przestrzeniami w skali „dziesiątych milimetra” spowodowały wrastanie w nie tkanek miękkich i ograniczenie jej ruchomości. Powierzchnie metalowe przymiarów szczelnie okryły się tkanką miękką o dużej adhezji („przyrośnięciem”) z dokładnym wypełnieniem mikronierówności warstwy wierzchniej tego materiału. Znaczniki ze stopu tytanu umieszczone w wyrostkach obrosły kością, bez śladu wczesnej osteolizy widocznej w Rtg w okresie 2 tygodni po implantacji.

Po wyjęciu wszczepu z tkanek między jego ścianami doogonową i dogłowową a powierzchniami odpowiednich wyrostków kolczystych ujawniła się miękka tkanka; doogonowo - o zabarwieniu krwistym, a dogłowowo – bezbarwna, półprzezroczysta. Przestrzeń międzywyrostkowa w okolicy mechanicznie naruszonych powierzchni stawowych, charak-

Results

Section evaluations of specimen 1 (FIG. 2) showed the importance of matching the proper size of implant (width and height) to intraspinal space. The dorsal displacement of implant, visible in subcutaneous fascia caused almost total atrophy of pressed supraspinous ligament, which during the implantation was intact (FIG. 2A). In the place of ligament atrophy bone bridge (callus) was produced and it partially covered the implant. The ventral part of implant was covered by proliferating callus from articular processes, which were surgically infringed during implantation. Implants' holes were also overgrown near vertebral arch. In superior part of the implant the holes were filled by soft scar.

Polymeric implant, polyester tension band and titanium sizer (FIG. 2a and 2b) are closely overgrown by connective tissue. This connective tissue is easily separated from implant surface. There was observed loose adhesion of soft tissue to material of PEEK type (without space filled with liquid) which is useful because of intended biomechanical bearing function without fusion – “non-fusion” stabilizer. Intra-operative tension and movement of polyester band influenced on lysis occurrence of spinous processes and penetration of band into the bone. The knitted form of ligament prosthesis (tension band) caused growth of the soft tissue into the free spaces (decimal of millimeter) and limitation of band mobility. Metallic surfaces of sizers were tight covered by soft tissue with exact fulfillment of micro-unevenness of material upper layer. Titanium alloy markers placed in processes overgrown with bone without early osteolysis visible in X-ray after 2 weeks from implantation.

After removal of implant from tissue, between its walls (cranial and caudal) and spinous processes surfaces soft tissue was appeared. Caudal – the tissue has sanguineous color, cranial – the tissue was colorless, semi-transparent. Interspinous space adjacent to mechanically violated joint surfaces was characterized with increase of bone growth giving projection of the implant shape with channels/openings (FIG. 2c).

„Post mortem” tests of interaction between the polymer-tissue, polyester-tissue, and titanium alloy-tissue showed high biotolerance of these materials. There was no rejection reaction of organism and reaction around the implants.

teryzowała się zwiększonym przyrostem kości stanowiącej odwzorowanie kształtu implantu z kanałami/otworami (RYS. 2c).

Analizy „post mortem” kontaktu polimer-tkanka, poliestr-tkanka oraz stop tytanu-tkanka wykazały wysoką biotolerancję tych biomateriałów. Nie zanotowano jakichkolwiek reakcji obronnych organizmu i odczynów wokół implantów. Do badania histopatologicznego pobrano wycinki: blizny przylegającej do wszczepu z materiału PEEK, wycinki tkanki miękkiej pochodzącej z obszarów pomiędzy wszczepem a wyrostkami kolczystymi, wycinki tkanki oderwanej od cięgna mocującego. Badanie to sklasyfikowało wycinki jako utkanie łącznotkankowe o regularnym układzie włókien kolagenowych. Ogniskowo stwierdzono obecność włókien mięśniowych poprzecznie prążkowanych z cechami zwyrodnienia szklistego oraz martwicy, ogniskowo z cechami zaniku. Tym włóknom towarzyszył skąpokomórkowy naciek komórek jednojądrzastych. W ocenie PH tkanki kontaktujące się z polimerem PEEK nie różnią się istotnie od tkanek sąsiadujących z protezą więzadłową.

Podsumowanie i wnioski

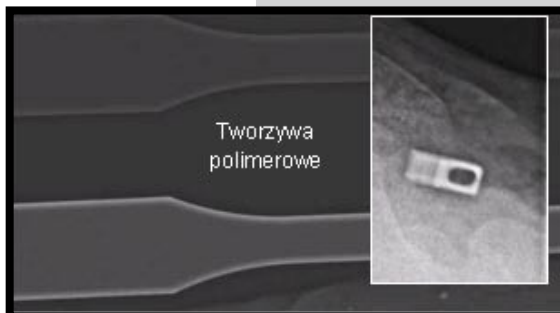
Wyniki badań ujawniają konieczność uwzględniania bioaktywnego zachowania określonego typu biomateriału w środowisku kostno-mięśniowym człowieka oraz wprowadzania ograniczeń lub wskazań do techniki operacyjnej w celu osiągnięcia zamierzonych skutków wzajemnej współpracy układu implant-tkanka i przebiegu procesu leczenia.

Podczas badań przeprowadzonych na zwierzętach zaobserwowano, że wpływ na wzajemne oddziaływanie biomateriałów z tkankami i prawidłowe pełnienie przypisanych implantowi funkcji jest uzależnione od:

- rodzaju użytego materiału, głównie jednak od własności warstwy powierzchniowej będącej w bezpośrednim kontakcie z tkanką miękką i kością,
- jakości techniki operacyjnej, która może niekorzystnie stymulować narastanie kości i usztywniać lub eliminować oczekiwaną ruchomość w stabilizatorach „non-fusion”,
- jakości utworzonego przez współpracujący biomateriał z tkankami układu biomechanicznego (np. rozległość strefy kontaktu, wielkość szczeliny, rozkład odkształceń i naprężeń).

W związku z powyższym projektowanie wyrobu z doborem biomateriału/współpracujących biomateriałów obok własności mechanicznych i dobrej biotolerancji oraz możliwości technologicznych wymaga ścisłego ukierunkowania na zastosowanie kliniczne i spodziewane zachowanie podczas funkcjonowania w organizmie. W przypadku nieodzwrotnej kontroli radiologicznej istotnym elementem jest dobór biomateriału, który ujawnia się w obrazach Rtg i pozwala na pooperacyjną kontrolę przebiegu procesu leczenia (RYS.3).

Obserwacje w czasie potwierdziły przydatność i bezpieczeństwo stosowania komponentowego (polimerowo-poliestrowego z tytanem) implantu międzywyrostkowego w tkankach mięśniowych i kości zwierząt. Wykazano także dużą przydatność badań na zwierzętach w ocenie biotolerancji, wszczepialności oraz zachowania elementów implantu/stabilizatora po wszczepieniu. Wyniki oddziaływania z implantem w prosty sposób mogą być przeniesione na zjawiska występujące u leczonych ludzi ze wspomaganie biomechanicznym implantem.



RYS. 3. Materiały polimerowe o różnej przezierności z przykładem implantu PEEK-owego ujawniającego się w obrazie Rtg.
FIG. 3. Polymeric materials with different radioluculent.

For histopathologic investigation following segments were taken: the scar which adhered to PEEK implant, soft tissue from area between implant and spinous processes, the tissue which was separated from tension band. The test classified the segments as connective tissue with regular configuration of collagen fibers. The striated muscular fibers were local observed. There were also locally observed the striated muscular fibers with degeneration and necrosis signs. The small cellular infiltration was present near the muscle fibers. In pH evaluation the tissues, which contacted with PEEK polymer are not essentially different from tissues adjacent to ligament prosthesis.

Discussion and conclusions

The test results has indicated the necessity of consideration of bio-active interaction of definite biomaterial's type in musculoskeletal environment. The test has showed the need of implementation of limitations in order to achieve intentional results of mutual cooperation implant-tissue system and treatment process.

During research performed on animals it was observed, that the influence on biomaterial-tissue interaction and correct realization of implant functions is depended on:

- the type of used material, mainly on properties of upper layer which is in direct contact with soft tissue and bone,
- quality of surgical technique, which can unfavorable stimulate bone growth and stiffen or eliminate needed mobility of “non-fusion” stabilizers,
- quality of biomechanical system created by cooperating biomaterial and tissues (e.g. range of contact area, size of slot, strain and stress distribution).

Following the above indicates that the designing of product with selection of biomaterial/cooperating biomaterials, besides mechanical properties, biotolerance and technological possibilities requires precise direct on clinical application and expected behavior during functioning in the body. In the case of indispensable radiological control selection of visible in X-ray biomaterial, is fundamental element and allows the postoperative control of treatment process (FIG.3). The observations confirmed usefulness and safety of using component interspinous implant (polymeric-polyester-titanium) in animals' muscle and bone tissue. Significant usefulness of tests on animals in evaluation of biotolerancy, implantation and reaction of implant/stabilizer elements after implantation was confirmed. The results can be compared with the effects occurred in the treatment of human patients with biomechanical support.

Piśmiennictwo

References

- [1] J. Marciniak, Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2002r.
- [2] L. Ciupik, A. Kierzkowska, Ł. Jędrych, Spondyloimplantologia zaawansow. leczenia kręgosłupa systemem DERO. Z. Góra, 2005, 37-46.
- [3] J. Sterna, J. Chłopek, et al., Małoinwazyjne techniki w chirurgii kręgosłupa, XII Konferencja Sekcji Neuroort. Pol. Tow. Neuroch., Łódź 2006.
- [4] J.T. Braun, J.W. Ogilvie, et al., Spine 31 (13), 1410-1414, 2006.
- [5] J. Sterna, L. Ciupik, A. Dobkiewicz, A. Kierzkowska, J. Pieniążek, Inżynieria Biomateriałów 8-60 (2006), 28-31.

WPLÝW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA TERMICZNE WŁAŚCIWOŚCI SEGMENTOWYCH POLIURETANÓW DO CELÓW BIOMEDYCZNYCH

M. WALO*, G. PRZYBYTNIK

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
UL. DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLSKA

* E-MAIL: M.WALO@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Badano termiczne właściwości segmentowego poliuretanu po ekspozycji na promieniowanie jonizujące przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i analizy termogravimetrycznej (TGA). W celu zbadania termicznej degradacji poliuretanu określono energię aktywacji metodą Kissingera i Flynn-Wall-Ozawa. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że sterylizacja radiacyjna nie ma znaczącego wpływu na termiczne właściwości badanych poliuretanów.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 117-120]

Wstęp

Segmentowe poliuretany znalazły zastosowanie w medycynie jako biomateriały dzięki wysokiej biokompatybilności, stabilności oksydacyjnej i hydrolitycznej, doskonałym właściwościom mechanicznym i dobrej przetwarzalności [1]. Poliuretany reprezentują klasę syntetycznych elastomerów, których właściwości fizykochemiczne można modyfikować poprzez zmianę stosunku segmentu giętkiego do segmentu sztywnego. Dlatego są one coraz powszechniej stosowane w charakterze nośników komórek w inżynierii tkankowej lub materiałów medycznych, takich jak przeszczepy naczyniowe, sztuczne serce, katetery, implanty piersi [2].

Celem przeprowadzonych badań było znalezienie wpływu promieniowania jonizującego na właściwości termiczne segmentowego poliuretanu, który może służyć jako biomateriał w zastosowaniach medycznych.

Termiczną degradację nienapromieniowanego i napromieniowanego wiązką elektronów PU badano przy użyciu dwóch metod, które nie wymagają precyzyjnej znajomości mechanizmu reakcji. Energię aktywacji E [3,4] określono przy użyciu (1) metody Kissingera (2) metody Flynn-Wall-Ozawa zgodnie z następującymi równaniami:

$$(1) \quad \ln\left(\frac{q}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \text{const}$$

gdzie: $T_{\max}$ – temperatura, w której rozkład termiczny zachodzi z maksymalną szybkością, q – szybkość ogrzewania

$$(2) \quad \ln(q) = \ln(f(\alpha)) - \frac{1.05E}{RT_i}$$

gdzie T_i – temperatura, w której osiągnięty jest stopień przemiany α .

THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON THE THERMAL PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANES FOR BIOMEDICAL PURPOSES

M. WALO*, G. PRZYBYTNIK

INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
16 DORODNA STR., 03-195 WARSZAWA, POLAND

* E-MAIL: M.WALO@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

Thermal properties of segmented polyurethane (PU) were investigated upon exposure to ionising radiation by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Additionally, the activation energy of PU was determined using Kissinger's and Flynn-Wall-Ozawa's methods to study the thermal degradation. On a basis of the obtained results it can be stated that radiation sterilization have not significant influence on thermal properties of investigated polyurethanes.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 117-120]

Introduction

Segmented polyurethanes have found application in medicine as biomaterials due to good biocompatibility, hydrolytic and oxidative biostability, excellent mechanical properties and good processibility [1]. Polyurethanes represent a class of synthetic elastomers, which physicochemical properties may be modified by changing the ratio between soft and hard segments. Therefore, they are commonly used for production of scaffolds in tissue engineering and for manufacture medical devices, such as vascular grafts, artificial hearts, catheters, mammary implants [2].

The aim of this study was to characterize influence of ionizing radiation on the thermal properties of segmented polyurethane, which can be potentially used as biomaterial for medical applications.

The thermal degradation behavior of neat and electron beam irradiated PU were investigated using two methods, which do not demand a precise knowledge of the reaction mechanism. The activation energy E [3,4] can be determined by using (1) Kissinger's method and (2) Flynn-Wall-Ozawa's method according to the following equations:

$$(1) \quad \ln\left(\frac{q}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \text{const}$$

where: $T_{\max}$ is the temperature of the maximal rate of decomposition, q is the heating rate.

$$(2) \quad \ln(q) = \ln(f(\alpha)) - \frac{1.05E}{RT_i}$$

where T_i is the temperature at which the degree of conversion α is attained.

Segmentowe poliuretany na bazie poli(adipnianu 1,4-butyleny) zakończone grupami –OH (PBA) o ciężarze cząsteczkowym MW = 1000, diizocyjanianu izoforesu (IPDI) i 1,4-butanodiolu (BDO) otrzymano metodą prepolimerową w masie. Stosunek molowy reagentów PBA:IPDI:BDO wynosił 1:1.66:0.66. Proces dwustopniowej polikondensacji prowadzono bez użycia katalizatora.

Próbki przeznaczone do pomiarów napromieniowano w powietrzu wiązką elektronów do dawki absorpcyjnej 112kGy w akceleratorze Elektronika 10/10.

Analizę termogravimetryczną przeprowadzono przy użyciu termogravimetru firmy TA Instruments (Q500) w atmosferze azotu w zakresie temperatury od 30°C do 600°C z różną szybkością ogrzewania 5, 10, 15, 20, 25 °C/min.

Pomiary DSC wykonano na różnicowym kalorymetrze skaningowym (MDSC 2920) w atmosferze azotu. Próbki skanowano z szybkością 10°C/min w zakresie temperatury -100°C do 250°C.

Wyniki i ich dyskusja

Krzywe degradacji termicznej uzyskane przy różnej szybkości ogrzewania: 5, 10, 15, 20, 25°C/min przedstawiono na RYS. 1.

Krzywe DTG dla wyjściowego i napromieniowanego PU wskazują, że temperatura rozkładu termicznego wzrasta się wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania. Otrzymane poliuretany pozostają stabilne termicznie do temperatury 270°C, dopiero po jej przekroczeniu zachodzi pierwszy etap rozkładu. Charakter termogramów wskazuje na wielostopniowy mechanizm rozkładu. Maksymalna temperatura ubytku masy została zaobserwowana w zakresie 383-417°C i 381-415°C odpowiednio dla nienapromieniowanego i napromieniowanego poliuretanu. Analiza termogravimetryczna pokazała, że wyjściowy polimer jest nieco bardziej stabilny termicznie w porównaniu z polimerem napromieniowanym do dawki absorpcyjnej 112kGy. Należy jednak podkreślić, że zastosowana dawka znacznie przekracza standardową dawkę promieniowania stosowaną w sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych. Dlatego można założyć, że dawka sterylizacyjna wynosząca zwykle ok. 25kGy miałaby niewielki wpływ na stabilność termiczną poliuretanu.

Experimental

Segmented polyurethane (PU) based on poly(1,4-butylene adipate)diol end-capped by –OH group (PBA) of molecular weight MW=1000, isophorone diisocyanate (IPDI) and 1,4-butanediol (BDO) were synthesized in bulk by a two-step reaction. The molar ratio of PBA:IPDI:BDO was 1:1.66:0.66. A polycondensation process was carried out without catalyst.

The samples used for measurements were irradiated in air with an electron beam in accelerator Elektronika 10/10 to a dose of 112kGy.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on TA Instruments (Q500) thermal analyzer under nitrogen atmosphere from 30°C to 600°C with at various heating rate: 5, 10, 15, 20, 25°C/min.

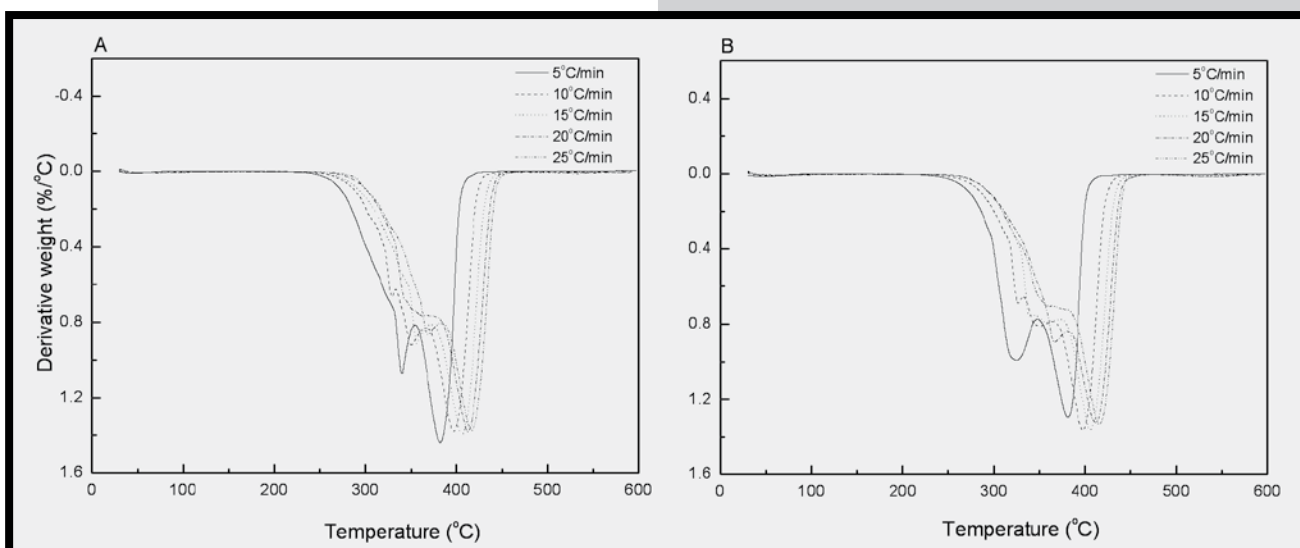
DSC experiments were carried out on TA Instruments differential scanning calorimeter (MDSC 2920) under nitrogen atmosphere. The samples were scanned at a heating rate of 10°C/min with a temperature range from -100°C to 250°C.

Results and discussion

Thermal degradation derivatives obtained at different heating rate: 5, 10, 15, 20 and 25°C/min are shown in FIG. 1.

DTG curves for nonirradiated and irradiated polyurethanes show that the degradation temperature rises with the increase of the heating rate. Obtained polyurethane remains thermally stable up to 270°C and above this temperature the first step of decomposition is observed. The character of thermograms points out for a multi-stage mechanism of the decomposition. The temperature of maximum mass loss was observed in the range of 383-417°C and 381-415°C, for neat and irradiated polyurethane, respectively. The thermogravimetric analysis showed that polymer is slightly more stable before than after irradiation with a dose of 112kGy. It is necessary to stress that an applied dose of 112kGy is substantially higher than a standard dose used usually for medical sterilization. Therefore, upon exposition to sterilization dose about 25kGy polyurethane undoubtedly preserves thermal stability.

The activation energies obtained using the Flynn-Wall-Ozawa's method are shown in TABLE 1.



RYS. 1. Termogramy DTG PU: (A) przed i (B) po napromieniowaniu dawką 112 kGy.

FIG. 1. DTG thermograms of PU: (A) before irradiation and (B) after irradiation with a dose of 112 kGy.

TABELA 1. Energie aktywacji PU określone metodą Flynn-Wall-Ozawa.

TABLE 1. Activation energies of PU obtained from Flynn-Wall-Ozawa's method.

Degree of conversion [%]	Activation energy [kJ/mol]	
	Dose [kGy]	
	0	112
5	141	153
10	132	132
15	141	124
20	137	117

Wartość energii aktywacji uzyskane przy użyciu metody Flynn-Wall-Ozawa przedstawiono w TABELI 1. Z danych tych wynika, że w przypadku napromieniowanego polimeru E maleje w funkcji stopnia konwersji, α . Wartości energii aktywacji zmniejszają się od 153 kJ/mol do 117 kJ/mol dla konwersji 5-20%. Dla polimeru wyjściowego zmiany te są wyraźnie mniejsze i mieszczą się w zakresie 141-132 kJ/mol.

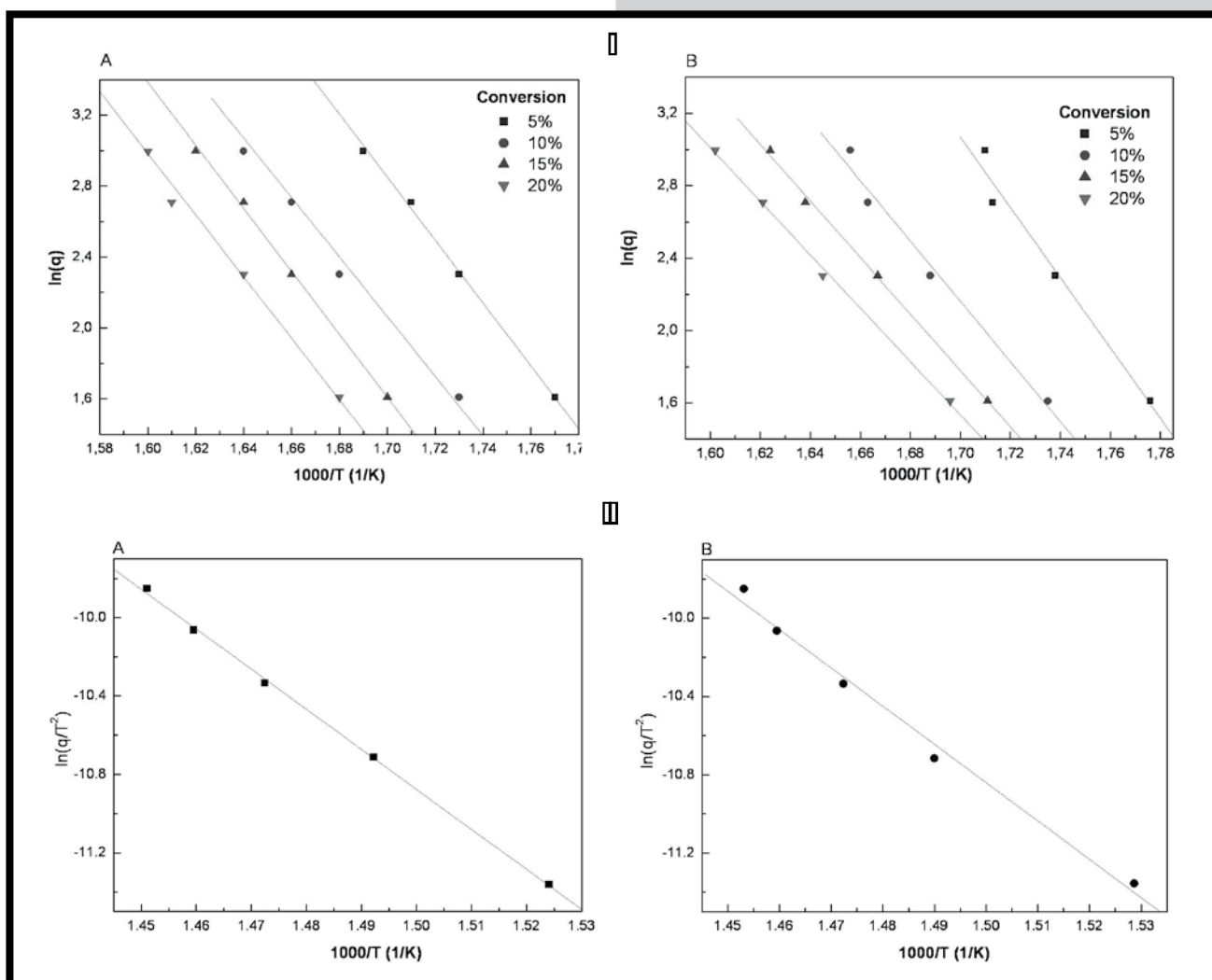
Energię aktywacji określono również metodą Kissingera, zgodnie z równaniem (1). Wyznaczone wartości energii aktywacji odpowiednio dla nienapromieniowanego i napromieniowanego PU wynoszą: 162 kJ/mol i 155 kJ/mol.

From these data it seems that in the case of irradiated polymer, E decreases with growing degree of conversion, α . The E values decrease from 153 kJ/mol to 117 kJ/mol for 5-20% degree of conversion. For nonirradiated polyurethane the changes are noticeable smaller and vary in the range of 141-132 kJ/mol. The activation energy was also determined using the Kissinger's method, according to equation (1). The activation energies of 162 kJ/mol and 155 kJ/mol were found for neat and irradiated sample, respectively.

The DSC thermogram of PU for the second cycle of heating is shown in FIG. 3. Glass transition of the soft segment chains were observed at -31.3°C and -32.4°C for neat and irradiated polyurethane, respectively. The endothermic peaks that correspond to the melting phase transition of the hard segment domain were observed at 100.1°C for nonirradiated PU. For PU irradiated with a dose of 112 kGy this temperature is shifted to 111.0°C . The significant enhancement of the temperature results from crosslinking of polyurethane initiated by ionising radiation.

Summary

Investigation of thermal properties enables to estimate the changes in irradiated polymeric materials. Small reduction of activation energy in PU upon exposure to ionising



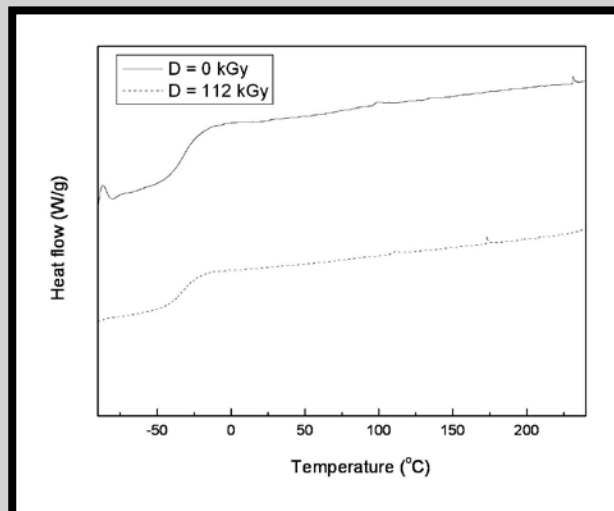
RYS. 2. Analiza degradacji termicznej PU metodą (I) Kissingera i (II) Flynn-Wall-Ozawa (A) przed i (B) po napromieniowaniu dawką 112 kGy.

FIG. 2. Flynn-Wall-Ozawa's (I) and Kissinger's (II) analysis of the thermal degradation of PU: (A) before irradiation and (B) after irradiation with a dose of 112 kGy.

Wykres DSC drugiego cyklu ogrzewania przedstawiono na RYS. 3. Temperatury przejścia szklistego przypisane segmentowi giętkiemu zaobserwowano przy -31.3°C i -32.4°C , odpowiednio dla nienapromienionego i napromienionego poliuretanu. Natomiast endotermiczne piki odpowiadające topnieniu domen segmentu sztywnego zaobserwowano przy 100.1°C dla nienapromienionego PU. W przypadku PU napromienionego dawką 112kGy temperatura topnienia przesunięta jest do 110°C . Jej znaczny wzrost może być związany z reakcją sieciowania PU inicjowaną promieniowaniem jonizującym.

Podsumowanie

Badanie właściwości termicznych umożliwia określenie zmian w napromienionym materiale polimerowym. Niewielki spadek energii aktywacji w PU poddanym ekspozycji na promieniowanie jonizujące może wynikać z degradacji oksydacyjnej, gdyż rodniki węglowe generowane radiacyjnie zwykle konwertują w rodniki nadtlenkowe stanowiące prekursorów wielu grup funkcyjnych zawierających tlen. Zanik łatwo ulegających rozkładowi grup karbonylowych, karboksylowych czy wodoronadtlenkowych powoduje obniżenie temperatury początkowej degradacji termicznej, jak również energii aktywacji. Szybkość uwalniania lotnych produktów wzrasta, szczególnie w pierwszym etapie dekompozycji. Z drugiej strony wzrost temperatury topnienia napromienionego poliuretanu świadczy o równoczesnym przebiegu reakcji sieciowania. Zatem przeprowadzone badania świadczą o przebiegu dwóch konkurencyjnych procesów, których wydajność dla dawki 112kGy jest nieznaczna.



RYS. 3. Przemiany fazowe PU rejestrowane metodą DSC.

FIG. 3. DSC thermogram of PU.

radiation might results from oxidative degradation since carbon centered radicals generated by irradiation are usually converted to peroxy radical that is precursor of many oxygen containing groups. Decay of easily decomposed carbonyl, carboxyl or hydroperoxyl groups gives rise to the decrease in onset temperature as well as activation energy. Rate of emission of the volatile substances is in such a case faster, especially during first stage of decomposition. On the other hand, simultaneously crosslinking of hard segments proceeds as seen from the increase of melting transition temperature for irradiated polyurethane. Thus, two parallel, competitive processes were confirmed however their efficiency for a dose of 112kGy is limited.

Piśmiennictwo

- [1] P. N. Lan, S. Corneille, E. Schacht, M. Davies, A. Shard, *Biomaterials* 17 (1996) 2273-2280.
- [2] K. Gorna, S. Gogolewski, *Polym. Degrad. Stab.*, 79 (2003) 465-474.

References

- [3] L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, C. Ramirez, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1231-1240.
- [4] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 131-138.